

Otokatalize Etanol-Su Pişirme Yöntemiyle Buğday Samanından (*Triticum aestivum* L.) Kağıt Hamuru Üretimi

Hüseyin KIRCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon - TÜRKİYE

Mehmet AKGÜL

Sütçüimam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Kahramanmaraş - TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 18.08.1998

Özet : Bu çalışmada Türkiye'de kağıt hamuru üretimi için önemli bir hammadde olan buğday samanından otokatalize organosolv pişirme yöntemi ile kağıt hamuru üretim imkanları araştırılmıştır. En uygun pişirme koşullarını belirlemek için pişirme çözeltisindeki etanol oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi sistematik olarak değiştirilerek toplam 18 adet pişirme deneyi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar 170°C pişirme sıcaklığının delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon için kritik bir nokta olduğunu göstermiştir. Bu sınırın altında yeterli bir delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon gözlenmemiştir. 180-190°C pişirme sıcaklıklarının uygulanması durumunda daha kısa süre içerisinde delignifikasyon gerçekleşse de maksimum sıcaklıkta kalış süresi artırıldığında elde edilen hamurun viskozitesi ve direnç özelliklerinde ciddi kayıplar meydana gelmiştir. Sonuçta optimum hamur özellikleri etanol oranı %50 alınarak, 170°C pişirme sıcaklığı, 120 dakika sürenin uygulandığı pişirmelerden elde edilmiştir.

Optimum koşullarda üretilen saman organosolv hamurlarının elenmiş verimi %48, kappa numarası 43, viskozitesi 849 cm³/g, 50 SR° serbetlik derecesindeki kopma uzunluğu 5.7 km, patlama indisi 2.1 kPa.m²/g, yırtılma indisi 6.7 mN.m²/g ve ISO parlaklığı % 17 olarak belirlenmiştir.

Autocatalyzed Ethanol-Water Pulping of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Straw

Abstract : This study aimed possibility of organosolv pulp production by adding to the pulping liquor without any inorganic catalyzes from the wheat straw which is known as an important raw-material for pulp production in Turkey. To obtain optimum pulping conditions ethanol ratio to pulping liquor, temperature and cooking time at maximum temperature were changed systematically and 18 pulping trial were made. The results showed that the pulping temperature at 170°C was critical for delignification and fiber liberation. Under the limit of 170°C sufficient delignification and chemical defibration were not observed. However, fast fiber liberation occurred by applying 180-190°C pulping temperatures. Increasing of pulping time at high temperature level, caused serious viscosity and strength lacks. As a result, optimum pulp properties obtained at 170°C pulping temperature and at 120 min. cooking time with 50 % aqueous alcohol.

Organosolv wheat straw pulps obtained optimum pulping conditions has 48 % screened yield, 43 kappa number, 849 cm³/g, viscosity, and 5.7 km. breaking length, 2.1 kPa.m²/g, burst index, 6.7 mN.m²/g, tear index and 17% ISO brightness at the 50 SR° freeness level.

Giriş

Geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemlerinde kuvvetli alkali ya da asidik pişirme çözeltileri kullanılmakta olup pişirme çözeltisi çoğu kez çevre kirletici karakterde kükürtlü bileşikler içermektedir. Günümüzde çevreyi en fazla kirleten endüstriler içinde yer alan kağıt endüstrisi gerek çevresel gerekse yasal baskılarla karşı karşıya gelmiştir (1). Hava ve su kirlenmesini en aza indirmek ve sürekli kontrol işleri, kağıt maliyetlerini de etkileyen pahalı yatırımları gerektirmektedir. Her ne kadar koku problemi yaratan kükürtlü organik bileşiklerin oluşumu ve atmosfere

yayılımı günümüz teknolojisi ile en aza indirilebilirse de özellikle sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların ağartılması hâlâ büyük oranda su kirliliğine yol açmaktadır (2).

Geleneksel yöntemlerle kağıt hamuru üretimi ayrıca yenilenebilir kaynakları verimsiz kullanan teknolojiler arasındadır. Örneğin ağartılmış sülfat hamuru üretiminde odun hammaddesinin yaklaşık yarısı ürün olarak değerlendirilirken diğer yarısı da pişirmede kullanılan inorganik maddelerin geri kazanılması sırasında yakılmakta veya ağartma atık çözeltisi olarak arıtılmadan ya da kısmen arıtılarak kanalizasyona bırakılmaktadır.

Kağıt hamuru endüstrisinde yukarıda sayılan sorunların azaltılmasına yönelik en umut verici alternatiflerden biri pişirme işleminde organik çözücüler kullanıldığı 'organosolv' ya da 'solvent pişirme' olarak adlandırılan yeni yöntemlerin uygulanmasıdır. Son yıllarda bu yeni yöntemler artan oranda ilgi toplamıştır (3). Organosolv yöntemlerle lignoselülozik maddeleri selüloz, lignin ve çözünen odun şekerleri halinde ayrı fraksiyonlara kolayca ayırmak mümkündür. Böylece hem asıl ürün olan kağıt hamurunun yanında ticari öneme sahip çeşitli yan ürünler elde edilebilecek hem de pişirme sonucunda çevreye bırakılacak atık miktarı azaltılacaktır (4), (5).

Organosolv yöntemlerle ilgili ilk çalışmalar 1893 yılında delignifikasyon işleminde sulu etanolün kullanılmasıyla başlamış, ancak kağıt hamuru üretimi için organik çözücülerini kullanma düşüncesi 1930'lu yıllarda olmuştur. 1929-1939 yılları arasında Aranovsky ve Gortner (6), (7) sonraki yıllarda Kleinert (8), (9) bu konu üzerinde yaptığı çalışmalar ve aldığı patentlerle organosolv yöntemlerin gelişmesine öncülük etmişlerdir. Halen alkoller, organik asitler, bazı fenolik maddeler ve amin bileşiklerini kullanan çok değişik organosolv sistemler geliştirilmiştir (10).

Bu organik çözücülerden endüstride kullanılabilirliği en yüksek olanı diğer çözücülere göre bol ve ucuz olan metil ve etil alkoldür. Son zamanlarda alkol esasına dayanan katalizörlü ve katalizörsüz çok sayıda organosolv pişirme yöntemi teklif edilmiştir. Bu çalışmada Kleinert tarafından geliştirilen ve kesintili üretim yapan pişirme kazanına uygun yöntem seçilmiştir. Kleinert yöntemi prensip olarak yoğunluğu düşük yapraklı ağaç odunlarına uygundur. İğne yapraklı ağaç odununun pişirilmesinde, ligninin gerek miktar olarak fazlalığı ve yapısal farklılığı gerekse hücre çeperinde faklı lokal dağılıma sahip olması nedeniyle kabul edilebilir bir direnç özelliklerinde hamur üretimi bir hayli güç olmaktadır (11).

Materyal ve Metot

Materyal

Buğday samanı, poroz ve gözenekli yapısı nedeniyle pişirme işlemi sırasında penetrasyon problemi çıkarmayan ve bu özelliği ile kolayca delignifiye edilebilen bir hammaddedir. Buğday samanının ülkemizde 25 milyon ton üretim potansiyeline sahip oluşu ve bu nedenle kağıt endüstrisindeki hammadde yetersizliğinin kısa vadede çözümüne yönelik bir alternatif olması bir

hammadde olarak önemini daha da artırmaktadır. Otokatalize etanol-su organosolv sistemiyle pişirme koşullarının optimize edilmesinin amaçlandığı bu çalışmada Konya yöresinden alınan ekmeçlik buğday (*Triticum aestivum* L.) samanı kullanılmıştır.

Metot

Kimyasal analizlerde kullanılacak örnekler TAPPI standartlarına uygun olarak hazırlanmıştır. Holoselüloz tayini Wise'nin klorit yöntemine göre (12), selüloz Kurschner-Hoffner'in nitrik asit yöntemine (13), diğer analizler ve TAPPI standartlarına göre (14) belirlenmiştir.

Otokatalize organosolv (etanol-su) pişirme yönteminde buğday samanının delignifikasyonu kapalı bir otoklav içerisinde Tablo 2'de gösterilen pişirme koşullarında gerçekleştirilmektedir. Bir önceki çalışmada (15) uygulandığı gibi pişirme çözeltilisine katalizör olarak inorganik asit ilavesi bu çalışmada uygulanmamış, delignifikasyon için gereken asidik ortam yüksek sıcaklıkta lignoselülozik materyaldaki asetil guruplarının hidrolizi sonucu meydana gelen asetik asit oluşumu ile temin edilmiştir. Böylece, pişirme çözeltilisinin pH'sı aşırı ölçüde düşürülmeden lignin çatısı parçalanmış ve çözeltili fazına geçmiştir. Bu uygulamanın amacı, karbonhidrat kısmının fazlaca degrade edilmemesi ve dolayısıyla yüksek hamur verimi ve direnç özelliklerine ulaşmaktır.

Pişirme işleminde, elektrikle ısıtılan 15 L. kapasiteli 25 kg/cm² maksimum basınca dayanıklı laboratuvar tipi döner pişirme kazanı kullanılmıştır. Pişirme çözeltilisi olarak Kleinert yönteminin genel prensiplerine bağlı kalınarak değişik oranlarda sulu etanol çözeltilisi kullanılmıştır. Pişirmede maksimum pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dakika, çözeltilinin samana oranı ise 8/1 olarak sabit alınmıştır. Kazanın boşaltılması sırasında organosolv ligninin özelliği nedeniyle, çözeltilinin soğuması sırasında çözeltili fazına geçen ligninin tekrar lifler üzerine absorbe olmaması için pişirme sonrası hamur %20-25 katı madde oranına kadar sıklıktan sonra %10 hamur konsantrasyonunda 100°C sıcaklıkta ve 20 dakika süre içerisinde önce üç kez %50'lik sulu etanol çözeltilisi; bir kez de %3'lük NaOH çözeltilisi ile yıkanmıştır. Bu işlemlerin ardından çökelti organosolv ligninden temizlenen hamur bol su kullanılarak yıkanmıştır.

Pişirme sonunda kazandan alınan siyah çözeltilinin pH derecesi ölçülmüştür. Bu işlemlerden sonra hamur 0-15 mm yarıç açıklığına sahip Noram tipi hamur eleğinde elenmiş, elek üzerinde kalan kısım ise elek artığı olarak

belirlenmiştir. Daha sonra kağıt hamuru bir Valley tipi hamur dövücüsünde 35 ve 50 (SR serbestlik derecelerinde dövülmüş ve deneme kağıtları Rapid Köthen kağıt makinasında yapılmıştır.

Kağıt hamurlarının kuru madde oranı, elek verimleri, viskozite ve kappa numaraları SCAN standartlarına (16); organosolv saman hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri de TAPPI standartlarına göre belirlenmiştir (14).

Bulgular

Buğday Saplarının Kimyasal Analizi

Buğday saplarına uygulanan kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmektedir. Tabloda ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda belirlenen Türkiye'de yetişen bazı yıllık bitkilerin kimyasal bileşenlerine ait sonuçlar da gösterilmiştir.

Tablo incelendiğinde, daha önce buğday samanı üzerinde belirlenen kimyasal analiz sonuçları bu çalışmada bulunan değerlerle uyum arzettiği görülmektedir. Diğer taraftan buğday samanı üzerinde belirlenen kimyasal analiz değerleri diğer yıllık bitkilerinki ile karşılaştırıldığında toplam karbonhidratların oranı mısır sapı hariç diğer yıllık bitkilerden %1-3 oranında, lignin oranının diğer yıllık bitkilerden %2-5 daha düşük, seyreltik alkalideki çözünürlüğü diğer yıllık bitkilere göre dikkate değer oranda yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Piştirme Koşullarının Organosolv Saman Hamurunun Bazı Özellikleri Üzerine Etkisi

Buğday saplarından değişik piştirme koşullarında elde edilen organosolv hamurların elek verimi, elek artığı, toplam verim, siyah çözelti pH'sı, viskozite ve kappa numarasına ait bulgular Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'den görüldüğü gibi, piştirme sıcaklığı 180°C'de, piştirme süresinde 80 dakika olarak sabit tutulduğunda, en yüksek elek verimi ve toplam verim değerleri %40 etanol kullanıldığında elde edilmektedir. Aynı koşullarda %30 etanol kullanıldığında elek artığı oranı %1 civarında kalsa dahi daha düşük elenmiş verim değeri elde edilirken; etanol oranının % 50'ye çıkarılması durumunda elenmiş verimde dikkate değer oranda bir değişim görülmemiş; ancak etanol konsantrasyonunun %60 a çıkarılması halinde aynı reaksiyon sıcaklığı ve süresi içerisinde delignifikasyonun yavaşladığı ve elek artığı oranının artmaya başladığı gözlenmiştir. Yüksek etanollü ortamda delignifikasyon hızının yavaşlaması muhtemelen Mc Gee ve çalışma arkadaşlarının belirttiği gibi yüksek etanollü ortamda hemiselülozların hidroliz hızının azalmasından ve delignifikasyonun ancak belirli bir miktar hemiselüloz ayrılmasından sonra hızlanması gerçeğinden kaynaklanmaktadır (24). Benzer sonuçlar Baumaister ve Edel (11), (25) tarafından da rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, delignifikasyonun siyah çözeltinin pH'sına bağımlı olduğu da ortaya çıkmıştır. Tablo 2

Tablo 1. Çeşitli Yıllık Bitkilerin Kimyasal Bileşenleri ve Çözünürlük Değerleri.

Yıllık Bitkiler	BİLEŞENLER (%)				ÇÖZÜNÜRLÜKLER (%)				KAYNAK
	Holo-selüloz	Selüloz	Alfa-Selüloz	Lignin	Kül	Alkol-Benzen	Sıcak Su	%1 lik NaOH	
Buğday samanı	73.9	48.0	38.9	15.7	4.4	5.3	10.5	40.1	13
Buğday samanı	74.9	48.9	37.4	15.5	5.9	4.9	13.3	41.9	17
Buğday samanı	74.6	48.5	41.1	15.9	5.1	5.8	12.0	43.6	Tesbit
Çavdar samanı	74.1	51.5	44.4	15.4	3.2	9.2	13.0	39.2	18
Mısır sapı	64.8	45.6	35.6	17.4	7.5	9.5	14.8	47.1	19
Göl kamışı	77.9	50.3	47.5	18.7	3.9	4.0	3.8	28.3	20
Tütün sapı	67.6	46.5	37.5	17.5	7.3	6.5	19.1	42.9	21
Ayçiçeği sapı	74.9	47.6	37.5	18.2	8.2	7.0	16.5	29.8	22
Pamuk sapı	76.6	46.5	38.9	19.5	2.3	6.5	11.1	21.6	23

Tablo 2. Buğday Saplarından Etanol-Su Yöntemi ile Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri.

Pişirme No.	PIŞIRME KOŞULLARI			ÇÖZELTİ ÖZELLİKLERİ			HAMUR ÖZELLİKLERİ			
	Etanol Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	Beyaz Çözelti pH	Siyah Çözelti pH	Toplam Verim (%)	Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Kappa No.	Viskozite (cm ³ /g)
1	30	180	80	8.0	5.0	44.3	42.9	1.4	54.1	830
2	40	170	40	8.1	4.9	55.7	25.5	30.2	78.1	712
3	40	170	80	8.1	4.8	46.8	45.2	1.6	53.2	842
4	40	170	120	8.1	4.4	47.4	46.4	1.0	45.2	826
5	40	180	40	8.1	4.9	53.3	51.0	2.3	70.7	817
6	40	180	80	8.1	4.7	51.4	50.7	0.8	53.9	797
7	40	180	120	8.1	4.5	50.4	50.1	0.3	48.0	783
8	40	180	160	8.0	3.5	50.7	49.5	1.2	49.2	614
9	40	190	80	8.0	3.6	52.3	51.4	0.9	56.9	615
10	50	170	80	7.7	4.8	58.2	22.1	36.1	76.4	641
11	50	170	120	7.7	4.7	49.1	47.8	1.3	43.0	849
12	50	170	160	7.7	4.6	51.5	50.8	0.6	52.4	864
13	50	180	40	7.8	4.3	51.2	38.6	12.6	55.9	779
14	50	180	80	7.8	4.1	50.2	49.6	0.5	50.9	800
15	50	180	120	7.8	4.1	49.8	49.1	0.7	55.4	746
16	60	170	120	7.6	5.8	58.6	23.8	34.9	64.4	605
17	60	180	80	7.6	5.2	52.9	49.7	3.1	58.6	817
18	60	180	120	7.6	4.6	51.3	50.5	0.9	45.6	781

incelendiğinde görülecektir ki, siyah çözelti pH'sı 4.7'nin üzerinde kaldıkça yeterli bir delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon oluşmamaktadır. Çünkü yüksek pH değerlerinde asetil gruplarının yeterince serbest hale gelemediği açıktır. Diğer taraftan siyah çözeltinin pH değerinin 4'ün altına düştüğü yüksek sıcaklık ve uzun işlem süresinin uygulandığı pişirmelerde, çözelteye geçen lignin tekrar lifler üzerine çökelmeye meyletmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, düşük pH oranında, bir yandan çözünen lignin fragmentlerinin tekrar kondanse olmaya başlaması, bunun yanında hemiselülozların hidrolitik çözünmesi ve karbonhidrat degradasyonunun oluşması gibi karmaşık bir mekanizmanın olduğu bildirilmektedir (15), (26). %30 etanol oranı ile yapılan pişirmede etanol konsantrasyonunun düşük oluşu nedeniyle delignifikasyon daha ılımlı cereyan etmiştir. Diğer taraftan etanol oranının %60'a çıkarılması durumunda yine alkolün karbonhidratları koruyucu etkisi nedeniyle pH 5.2 civarında kalmış olup delignifikasyon hızı düşmüştür. Ancak, %40 ve %50 etanol oranında gerek delignifikasyon hızı gerekse karbonhidrat bozunma reaksiyonları arttığından hem kappa numarası hem de hamur viskozitesi azalmıştır.

Pişirme sıcaklığı 180°C, etanol oranı %40 olarak sabit tutulup ve pişirme süresi kademeli olarak artırıldığında elenmiş verim ve viskozite değeri bir azalma trendi göstermektedir. Bu koşullarda en düşük kappa numarası 120 dakikalık pişirmede tesbit edilmiştir.

Düşük sıcaklık ve kısa süreli pişirmelerde hamurdan lignin yeterince ayrılmadığından hamurun kappa numarası ve elek artığı oranı yüksek bulunmuştur. Nitekim, 170°C sıcaklık ve 40 dakikalık pişirme işleminde elek artığı %30.2 ; kappa numarası 78.1 olarak tesbit edilmiştir. Etanol konsantrasyonu %40 olarak sabit tutulduğunda pişirme süresi ve/veya sıcaklık arttırıldıkça, siyah çözeltinin pH değeri düşmekte ve buna bağlı olarak lignin kondensasyon reaksiyonlarının baskın hale gelmeye başlaması nedeniyle lignin uzaklaşmasında olumlu yönde bir gelişme gözlenmemiştir.

Organosolv Saman Hamurundan Yapılan Kağıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

Otokatalize etanol-su yönteminde etanol oranı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklığı değiştirilerek elde edilen 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlar, literatürde standart bir değer olarak kabul gören 50 SR°

serbestlik derecesine kadar dövüldükten sonra yapılan deneme kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluğu, patlama indisli, yırtılma indis ve parlaklık değerlerinin ortalamaları Tablo 3'de topluca verilmiştir.

Beyaz çözeltideki etanol oranının değiştirilmesinin yırtılma indis üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tesbit edilmiştir. Diğer taraftan, kopma uzunluğu ve patlama indis değeri %50 etanol konsantrasyonunda maksimum değere ulaşmaktadır. Pişirmenin daha ılımlı ve kontrollü olarak gerçekleştiği %60 etanol konsantrasyonunda özellikle parlaklık değeri diğer etanol konsantrasyonuna göre daha yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Ancak yüksek etanolü ortamlarda yapılan pişirmelerde delignifikasyon hızının düştüğü dikkate alınmalıdır.

180°C üzerindeki sabit pişirme sıcaklıklarında reaksiyon süresinin artışı ve sabit reaksiyon süresi içerisinde pişirme sıcaklığındaki artış gerek yırtılma indis gerekse patlama indis değerlerini dikkate değer miktarda düşürmektedir. Bunun nedenini sözkonusu iki değişkenin artırılması ile hamur viskozitesinde görülen kayıplara bağlamak mümkündür. Zira selülozun polimerizasyon

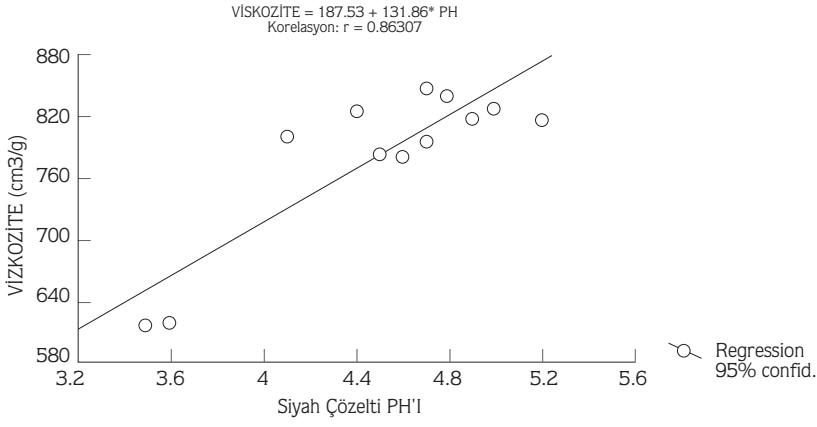
derecesi (DP) ile bağıntılı olan hamur viskozitesi ile o hamurdan yapılan kağıtların direnç özellikleri arasında yakın bir ilişki vardır. Özellikle belirli bir DP seviyesinin altında selüloz zincirlerine sahip lifler yeterli sağlamlıkta kağıtlar verememektedir (27).

Etanol konsantrasyonu %40 olarak sabit tutulduğunda 180°C sıcaklıkta 160 dakika gibi uzun reaksiyon süresinde (8 nolu pişirme) ve 80 dakika sabit reaksiyon süresinde pişirme sıcaklığı 190°C a çıkarıldığında (9 nolu pişirme) siyah çözeltilin pH değeri sırasıyla 3.5 ve 3.6 olarak dikkate değer ölçüde düşük seviyelere inmiştir. Bu koşullar altında üretilen hamurun parlaklık değeri yüksek olmakla birlikte sert reaksiyon koşullarından dolayı kopma uzunluğu patlama indis ve yırtılma indisinde anormal düşüşler tesbit edilmiştir.

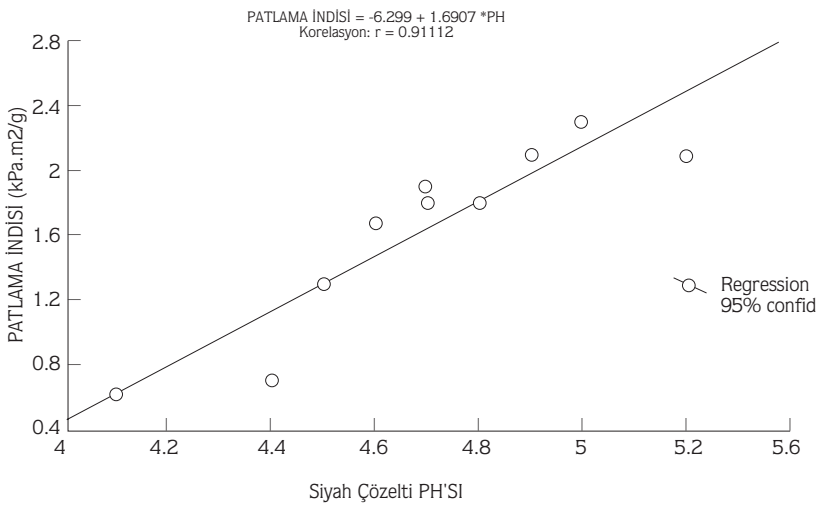
Diğer taraftan, otokatalize etanol-su pişirmesi ile elde edilen hamurların viskozite değeri ve direnç özelliklerinin siyah çözeltilin son pH değeri ile yakından ilişkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 1, 2 ve 3' te siyah çözeltilin son pH'sı ile hamur viskozitesi, patlama indis ve yırtılma indis arasındaki korelasyonlar görülmektedir. Şekillerden görüleceği üzere pişirme sonrasında kazandan alınan

PİŞİRME KOŞULLARI				50 SR° SERBESTLİK DERECEDEKİ FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLER			
Pişirme No.	Etanol Oranı (%)	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Pişirme Süresi (dak.)	ISO Parlaklığı ($\lambda=457$ nm) (% MgO)	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)
1	30	180	80	14.4	3.5	1.6	6.5
2	40	170	40	17.3	4.6	2.5	6.5
3	40	170	80	16.3	5.1	2.3	6.5
4	40	170	120	15.5	4.8	1.7	5.2
5	40	180	40	13.4	3.8	2.1	7.1
6	40	180	80	15.9	4.3	1.8	5.8
7	40	180	120	15.6	4.6	1.8	5.3
8	40	180	160	19.6	2.1	0.6	3.8
9	40	190	80	18.4	2.5	0.7	4.8
10	50	170	80	17.5	5.4	1.8	5.9
11	50	170	120	16.8	5.7	2.1	6.7
12	50	170	160	15.9	2.3	2.1	7.8
13	50	180	40	18.5	4.1	2.3	6.4
14	50	180	80	14.3	5.7	1.3	5.8
15	50	180	120	15.7	3.5	1.3	5.4
16	60	170	120	15.0	4.1	1.6	4.9
17	60	180	80	18.5	4.5	1.9	6.5
18	60	180	120	14.4	4.7	1.9	5.7

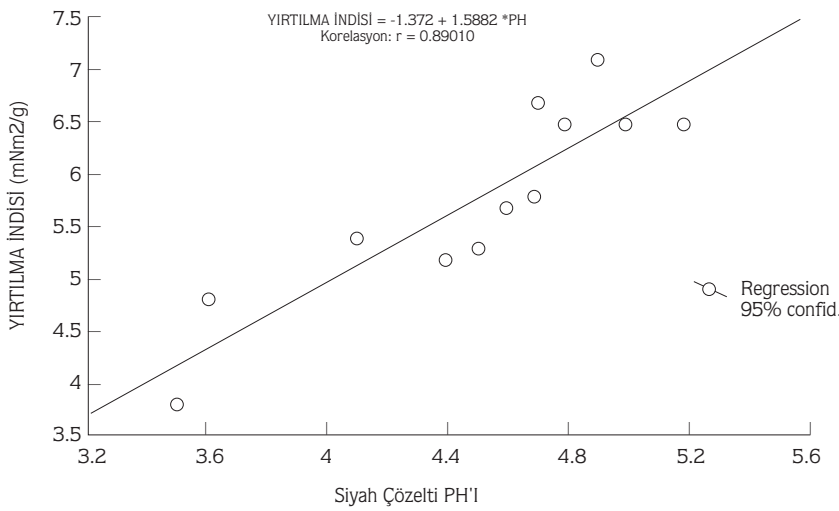
Tablo 3. Farklı Pişirme Koşullarından Elde Edilen Otokatalize Etanol-Su Hamurlarının 50 SR° 'indeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri.



Şekil 1. Siyah Çözelti pH'ı ile hamurun viskozitesi arasındaki korelasyon.



Şekil 2. Siyah Çözelti pH' ı ve Patlama İndisi Arasındaki Korelasyon.



Şekil 3. Siyah Çözelti pH' ı ve Yırtılma İndisi Arasındaki Korelasyon.

siyah çözeltilinin pH derecesi ile hamur viskozitesi, patlama indisi ve yırtılma indisi arasında istatistiksel açıdan önemli doğrusal bir ilişki bulunmaktadır.

Sonuç ve Öneriler

Elde edilen bulgular, buğday samanının otokatalize organosolv yöntemiyle pişirilmesinde gerek kimyasal defibrasyon gerekse delignifikasyonun pişirme sıcaklığına oldukça bağımlı olduğu ortaya çıkmıştır. 170°C sıcaklık, hamurun kimyasal defibrasyonu açısından kritik bir sınır olup, bu sıcaklık kademesinde hamur viskozitesinde önemli bir kayıp olmaksızın pişirme süresinin 160 dakikaya kadar çıkarılması durumunda delignifikasyonda sürekli bir artış meydana gelmektedir. Dolayısıyla, bu yeni yöntem için en uygun pişirme koşulunun belirlenmesinde, pişirme sıcaklığının birinci derece etkili bir faktör olduğu; seçici ve kontrollü bir delignifikasyon için 170°C gibi ılımlı bir pişirme sıcaklığının uygulanması gerekir. Sıcaklığın 180 ve 190°C'ye çıkarılması ile delignifikasyonda dikkate değer bir artış kaydedilmemiştir. Yüksek sıcaklık derecelerinde ayrıca pişirme süresinin artışına paralel olarak siyah çözeltilinin pH sı kontrolsüz olarak düşmekte ve sonuçta hamur viskozitesinde ve direnç özelliklerinde önemli ölçüde kayıplar meydana gelmektedir. Siyah çözeltili pH'sının düşmesiyle çözeltiliye geçen ligninin tekrar hamur üzerine çökme tehlikesi de sözkonusudur.

Buğday samanının etanol-su karışımı ile pişirilmesinde daha yüksek sıcaklıkta hızlı bir pişirme arzu edildiğinde pH'ı tamponlayıcı katalizör kullanma zorunluluğu vardır. Aksi takdirde hem hamur viskozitesi hem de direnç özellikleri kabul edilemez düzeyde düşecek ve daha koyu renkli ve ağartılması güç hamurlar elde edilecektir.

Bulgular ve tartışma başlığı altında belirtilen hususlar da dikkate alındığında, otokatalize etanol-su yöntemiyle buğday samanından kağıt hamuru üretiminde en uygun koşul aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Beyaz çözeltideki etanol konsantrasyonu : % 50
- Pişirme sıcaklığı : 170 C
- Pişirme süresi : 120 dak.

Bu koşullarda elde edilen saman organosolv hamurlarının elenmiş verimi 48, kappa numarası 43, viskozitesi 849 cm³/g ; 50° SR serbestlik derecesindeki kopma uzunluğu 5.7 km, patlama indisi 2.1 kPa.m²/g , yırtılma indisi 6.7 mN.m²/g ve parlaklık değeri 17 %MgO olarak belirlenmiştir.

Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bu çalışmada organosolv yöntemiyle samandan kağıt hamuru üretiminin aşağıdaki avantajlara sahip olduğu görülmüştür:

1-Pişirme sonrası siyah çözeltiden temiz çözeltili hazırlanması çözücünün (etanol) buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması ilkesine dayanır. Bu işlem sırasında organosolv lignin ve hemiselüloz şekerleri ayrı fraksiyonlar halinde geri kazanılmakta ve bunlardan endüstriyel önemi olan çeşitli kimyasal maddeleri üretmek mümkündür. Üstelik elde edilen ürünlerde kükürtten ileri gelen kontaminasyonlar da bulunmamaktadır.

2-Farklı geri kazanma sisteminin uygulanması ile özellikle yıllık bitkilerin geleneksel yöntemlerle (soda ve sülfat) pişirilmesinde ortaya çıkan ve geri kazanmada bazı zorluklara neden olan silis problemi tümüyle çözülmüştür.

3-Çözücünün siyah çözeltiden tümüyle geri kazanılması ve pişirmede kükürtlü bileşiklerin kullanılmaması kağıt hamuru endüstrisinin temel problemlerinden biri olan çevre kirlenmesi önemli ölçüde azaltmıştır.

4-Ülkemizde tahıl samanı potansiyeli oldukça fazla olduğundan bu kaynağın endüstride değerlendirilmesi halinde ormana olan baskılarda azalacaktır.

5-Organosolv yöntemiyle daha küçük işletme büyüklüğünde ekonomik çalışmak mümkün olduğu gerçeğinden hareketle özellikle ülkemiz özel girişimcilerinin bu konuya dikkatleride çekilmelidir.

Bu avantajlarına karşın bu yöntemin bazı potansiyel sorunları da vardır. Bu sorunlar ve çözüm yolu önerileri de aşağıda sıralanmıştır:

1-Laboratuvar ölçeğinde yürütülen çalışmalarda kısa reaksiyon süresinde bile yeterli düzeyde kimyasal defibrasyon oluşmakla birlikte kazan boşaltılırken çözeltilinin soğuması ve ligninin tekrar lifler üzerinde birikmesi problemi ortaya çıkmıştır. Hamur sıkıldıktan sonra üç kez temiz pişirme çözeltisi bir kezde seyreltik alkali ile yıkama yapılsa dahi sonuç ağartılabilir hamur için yüksek bir sınırdan kalmıştır. Ancak, pişirmenin çözeltili sirkülasyon sistemine dayalı indirekt ısıtma sistemi ile yapılması halinde bu sorun tamamen önenebilir. Bu amaçla özel dizayn edilmiş kamyır benzeri sürekli üretim yapan kazanların kullanılması durumunda, yıkama işlemi kazan içersinde yapılacağından ilave yıkama ekipmanlarının devreye alınması gerekmeyecektir.

2-Pişirme sıcaklığı 170°C'dan 180-190°C'a yükseltilecek sürenin kısaltılması amaçlandığında, gerek daha asidik pişirme ortamında hidroliz reaksiyonların artışı, gerekse termik hidroliz reaksiyonlarının oluşması sonucu hamur viskozitesinde, buna paralel olarak selüloz DP'sinde ciddi düşüşler olduğundan hamurun direnç özellikleri anormal şekilde azalmaktadır. Bu amaçla kısa süreli pişirmeler yapılacağı zaman önlem olarak pH'nın düşmesini önleyici bazı tamponlayıcı maddeleri (toprak alkali metal tuzları gibi) kullanmak gereklidir.

3-Pişirme çözeltisinin geri kazanılması için bir

destilasyon tesisine gerek vardır. Ayrıca, çevre kirliliğinin oluşmaması için elde edilecek lignin ve şeker şurubunun uygun alanlarda değerlendirilmesi zorunludur. Lignin ve hidrolize olmuş hemiselüloz şekerlerinin yeni ürünlere dönüştürülmesi için ilave tesislere ihtiyaç vardır. En basit haliyle kuru toz halindeki lignini yakıt malzemesi olarak kullanmak mümkündür. Organosolv ligninin ayrıca yapıstırıcı ve bağlayıcı özelliğinden de yararlanılabilir. Şeker şurubu ise konsantre hale getirilerek bir çok kimyasal maddenin üretiminde kullanılabilir. Aslında bu konunun bir başka çalışma ile ele alınarak araştırılması gereklidir.

Kaynaklar

- Kordsachia, O., Wandinger, B., Patt, R., Some Investigations an ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus From Spain , Holz als Roh und Werkstof, 50 (1992), 85-91
- Patt, R., Kordsachia, O., Schubert, H. L., Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of Soft and Hardwoods and Chlorine Free Bleaching of The Resulting Pulps, Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Components, 3 (1992), 56-71.
- Johansson,A., Aaltonen, O., Ylinen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13 (1987) 45-65.
- Sundquist, Laamanen, L., Poppius, K., Problem of Non-Conventional Pulping Process in The Peroxyformic Acid Cooking Experiments, Paperi Ja Puu, 70, 2 (1988) 143-148.
- April, G. C., Kamal, M.M., Reddy, J. A., Bowers, G. S., Hansen , M., Delignification with Aqueous-Organic Solvents, Tappi J., 62, 5 (1979) 83-85.
- Aranovsky, S. I.,Gortner, R.A., Delignification with Different Alcohols, Ind.Eng.Chem., 28 (1936) 1270
- Lora, J. H., Aziz, S.,Organosolv Pulping: a Versatile Approach to Wood Refining, Tappi J., 68, 8 (1985), 94-95.
- Kleinert, T. N., Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol, Tappi J., 57 (8), (1974) 99-102.
- Kleinert, T.N., Ethanol-Water Delignification of Wood-Rate Constants and Activation Energy, Tappi J., 58 (8), (1975) 170-172.
- Aziz, S., Sarkanen, K.V., Organosolv Pulping -a Review, Tappi J., 72, 3 (1989) 169-175.
- Paszner, L.,Cho, H. J., Organosolv Pulping : Acidic Catalyzes Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi J., 72, 2(1989), 135-142.
- Wise, E. L.,Karl, H. L., Cellulose and Hemiselulose in Pulp and Paper Science and Technology, Vol: 1, Pulp, Edited by C.Earl Libby, MC Graw Book Co., New York, 1962.
- Eroğlu,H., O2 -NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması , Doçentlik Tezi , Trabzon,1980.
- Anonymous, TAPPI TEST METHODS 1992-1993. Standart Methods of Technical Associations Pulp and Paper Industry, Atlanta, USA.
- Kırcı, H., Bostancı, Ş., Usta, M., Buğday saplarından (*Triticum aestivum* L.) Organosolv Pişirme Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi, Doğa Tr. J. Agriculture and Forestry, 20 (1996) 127-133.
- Anonymous, Scan Test Methods. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1979.
- Deniz, İ., Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O2-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri , Doktora Tezi Trabzon, Ağustos, 1994.
- Usta, M., Soda-Oksijen Yöntemiyle Çavdar (*Secale cereale* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 1985.
- Usta, M., Kırcı, H., Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Corn Stalks (*Zea mays indurata* Sturt.), Tappi Pulping Conference, October 1990, Toronto, Ontario, Canada, Proceedings Book 1, 307-312.
- Kırcı, H., Soda-Oksijen Yöntemiyle Göl Karnışından (*Phragmites communis* L.) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü. Araştırma Fonu Projesi, Kod No:95.113.002.6, Trabzon, 1996.
- Tank, T., Bostancı, Ş., Enercan S., Tütün Saplarının Kağıt Yapımında Değerlendirilmesi, Doğa Bilim Dergisi, Seri D2, 9,3, 1985
- Bostancı, Ş., Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Sap ve Köklerini Kağıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon.
- Kırcı, H., Alkali Sülfid Antrakinin Etanol (ASAE) Yöntemiyle Pamuk Saplarından (*Gossypium hirsutum* L.) Kağıt Hamuru Üretimi, Doğa Tr. J. Agriculture and Forestry, 21 (1997) 573-577.
- Mc Gee, J. K., April, G. C.,Chemicals from Renewable Resources: Hemicellulose Behavior During Organosolv Delignification of Southern Yellow Pine, Chem. Eng. Com.,Vol.19 (1982) 49-56.
- Baumeister, M., Edel, E., Ethanol-Wasser-Aufschluss, Das Papier, 34 (10 A): V 9 (1980)
- Mc Donough,T. J., Solvent Pulping, The Chemistry of Organosolv Delignification, Tappi J.,76, 8 (1993),186-193.
- Clark, J.A. Pulp Technology and Treatment for Paper, Miller Freeman Publish. inc. , 1978, 752 pp.