

SELULOZ ENDÜSTRİSİ ATIKLARININ KİMYASAL HAMMADDE KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Doç. Dr. Güneş UÇAR¹⁾

Kısa Özet

Kağıt (seluloz) hamuru üretimi sırasında atık sularında bulunan organik maddelerin değerlendirilmesi olanakları gözden geçirilmiştir. Atık sularındaki suda çözünür ligninsülfonatlar, dispersiyon, emülsiyon ve bağlayıcı özellikleri ile çok daha fazla alanda kullanım olanağı vermekte, alkali ligninlerden ise dimetil sülfür, dimetil sülfoksit (DMS, DMSO) gibi önemli bileşikler elde edebilmektedir. Kraft yönteminde kazantıllı tall yağı önemli bir potansiyele sahiptir. Sülfat atık sularında bulunan şekerlerin saflaştırılması veya fermentasyonla başta etanol olmak üzere nötral çözücülere veya karboksilli asitlere dönüştürülmesi mümkündür.

1- GİRİŞ

Günümüzde seluloz ve kağıt endüstrisi önemli miktarlarda odun hammaddesi tüketmekte, ülkemizin gelişmesine paralel olarak gelecekte bu alanda çok daha fazla ağaca gereksinim duyulacağı kuşkusuz bulunmaktadır. Kullanıcının tükettiği ortalama 227-318 kg. kağıt için, kimyasal yöntemler uygulayan bugünün teknolojisinde bir ton odunun fabrikaya girmesi ve işlenmesinin zorunlu olduğu bildirilmektedir (Compere, Griffith, 1980). Gerçekte kağıt yapımında odun selulozundan yararlanıldığı, söz konusu olan çoğu türlerin seluloz oranlarının % 40-45 arasında değiştiği, uygulanan yöntemler öncesi kabuk soyma, yongalama gibi işlemler sırasında kayıpların kaçınılmazlığı gözönüne getirilirse sayıların doğruluğu ortaya çıkmaktadır. O halde kağıt selulozu üretiminde, odunun seluloz fraksiyonu dışındaki diğer bileşenleri (polyoslar, lignin, ekstrakt maddeleri) amaçlı olarak çeşitli kimyasal maddelerle çözüldürülmekte ve atık suları ile uzaklaştırılmaktadır. Değerli bir hammadde olan odundan en yüksek düzeyde yararlanmayı sağlamak, çeşitli atıkların akarsular ve denizler başta olmak üzere çevreyi kirletmesini önlemek bakımından atık sularının değerlendirilmesi zorunlu hale gelmektedir.

1) I.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

Seluloz ya da kağıt hamuru üretiminde uygulanan yöntemler arasında sülfat yöntemleri ile alkali karakterli yöntemler en önemlileridir. Bu iki ana grup içine çeşitli bazlarda (Ca, Mg, Na, NH₃) yürütülen asid karakterde sülfat ile bisülfat (Na, Mg, NH₃) yöntemleri, nötral sülfat, magnefit, çok basamaklı sülfat yöntemleri, alkali özellik gösteren kraft (= sülfat) yöntemleri, soda, soda-oksijen yöntemleri girmektedir (Wegener, 1981).

Lignin ve polyosların bir kısmının selulozla birlikte bırakılarak hamur veriminin daha yüksek tutulmak istendiği yarı kimyasal madde yöntemlerden kazanılan atık suları da birçok durumda kimyasal üretimine elverişli bulunmaktadır. Seluloz üretimi sırasında o halde odundan selulozun dışında kalan bileşenler yani polyoslar, lignin ve ekstrakt maddeleri pratik açıdan uzaklaşmakta bu arada az da olsa seluloz kayıpları görülmektedir. Gerek sülfat atık çözümleri, gerekse sülfat kara çözümleri büyük ölçüde monomerlerine kadar hidrolize olmuş polisakaritlerle, ligninsülfonatlar veya alkali lignin, ekstrakt maddeleri içermektedir. Ayrıca ekstrakt maddelerinin bir bölümü pişirme kazanlarından salınan gazlar içinde bulunmakta yoğunlaştırılarak (kondenzatlar) geri kazanılmaktadır. Bu yazıda atık sularında bulunan ya da yoğunlaştırılarak geri kazanılan çeşitli ürünlerin değerlendirilmesi olanakları incelenmektedir.

2. EKSTRAKT MADDELERİ

Asid sülfat yöntemine göre iğne yapraklı türlerle yapılan pişirmelerde gazların yoğunlaştırılmasıyla terpentinin elde edilmektedir. Bu yolla üretilen terpentinin bileşimi ağaç türüne bağlı bulunmakta, örneğin ladin odunu sülfat terpentininin özellikle p-simen başta olmak üzere, dipenten, borneol, seskiterpenler içerdiği bildirilmektedir. I. Dünya Savaşı yıllarında p-simenden trinitrotoluen elde edilmiş, yenilerde metil asetofenon, metil stiren gibi ilginç aromatik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Koniferlerden bu yolla elde edilen bir başka eksotik bileşik de konidendir (Pearl, 1982).

Çam yongalarından sülfat pişirmesi sırasında buharlaşan terpenlerin yoğunlaştırılmasıyla sülfat terpentini elde edilmektedir. Terpentinin verimi 3-6 litre/ton sülfat hamuru olup, özellikle odun yongalarının depolama süresine bağlı olarak değişmektedir (Byce 1980). Bugün odundan ekstraksiyonla veya ağaçların kabuklarında açılan yaralardan elde edilen oleozinin (sıvı reçine) yerini büyük ölçüde sülfat terpentini almıştır. Bu tür terpentinin ağaçlardan elde edilen terpentine bileşim açısından çok benzediği, çam türlerinde özellikle alfa- ve beta-pinen gibi bileşiklerle zengin olduğu görülmektedir (Fengel, Wegener, 1984). Bugün terpentinin asıl kullanım yeri alfa-pinen eldesi ya da sentetik çam yağı üretimidir. Sentezleme, fraksiyonlara ayırma, diğer eterik yağlarla karıştırma koşullarına göre farklı özelliklerde çam yağları üretilmektedir. Bu tür çam yağları metalurjide (minerale flotasyonu), tekstil endüstrisinde, parfümeride eterik koku maddesi olarak, çözücü ve bakteri öldürücü olarak kullanılmaktadır.

Giderek artan bir başka terpentinin kullanım alanı da politerpen türü reçinelerin sentezidir. Bu sentetik reçineler basınçla tutan yapıştırıcıların üretimine elverişli bulunmakta, kağıdın yüzey işlemlerinde, kuru yüzey temizleme, düzeltme işlerinde işe yarar görülmektedir. Terpentinin kullanımında herhalde en ilginç olanı, koku, parfüm benzerlerinin üretimine ilgili olarak farmakoloji alanında olacaktır. Sülfat terpentininin her bir bileşeni gıda maddeleri, kozmetikler içine katılan yüksek değerli ürünlere çevrilebilmektedir. Sülfat ve sülfat evaporatörlerinden kazanılan kondenzatların aneorobik fermentasyonla metan üretimine yarayabileceği de gösterilmekte, entegre olarak planlanan bir tesisin kapital ve yıllık giderleri hesaplanmaktadır (Haggerty et al. 1983).

Sülfat atık suları (kara çözümler) çam ve benzeri iğne yapraklı odunlarında bulunan ve genel olarak reçine denilen bir dizi çoğunluğu asid karakterde bileşikler içermektedir. Asid karakterde

olan bileşikler alkali ortamda sabunlaşmış olup sodyum tuzları halinde bulunmaktadır. Sülfat yönteminde kimyasal maddelerin geri kazanılması amacıyla kara çözeltili önce derişik hale getirilmekte, daha sonra dinlendirme tanklarında çözülmüş ekstrakt maddeleri sodyum tuzları olarak üstte toplanmaktadır. Mekanik yolla toplanan bu maddelere asitlendirildikten sonra ham tall yağı adı verilmektedir. Bu sözcük İsveç dilinde çam yağı anlamına gelen "talloja"dan türemiş olmakla birlikte, bugün çam yağı adı bir dizi eterik yağların tanımıyla kullanıldığından karışıklığı önlemek için burada da tall yağı denmesi uygun bulunmaktadır. Ham tall yağının bileşiminde reçine asitleri (kolofan), yağ asitleri ve nötral bileşikler (sabunlaşırılmayan) bulunmakta, ortalama değerler reçine ve yağ asitleri için % 30-50, sabunlaşırılmayan bileşikler için de % 10 olarak bildirilmektedir (Sandermann, 1960). Tall yağının yağ asidi fraksiyonu n-C-18 türü çok büyük çoğunluğu doymamış yağ asitleri içermekte, bu fraksiyonun 3/4'ünden fazlasını oleik, linoleik asitler oluşturmaktadır. Trienoik ve doymuş yağ asitleri (stearik, palmitik) daha az oranlarda bulunmaktadır. Tall yağı yağ asitlerinin geleneksel kullanım yeri sabun yapımı olmuştur. Ayrıca suda çözünmeyen ağır metal sabunları üretilmekte boya kurutucuları olarak faydalanılmaktadır. Gerçekte koruyucu yüzey işlem endüstrisi tall yağının en fazla tüketicilerinden biri olmuştur. Kurutuculara ek olarak reçine asitlerini de içine alan çeşitli asid fraksiyonları büyük miktarlarda ftalik anhidrid ve polialkollerle kombine edilerek çok sayıda koruyucu yüzey maddesine alkid reçine bazı hazırlanmasında kullanılmaktadır. Yine önemli miktarlarda tall yağı yağ ve reçine asidi tuzları emülsiyon ve flotasyon maddesi olarak tüketilmektedir. Yüksek kaliteli tall yağı yağ asitleri polibazik asitlere de dönüştürülmektedir. Örneğin bu tür asidlerin dimerize edilmesiyle C-36-dikarboksilik asid elde edilmiş ve ticari önem kazanmıştır. Bugün bir dizi başka dimerik asid üretilmekte, esnek polimerlerin modern yapıstırıcıların, yüzey maddelerinin, mürekkeplerin yapımında tüketilmektedir.

Tall yağı reçine asitleri fraksiyonu büyük ölçüde kağıt yapımında tutkallama, kağıdın su absorpsiyonunu kontrol amacıyla tüketilmektedir. Fakat bugün bu önemli kullanım yerinin yanı sıra reçine asitlerinden sentetik yapıstırıcılar, yüzey kaplama maddeleri, sentetik lastik, ester reçineleri, boya, vernik, cila yapımı alanlarında çok daha fazla yararlanılmaktadır. Reçine asitleri çoğunlukla proses koşullarında dayanıklı hale getirmek amacıyla modifiye edilmekte, burada hidrojenlendirme, dehidrogenasyon, esterleşme, polimerizasyon, tuz oluşumu, formaldehid, maleik anhidrid ile reaksiyonlar gibi işlemler söz konusu olmaktadır. Mürekkep reçineleri üretimi için tall yağı reçine asitleri dimerize edilmektedir. Tall yağının üçüncü bölümünü oluşturan nötral bileşenler arasında steroller özellikle beta-sitosterol bulunmaktadır. Beta-sitosterol değerli steroid türü bileşiklerin sentezinde önemli bir potansiyel olarak görülmüş, kortizon üretilmiştir (Pearl, 1982).

3. TEKNİK LİGNİNLER

Yeryüzünde yılda izole edilen teknik ligninlerin 50 milyon tonun üzerinde bir organik madde veya 35 milyon tondan fazla karbonhidrat potansiyeline eşit olduğu bildirilmektedir (Wegener, Fengel, 1983). Öte yandan Dünyada sülfat proseslerinin diğer kağıt hamuru üretim yöntemlerinin çok önünde yer alması, sülfat, kraft veya Alkali ligninini miktar bakımından en önemli lignin yapmaktadır. Kraft lignini çok büyük miktarlarda yakılarak tüketilmekte, bu yolla hem kimyasal maddelerin geri kazanılması sağlanmakta, hem de tüm sistem için gerekli enerji üretilmektedir. Kraft lignininin ısıtma değeri 23.4 MJ/kg'dır.

Sülfat atık sularının kimyasal maddelerin geri kazanılması amacıyla yakılması bu arada enerji üretimi çok daha az ölçüde, kalsiyum sülfat uygulamaları dışında yapılmaktadır.

Bu alanda sülfat ligninine alternatif olabilecek yakıtların fiyatı, teknolojik faktörler ile lignin ürünlerinin veya ligninden elde edilen kimyasal maddelerin pazarlanması olanakları bu tür teknik

ligninlerin hangi doğrultuda değerlendirilmesi gerektiğini belirlemektedir. Sülfat yönteminin bütün modifikasyonlarında lignin, ya lignin sülfonatlar veya lignin sülfonik asidler halinde elde edilmektedir. Kraft ligninin düşük kükürt içermesine karşın (% 2'ye kadar), lignin sülfonatlar yüksek kükürt oranlarıyla (% 6-7, sülfat veya SO₃H olarak bağlı) karakterize edilebilir. Lignin aslında komplike olan kimyasal yapısı yanı sıra bu tür farklı prosesler sonunda oldukça heterojen yapılar halinde çökmesi, izolasyonu ve arıtılmasında zorluklar yaratmaktadır. Bir başka sorun ise büyük miktarlarda lignin üretimi söz konusu olduğunda birbirinden uzak yerlerde fazlaca elde edilemeyen bu maddenin toplanmasının getirdiği transport masraflarıdır.

Çeşitli prosesler sonucu elde edilen teknik ligninlerin makromoleküler yapısını koruyarak veya bu yapıyı ayrıştırıp küçük molekülü bileşikler elde ettikten sonra yararlanma olanakları bulunmaktadır. Birinci yol büyük ölçüde ligninin dispersiyon sağlayıcı, bağlayıcı ve yüzey aktif özellikleri ile ilgili bulunmaktadır. Uygun arıtma, fraksiyonlara ayırma, bazen de kimyasal açıdan modifiye etme yolları ile lignin ürünlerinin spesiyel fiziksel ve kimyasal özellikleri istenen kullanım yerlerine uydurulabilmektedir. Örneğin sülfat atık sularından farklı konsantrasyonlarda lignin çözeltileri üretilmekte veya lignin tamamen kuru, katı forma getirilmektedir. Saf lignin sülfonatların elde-sinde çözeltilerde bulunan polisakkarid parçaları, şekerler, asitler, diğer atık maddeler, fermentasyon, çökelme, filtre etme yoluyla uzaklaştırılmakta bu arada alçak molekülü lignin ayrışım ürünleri de kısmen izole edilebilmektedir. Ligninin kimyasal modifikasyonu geniş bir işlemler paletini kapsamaktadır. Örneğin kraft ligninin sülfonlandırılması (sodyum sülfat işlemi) ile yalnızca alkalilerde çözünen bu madde suda çözünür bir hale gelmekte, lignin sülfonatlarında katyonların değiştirilmesi, oksidasyon, demetillendirme, desülfondırma ile lignin preparatlarının özelliklerine önemli ölçüde etki edilebilmektedir. Yüksek derecede arıtılmış ve fraksiyonlara ayrılmış ürünlerin fonksiyonel grupların türü ve sayısı, molekül ağırlığı, sülfonlanma derecesi vb. gibi açılardan oldukça iyi bir şekilde karakterize edilebildiği görülmektedir (Hoyt, Goheen, 1971, Fengel, Wegener, 1984). Ligninin bu tür kullanım yerleri ile ilgili bilinen örnekler Tablo 1'de gösterilmiştir. Kullanım yerlerinin bu kadar çok görülmesine karşın pazar potansiyelinin sınırlı olduğunu belirtmek gerekir. Özellikle A.B.D.'de lignin sülfonatların petrol kuyularının açılmasında kullanılan matkap ucunu soğutucu, baca çeperini stabilize edici çamur katkıları olarak büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca beton endüstrisinde dispersiyon özelliği yapımlarına katılmaktadır. Batı Avrupada lignine sülfonatların % 60 gibi büyük bölümü bağlayıcı madde halinde yem sanayinde, % 30'u petrol kuyuları delgi çamuru, beton, çimento ve pestisitlerin hazırlanmasında dispersiyon maddesi olarak tüketilmektedir. Sentetik kauçuk (lastik) endüstrisinde is (carbon black) yerine kraft lignini kullanılması gelecek için iyi bir pazar olarak ele alınmaktadır. (Glasser, 1981). Üre formaldehid, fenol formaldehid tutkalları yerine veya en azından katkı şeklinde kısmen temizlenmiş, fraksiyonlara ayrılmış, kısmen demetillendirilmiş ligninlerin başarıyla kullanılabilceği konusunda araştırmalar çok ümit verici görünmektedir (Roffael, Fors Fuhrmann, 1976, 1979, Özen, 1981). Özellikle alkali lignin kısmen daha yüksek fenolik gruplar içermesi nedeniyle formaldehid ve başka aldehidlerle reaksiyona girerek reçineler oluşturmaktadır. Bu alandaki yoğun araştırma sonuçlarının ticari uygulamalara da yansdığı, A. B. D. ve Kanada firmalarının (Westvaco ve Damtar) öncülük ettiği bildirilmektedir (Pearl, 1982). Uygun koşullarda yonga levhaların yalnızca lignin sülfonatlarla başarı ile tutkallanabildiği görülmektedir (Nimz, Hitze, 1980). Laboratuvar koşullarında hazırlanmış etiket yongalı levhaların tutkallanmasında şeker eklenmiş amonyak bazlı sülfat çözeltilerinin fenol formaldehid tutkallarına eşdeğer hatta daha üstün sonuçlar verdiği bildirilmektedir (Özen, 1981).

Homojen karakterde alkali ve organosolv lignin preparatlarının hazırlanmasıyla bunların polizosiyanatlar, poliüretanlar gibi değerli sentetikler için çıkış maddeleri olabileceği anlaşılmaktadır

Tablo: 1 - Teknik ligninlerin kullanım yerleri

(Wegener, 1982)

Ligninin işlevi	Bu işleve uygun kullanım yerleri
Dispersiyon maddesi	Baskı boya ları İnsektizit Herbizit Pestizit Seramik hamuru
Katkı ve emülzer (emülsiyon maddesi)	Delgi çamuru (petrol kuyuları) Beton Asfalt Temizlik maddeleri Çimento yapımı Sepi maddeleri (deri tabaklama) Kauçuk
Bağlayıcı madde	Yem maddeleri tabletleme Stabilize yol yüzeyleri Baskı boya ları Döküm kalıpları Briket yapımı
Sentetik reçine bileşenleri	Üre reçineleri Fenol reçineleri Epoksid reçineleri Poliüretanlar
Çeşitli	Protein çöktürme Toprak islahı İyon değiştirici Gazların antulması

(Schweers, 1979, Glasser et al, 1981, Rials, Glasser 1984). Milled Wood Lignin (MWL) yanı sıra kraft lignini, organosolv ligninlerin plastiklerin yapımında ağ oluşturma açısından iyi kaliteli ürünler verdiği bildirilmektedir (Rials, Glasser, 1986). Sülfat ve organosolv ligninlerin hidroksipropil, hidroksietil türevleri emülzer veya çözücü olarak denendiğinde, izosiyanat-hidroksietil türevleri kombinasyonunun üre formaldehid tutkalından daha iyi olduğu, çözücü bazında ise yapıştırma performansının lignin türevinin molekül ağırlığı ile ilgili bulunduğu görülmüştür (Newmann, Glasser, 1985).

Lignin sülfonatların veya sülfat ligninlerinin ayrıştırılarak alçak moleküllü ürünlere dönüştürülmesi ve bu tür maddelerden bazı önemli kimyasal maddelerin sentezinde yararlanılması mümkündür. Böyle ayrıştırma yolları arasında alkalilerle parçalama, hidrogenoliz, piroliz gibi yöntemler sayılabilir. Daha önceki bir yazıda bu konu ile ayrıntılı bir literatür değerlendirmesi yapılmış bulunmaktadır (Uçar, 1989). Lignin sülfonatlardan elde edilen ürünler arasında en önemlisi vani-

lidir. A.B.D.'de sülfite çözümlerinden vanilin üretimi bütün başka seluloz fabrikasyonu artıklarından elde edilen ürünlerin üzerinde gerçekleştirilmektedir. Vanilin sevilen bir aroma maddesi olarak besin maddeleri sanayiinde giderek artan bir pazar alanı bulmakla kalmayıp, başka kimyasal maddeler sentezinde, farmakolojide değerli bir hammadde durumuna gelmektedir. Örneğin Parkinson hastalığı (kısmen yaşlılarda el ve ayakların titremesi)'nin tedavisinde kullanılan L-Dopa denilen ilacın sentezinde vanilin tercih edilen bir başlangıç maddesidir. Vanilin kömür katranından veya petro kimya bazında da üretilebilen bir madde olmasına karşın, ekonomik açıdan lignin sülfonatlardan elde edilmesi tercih edilebilecek az sayıda bileşikten biridir. Vanilinden kolayca elde edilebilecek bir başka bileşik vanilin asididir. Vanilin asidi esterleri tıpta toksik olmayan fungizitler, vanilin asid amidleri ise kan basıncını kontrol edici preparatlar olarak kullanım alanı bulmaktadır. Vanilin ve türevlerinden hareket ederek poliester lifleri ve filmleri üretmek mümkündür (Erä, Hannula, 1974). Yapraklı ağaçlardan elde edilen lignin sülfonatlar vanilin yanı sıra siringaldehid içermekte (5-metoksivanilin) bu bileşik de vanilin tüm özelliklerini göstermekte, aynı reaksiyonları vermektedir. Siringaldehid terapetik özellikli birçok bileşiğin yapımında aranan ürün olmaktadır. Önceleri sülfite atık sularından asetik asid elde edilmiş ise de, sentetik asetik asit ile ekonomik açıdan boy ölçüşemediği için bırakılmıştır. Zamanın değişmesi ile nötral sülfite atık sularından Hartsville, South Carolina da, asetik asid, çözümler asidlendirildikten sonra, metil-etil ketonla ekstrakte edilmekte, bu maddenin destilasyonla uzaklaştırılması yoluyla üretilmektedir (Pearl, 1982).

Kraft kara çözümlerinde bulunan alkali ligninin fazlaca kükürtle yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulması ile dimetil sülfür (DMS) kazanılmaktadır. Proses koşullarını değiştirerek dimetil sülfür yanı sıra asil ürün olarak metil merkaptan da elde edilebilmektedir. Dimetil sülfürün büyük çoğunluğu metillendirme maddesi olarak, tarımda kullanılan metillenmiş fenolik yapıların sentezine gitmekte, kalanı okside edilerek dimetil sülfoksit (DMSO)'e çevrilmektedir. DMS ve özellikle DMSO hem endüstri hem laboratuvar bazında çok iyi çözücü maddelerdir. DMSO ayrıca terapetik özellikler göstermekte sentetiklerin üretiminde herbisitler, insektizitler, ilaçlar için çözücü (taşıyıcı madde) olarak kullanılmaktadır (Hearon et al, 1962). Kraft selulozu üretiminde kara çözümler dimetil sülfür üretim tesislerinden geçirilerek doğrudan yine geri kazanma ünitelerine gönderilmekte ve ısıtma değerinde hissedilir bir düşme olmamaktadır. Alkalilerle ısıtarak ligninden fenolik bileşikler, yağimsı, katranimsı ürünler, DMS yanı sıra bir dizi karboksilik asitler de üretilebilmektedir (Enkwist et al 1962). Bütün bu alçak moleküllü bileşikler yalnız oldukça düşük verimlerle elde edilmekte, lignine göre örneğin vanilin verimi % 5-10, DMS verimi % 3 dolayında bulunmaktadır. Ligninden küçük moleküllü bileşikler üretiminin bir başka önemli sayılabilecek dezavantajı ise, polimer yapıda olan çıkış maddesinin teknik açıdan hayli güç ve fazlaca enerji tüketen proseslerin uygulanmasını gerektirmesi, bunun yanı sıra ek arıtma ve izolasyon basamakları ile bu proseslerin ekonomik açıdan olumsuz etkilenmeleridir.

4. KARBONHİDRATLAR

Sülfat kara çözümlerinin büyük çoğunlukla yakılması ve kimyasal maddelerin geri kazanılması amacıyla değerlendirilmesi, karbonhidrat potansiyeli açısından sülfite atık sularının ele alınmasını gerektirmiştir. Bu atık suları lignin sülfonatların yanı sıra pratik açıdan polyosların proses sırasında hidrolize olması sonucu heksoz, pentoz türü şekerlerle bir miktar oligomerler, ürolik asitler içermektedir. Asid sülfite yönteminde polyoslardan elde edilen serbest şekerlerin (monomerler) miktarı 1 ton sülfite selulozu için 180 kg civarında bulunmaktadır (Wiley et al, 1955). Atık suların değerlendirilmesinde burada en fazla uygulanan yöntem fermentasyondur. Bu yolla elde edilebilecek önemli bileşikler arasında etanol başta olmak üzere, izopropanol, butanol, glikol, gliserin gibi alkoller, asetik, propionik, kaprilik asitler, aseton, sitrik, süksinik ve laktik asitler bu-

lanmaktadır. Koniferlerden elde edilen sülfite atık sularının fermentasyonu yoluyla etanol üretimi bütün Dünyada sülfite fabrikalarında bilinen bir yöntemdir. Önceleri petrol kökenli etilenden etanol eldesi çok daha ucuz iken, 1970'li yıllarda başlayan petrol krizi ile birlikte bugün sülfite atık suları etanolu petrol etanolu ile yarışır hale gelmiştir. Etanolun akaryakıtı katılarak benzin ve motorin tasarrufu sağlaması son yıllarda etanol fermentasyonuna gösterilen ilginin artmasına neden olmaktadır. Etanolun tarım ürünleri bazında eldesi mümkün olmakla birlikte özellikle sülfite atık sularının bu alanda değerlendirilmesi modern teknolojinin uygulanmasıyla daha ekonomik görülmektedir (Compere, Griffith, 1980). Etanol benzine % 10-25 oranlarında kullanılabilir (Gasohol) veya dizel karışımlarıyla motorda bir değişikliğe gerek kalmaksızın kullanılabilir (Seiffert, Held, 1981). Kimya endüstrisinde etanol önemli bir çözücü olmakla kalmayıp, butadiene çevrilerek veya etilene dehidrojene edilerek, bir dizi önemli sentetiklerin (polietilen, polistiren, polivinilklorür vb.) üretimine hammadde kaynağı oluşturmaktadır. Etanolun oksidasyonu veya fermentasyonu bir başka önemli bileşik, asetik asit vermektedir. Arıtılmış asetik asidin % 5-10'luk çözeltileri sofralarda, ayrıca kimya endüstrisinde asetik anhidrit başta olmak üzere birçok maddenin sentezinde başlangıç ürünü olarak kullanım yeri bulunmaktadır.

Gerek iğne yapraklı gerekse yapraklıların sülfite atık sularında bulunan heksoz ve pentozlar başka fermentasyonlara da elverişli durumdadır. Bunlara *Tropopopsis* (*Candida*) utilis ile özellikle pentoz çözeltilerinde gerçekleştirilen mayalandırmalar ve yem maya üretimi de katılmaktadır. A.B.D.'de birkaç sülfite fabrikasında bu yolla yılda 9000 tona yakın torula mayası üretilmektedir (Mc Govern, 1980). Bu maya tadı hoş % 50'ye varan oranlarda bütün önemli amino asitlerden oluşan protein ile B-vitamin komplekslerini, mineral maddeleri içeren hem insanlar hem de hayvanlar için gıda gereksinimini karşılayabilecek bir maddedir. Öte yandan odun kökenli proteinin besleme değerinin yüksek, et ve süt proteini ile bu açıdan kıyaslanabilir olduğu görülmektedir (Hajny, 1981). Gelecekte Yeryüzünde çekilebilecek hayvansal protein sıkıntısına çözüm amacıyla bu tür yenilenebilir kaynaklardan elde edilecek maya ve tek hücre proteinlerinin tüketileceği düşünülebilir. Finlandiyada sülfite atık sularının *Paecilomyces varioti* ile sürekli fermentasyonu sonucu yılda 10000 ton civarında maya üretilmektedir. Pekilo yöntemi olarak bilinen bu fermentasyonla elde edilen maya % 60'a varan oranlarda protein içermekte ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. *Paecilomyces* türü organizma hem heksoz hem de pentozları tüketebilmekle birlikte, heksozların prosesi özellikle asetik asidin tüketilmesiyle sülfite atık sularının biyolojik oksijen gereksinimini önemli ölçüde düşürerek, atık sularının çevre kirliliği probleminde olumlu katkı sağlamaktadır.

Önceleri atık sularında bulunan heksozlar etanole fermente edilebilirken, özellikle 1980'li yıllardan sonra pentoz çözeltilerinin de *Pachysolen* ve *Candida* maya türleri ile aynı amaçla fermentasyonu konusunda çalışmalar yoğunlaşmıştır. Böylece yapraklı ağaçların pentozlarca zengin sülfite atık suları etanol üretimi için elverişli çözeltiler haline gelmektedir. *Candida* türü mayaların ksilozu metabolizmalarında aerobik şekilde değerlendirdikleri, şekerin etanole çevrilmesi olayının anaerobik olması nedeniyle bu mayaların *Pachysolen* suşları kadar elverişli olmadığı bildirilirken (Lee, Mc Cartey, 1983), çok daha yeni bir çalışmada *Candida shehatae* suşları ile sınırlı oksijen atmosferinde daha hızlı fermentasyon gerçekleştirilebileceği bildirilmektedir (Alexander et al., 1987).

Sülfite atık sularında bulunan şekerlerin saf olarak elde edilmesi konusunda da çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin konifer sülfite çözeltilerinden elde edilen mannoz-bisülfite ticari mannoz üretiminde kullanılabilirliği görülmektedir (Casebier et al, 1972). Mannoz-bisülfite sodyum bikarbonatla dekompoze edilerek mannoz kazanılmaktadır. Yenilerde ksilozdan, besleme değeri olmayan, şeker hastaları için tatlandırıcı olabilecek ksilit üretimi güncel ve atraktif bulunmaya başlan-

mış, bu durum ksiloz üretimi konusunda çalışmaların artmasına yol açmıştır. Sülfite çözeltilerinden (yapraklı ağaçlar) kristal ksiloz elde etme yolları ile ilgili patentler bulunmaktadır (Pasbo, Uesson, 1970, Gasche et al, 1972). Bu yöntemler, çözeltilerden buharlaştırma ve kurutma sonrası az miktarda başka alkil alkollerle birlikte ksiloz eldesini kapsayan iyi verimli basit uygulanır nitelikli yöntemlerdir. Kristal ksilozun katalitik hidrogenasyon ile ksilite çevrilmesi Finlandiya'da ticari yöntemler arasında bulunmaktadır. Bugün furfural tarım artıklarından (mısır sapları, şeker kamışı sapları, yulaf gibi) ucuz bir şekilde üretilmekle birlikte, sülfite atık sularında bulunan pentozlar da bu alanda iyi bir potansiyel olarak görülmektedir. Karakteristik özellikleri nedeniyle furfural endüstride çözücü, dezenfektan veya konserve maddesi, petrol yağlarının rafinasyonunda, fenolik reçine üretiminde reaktan çözücü olarak kullanılmaktadır. Furfuralın hidrogenasyonu furfural alkol vermekte bu bileşik asit koşullarda furan reçinelerine polimerize olmaktadır. Furan reçineleri değişik viskoziteler gösteren sıvılar olup plastiklerin imalinde tüketilmektedir. Furan ve tetrahidrofuran gibi ara bileşikler üzerinden naylon 6.6 sentez edilmektedir. Tetrahidrofuran değerli bir çözücü olup özellikle polivinil klorür (PVC) çözeltileri hazırlanmasında ve çeşitli furan bileşikleri için primer ürün olarak işe yaramaktadır. Tetrahidrofurfural alkol ve dihidropiran da poliestere ve poliamid gibi önemli sentetiklerin imalinde çıkış maddeleridir.

Sülfite çözeltilerinden fermentasyonla laktik asit üretimi önemle üzerinde durulan bir başka konudur. Gerçi bu yolla kazanılan süt asidi farmakolojik amaçlarla tüketilmek istendiğinde arıtma işlemleri gerektirmektedir fakat öte yandan akrilik asit üretimine elverişli bulunmaktadır. % 10'un altında sulu laktik asit çözeltileri ısıtılarak (120-280 °C) ve katalizator olarak metal sülfat ve fosfatların kullanılmasıyla akrilik aside dönüştürülebilmektedir (Holmen, 1958). Akrilik asit ve türevleri poliakrilik asit, poliakril nitril (orlon, dralon), polimetilmetakrilat (pleksiglas) gibi önemli sentetiklere çıkış maddeleridir.

1. Dünya Savaşı yıllarında aseton, butanol, izopropanol gibi nötral çözücüler fermentasyon tekniği ile, İngiltere, Kanada, Almanya, Amerika gibi ülkelerde üretilmiştir.

Zamanla bu ürünlerin petrokimya bazında çok daha ucuza sentez edilmeleri yöntemlerin terkedilmesine neden olmuşsa da bugün petrolün pahalılaşması ve azalması konuyu tekrar gündeme getirmektedir. Klasik nötral çözücü fermentasyonu olarak bilinen yöntem, etanol üretiminden biraz daha komplikedir. Çünkü burada butanol, aseton ve etanol gibi üç çözücünün birbirinden ayrılması gerekmektedir. Prosesde butanol ana ürün olarak elde edilmekte, bu bileşik etanole göre daha yüksek değeri göstermektedir (Compere, Griffith, 1979). Aseton, butanol, gliserin gibi organik çözücüler yanı sıra sitrik asit ve başka karboksilli asitlerin de fermentasyonla elde edilebildiği görülmektedir. Sitrik asit hemen asimile edilebilir, tadı iyi ve düşük toksite göstermesiyle besin ve farmakoloji endüstrilerinde geniş çapta kullanılmaktadır. Bu tür bileşiklerin üretimi ile ilgili biyoteknolojik yöntemler daha ayrıntılı biçimde başka araştırmalara konu olmuştur (Wilke, Yang, 1975, Saeman, 1977, Hajny, 1981).

5. SONUÇ

Sülfite ve sülfate prosesleri başta olmak üzere, çeşitli kağıt hamuru üretim yöntemlerinden elde edilen atık suları gerek enerji, gerekse çeşitli kimyasal maddeler üretimi konusunda iyi bir potansiyele sahiptir. Öte yandan atık sularının bu yönde değerlendirilmesi çevreye verecekleri zararı, kirliliği yok etmeye de azaltmak bakımından bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır. Bu tür atık suları çok ucuza sağlanabilecek bir hammadde kaynağı olarak görülmeli, seluloz fabrikalarına eklenecek entegre tesislerde işlenmelidir.

Sülfat atık sularından elde edilebilecek lignin sülfonatlar, bağlayıcı, emülsiyon, dispersiyon etkileri ile çok yönlü kullanım alanlarına seslenir durumdadır. Lignin sülfonat bazında üretilen vanilin ise aromatik madde olarak gerek besin maddeleri sanayiinde gerekse farmakolojide önemli bir bileşiktir. Sülfat kara çözeltileri bir yandan ekstrakt madde kaynağı (Tall yağı, sülfat terpeni), öte yandan alkali lignin, dimetil sülfür, dimetil sülfoksit gibi maddelerin üretimine elverişlidir. Karbonhidrat potansiyeli açısından özellikle sülfat atık suları çeşitli fermentasyonlarla başta etanol olmak üzere birdizi nötral çözücünün, ya da doğrudan kristal mannoz, ksiloz gibi şekerlerin üretimine olanak vermektedir.

KAYNAKLAR

- Alexander M.A., Chapman T.W., Jefries T.V., 1987, *Continuous Ethanol Production from D-Xylose by Candida Shehatae*, *Biotechn. a. Bioeng.* Vol. 30, Pp. 685-691
- Bryce J.R.G., 1980, *Alkaline Pulp*, In: *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Techn.* (Casey J.P. Ed.) Vol. I, 3rd Ed. Wiley Intersci., New York, Pp 377-492
- Casebier R.L., Herrick F.W., Gray K.R., Johnston F.A., U.S. Patent, 3, 677, 818 (July 18 1972).
- Compere A.L., Griffith W.L., 1979, *Developments in Industrial Microbiology* 20: 509
- Compere A.L., Griffith W.L., 1980, *Industrial Chemicals and Chemical Feedstocks from Wood Pulp Wastewaters*, *Tappi*, Vol. 63, No: 2, Pp. 101-104.
- Enkvist T., Turunen J., Ashorn Th. 1962, *The Demethylation and Degradation of Lignin or Spent Liquors by Heating with Alkaline Reagents*, *Tappi* 45, Pp. 128-135.
- Erä V., Hannula J., 1974, *Polyesters from Vanilin. Synthesis and Characterisation Paperi ja Puu*, 56, Pp. 489-496.
- Fengel D., Wegener G., 1984, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter and Co., Berlin, New York.
- Fengel D., Wegener G. 1984, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter and Co., Berlin, New York.
- Forss K.G., Fuhrmann A., 1979, *Finnish Plywood, Particleboard and Fiberboard made with a Lignin-base adhesive*. *Forest Prod. J.*, 29, (7), Pp. 39-43.
- Forss K., Passinen K., 1976, *Utilization of the Spent Sulphite Liquor Components in the Pekilo Protein Process and the Influence of the Process upon the Environmental Problems of a Sulphite Mill*, *Paperi ja Puu*, 58, Pp. 608-618.
- Gasche U., Lindlar H., Rutishauser M., Steiner K., U.S. Patent 3, 700, 501 (October 24, 1972)
- Glasser W.G., 1981, *Potential Role of Lignin in Tomorrow's Wood Utilization Technologies*, *Forest Prod. J.*, 31, No: 3, Pp. 24-29.
- Glasser W.G., Hsu O.H.H., Reed D.L., Forte R.C., Wu L.C.F., 1981, *Lignin-Derived Polyols, Polyoxyoxynates, and Polyurethanes*, *ACS Symp. Series Nr. 172*, Pp. 311-338
- Haggerty P.D., Wines B., McCarthy J.L., 1983, *Evaporator Condensates: Preliminary Estimates of Capital and Annual Costs for Anaerobic Fermentation to Methane*, *Tappi*, Vol. 66, No: 5, Pp. 75-79.
- Hajny G.J., 1981, *Biological Utilization of Wood for Production of Chemicals and Foodstuffs*, *Forest Prod. Lab. Res. Paper, FPL 385*, United States Dep. of Agricult. 65 s.
- Hearon W.M., McGregor W.S., Goheen D.W., 1962, *Sulfur Chemicals from Lignin*, *Tappi*, Vol 45, Pp. 28A-36A.
- Herrick F.W., Hergert H.L., 1977, *Utilization of Chemicals from Wood*. In: *The Structure, Biosynthesis and Degradation of Wood. Recent Advances in Phytochemistry* (Loevis P.A. and Ruckelshaus V.C. Eds.) Vol: 11 Plenum Press, New York, London, Pp. 443-515.
- Holmen R.E., U.S., Patent 2, 859, 240, (1958).
- Hoyt C.H., Goheen D.W., 1971, *Polymeric Products In: Sarkanen K.V., Ludwig C.H. (Eds) Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. New York, Wiley-Intersc. Pp. 833-865
- Lee Y.Y., McCaskey T.A., 1983, *Hemicellulose Hydrolysis and Fermentation of Resulting Pentoses to Ethanol*, *Tappi*, Vol. 66, No: 5, Pp. 102-107.
- McGovern J.N., 1980, *Silvichemicals*, In: *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology* (Casey J.P. Ed.), Vol. I, 3rd Ed. Wiley Intersci. New York, Pp. 492-504.
- NEWMAN, W.H., Glasser W.G., 1985, *Engineering Plastics from Lignin, Synthesis and Performance of Lignin Adhesives with Isocyanate and Melamine*, *Holzforsh.* 39, Pp. 345-353.
- Nimz H.H., Hütze G., 1981, *The Application of Spent Sulfit Liquor as an Adhesive for Particle Boards*, *Cell. Chem. Technol.*, 14, Pp. 371-382
- Özen R., 1981, *Kınyasal kağıt hamuru atık sularının yonga levha (waferboard) üretiminde yapıştırıcı madde olarak değerlendirilme olanakları*, *Profesörlük takdim tezi*, K.T.Ü. Orman Fakültesi, 118 s.
- Pasbo G.J., Vesson A.M., 1970, U.S. Patent 3, 542, 590 (November 24, 1970)
- Pearl I.A., 1982, *Utilization of By-Products of the Pulp and Paper Industry*, *Tappi*, Vol. 65, No: PP. 68-73.
- Rials T.G., Glasser W.G., 1984, *Engineering Plastics from Lignin. Effect of Crosslink Density of Polyurethane Film Properties*, *Holzforshung*, 38, Pp. 263-269
- Rials T.G., Glasser W.G., 1986, *engineering Plastics from Lignin. Effect of Lignin Structure on Polyurethane Network Formation*, *Holzforshung*, 40, Pp. 353-360
- Roffael E., 1976, *Beiträge zur Verwendung von Alkalischen Phenolformaldehydharzen und Ligninsulfonaten bei der Verleimung von Holzspänen*, *Bericht Nr. 8*, Branschweig WKI, 180 s.
- Saeman J.F., 1977, *Energy and Materials from the Forest Biomass*, *Proc. Symp. Clean Fuels Biomass and Wastes*, Pp. 153-168, Orlando, Fla., U.S.A.
- Sandermann W., 1960, *Naturharze, Terpentinöl, Tallöl*, Springer V., Berlin/Götting/Heidelb.

Schweers W., 1979, Verwertung von Ethanol-Lignin, In: Verwertung von nachwachsenden Rohstoffen. Symp. Verbindungsstelle Landwirtschaft. Ind. e. V., Essen, München

Seiffert U., Held W., 1981, Alternative Kraftstoffe, Chancen und Aufgaben, Chem. Ing. Techn. 53, Pp. 82-89.

Uçar G., 1989, Odun ve Orman Artıklarının Enerji ve Kimyasal Madde Kaynağı olarak Değerlendirilme Olanakları, 1° Odun ve benzeri bitkisel biyokütlelerin termik ayrıştırma yöntemleri. Orman Fak. Dergisi, Seri B, (Yayınlanmak üzere verilmiştir).

Wegener G., 1981, Pulpung Processes- Latest Developments, Symp. Wood Pulp Manufacture From Cell Wall Ultrastructure to Latest Innovations

Wegener G., Fengel D., 1983, Lignin - Makromolekul, Zellwandkomponente, Rohstoff, Dans Papier, 37, II. 10A, Pp. V22-V31.

Wiley A.J., Harris J.F., Saeman J.F. Locke E.G., 1955, Wood Industries as a Source of Carbohydrates, Industrial and Engineering Chemistry, 47, Pp. 1397-1405.

Wilke C.R., Yang R.D., 1975, Process Development and Design Studies for the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose, Proc. Symp. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose Pp. 485-506, Helsinki SITRA.