

Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Kademesinin Sodyum Perborat Monohidrat ile Takviye Edilmesi

Sodium Perborate Monohydrate Reinforced Oxygen Delignification Stage of Kraft Pulps

H. Kırıcı, E. Peşman, E. E. Kalyoncu

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

ÖZET: Esmer kraft hamurunun ağartma öncesi oksijenle delignifiye (OD) edilmesi sonucu hamurdaki kalıntı lignin oranı azaltılabilmektedir. Böylece ağartma reaktiflerinin tüketiminde önemli tasarruflar elde edilebilmektedir. Ancak hamur viskozitesini korumak için yalnızca ılımlı koşullarda uygulanabilen OD'nin lignini uzaklaştırma etkisi belli sınırlar içinde kalmıştır. Günümüzde OD'nin sınırlı delignifikasyon etkisini, bazı aktivatör veya takviye edici maddeler yardımıyla artırılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmada, takviye edici madde olarak peroksit benzer şekilde alkali karakterdeki OD ortamına perhidroksi iyonu verebilme özelliğine sahip sodyum perborat kullanılmıştır. Optimize edilen OD ortamına hamura oranla aktif oksijen cinsinden %0,25-2,00 arasında değişen oranlarda takviye edici madde ilave edilerek yapılan çalışmada en uygun dozaj %1 olarak belirlenmiştir. Takviyesiz yapılan OD'nde delignifikasyon oranı %46,7 iken %1 aktivatör madde kullanımı ile hamur viskozitesinde yalnızca %3 lük viskozite kaybı ile delignifikasyon oranı %58,5'e çıkarılmıştır.

ABSTRACT: Residual lignin in the kraft pulp could be reduced with oxygen delignification (OD) prior to multistage bleaching sequence. Thus considerably saving could be obtained from bleaching agents. However, oxygen delignification must be applied in mild condition because of polysaccharide decomposition and severe losses in pulp viscosity. In order to increase of its limited delignification power, some activation studies were made on original oxygen delignification applications. In this study, to improve the lignin dissolution during oxygen delignification sodium perborate was added to reaction media to give perhydroxide anion, had similar function with peroxides. Sodium perborat addition are charged between 0,25% to 2,0%. Optimum perborat addition was determined as 1,0% by the evaluation the experimental findings. Consequently, it is determined that 1,0% perborat addition increased the delignification degree from the 46,7% to 58,5% with only 3,0% viscosity losses.

1. GİRİŞ

Geçen son çeyrek yüzyılda kağıt hamurunun ağartılmasında büyük gelişmeler yaşanmıştır. Kraft hamurunun ağartılmasında kullanılan geleneksel çok kademeli ağartma prosedürü 1950'li yıllarda geliştirilmiş ve 1980'li yıllara kadar yaygın şekilde kullanılmıştır. Geleneksel ağartmada kullanılan klor ve klorlu bileşiklerin ligninle reaksiyonu sonucu oluşan zehirli ve kanserojen özellikte olan klorlanmış fenolik maddelerin oluşturduğu su kirlenmesinin önemli boyutlara vardığının belirlenmesinden sonra klor ve klorlu bileşiklerin

kullanılmasının azaltılması yönünde çevresel baskılar artmış, bunun sonucu olarak kağıt fabrikalarına daha sıkı çevresel mevzuatlar getirilmiştir (Dahi, 1999).

Bütün bu zorlamalarla 1970'lerin başında keşfedilen oksijen delignifikasyonu 1980'li yıllarda uygulamaya geçirilmiştir. Böylece ağartma öncesinde hamurdaki kalıntı lignin oranı azaltılarak ağartma sırasında sarf edilen klor ve klorlu bileşiklerin miktan dikkate değer ölçüde düşürülmüştür (Dence ve Reeve, 1996). Aynı yıllarda ağartmanın ilk kademesinde klor yerine

klor dioksit kullanımı ile gündeme gelen ECF kademesi ile klorlanmış organik bileşiklerin oluşumu 1/5'e düşürülmüştür (Young ve Akhtar, 1997).

Açıklanan bütün bu gelişmelere rağmen kraft hamurlarının klor içermeyen bileşiklerle, sağlamlık özelliklerinde kayıp vermeksizin ekonomik olarak ağartılması mümkün olamamıştır. Çünkü kraft hamurundaki kalıntı ligninin oksijen bazlı ağartma reaktifleriyle reaksiyonu zayıftır ve hamur viskozitesinde kayıp olmadan yüksek parlaklık özelliğinde hamur üretmek zordur (Young ve Akhtar, 1997).

Ağartmada klorlu bileşiklerin kullanımını minimuma indirmek veya tümüyle kloruz bileşikler ile ağartmayı gerçekleştirebilmek için ağartma öncesinde uygulanan oksijen delignifikasyonunda delignifikasyon derecesini ve seçiciliği arttırmak gerekir. Zira iğne yapraklı kraft hamurunun sağlamlık özelliklerinde kayıp olmaksızın oksijenle delignifiye edilmesinde en uygun lignin uzaklaştırma oranı %45-50 ile sınırlıdır (Gullichsen ve Fogelholm, 1999).

Son yıllarda oksijen delignifikasyonunda lignin uzaklaştırma etkinliğini arttırıcı yönde değişik araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda temel amaç oksijen delignifikasyonu öncesinde kraft hamurundaki kalıntı lignini bazı oksidatif işlemlerle değişime uğratmak ve takip eden oksijen delignifikasyonu ile lignini seçici bir şekilde uzaklaştırmaktır. Aktivatör madde olarak klor, perasetik «sit, azot dioksit vb bileşikler kullanılarak delignifikasyonda dikkate değer iyileştirmeler yapılması mümkündür. Peroksidin doğrudan oksijen delignifikasyonu ortamına ilavesiyle de oksijen delignifikasyonunda seçicilik arttırılabilmektedir (Suchy ve Argyropoulos, 2002).

Sodyum perborat suda çözündüğünde peroksit benzer şekilde perhidroksiyonu oluşturur. Aktif oksijen kaynağı olan perboratların selüloz için etkili bir ağartıcı olduğu ve çamaşır deterjanlarına ağartıcı olarak katıldığı bilinmektedir (Yılmaz, 2002). Sodyum perborat, termomekanik hamurun ağartılmasında başarılı bir şekilde kullanılabilir. %70 ISO parlaklığa ulaşmak için peroksit yerine perborat kullanıldığında yalnızca %6'lık bir maliyet artışı olduğu belirlenmiştir (Varenes vd., 1996). Chupla ve

çalışma arkadaşları sodyum ve potasyum perborat ile iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen, kraft hamurlarının ağartılması üzerine çalışmışlar ve potasyum perborat kullanımının peroksit göre parlaklık ve direnç özellikleri üzerinde daha fazla olumlu etkide bulunduğunu belirlemişlerdir (Meshcherova vd., 1982).

Bu çalışmada sodyum perborat oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilerek, delignifikasyon etkisinin güçlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek

Örnek kağıt hamurları, doğu ladini yongalarının %18 aktif alkali ve %25 sülfidite ile 170°C sıcaklıkta 60 dakika süre ile pişirilmesi sonucu elde edilmiştir. Hamurların ortalama viskozite değeri 917.2cm³/g, kappa sayısı ise 33,25 olarak tespit edilmiştir. Oksijen delignifikasyonu sırasında kullanılan sodyum perborat monohidrat, Eti Bor firmasından tedarik edilmiştir.

2.2 Deney

Oksijen delignifikasyonu 15 İt kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her bir oksijen delignifikasyonu için 100 g tam kuru ağırlığındaki doğu ladini kraft hamura kullanılmıştır. Oksijen kazana basınç tahliye vanasından verilmiştir. Oksijen delignifikasyonu ardından kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçülmüş ve ardından delignifikasyona uğratılmış hamur, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkılan hamur, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve her bir ağartılmış hamur ayrı polietilen torbalara koyulup, rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Hamurun rutubeti TAPPI T 264 cm - 97 standart yöntemine göre belirlenmiş ve verimleri tayin edilmiştir.

Optimum pişirme şartlarında hamur haline getirilen doğu ladininin en uygun şartlarda sodyum perborat

takviyeli oksijen delignifikasyonu ile ağırtılması için gerçekleştirilen bu çalışmada, aşağıdaki parametre değerleri sabit alınarak sodyum perborat monohidratın hamura oranı aktif alkali cinsinden %0,25, %0,50, %1,00, %1,50 ve %2,00 olarak değiştirilerek beş deneme gerçekleştirilmiştir.

Oksijen basıncı	7 kg/cm ²
Konsantrasyon	%12
Tam kuru hamur	100 gr
Sıcaklık	100°C
Süre	60 dakika
MgSO ₄	%0,2
Alkali oranı (NaOH)	%2
Maksimum sıcaklığa çıkış	20 dakika

Hamurun viskozitesi SCAN-C 15:62, kapa sayısı TAPPIT 236 om-99 ve parlaklık değeri ISO 2470-1977 (E) standardına göre belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER

3.1 Bulgular

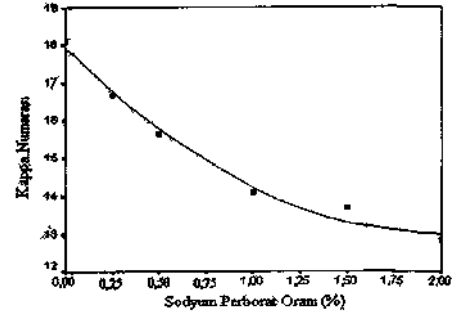
Çizelge 1'de sodyum perborat monohidrat (SPBMH) takviyeli oksijeni delignifikasyonuna uğratan hamurlara ait verim, kapa, viskozite, parlaklık, delignifikasyon derecesi, bağıl bozunma ve pH değerleri verilmiştir. Çalışmada farklı sodyum perborat monohidrat oranları için beş ayrı deneme gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Sodyum perborat takviyeli oksijen delignifikasyonu işlemine uğratılmış hamurların verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.

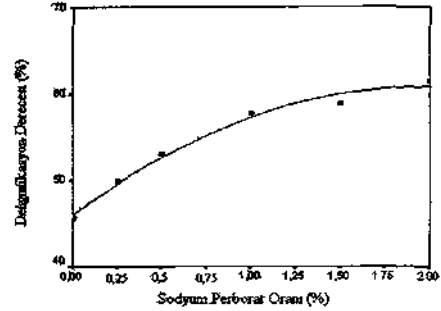
Deney No	Kont	1	2	3	4	5
SPBMH Oranı (Aktif OJ (%))	0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	9,72	9,87	9,78	9,83	9,91
İşlem Verimi (%)	98,42	98,67	97,03	96,88	97,63	96,77
Toplam Verim (%)	46,44	46,56	45,79	45,72	46,07	45,67
Kapa Sayısı	18,10	16,67	15,64	14,10	13,69	12,84
Viskozite (cnü/gr)	793	790,3	784,5	766,6	726,8	707,8
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	49,86	52,96	57,59	58,82	61,38
Bağıl Bozunma	8,20	7,65	7,53	7,86	9,74	10,26
Parlaklık (ISO)	37,10	39,41	39,93	42,55	44,88	46,73

3.2 Değerlendirmeler

Oksijen delignifikasyonu ortamına, farklı miktarlarda sodyum perborat ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde, hamurun kapa numarasındaki değişimi Şekil 1'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde reaksiyon ortamına ilave edilen sodyum perborat miktarının artırılması ile delignifikasyonun geliştiği kapa numarasındaki düşüşten açıkça görülmektedir. Ancak delignifikasyon hızı %1 perborat oranım üstünde durmaktadır (Şekil 2).



Şekil 1. Sodyum perborat ilavesinin hamurun kapa numarası üzerindeki etkisi.

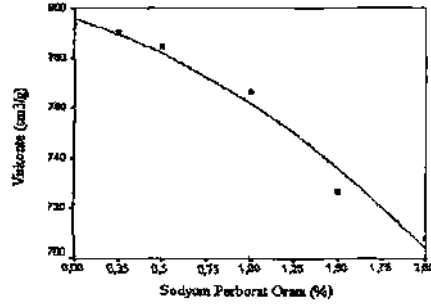


Şekil 2. Sodyum perborat ilavesinin hamurun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.

Perborat ilavesinin hamur viskozitesi üzerindeki değişimi Şekil 3'de gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere %1 sodyum perborat ilavesi ile beraber hamur viskozitesindeki kayıp ılımlı olmakla birlikte bu değer üstünde sodyum perborat ilavesi hamur viskozitesinde önemli düşüşe neden olmuştur. Benzeri etki peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu çalışmalarında da belirlenmiştir (Parthasathay, 1990). Zira reaksiyon

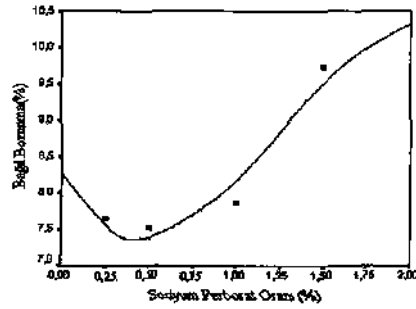
H, Kırıcı, E. Peşman, E. E. Kalyoncu

ortamındaki perhidroksi iyonlarının artışı seçiciliği düşürmekte ve H₂O₂ ile reaksiyonun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır (Dence ve Reeve, 1996).



Şekil 3. Sodyum perborat oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi.

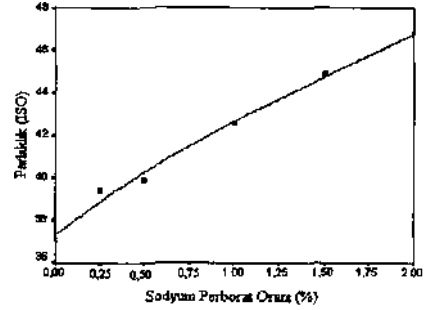
Kappa ve viskozitenin birlikte etkisini yansıtan bağıl bozunma eğrisi, en uygun sodyum perborat ilavesinin belirlenmesinde kullanılan Önemli bir parametre olup eğrinin seyri şekil 4'den de görüleceği üzere paraboliktir. Diğer bir ifade ile bağıl bozunma eğrisi %0,5 civarında bir minimum gösterdikten sonra artmaya başlamaktadır.



Şekil 4. Sodyum perborat oranının hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi.

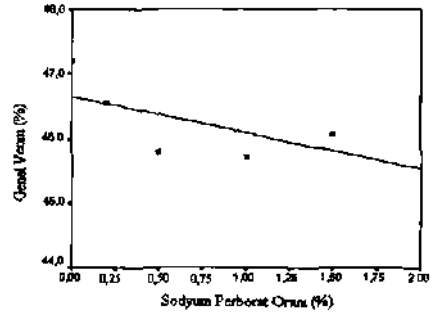
Bunun anlamı %1,0 sodyum perborat ilavesine kadar selüloz kristallüğünde görülen depolimerizasyona göre lignin ayrılma reaksiyonları daha hızlı gerçekleşmektedir ancak %1'in üzerindeki sodyum perborat ilavesi ile delignifikasyondaki seçicilik önemli ölçüde kayba uğramaktadır. Peroksit benzer şekilde, perborat oranının artışı ile hamur parlaklığı doğrusal olarak

artış göstermektedir (Şekil 5). Ancak bu çalışma kapsamında optimizasyonda parlaklık artışının etkin bir rolü olmasa da sodyum perboratın kuvvetli bir ağartıcı olduğu açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5. Sodyum perborat oranının parlaklık üzerine etkisi.

Şekil 6'da oksijen delignifikasyonu sonrası verimin Sodyum perborat ilavesine göre değişim eğrisi incelendiğinde %1 oranında sodyum perborat ilavesine kadar, delignifikasyon işlemine bağlı bir verim kaybının olduğu gözlenirken, bu değerden sonra verim kaybının durduğu gözlenmektedir. Bunun anlamı perborat içeren oksijen delignifikasyonu ortamında selüloz halkasında oluşan oksidatif bozunma yalnızca lineer azalmaya bağlı viskozite kaybı şeklinde (DP azalması) olup soyulma reaksiyonuna bağlı verim kaybı ihmal edilebilecek düzeydedir.



Şekil 6. Sodyum perborat oranının genel verim üzerine etkisi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- %I aktif oksijen içeren sodyum perborat ilavesi ile deşignifikasyon oranı hidrojen peroksitle benzer bir şekilde %57,59'a kadar arttırılabilmektedir.
- %I 'in üzerindeki sodyum perborat oranları ile viskozite kayıpları artmakta dolayısı ile lignin ile birlikte selülozunda zarar gördüğünü açıklayan bağıl bozunma değeri artmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak %I 'in üzerindeki sodyum perborat ilavesi ile hamurun direnç özelliklerinin olumsuz yönde etkilenebileceği söylenebilir.
- Sodyum perborat ilavesi ile hamur parlaklığında gözle görülebilen gelişmeler kaydedilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan sodyum perborat takviyesi ile hidrojen peroksitle benzer şekilde oksijen delignifikasyonu kademesinin etkinliğinin arttırılabileceği görülmektedir. Fakat buradaki en önemli sorun sodyum perborat monohidrat kullanımının maliyet açısından ekonomik olup olmadığıdır. Ülkemizde sodyum perboratın düşük maliyetler ile üretilmesi durumunda çevre dostu bir ağartıcı olarak kağıt hamurunun ağartı İmasında da kullanılabileceği görülmektedir

KAYNAKLAR

- Dahi, O., 1999, Evaporation of Acidic Effluent from Kraft pulp Bleaching, Reuse of The Condensate and Further Processing of The Concentrate, Academic Dissertation Thesis, Department of Process Engineering, Oulu, Finland, 118pp.
- Dence C.W. ve Reeve D.W., 1996; Pulp Bleaching- Principles and Practicles, Tappi Press Atlanta G.A, USA.
- Gullichsen. J., Fogelholm C.J., 1999 , Chemical Pulping Book:A, 693pp.
- Meshcherova N.A., Stromskii S.V. ve Chupka E.I., 1982, Khim.Drev. 3:36

Parthasarathy, V.R., Klein, R., Sundaram, V.S.M., Jammel, H. ve Gratzl, J.S., 1990, Hydrogen-Peroxide-Reinforced Oxygen Delignification of

Southern Pine Kraft Pulp and Short Sequence Bleaching, Tappi Journal, 73(7) 177-185.

Suchy M., Argyropoulos D.S. 2002; Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical pulps: a review, TappiJ. Vol:1No:2.

Varranes S., Daneault C. ve Parenteau M., 1996 Bleaching of Thermomecharucal Pulp with Sodium Perborate, Tappi Journal, Vol 79 No 3 p245-250

Yılmaz A. 2002; Her Derde Deva Hazinesimiz: Bor, Tubitak Bilim Dergisi, Mayıs 2002. 38-48.

Young R.A. ve Akhtar M., 1997; Enviromentally Friendly Technologies for The Pulp and Paper Industry, John Willey & Sons Inc. New York, 575pp.

