

SERİ
SERIES
SERIE **A**
SERIE

CİLT
VOLUME
BAND **38**
TOME

SAYI
NUMBER
HEFT **1**
FASCICULE **1988**

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



BAZI YILLIK BİTKİLERİN RAYON SELÜLOZU ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLME İMKANLARI¹

Dr. Mustafa CENGİZ²

Kı s a Ö z e t

Bu tezde, araştırma materyali olarak buğday, tütün ve ayçiçeği sapsarı seçilmiştir. Önce sapsarın standartlarda belirtildiği şekilde kimyasal analizleri yapılmıştır. Sapsara dört ayrı pişirme metodu (Soda, Soda-O₂, NSSC ve Kraft) uygulanmıştır. Pişirme işlemlerinden önce sapsarlarda pentozan oranını azaltmak ve pişirme ile uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla su ile ön hidroliz işlemi uygulanmıştır. Ön hidroliz işlemi sonucunda amaca uygun olarak pentozan, kül, lignin oranlarında düşmeler bulunmuştur. Pişirmeden sonra ağartılmamış selülozlarda kimyasal analizler yapılarak pişirme metodları karşılaştırılmıştır. Genel olarak pişirme metodları arasında soda ve kraft pişirmesinin daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

Pişirme işleminden sonra ağartma işlemi uygulanmıştır. Ağartmada üç farklı kademeli ağartma şeması uygulanmıştır. Ağartılmış selülozlarda soğuk alkali ekstraksiyonu uygulanarak elde edilen hamurların pentozan oranının azaltılması amaçlanmıştır. Daha sonra asit ekstraksiyonu uygulanarak kül oranının düşürülmesi sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen rayon selülozlarının kimyasal analizi yapılarak pişirme ve ağartma metodları karşılaştırılmıştır. Genel olarak elde edilen selülozların özellikleri Viskoz-Rayon üretimi için elverişli bulunmuştur. Kül ve pentozan oranı yüksek olduğundan nitroselüloz ve selüloz asetat için bu selülozlar elverişli bulunmamaktadır. Verimin düşük olması işlemin ekonomik olarak sanayiye uygulanmasını güçleştirmektedir. İşlemin sanayiye uygulanmasına geçilmeden önce karşılaşılabilecek diğer zorlukları görmek amacıyla, konunun bir pilot tesiste incelenmesi zorunlu görülmektedir.

1 Bu yazı İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalında aynı ad altında hazırlanmış doktora çalışmasının özettir.

2 Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Bahçeköy - İSTANBUL

1. GİRİŞ

Rayon selülozu - çözünebilir tip selüloz tekstil elyafı, geçirgen filmler, fotoğraf filmleri, sun'i sünger, laklar, plastikler, selüloz eterleri ve patlayıcı maddelerin üretiminde oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır (Lorand 1938, Panshin et al. 1962).

Bir çok endüstri kolunda olduğu gibi selüloz endüstrisi de hammadde darlığı tehlikesi ile karşı karşıyadır. Ormanlarımızın durumu pek iç açıcı görünmemektedir. Yıllık bitkiler ve tarımsal atıklarda selüloz oranı ve lif özellikleri bakımından hammadde ihtiyacına katkıda bulunabilecek niteliktedir (Dwight 1975). Bu nedenle yurdumuzda büyük bir potansiyele sahip buğday sapı, tütün sapı ve ayçiçeği sapı bu araştırmanın konusunu oluşturmuştur. Hammadde olarak yurdumuzda üretilen bir tarımsal atık selülozu kullanıldığı takdirde maliyet düşebilecek ve milli bütçeye katkıda bulunulacaktır.

Buğday sapı, tütün sapı ve ayçiçeği sapından kimyasal selüloz hamuru elde etmekte en etkin pişirme prosesleri Soda, Soda - O₂, Kraft ve NSSC prosesleridir. Literatürde verilen bilgilerin ışığı altında belirlenen en uygun pişirme şartlarında pişirmeler yapılmıştır (Casey 1966, Tank et al. 1984, Eroğlu 1980, Bostancı 1980). Lif pişirme işlemlerinden sonra elde edilen kağıt hamuru esmer renklidir ve selülozla birlikte bazı safsızlıkları da içermektedir. Kimyasal pişirmelerle tamamen saf selüloz elde etmek imkansızdır. Bu nedenle ağartma işlemleri uygulanmaktadır. Ağartmanın amacı, selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine zararlı etkileri en az ölçüde tutarak sabit renkli beyaz selüloz üretmektir.

Yıllık bitkilerden elde edilen kağıt hamurlarını ağartma, odundan elde edilen kağıt hamurunun ağartılmasına nazaran daha kolaydır. Pişirme esnasında delignifikasyonla birlikte yıllık bitkilerden ligninin kolay giderilmesi bu işlemin nedenidir. Ağartmada kimyasal madde tüketimini pişirmenin derecesine bağlı bulunmaktadır (Rydholm 1965, Mısra 1974).

Kağıt üretiminde kullanılan kağıt, önemli miktarda selüloz yanında degrade selüloz, hemiselüloz, poliüronit ve az miktarda organik bileşenleri içermektedir. Bu maddeler verimi artırdıkları ve selülozun safiha kağıt oluşturma kalitesini geliştirdikleri için kağıt yapımında kullanılan selülozlarda bir ölçüye kadar bulunması arzulananı. Ancak özel amaçlar için kullanılan bazı selüloz cinslerinde (çözünebilir selüloz), hemiselüloz gibi safsızlıklar istenmez. Çözülebilir selülozların eldesinde hemiselülozların, parçalanmış selülozların, poliüronitlerin ve diğer istenmeyen, selüloz olmaması artıklarının büyük bir bölümünün uzaklaştırılması için selüloz alkali ile ekstrakte edilmektedir (Richter 1940, Rydholm 1965).

Alkali prosesi ile pişirilmiş selülozlar, örneğin soda ve sülfat selülozları, pentozan içeriğinin yüksekliği ve daha önemlisi alkali prosesi ile pişirilmiş selülozlarda pentozanların seyreltik alkalide çözünmeye karşı dayanıklı yapıda olması nedeniyle, alkali ekstraksiyonuyla bu tip saflaştırma amacı karşılayamamaktadır. Bu nedenle alfa selüloz oranı yüksek, pentozan oranı düşük selülozların eldesinde ön hidrolizli pişirmeler uygulanması gerekmektedir. Metodların bir çoğu hammaddenin pişirmeden önce su veya buharla ön hidrolizine dayanır. Bu amaçla asit de kullanılır (Casey 1966).

Çözünebilen tip selülozlarda kül oranının % 0,15 - 0,2 den düşük olması gerekmektedir. Selülozun kül içeriğini azaltmak için alkali ekstraksiyonundan sonra asitle ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Özellikle kül oranı yüksek bulunan yıllık bitkilerde bu durum soruna çözüm getirmektedir (Wultseh ve Segner 1955, Rydnolm 1965).

Yukarıda anlatılan zorluklar ve odundan çözünebilen selüloz eldesinin kolaylığı ve verimliliği nedeniyle yıllık bitkilerden çözünebilen selüloz eldesi konusunda yeterli yayın yapılmamıştır.

2. ARAŞTIRMADA KULLANILAN MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma konusu olarak Türkiye'de büyük bir potansiyele sahip olan buğday sapı, tütün sapı ve ayçiçeği sapı alınmıştır. Yapılan denemelerin örnek değişimlerinde en düşük düzeyde etkilenmesi gerekmektedir. Örneğin homojen olması, sonucu etkilememesi amacı ile gerekli görülmektedir. Bu yüzden yöntemlerin incelenmesinde kullanılan örnek (Toprak, meyil, tür özellikleri) bakımından ortalama koşullara sahip bir tek tarladan alınmıştır. Buğday sapı örnekleri Manisa, Akhisar yöresinden, ayçiçeği sapsarı Edirne - Keşan yöresinden, tütün sapsarı ise Bursa yöresinden alınmıştır.

Alınan örnekler 1984 yılı ürünüdür. Sapsarı pişirilmeden önce başak, yabancı ot ve istenmeyen kısımlar elle temizlenmiştir. Daha sonra sapsarı kesici aletler yardımı ile 2 - 3 cm uzunluğunda kesilmiştir.

Sapsarıda kimyasal analizler yapmak amacıyla örnekler alınmıştır. Örnekler Willey değirmeninde öğütülmüş, TAPPI T 11m 45 standardına göre elenerek, örnekler hazırlanmış ve cam kavanozlarda analiz için saklanmıştır.

Araştırmada kimyasal analizler aşağıda belirtilen TAPPI standart yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar sırasıyla :

Kül oranları	TAPPI T15m-54
Siliks ve Silikat oranları	TAPPI T245os-70
Soğuk suda çözünürlük	TAPPI T 1m-59
Sıcak suda çözünürlük	TAPPI T 1m-59
Alkol benzende çözünürlük	TAPPI T 6m-59
Eterde çözünürlük	TAPPI T 5m-59
% 1'lik NaOH'de çözünürlük	TAPPI T 4m-59
Holoselüloz oranları	Wise yöntemine göre (1946, 1952)
Alfa selüloz oranları	TAPPI T 203-os-71
Lignin oranları	Modifiye Jayme Metodu (Browning 1967)
Pentozan oranları	TAPPI T 19m-50

2.1. Selülozik Lif Hamurunu Elde Etme Yöntemleri

Alkali prosesi ile pişirilmiş selülozlarda bulunan pentozanların seyreltik alkali- de çözünmeye dayanıklı yapıda olması nedeniyle çözünebilen selüloz eldesinde genellikle direkt pişirme yapılmaz. Çözünebilen selülozların alkali pişirme ile eldesinin en uygun yolu, hammaddenin asitli koşullarda ön muamelesi ve bundan sonra alkali pişirme uygulanmasıdır. Bir çok yöntem hammaddenin pişirmeden önce su veya buharla ön hidrolizine dayanır. Bu maksatla asitlerde kullanılır. Bazı türlerin sadece suda pişirilmesi, organik asitlerin serbest kalmasından meydana gelen asitlik nedeniyle pentozanların depollimerizasyonu için yeterli olduğu bildirilmektedir (Rydholm 1965, Casey 1966). Bu nedenle başlanmadan önce hidroliz pişirmesi uygulanmıştır.

Su ile ön hidroliz şartları.

Aktif kimyasal madde	:	—
En yüksek pişirme sıcaklığı	:	170°C
En yüksek sıcaklığa çıkış	:	90 dak.
En yüksek sıcaklıkta kalış	:	60 dak.
En yüksek sıcaklıkta basınç	:	10.5 - 11 kg/cm ²
Çözelti sap oranı	:	7/1 buğday, 5/1 ayçiçeği ve tütün sapı
Son pH	:	3,9

Optimum çözelti/yonga oranının laboratuvar tipi pişirmelerde buğday sapı için 7/1, ayçiçeği ve tütün sapı için 5/1 olması gerektiği belirtilmektedir (Eroğlu 1980, Bostancı 1980, Tank et. al. 1984).

Ön hidroliz sonucunda elde edilen saplara, ön hidroliz pişirmesinin etkisini inceleyebilmek amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır. Daha sonra saplarda literatürde belirlenen en uygun pişirme şartlarında pişirmeler yapılmıştır.

Soda Pişirmesinde Uygulanan Şartlar

	Buğday sapı	Tütün sapı	Ayçiçeği sapı
Aktif kimyasal madde (NaOH) %	15	20	20
Tamponlayıcı madde (Na ₂ CO ₃) %	2	2	—
Na ₂ SiO ₃ %	—	—	1,5
En yüksek pişirme sıcaklığı	170°C	170°C	170°C
En yüksek sıcaklığa çıkış	120 dak.	120 dak.	120 dak.
Pişirmede süre	90 dak.	90 dak.	90 dak.
En yüksek sıcaklıkta basınç	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²
Çözelti yonga oranı	7/1	5/1	5/1
Son pH	11	11	11

Soda - O₂ Pişirmesi Uygulama Şartları

	Buğday sapı	Tütün sapı	Ayçiçeği sapı
Aktif kimyasal madde (NaOH) % ...	13	20	20
Tamponlayıcı madde (Na ₂ SiO ₃) % ...	2	2	2
O ₂ basıncı	5 kg/cm ²	5 kg/cm ²	5 kg/cm ²
En yüksek pişirme sıcaklığı	140°C	140°C	140°C
En yüksek sıcaklığa çıkış	60 dak.	60 dak.	60 dak.
Pişirmede süre	120 dak.	120 dak.	120 dak.
En yüksek sıcaklıkta basınç	10 kg/cm ²	10 kg/cm ²	10 kg/cm ²
Çözelti yonga oranı	7/1	5/1	5/1
Son pH	9,5	9,5	9,7

NSSC Pişirmesi Uygulama Şartları

	Buğday sapı	Tütün sapı	Ayçiçeği sapı
Aktif kimyasal madde Na ₂ SO ₃	% 8	45 g/l	% 35
Na ₂ CO ₃	% 3	7 g/l	% 5
Çözelti/yonga oranı	7/1	5/1	5/1
Emprenye kademesinde sıcaklık (mak)	120°C	120°C	120°C
Süre	115 dak.	115 dak.	115 dak.
	(çıkış 55 dak., kalış 60 dak.)		
Piştirme kademesinde sıcaklık (mak)	170°C	170°C	170°C
Süre	170 dak.	170 dak.	170 dak.
Basınç	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²

Kraft (Sülfat) Pişirmesinde Uygulanan Şartlar

	Buğday sapı	Tütün sapı	Ayçiçeği sapı
Toplam aktif kimyasal madde	% 20	% 20	% 25
NaOH	% 15	% 15	% 20
Na ₂ S	% 5	% 5	% 5
Ön ısıtma	60 dak.	60 dak.	60 dak.
Ön ısıtmada maksimum sıcaklık	120°C	120°C	120°C
Ön ısıtmada maksimum sıcaklığa çıkış	30 dak.	30 dak.	30 dak.
En yüksek sıcaklık	170°C	170°C	170°C
En yüksek sıcaklıkta pişirme	120 dak.	120 dak.	120 dak.
En yüksek sıcaklıkta basınç	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²
Çözelti yonga oranı	7/1	5/1	5/1

Elde edilen ağartılmamış hamurlar, sprout - waldron tipinde tek diskli rafinörden geçirilerek tamamen defibre edilmiş ve verim bulunmuştur. Ayrıca bu ağartılmamış örneklerde pişirme proseslerinin etkisini karşılamak amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır.

Piştirme proseslerinin uygulanmasıyla elde edilen ağartılmamış hamurlarda 3 farklı kademeli ağartma şeması uygulanmıştır. Ağartma kademeleri birinci metodda $C_1/E/C_2/E/H$, ikinci metodda $C_1/E/C_2/E/H/H$, üçüncü metodda ise $C_1/E/C_2/E/H/D$ şeklinde uygulanmıştır. Uygulama şartları sırasıyla sunulmuştur.

Klorlama (C_1 ve C_2): Doğal klor gereksiniminin % 70'i birinci klorlamada, % 30'u ikinci klorlamada, klorlu su halinde verilmiştir. Hamur yoğunluğu % 4, sıcaklık 20°C, süre 50 dak., pH 1,7 - 2 şeklinde uygulanmıştır.

Alkali ekstraksiyonu (E): Tam kuru life oranla % 2 NaOH, hamur yoğunluğu % 6, sıcaklık 60 - 70°C, süre 60 dak., pH=10-11 şeklinde uygulanmıştır.

Hipoklorit kademesi (H): Aktif klorla eşdeğer olarak birinci metodda tam kuru life oranla % 1, diğer yöntemlerde % 0,5 NaOCl, hamur yoğunluğu % 6, sıcaklık 35°C, süre 120 dak., pH=10-11 şeklinde uygulanmıştır.

Klordioksit kademesi (D): Aktif klorla eşdeğer olarak tam kuru life oranla % 0,5 ClO_2 , hamur yoğunluğu % 5, sıcaklık 60°C, süre 60 dak., pH 4,5-5 olarak alınmıştır.

Ağartma işlemlerinde klorlama kademesinde klor gazının sudaki çözeltisi kullanılmıştır. Ağartmada kullanılan klorlu suda, sodyum hipoklorit ve sodyum klorittteki aktif klor iyodometrik olarak tayin edilmiştir (Kraft 1969, Welcher 1975).

Ağartma işleminin tamamlanmasıyla tamamen beyazlaşan selüloz hamurundaki hemiselüloz ve pentozanları gidermek amacıyla alkali ekstraksiyonu yapılmıştır. Yıllık bitki selülozları hemiselüloz oranı bakımından diğer türlere göre daha yüksek olduğundan bu kademede daha etkili olması dolayısı ile soğuk alkali saflaştırması uygulanmıştır. Uygulama şartları hamur konsantrasyonu % 6, (NaOH/tam kuru life oranla) % 15 - 25, sıcaklık 50°C süre 90 dakika olarak alınmıştır.

Alkali ekstraksiyonu sonucunda selüloz alkali reaksiyon vermeyinceye kadar dikkatlice yıkanmıştır. Ağartıcı madde kalıntılarını, alkaliyi bertaraf etmek, kül oranını düşürmek amacıyla asidik ekstraksiyon yapılmıştır. Asidik ekstraksiyon iki kademede yapılmıştır. SO_2 ile ekstraksiyon : SO_2 (tam kuru life oranla) % 0,5, lif yoğunluğu % 4, sıcaklık 20°C, süre 30 dak. Asit ekstraksiyonu : HCl % 1, lif yoğunluğu % 3 sıcaklık 20°C, süre 30 dakika olarak alınmıştır.

Ağartılmamış ve ağartılmış selülozlarda işlemin etkinliğini denetlemek amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır. Kimyasal analizler aşağıda belirtilen standart metodlara göre yapılmıştır.

Kappa (Permanganat) sayısı	TAPPI T 214m-50
% 1'lik NaOH'de çözünürlük	TAPPI T 236m-60
Alkalide çözünürlük	TAPPI T 212m-54
Bakır sayısı	TAPPI T 235m-60
Pentozan tayini	TAPPI T 215os-71
Alfa Selüloz tayini	TAPPI T 223os-71
Lignin tayini	TAPPI T 203os-61
Kül tayini	TAPPI T 222m-54
Silis ve Silikat tayini	TAPPI T 211m-58
Kristallik değeri tayini	TAPPI T 245os-70
	Iyot Absorbsiyonu (Hessler et al, 1954, Browning 1967).

Viskozite ve polimerizasyon derecesi tayini kolay çözelti hazırlanması ve degradasyonun ihmal edilebilirliği dolayısıyla kadoksen metoduna göre yapılmıştır (Figini et. al. 1962, Henley 1960 - 1962, Brown 1965 - 1967). Selülozun viskozitesinin diğer bütün safsızlıklar giderildikten sonra tayin edilmesi gerekmektedir. Fakat elde edilen selülozların alfa selüloz oranı yüksek olduğu için tayinler direkt selüloz hammurları üzerinde yapılmıştır.

3. BULGULAR

Çözünebilen selüloz üretiminde herhangi bir bitkisel maddenin, hammadde olarak elverişliliğinin belirlenmesinde, bu maddenin kimyasal bileşimi de önemli görülmektedir. Bu amaçla örneklerin temel bileşenleri ve çözünebilir yan bileşenleri standart metotlara göre bulunarak, analiz sonuçları tam kuru maddenin % oranı olarak Tablo 1 de toplanmıştır.

Bulunan değerler daha önce bulunan değerlerle uyarlık göstermektedir. Kimyasal özellikleri ve lif boyutları bakımından yapraklı ağaçlara benzeyen yıllık bitkilerden çözünebilir selüloz elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Ancak yüksek kül ve pentozan oranının biraz düşük olmasının verimi etkileyeceği görüşünü ortaya çıkarmaktadır.

Tablo 1. Buğday sapı, Tütün sapı ve Ayçiçeği Saplarının Kimyasal Özellikleri.

Table 1. The Chemical Properties of Wheat straw, Tobacco stalks and Sunflower stalks.

Özellikler Properties	Türler (Species)		
	Buğday Sapı Wheat Stalk	Tütün Sapı Tobacco Stalk	Ayçiçeği Sapı Sunflower Stalk
Holoselüloz	74.96	70.96	73.49
Holocellulose			
Alfa Selüloz	37.90	35.82	36.37
Alpha cellulose			
Lignin	17.98	18.34	17.60
Lignin			
Kül	4.70	8.42	7.68
Ash			
Siilis	2.84	5.47	4.81
Silica			
Pentozanlar	30.25	23.45	19.85
Pentosans			
Soğuk suda çözünürlük	7.21	9.38	14.43
Solubility in cold water			
Sıcak suda çözünürlük	11.68	13.65	17.47
Solubility in hot water			
% 1 NaOH'de çözünürlük	41.01	41.92	32.83
Solubility in % 1 NaOH			
Alkol benzende çözünürlük	5.45	8.07	7.26
Solubility in alcohol benzene			
Eterde çözünürlük	0.38	0.73	0.43
Solubility in ether			

Pişırmelere başlamadan önce örnekler su ile ön hidroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bulunan sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Ön Hidroliz İşlemi Uygulanmış Sapların Kimyasal Analiz Sonuçları.

Table 2. The Results of Chemical Analysis of Applied Water Prehydrolysis Process for Stalks

Özellikler Properties	Türler (Species)		
	Buğday Sapı Wheat Stalk	Tütün Sapı Tobacco Stalk	Ayçiçeği Sapı Sunflower Stalk
Verim Yield	76.91	77.43	74.8
Holoselüloz	77.24	77.26	72.62
Holocellulose ¹	59.40	59.82	54.32
Alfa Selüloz	47.20	45.47	47.60
Alpha cellulose ¹	36.30	35.20	35.60
Pentozanlar	18.43	14.85	15.27
Pentosans ¹	14.17	11.5	11.42
Lignin	15.86	18.34	20.15
Lignin ¹	12.19	14.20	15.07
Kül	2.61	3.29	3.15
Ash ¹	2.00	2.54	2.36

¹ Başlangıçtaki saplara oranla (Basis of stalk)

Hidroliz işlemleri ile pentozan, kül ve lignin oranlarında başlangıç oranına oranla büyük bir düşüş sağlanmıştır. Saplardaki alfa selüloz bulunuş yüzdesi ise artmıştır. Ön hidroliz kademesi bu değerlerden görüldüğü gibi amaca uygun olarak istenmeyen maddelerde düşüşler sağlamaktadır.

Daha önceki bölümde de anlatıldığı gibi saplara dört farklı pişirme prosesi uygulanmıştır. Pişirme işlemleri sonunda iyice yıkanıp sıkılan ağartılmamış selüloz hamurlarında kimyasal analizler yapılmıştır. Bulunan sonuçlar tam kuru liflere oranla ifade edilmiştir. Buğday sapı için bulunan değerler Tablo 3'de verilmiştir.

Tütün sapslarında da dört farklı pişirme metodu uygulanmıştır. Elde edilen hamurlarda kimyasal analizler yapılarak sonuçlar Tablo 4'de sunulmuştur.

Ayçiçeği sapslarında da aynı şekilde dört farklı pişirme metodu uygulanmış ve ağartılmamış hamurların kimyasal özellikleri Tablo 5'de verilmiştir.

Table 3. Buğday sapı Soda, Soda-O₂, Kraft ve NSSC Ağartılmamış Hamurlarının Kimyasal Özellikleri.
Table 3. The Chemical Analysis of Wheat Stalks Unbleached pulps for Soda, Soda-O₂, Kraft and NSSC Cookings.

Özellikler Properties	Pişirme Prosesleri (Proses of Cooking)			
	Soda Soda	Soda-O ₂ Soda-O ₂	Kraft Kraft	NSSC NSSC
Verim % Yield	35.89	32	32.24	43.26
Ön hidrolize göre verim Yield of pulps according to Prehydrolysis	46.66	41.60	41.92	56.24
Kappa No Coppa Number	18	15.2	6	27
Ağartıcı Kimyasal madde Cl ₂ % Bleaching chemicals	8.8	8	2.4	14.2
Alfa Selüloz Alpha Cellulose ¹	80.29	78.11	85.90	72.02
	28.81	24.99	27.69	31.15
Pentozan % Pentosans ¹	8.64	13.55	11.0	15.68
	3.10	4.33	3.54	6.78
Lignin % Lignin ¹	5.50	3.97	2.17	7.97
	1.97	1.27	0.69	3.44
Kül Ash ¹	3.40	3.38	2.11	4.20
	1.22	1.08	0.68	1.81
% 1 NaOH R Resistance in % 1 NaOH	93.77	90.56	95.64	85.20
Cu sayısı Cu number	0.77	0.97	0.37	0.35

¹ Başlangıçtaki saplara oranla (Basis of stalk)

Ağartılmamış hamurlarda kimyasal analiz sonuçlarına göre NSSC en yüksek verimi sağlayan proses durumundadır. NSSC prosesi aynı zamanda alfa selüloza en az zarar veren procesdir. Bu nedenle alfa selüloz verimi yüksek bulunmuştur. Buna karşılık hamurda pentozan ve kül oranı nisbeten yüksek bulunmaktadır. Soda-O₂ prosesinde oksijenin degradasyon etkisi dolayısıyla verim düşmekte, pentozan, baki-kır sayısı, kül oranı diğer proseslere göre yüksek bulunmaktadır. Alfa selülozuna zarar verildiğinden, Soda-O₂ pişirmesinde alfa selüloz verimi en düşük bulunmuştur. Soda ve Kraft pişirmeleri diğer pişirmelere oranla amaca uygun, alfa selüloz oranı yüksek, pentozan ve kül oranı düşük, fazla parçalanmamış selülozlar vermektedir. Başlangıça oranla alfa selüloz değerlerinden de anlaşılacağı gibi, Soda ve Kraft pişirmesinde de alfa selüloz kayıpları olmaktadır. Balur sayısı selülozun parçalanmasının bir göstergesi olduğundan en yüksek değer Soda-O₂ pişirmesinde

Tablo 4. Tütün Sapı Soda, Soda-O₂, Kraft ve NSSC Pişirmeleri Ağartılmamış Hamurların Kimyasal Analizleri.Table 4. The Chemical Analysis of Tobacco Stalks Unbleached pulps for Soda, Soda-O₂, Kraft and NSSC Cooking.

Özellikler Properties	Pişirme Prosesleri (Proses of Cookin)			
	Soda Soda	Soda-O ₂ Soda-O ₂	Kraft Kraft	NSSC NSSC
Verim % Yield	32.78	25.46	31.09	33.24
Ön hidrolize göre verim Yield of pulps According to prehydrolysis	42.33	32.88	40.15	42.93
Kappa No Copper number	24.6	20	22	19
Ağartıcı madde Cl ₂ % Bleaching chemicals	12.5	12	13	10.5
Alfa Selüloz % Alpha cellulose ¹	77.12 25.28	74.13 18.87	75.31 23.41	71.68 23.82
Pentozan % Pentosans ¹	11.76 3.85	11.33 2.88	11.68 3.63	13.30 4.58
Lignin Lignin ¹	6.80 2.23	8.12 2.06	8.37 2.60	8.32 2.76
Kül % Ash ¹	3.42 1.12	4.84 1.23	3.78 1.17	5.08 1.68
% 1 NaOH R Resistance in % 1 NaOH	94.75	93.01	94.09	90.39
Cu sayısı Cu number	0.68	0.96	0.86	0.43

¹ Başlangıçtaki saplara oranla (Basis of stalk)

bulunmuş, bunu Soda pişirmesi izlemiştir. NSSC ve Kraft pişirmeleri nisbeten daha ılımlı pişirme şartları sağladığı için bakır sayısı daha düşük bulunmaktadır. % 1'lik NaOH'de dayanıklılık bakımından NSSC pişirme metodu, alkali bir pişirme ortamı sağlamadığı için diğer pişirme metodlarına göre daha düşük bulunmaktadır.

Pişirme işlemleri sonunda elde edilen ağartılmamış hamurlar, ligninin bertaraf edilmesi amacıyla ağartılmıştır. Ağartma işlemi sonucunda elde edilen beyaz selülozda hemiselüloz gibi safsızlıkları gidermek için soğuk alkali ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra kül oranını düşürmek için asidik

Tablo 5. Ayçiçeği Sapı Soda, Soda-O₂, Kraft ve NSSC Ağartılmamış Hämurlarının Kimyasal Özellikleri.
 Table 5. The Chemical Analysis of Sunflower Stalks Unbleached pulps for Soda, Soda-O₂, Kraft and NSSC Cooking.

Özellikler Properties	Pişirme Prosesleri (Proses of Cooking)			
	Soda Soda	Soda-O ₂ Soda-O ₂	Kraft Kraft	NSSC NSSC
Verim % Yield	31.41	31.12	29.32	33.40
Ön hidrolize göre verim Yield of pulps according to prehydrolysis	41.99	41.6	39.19	44.65
Kappa No % Copper number	18	49	13	33
Ağartıcı kimyasal madde Cl ₂ % Bleaching Chemicals %	10	24	5.2	13
Alfa Selüloz Alpha Cellulose ¹	76.53 24.03	74.74 22.32	80.27 23.53	75.77 25.30
Pentozanlar % Pentosans ¹	12.65 3.97	13.11 4.08	12.88 3.77	12.95 4.32
Lignin % Lignin	6.12 1.92	11.43 3.55	3.51 1.029	7.52 2.51
Kül % Ash ¹	2.58 0.81	3.44 1.07	3.17 0.93	3.97 1.32
% 1 NaOH R Resistance in % 1 NaOH R	94.2	96.04	97.0	92.0
Cu sayısı Cu number	0.58	1.32	0.37	0.389

¹ Başlangıçtaki saplara oranla (Basis of stalk)

ekstraksiyon yapılmıştır. Elde edilen selülozların özellikleri karşılaştırma yapabilmek için kimyasal analizleri yapılmıştır.

Buğday sapsarı için bulunan değerler Tablo 6'da verilmiştir.

Kimyasal analizlerden elde edilen selülozların kimyasal özelliklerinin literatürde verilen çözünebilir selüloz özelliklerine uygun olduğu bulunmuştur. Kullanılan tür bakımından buğday sapı en elverişli bulunmakta bunu tütün sapı ve ayçiçeği sapı izlemiştir.

Tablo 6. Buğday Sapı Ağartılmamış Selülozlarının Kimyasal Özellikleri.

Table 6. The Chemical Analysis of Bleaching Cellulose of Wheat Stalks.

Özellikler Properties	PIŞIRME PROSESLERİ (Processes of cooking)											
	Soda			Soda-O ₂			Kraft			NSSC		
	Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ağartma verimi Bleaching Yield	86.0	85.4	84.5	83	82.1	81	89.12	88.4	87.9	78	77.5	77.3
Toplam verim - Total Yield	30.94	30.65	30.32	26.56	26.27	25.92	28.73	28.5	28.35	33.74	33.52	33.43
Beyazlık - Brightness	87	88	90	89	90	91	90	91	92	87	88	89
Alfa Selüloz - Alpha Cel.	92.66	93.74	94.12	91.42	91.91	93.58	91.03	91.97	92.45	91.58	90.98	91.01
Pentozan - Pentosans	5.55	4.95	4.54	6.26	5.83	5.72	7.15	6.97	6.75	6.45	6.069	5.35
Kül % - Ash %	0.213	0.346	0.253	0.38	0.28	0.37	0.11	0.15	0.106	0.474	0.436	0.490
Silis % - Silica %	0.179	0.272	0.208	0.238	0.179	0.236	0.104	0.138	0.096	0.264	0.196	0.259
% 1 NaOH R - Resistance in % 1 NaOH	97.83	97.80	98.10	97.41	97.88	97.70	97.36	97.53	97.52	98.07	98.44	98.73
% 5 NaOH R - Resistance in % 5 NaOH	93.99	93.07	93.46	92.92	93.66	94.34	94.07	93.41	94.26	93.02	92.53	92.09
% 10 NaOH R - Resistance in % 10 NaOH	89.24	89.82	89.89	90.54	90.27	91.74	89.38	89.88	90.49	90.66	89.31	89.73
Kristallik - Crystallinity	31.03	32.54	30.61	30.29	28.93	28.90	37.87	37.25	36.86	32	33	30
Bakır sayısı - Cu number	0.215	0.195	0.145	0.278	0.178	0.139	0.19	0.188	0.171	0.135	0.120	0.112
Viskozite - Viscosity	1.934	2.781	2.308	2.178	2.306	2.435	2.477	2.831	3.262	2.525	2.805	3.059
Polimerizasyon derecesi DPW	457	508	576	534	576	618	633	754	909	649	745	835

Tütün sapsarı için bulunan değerler Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Tütün Sapı Ağartılmış Selülozlarının Kimyasal Analizleri.

Table 7. The Chemical Analysis of Bleached Cellulose of Tobacco Stalks.

Özellikler Properties	PIŞIRME PROSESLERİ (Processes of cooking)											
	Soda			Soda-O ₂			Kraft			NSSC		
	Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ağartma verimi Bleaching Yield	79.6	79.1	78.3	76.1	75.8	75.2	77.6	76.5	75.98	74	74	73.5
Toplam verim - Total Yield	26.06	25.92	25.66	19.37	19.29	19.13	24.12	23.78	23.62	24.59	24.59	24.43
Beyazlık - Brightness	89	90	90	86	88	88	89	89	90	87	88	90
Alfa Selüloz % Alpha Cellulose %	91.49	92.82	92.87	90.58	91.52	92.92	92.93	93.27	93.11	91.12	91.55	91.27
Pentozan % - Pentosans %	5.728	5.366	5.052	6.80	6.61	6.46	5.78	5.49	5.36	6.878	6.30	6.116
Kül % - Ash %	0.188	0.176	0.181	0.193	0.190	0.190	0.194	0.197	0.170	0.327	0.403	0.409
Silis % - Silica %	0.164	0.162	0.166	0.139	0.138	0.136	0.154	0.156	0.134	0.203	0.252	0.259
% 1 NaOH R - Resistance in % 1 NaOH	98.33	98.71	98.85	99.67	99.75	99.72	99.62	99.58	99.69	98.28	98.66	98.36
% 5 NaOH R - Resistance in % 5 NaOH	94.54	95.60	95.82	94.07	94.06	94.13	97.10	96.29	96.39	94.29	94.15	94.65
% 10 NaOH R - Resistance in % 10 NaOH	88.61	88.24	89.39	89.01	89.37	88.73	90.79	90.45	91.08	88.93	89.70	90.63
Cu sayısı - Cu number	0.492	0.489	0.496	0.690	0.579	0.464	0.44	0.422	0.414	0.269	0.265	0.247
Kristallik - Crystallinty	34.80	34.38	34.44	35.96	35.22	35.38	35.33	35.84	36.02	35.34	34.40	35.2
Viskozite - Viscosity	2.564	2.618	2.833	2.659	2.840	2.895	2.442	2.595	2.727	2.335	2.484	2.746
Polimerizasyon derecesi DPW	662	680	750	695	757	777	621	672	718	586	635	725

Ayçiçeği ağartılmış selülozları için bulunan değerler Tablo 8'de toplanmıştır.

Tablo 8. Ayçiçeği Sapı Ağartılmış Selülozlarının Kimyasal Analizleri.

Table 8. The Chemical Analysis of Bleached Cellulose of Sunflower Stalks.

Özellikler Properties	PIŞİRME PROSELERİ (Processes of cooking)											
	Soda			Soda-O ₂			Kraft			NSSC		
	Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)			Ağartma (Bleaching)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ağartma verimi Bleaching Yield	80.6	80.2	79.9	73.3	73.0	72.5	82	81	81	78	77.7	77.4
Toplam verim - Total Yield	25.31	25.19	25.09	22.81	22.71	22.56	24.04	23.74	23.74	26.05	25.95	25.85
Beyazlık - Brightness	88	89	90	87	88	88	89	89	90	89	90	90
Alfa Selüloz %	91.21	90.94	91.12	91.46	91.81	92.07	90.66	91.76	91.99	91.16	91.52	91.61
Alpha Cellulose %												
Pentozan % - Pentosans %	6.35	6.29	6.14	7.65	6.85	6.74	6.51	6.41	6.16	7.67	7.62	7.49
Kül % - Ash %	0.231	0.174	0.160	0.235	0.261	0.218	0.228	0.229	0.206	0.416	0.370	0.429
Silis % - Silica %	0.197	0.148	0.137	0.153	0.175	0.148	0.187	0.190	0.173	0.327	0.292	0.334
% 1 NaOH R - Resistance in % 1 NaOH	98.79	99.0	99.23	98.76	98.27	98.89	98.79	98.72	98.81	97.03	98.0	97.33
% 5 NaOH R - Resistance in % 5 NaOH	96.91	95.61	95.17	93.81	92.98	94.17	97.03	95.87	96.77	93.20	92.88	93.12
% 10 NaOH R - Resistance in % 10 NaOH	90.57	89.96	90.47	89.15	87.85	87.15	89.46	89.85	89.48	90.14	90.23	90.46
Cu sayısı - Cu number	29.35	30.54	29.35	33.53	32.45	30.65	31.11	35.92	35.02	31.24	32.71	30.00
Kristallik - Crystallinty	0.334	0.319	0.246	0.325	0.228	0.211	0.289	0.279	0.264	0.215	0.192	0.170
Viskozite - Viscosity	2.107	2.409	2.566	1.930	1.955	2.172	2.894	2.932	3.059	2.576	2.590	2.8254
Polimerizasyon derecesi	511	610	663	455	463	532	777	790	835	666	671	752

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bütün pişirme metodları uygulanması sonunda çözünebilen selüloz elde edilmesine karşılık, bazı pişirme prosesleri uygulama bakımından elverişsiz görünmektedir. NSSC ve Soda-O₂ pişirmelerinde elde edilen selülozlar yüksek oranda ağartıcı maddeye gereksinimleri vardır. Genelde NSSC selülozları kısmen pişmemiş kısımlar içermekte ve pentozan, kül oranı yüksek olduğundan güçlükler çıkarmaktadır. Soda-O₂ pişirmesi selülozlarında bakır sayısı en yüksek, verimin ise düşük bulunması dezavantajlara sahip bulunmaktadır. Çözünebilen selüloz eldesinde yıllık bitkilere uygulanabilecek en uygun pişirme prosesleri Kraft ve Soda prosesleri olarak bulunmuştur. Fakat bu pişirmelerde de verim, gözönüne alınması gerekli bir özelliktir. NSSC en yüksek alfa selüloz verimi veren proses olarak bulunmaktadır.

Alfa selüloz, kül oranı, alkaliye çözünürlük ve kristallik değerlerinde ağartma işlemlerinin belirgin bir etkisi bulunmamıştır. Bakır sayısı, pentozan oranı, viskozite ve polimerizasyon derecesi üzerinde ağartma işlemleri etkili olmaktadır. Uygulamada 2. ve 3. ağartma işlemleri 1'e oranla daha fazla kullanım şansına sahip bulunmaktadır.

Genellikle elde edilen bütün selülozların kül ve silis oranları çözünebilen selülozlar için önerilen maksimum sınıra yaklaşmakta, bazısında da aşmaktadır. Fakat bu dezavantajın uygulamada kullanılan Vorteks ve Riffers gibi temizleyicilerle kolayca giderilmesi mümkündür. Aynı zamanda silise zengin epiderm hücrelerinin fraksiyonlama ile temizlenmesiyle kül oranı istenilen seviyeye düşürülebilir.

Elde edilen selülozların oldukça yüksek derecede saflık istenen nitroselüloz, selüloz asetat gibi ürünlerin eldesinde kullanılmasına olanak yoktur. Bu selülozlar selefon, sun'i ipek, selüloz eterleri için kullanılması uygun bulunmaktadır.

Varılan bütün bu sonuçlara rağmen sadece kimyasal özelliklere bakarak elde edilen selülozların Viskoz-Rayon sanayi için kullanılmasına karar vermek mümkün değildir. Selülozun üretim esnasında belirli özelliklere ve dirence sahip olması gerekmektedir. Bütün bu ve benzeri özelliklerden dolayı konunun teknik ve ekonomik açıdan bir pilot tesiste incelenmesi, bu hammaddelerin endüstride kullanılabilirliğinin belirlenmesi açısından daha yararlı olacağı görüşü ağırlık kazanmaktadır.

UTILIZATION POSSIBILITIES OF SOME ANNUAL PLANTS IN RAYON PULP PRODUCTION

Dr. Mustafa CENGİZ

A b s t r a c t

In this study, wheat, tobacco and sunflower stalks were investigated in regard to their suitability for producing chemical cellulose pulp. First, these materials were analysed as stated in the standard procedures followed by cooking experiments according to four different pulping processes. (Soda, Soda-O₂, NSSC and kraft). In order to reduce high pentosan content and to facilitate removing of the residual pentosans, the raw materials were prehydrolyzed prior to pulping experiments. By this way, desired decreases in the amount of pentosans and lignin were achieved after prehydrolyses. Chemical analyses were also done in unbleached pulps to compare the effectiveness of four different pulping processes.

Three separate combinations of various bleaching steps were applied on four different pulps. Bleached pulps were then extracted with cold alkali for further removing of pentosans whereas a subsequent dilute acid treatment could reduce ash content of pulp. The chemical grade rayon cellulose obtained in this way were analyzed again to compare the cooking and bleaching, processes with each other. Generally the properties of the cellulose pulps were found suitable for producing of viskose and rayon but inadequate for nitro cellulose and cellulose acetat where the pentosan and ash contents must be very low. On the other hand the yields of cellulose were rather low which makes industrial application of any methods economically difficult. Therefore, on examination of the production data given here seems to be advisable in the pilot plant scale first, to see another possible problems and difficulties respectively.

In today's world, rayon cellulose -dissolving pulps are still being used in the field of producing synthetic silk -viscose, cellophane, plastic film and lacquer, explosive, cellulosic ethers, photograph films, etc. (Lorand 1938, Panshin et. al. 1962).

As in several industry branches cellulose industry is getting in to the position of defficiency for enough raw material. Unfortunately, our forest are not in a good situation. According to the properties of fibers and the rate of cellulose in the agricultural residues, have a quality which can be used as raw material (Dwight

1975). Because of this reason, wheat, tobacco, and sunflower stalks which are available in large amounts in our country, have become the subject of this investigation.

The most effective pulping processes in producing of chemical pulp from wheat, tobacco and sunflower stalks are Soda, Soda-O₂, Kraft and NSSC processes. The cookings were done under the most relevant conditions which were known in the literature (Casey 1965, Eroğlu 1980, Bostancı 1980, Tank et. al. 1984).

The pulp has brunette colour and contains some impurities. It is impossible to take white pure cellulose by the chemical cooking. Because of this reason, the bleaching processes were being practiced. The aim of bleaching is to keep harmful effects at the lowest level to the chemical and, physical properties of cellulose and by this way to produce stable coloured white cellulose.

Bleaching of pulps which are obtained from annual plants is easier than wood pulps. During the cooking, the easyness in removing of lignin with delignification from the annual plants is the reason of this work, in bleaching, the consumption of chemical material depends on the degree of cooking (Rydholm 1965, Mısra 1974).

The pulp which is used in paper production contains high amount of degraded cellulose, hemicelluloses, polyuronids and low amount of inorganic materials. It isn't desired that dissolving pulp contains some impurities like hemicelluloses. Bleached pulps are subjected to extraction for removing hemicelluloses, degraded cellulose, polyuronids and other impurities in the production of dissolving pulps (Richter 1940, Rydholm 1965).

The pulps which produced by an alkaline processes, have high hemicellulose content and alkaline extraction isn't sufficient to remove pentosans. For this reason, prehydrolysis have been done for production of dissolving pulps. Before cooking raw materials are prehydrolysed with water or steam. However the acids are also used for this purpose (Casey 1966).

The ash rations should have been lower than % 0,15 - 0,2 in dissolving pulp grade celluloses. Acidic extraction was used to decrease the ash ratio after alkaline extraction. The acidic extraction helps to solve the problem especially in the annual plants which have high ash content (Wultzch and Segner 1955, Rydholm 1965).

Wheat, tobacco and sunflower stalks which have a great potential in Turkey has been examined in this research. The stalk samples for each species used in the research were taken from different districts for having mean values. Wheat stalks were taken from Akhisar district, tobacco stalks from Bursa district, sunflower stalks from Edirne-Keşan district. The samples were the production of 1984. The stalks were cleaned from grasses and impurities, before cooking. After than the stalks were cut in to 2-3 cm long pieces.

The samples were taken to chemical analysis. The samples were ground into flour in a Willey Mill according to the TAPPI T 11m-45 standart for chemical analysis.

Chemical analysis were carried out according to TAPPI standarts given below :

Ash content	TAPPI T 15m-54
Silica and Silicates	TAPPI T 245os-70
Solubility in cold water	TAPPI T I m-59
Solubility in hot water	TAPPI T I m-59
Solubility in alcohol - benzene	TAPPI T 6 m-59
Solubility in ether	TAPPI T 5 m-59
Solubility in : 1 NaOH	TAPPI T 4 m-59
Holocellulose	According to Wise (1946, 1952)
Alpha cellulose	TAPPI T 203os-71
Lignin	Jayme Methods (Browning 1967)
Pentosans	TAPPI T 19m-50

The production of dissolving pulps with alkaline processes, raw materials generally prehydrolysed with acidic conditions and then alkaline cookings were done. Before cooking, raw materials are prehydrolysed with water or steam in many processes. For this purpose the acids are also used. Cooking certain species of wood in water alone is sufficient to depolymerize the pentosans because of the acidity developed by the liberation of organic acids. This method of treatment is based upon a weakening of the association of the non - alpha carbohydrates of the wood and selective hydrolysis to render them soluble in the cooking liquor. For this reason, prehydrolysis cooking with water were done before cooking.

Water Prehydrolysis Conditions

Active chemical matter	: —
Max. temperature	: 170°C
Time to max. temperature	: 90 min.
Time at max. temperature	: 60 min.
Pressure max.	: 10,5 - 11 kg/cm ²
Liquor/stalk ratio	: 7/1 for wheat, 5/1 for tobacco and sunflower stalks
Final pH	: 3.9

After prehydrolysis and washing the chemical analysis of stalks have been done in order to compare effectiveness of prehydrolysis. Then cooking were done in the most effective conditions. Which were taken from the literature.

Soda Pulping Conditions

		Wheat Stalks	Tobacco Stalks	Sunflower Stalks
Active chemical substance	(NaOH) %	15	20	20
Buffer substance	(Na ₂ CO ₃) %	2	2	—
	Na ₂ SiO ₃ %	—	—	—
Max. temperature		170°C	170°C	170°C
Time to max. temperature		90 min.	90 min.	90 min.
Time at max. temperature		120 dak.	120 dak.	120 dak.
Pressure max.		10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²
Liquor/Stalk ratio		7/1	5/1	5/1
Final pH		11	11	11

Soda-O₂ Pulping Conditions

		Wheat Stalks	Tobacco Stalks	Sunflower Stalks
Active chemical substance (NaOH) %		18	20	20
Buffer substance (Na ₂ SiO ₃) %		2	2	2
O ₂ Pressure		5 kg/cm ²	5 kg/cm ²	5 kg/cm ²
Max. temperature		140°C	140°C	140°C
Time to max. temperature		60 min.	60 min.	60 min.
Time at max. temperature		120 min.	120 min.	120 min.
Pressure (max.)		10 kg/cm ²	10 kg/cm ²	10 kg/cm ²
Liquor/Stalk ratio		7/1	5/1	5/1
Final pH		9,5	9,5	9,0

NSSC Pulping Conditions

		Wheat Stalk	Tobacco Stalk	Sunflower Stalk
Active chemical substance (Na ₂ SO ₃)	% 8	45 g/1	45 g/1	% 35
	Na ₂ CO ₃ % 3	7 g/1	7 g/1	% 5
Liquor/stalk ratio		7/1	5/1	5/1
IMPREGNATION :				
Max. temperature		120°C	120°C	120°C
Time to max. temperature		55 min.	55 min.	55 min.
Time at max. temperature		60 min.	60 min.	60 min.
COOKING :				
Time to max. temperature		30 min.	30 min.	30 min.
Max. temperature		170°C	170°C	170°C
Time at max. temperature		170 min.	170 min.	170 min.
Pressure		10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²

Kraft Pulping Conditions

	Wheat Stalks	Tobacco Stalks	Sunflower Stalks
Total active chemical substance	% 20	% 20	% 20
NaOH ...	% 15	% 15	% 20
Na ₂ S ...	% 5	% 5	% 5

IMPREGNATION :

Max. temperature	120°C	120°C	120°C
Time at max. temperature	60 min.	60 min.	60 min.

COOKING :

Max. temperature	170°C	170°C	170°C
Time to max. temperature	120 min.	120 min.	120 min.
Pressure	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²	10,5 kg/cm ²
Liquor/stalk ratio	7/1	5/1	5/1

Chemical analysis were made on examples of unbleached pulps after cooking to compare effectiveness of cooking processes. Later unbleached pulps were bleached by three different processes, bleaching stages were used follows in the first process, (C₁/E/C₂/E/H) in the second process (C₁/E/C₂/E/H/H), in third process (C₁/E/C₂/E/H/D). Later cold alkali extraction is used to get rid of the hemicelluloses and other impurities. Cold alkali extraction is preferred to hot extraction for the effectiveness of extraction and as it is less harmful to cellulose. At the end of the alkali extraction stage, acidic extraction is done with HCl and SO₂ in order to lower the ash ratio, conditions of the alkali extraction were as follows: Consistency % 6, NaOH (basis of o.d. pulp) % 15 - 25, temperature 50°C, time 90 minute. The conditions of SO₂ extractions were as follows: SO₂ (basis of o.d. pulp) % 0,5 consistency % 4, temperature 20°C, time 30 min. Acidic extractions conditions were as follows: Consistency % 3, HCl (basis of o.d. pulp) % 1, temperature 20°C, time 30 minute.

Chemical analysis of pulps were carried out according to TAPPI Standarts given below :

Permanganate number	TAPPI T 214m-50 - TAPPI T 236m-60
Solubility in % 1 NaOH	TAPPI T 212m-54
Solubility in alkali	TAPPI T 235m-60
Cupper number	TAPPI T 215os-71
Pentosans	TAPPI T 223os-71
Alpha cellulose	TAPPI T 203os-61
Lignin	TAPPI T 222m-54
Ash	TAPPI T 211m-58
Silica and silicates	TAPPI T 245os-70
Crystallinity	iodine Adsorption (Hessler et. al. 1954)

The determination of viscosity and DP were carried out in Cadoksene solution. Cadoksene method is preferred to other methods, because it is less harmful to cellulose (Figini et. al. 1962, Henley 1960 - 1962, Brown 1965 - 1967).

Chemical composition is important in the productions of dissolving pulp from any raw materials. Because of this, the composition of stalk samples were given on Table 1.

Results of the chemical analysis are appropriate to those of the other researchers. It is concluded that dissolving pulp may be produced from agricultural residues which are similar to hardwoods in addition the purification processes would be difficult because of high hemicelluloses and ash ratios and yield would be lower because of lower alpha cellulose content of agricultural residues.

Prehydrolysis processing is done with water before chemical pulping. The results of prehydrolysis processing are given in Table 2. The results of chemical analysis of prehydrolysed stalk has pointed out a decrease in pentosans and ash ratio, and an increase in alpha cellulose ratio as desired.

Cooking methods are applied after prehydrolysis. Cooking operations are made in the most suitable conditions as decided before. Chemical analysis are made on examples of washed unbleached pulps. The results of analysis are given in Tables 3, for wheat pulps, in Table 4 for tobacco pulps, in Table 5 for sunflower pulps.

According to the chemical analysis of unbleached pulps, NSSC gives the best yield although it has pentosans and ash in high ratios. Soda-O₂ process gives a low yield because of the degradation effect of oxygen. When compared with the other cooking processes soda-O₂ process gives higher pentosan, cupper number and ash ratio. Soda and sulphate pulping when compared with other methods give more suitable alpha cellulose, low pentosans and ash ratio and degraded celluloses. As cupper number shows the degradation degree of pulp, the highest results are obtained in soda-O₂ pulping and it is followed by soda pulping. When compared to the undissolved cellulose ratio in % 1 NaOH, NSSC gives a low ratio as it doesn't provide alkali pulping conditions.

Unbleached pulps are bleached to get rid of pulp's lignin. Cold alkali extraction is used in order to remove hemicelluloses and degraded celluloses. At the end of the alkali extraction stage, acidic extraction is done with HCl and SO₂ in order to lower the ash ratio. The results of chemical analysis of bleached pulps are given in Tables 6, 7 and 8.

The chemical properties of obtained celluloses are appropriate to the properties of dissolving pulps which are given in literature. The most suitable species are wheat stalks, it is followed by tobacco stalks and sunflower stalks sunflower stalks are used after cleaning its pith.

Although dissolving pulps from stalks some of them aren't so suitable: for example, NSSC pulps from wheat and sunflower, soda-O₂ pulp from tobacco and sunflower stalk are not preferred for dissolving pulp production because of their higher needs for bleaching chemicals.

NSSC pulps generally have some problems that aroused from uncooked parts, high ash and pentosans contents. Soda-O₂ pulps have disadvantages like higher copper number and low yield, high ash content, as a result of the degradation effect of oxygen, Soda and sulphate cooking processes are found to be the most suitable cooking for dissolving pulp production from annual plants.

The effect of bleaching methods on alpha cellulose ash ratio, solubility in alkali and crystallinity aren't definite. Bleaching methods have important effects on the copper number, pentosans ratios, viscosity and D.P. Bleaching methods 2 and 3 have lower degradation effect when compared with method 1. Therefore bleaching method 2 and 3 have better chance in practice.

Ash and silica ratios in celluloses are generally near to the maximum level or sometimes it surpasses the amounts proposed for dissolving pulps. But this disadvantage can be eliminated easily by the use of cleaners like vortex and riflers. At the same time cleaning of epidermd cells which are rich in silicates by fractionating can be useful for decreasing the ash ratio to desired level.

It is impossible to use these celluloses for products like nitrocellulose or cellulose acetate which require the most pure cellulose. But these celluloses are suitable for cellophane, synthetic silk, cellulose ethers and some esters.

In spite of these results it is difficult to decide the use of these celluloses for viscose-rayon industry by considering only their chemical properties. It is necessary to examine the steeping, sheredding, aging and xanthation operation stages of the cellulose in a pilot plant. Apart from this, cellulose has to have a certain reactivity againts CS₂ and NaOH and viscose has to be filtered with a certain speed. On the other hand, final product has to have a certain physical strength during the production stage and later. Because of all these technical and economical properties, this subject must be examined in a pilot plant scale to have more dependable data about the usability of these raw materials in industry.

K A Y N A K L A R

BÖSTANCI, Ş., 1980. *Ayçiçeği (Helianthus annuus L.) Sap ve Köklerini Kağıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları. Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 159 sayfa.*

BROWN, W. and R. WIKSTRÖM, 1965. *A Viscosity - Molecular Weight Relationship for Cellulose in Cadoxen and Hydrodynamic Interpretation, European Polymer Journal, Vol. 1, p. 1 - 10.*

BROWN, W.3., 1967. *The Cellulose Solvent Cadoxen, Swenks Paperstidning, Vol. 70, p. 458 - 461.*

BROWNING, B.L., 1967. *Methods of Wood Chemistry, Vol. 2. Interscience Publishers, New York, 882 p.*

CASEY, J.P., 1966. *Pulp and Paper, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 580 pp.*

DWIGHT, L.M., 1975. *Annual Crops-A renewable Source for Cellulose, Applied Polymer Symposium, No. 28, p. 21 - 28.*

- EROĞLU, H., 1980. O_2 -NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, K.T.Ü.
- FIGINI, M.N. und V. SCHULZ, 1962. Viscosimetrische Molekular gewichtsbestimmung von Cellulosenitraten unter Standart Bedingungen, Die Makro Molekulare Chemie, Bond: 54, S. 102 - 118.
- HENLÖY, D., 1960. The Cellulose Solvent Cadoxen, A. preparation and A Viscosimetric Relationship with Cupriethylenediamine, Svensk Papperstidning, Vol. 63, p. 143 - 146.
- HONLEY, D., 1962. A Macromolacular Study of Cellulose in the Solvent Cadoxen, Arkiv For Kemi, Band 18, Nr. 20, p. 382 - 390.
- HESSLER, E.L. and E. RUBY POWER, 1954. The use of Iodine Adsorption as a Measure of Cellulose Fiber Crystallinity, Textile Research Journal, Sept. p. 822 - 827.
- KRAFT, F., 1969. Bleaching of wood pulp in pulp and paper mahufecture, Vol. I, McGrawn Hill Book Co., New York, 769 pp.
- LORAND, E.J., 1938. Cellulose Ethers, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 30, p. 527 - 530.
- MISRA, D.K., 1974. Experience in Bleaching Non - Wood Plant Fibre Pulps and Problems Involved, with Special Reference to Bagasse and Wheat - Straw pulp Bleaching, TAPPI, Non - Wood Plant Fiber Pulping, A Progress Report, No: 5, p. 19 - 30.
- PANSHIN, A.J., E.S. HORROR, J.S. BETHOL and W.J. BAKER, 1962. Forest Products. Their Sources Production and Utilization, McGraw - Hill Book Company. Inc. New York, 538 pp.
- RICHTER, A.G., 1940. Prufied Wood Cellulose, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 32, No: 3, p. 324 - 328.
- RYDHOLM, S.A., 1965. Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1269 pp.
- TANK, T., S. ENERCAN, Ş. BOSTANCI, H. EROĞLU, 1948. Tütün (*Nicotiana tobaccum* L.) Saplarının Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme Olanakları, TUBİTAK Tarım ve Ormanculuk Araştırma Grubu, ORÜTAR Ünitesi, Proje No: 189.
- TAPPI. 1972. Standarts for Pulp and Paper Testing, Atlanta, ABD.