

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP LIGNOSUNFONAT TỪ LIGNIN THU HỒI CỦA NHÀ MÁY SẢN XUẤT BỘT GIẤY THEO PHƯƠNG PHÁP KIỀM

Đến Tòa soạn 28-7-2008

PHAN HUY HOÀNG, DOÃN THÁI HÒA

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

In the black liquor of Pulp and Paper Mills, that produces pulp by soda method, contain a large amount of organic compound, especially high content of lignin. Lignin has a lot of important applications in Industry. Lignosulfonate, which is a important deriver of lignin, has many advantages as a surfactant in many fields, for example, in pharmaceutics and pesticide Technology; Petroleum Industry; Printing Industry; Construction; Agriculture. In Vietnam, every year some Pulp and Paper Mills eliminate a large amount of black liquor but they haven't lignin recovery line. This causes the pollution of environment seriously. Therefore, these black liquor are the available resources to produce lignosulfonate. Finding out the process to separate lignin from black liquor and processing it become trade products such as lignosulfonate not only brings the effect economy but also reduces the influence of polluted black liquor on environment.

I - GIỚI THIỆU

Dịch đen thải của nhà máy sản xuất bột giấy có thành phần phức tạp, bao gồm các chất hữu cơ như: lignin kiềm, hợp chất dạng phenol, các hydroxy axit và các chất vô cơ gồm các muối tạo ra trong quá trình nấu bột như Na_2CO_3 , NaOH dư. Trong thành phần các chất hữu cơ, lignin kiềm là thành phần chủ yếu chiếm khoảng 60 - 70% (bằng 30 - 40% hàm lượng chất khô của dịch đen), như vậy thành phần chủ yếu của dịch đen là lignin kiềm.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu quá trình tách lignin theo nhiều phương pháp khác nhau [3, 9]. Hiện nay ở Việt Nam dịch đen chủ yếu được sử dụng làm phụ gia tăng độ linh động cho xi măng sau khi được cô đặc lên nồng độ từ 20 - 30%. Trong công nghiệp, dẫn xuất của lignin cũng được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như: phụ gia cho bê tông; làm chất ổn định cho các hệ nhũ tương, tổng hợp keo dán; chất phụ gia

trong công nghệ sản xuất cao su; chất phân tán trong các ngành dược phẩm và dệt; phụ gia trong dung dịch khoan dầu khí; thuốc nhuộm; mực in; sản xuất acqui chì; phụ gia trong xây dựng và nông nghiệp [2, 6]. Một trong các sản phẩm đó có thể kể đến lignosunfonat. Lignosunfonat có nhiều ứng dụng với vai trò là chất hoạt động bề mặt trong nhiều lĩnh vực trong công nghiệp [2 - 4].

Trên thế giới, lignosunfonat thu được như là một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất bột giấy bằng phương pháp sunfit. Tuy nhiên cũng đã có rất nhiều công trình nghiên cứu [8] tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi của quá trình sản xuất bột giấy hay từ lignin thu được sau khi tách hết các thành phần khác trong gỗ.

Trong nghiên cứu này đã sử dụng tác nhân H_2SO_4 để tách lignin kiềm từ dịch đen của nhà máy sản xuất bột giấy theo phương pháp xút, sau đó sunfo hóa lignin thu hồi được bằng tác nhân hidro sunphit.

II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu

Dịch đen được lấy từ Công ty Cổ phần Bột giấy và Giấy Hoà Bình (tỉnh Hoà Bình). Đây là dịch đen của quá trình nấu bột giấy theo phương pháp xút với nguyên liệu ban đầu là tre, luồng.

Hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích (PA) được sản xuất tại Việt Nam, Trung Quốc và Tây Âu.

Các thiết bị được sử dụng đều là các thiết bị thông dụng trong phòng thí nghiệm hóa học.

2. Phương pháp nghiên cứu

a) Tách lignin

Lignin được kết tủa bằng axit sunfuric tại các điều kiện khác nhau. Sau khi kết tủa lignin được lọc qua giấy lọc và rửa tới trung hoà, sau đó cân xác định hiệu suất kết tủa.

b) Sunfo hóa lignin

Tiến hành quá trình tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi bằng tác nhân natri hidro sunphit (NaHSO_3) trong môi trường pH khoảng từ 2-5.

+ Khảo sát và tìm ra các thông số tối ưu cho quá trình tổng hợp lignosunfonat bằng cách thay đổi các yếu tố như nồng độ tác nhân, mức dùng tác nhân, nhiệt độ, thời gian...

+ Xác định các tính chất của ligno-sunfonat tổng hợp được:

- Chụp phổ hồng ngoại IR để xác định cấu trúc phân tử.

- Chụp phổ UV—VIS của dung dịch lignosunfonat.

- Xác định sức căng bề mặt theo tiêu chuẩn ASTM D 971 — 91.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Xác định các tính chất hóa lý cơ bản của dịch đen

Sau công đoạn nấu bột giấy, dịch đen được rút ra cho vào bể chứa dịch còn bột thu được sẽ

được đưa sang công đoạn rửa và làm sạch. Dịch đen lấy từ bể chứa dịch, được lọc bỏ cặn và loại bỏ các xơ sợi nhỏ trước khi mang phân tích. Kết quả phân tích một số tính chất hóa lý cơ bản của dịch đen được ghi trong bảng 1.

Bảng 1: Các tính chất hóa lý cơ bản của dịch đen

pH	Tỷ trọng	Hàm lượng chất khô, %	Kiểm tự do, %
12,1	1,045	7,7	2,01

2. Tách lignin từ dịch đen

Tiến hành các thí nghiệm tách lignin từ dịch đen, trong đó thay đổi các thông số như: pH quá trình kết tủa, nồng độ axit, nhiệt độ để nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số đó đến hiệu suất, thời gian lọc và rửa kết tủa cũng như các yếu tố khác của quá trình kết tủa lignin.

a) Xây dựng phương trình hồi qui thực nghiệm

Để tìm được điều kiện thích hợp cho quá trình tách lignin từ dịch đen cần phải xây dựng được mô hình thống kê về khối lượng lignin kết tủa tách được từ dịch đen với các biến công nghệ chủ yếu.

Do dịch đen là một hệ dung dịch keo phức tạp có độ nhớt lớn, bên cạnh đó về mặt hóa học quá trình kết tủa lignin từ dịch đen thực chất là quá trình trao đổi ion giữa ion H^+ của axit và cation Na^+ trong các cấu trúc phenolat của lignin, nên quá trình kết tủa này phụ thuộc nhiều vào nồng độ ion H^+ trong dung dịch và độ nhớt của dịch đen. Vì vậy có thể thấy rằng các thông số chính ảnh hưởng đến quá trình tách lignin là pH, nồng độ axit sử dụng và nhiệt độ.

Tiến hành khảo sát sơ bộ các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình tách lignin (các biến công nghệ chủ yếu) và dựa vào các nghiên cứu đã công bố [3, 9] lựa chọn được miền biến thiên của các biến công nghệ.

Đã đưa ra được phương trình hồi qui của khối lượng lignin kết tủa theo các biến pH của hỗn hợp dung dịch (X_1), nồng độ axit ban đầu (X_2) và nhiệt độ (X_3) là:

$$\hat{Y} = 3,013 - 0,6884X_1 + 0,1429X_2 + 0,0718X_3 - 0,4141X_1^2 - 0,0689X_3^2$$

Từ phương trình hồi qui tìm được giá trị lớn nhất của khối lượng lignin kết tủa đạt được tại điểm có các giá trị:

$$\begin{cases} X_1 = -0,83 \\ X_2 = 1 \\ X_3 = 0,52 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} pH = 1,4 \\ \text{nồng độ} = 60\% \\ T^{\circ}C = 80^{\circ}C \end{cases}$$

Vậy điều kiện tối ưu của quá trình kết tủa lignin: pH = 1,4; nồng độ axit = 60%; nhiệt độ = 80°C.

Tiến hành tách lignin từ 100 ml dịch đen tại các thông số tối ưu, mẫu kiểm tra có điều kiện: pH = 1,4; Nồng độ axit = 60%; nhiệt độ = 80°C. Vùng khảo sát là vùng dừng, mô hình đưa ra dưới dạng phương trình phi tuyến:

$$\hat{Y} = 3,013 - 0,6884X_1 + 0,1429X_2 + 0,0718X_3 - 0,4141X_1^2 - 0,0689X_3^2$$

Kết quả kết tủa lignin kiểm tra lại cho thấy điểm tối ưu đưa ra ở trên là phù hợp với mô hình.

b) Quy trình tách lignin

Từ các kết quả thu được ở trên, có thể kết luận điều kiện tối ưu để tách lignin kiềm bằng axit sunfuric từ dịch đen như sau:

Dung dịch axit sunfuric nồng độ: 60%,

pH dung dịch: 1,4,

Nhiệt độ dung dịch: 80°C.

Có thể áp dụng kết quả này để tách lignin từ dịch đen của các nhà máy sản xuất bột giấy theo phương pháp xút.

3. Tổng hợp lignosunfonat

Lignin kiềm là một hợp chất cao phân tử, tuy phân tử lượng của nó thấp hơn nhiều so với lignin ban đầu, phân tử có một số khác biệt song qua phân tích cấu trúc bằng phổ hồng ngoại cho thấy lignin kiềm vẫn còn giữ được bộ khung cấu trúc của lignin và vẫn mang nhiều tính chất hóa học cũng như vật lý đặc trưng của lignin. Vì vậy đã tiến hành nghiên cứu áp dụng các phương pháp tổng hợp lignosunfonat từ lignin cho lignin

kiềm.

Tốc độ và mức độ của quá trình sunpho hoá phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như nhiệt độ và pH của quá trình, mà trị số này lại được điều khiển bằng sự thay đổi nồng độ của tác nhân. Trước kia người ta dùng tác nhân hidrosunfit canxi, sau này người ta đã dùng thêm hidrosunfit magie, amôn hay natri với pH = 1,5 - 4,5 qua thời gian từ 5 - 10 h ở 125 - 145°C [8].

Đã tiến hành quá trình sunfo hoá lignin kiềm bằng tác nhân natri hidrosunfit, với việc khảo sát sự ảnh hưởng của một số yếu tố như:

- Nồng độ tác nhân
- Nhiệt độ
- Thời gian phản ứng.

a) Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân

Hóa học nấu sunphit và các nghiên cứu trên thế giới [8, 9] cho thấy nồng độ tác nhân phản ứng là yếu tố rất quan trọng, ảnh hưởng đến tốc độ và mức độ quá trình sunfo hoá. Khi thay đổi nồng độ của tác nhân sunfo hoá tức là thay đổi pH của quá trình và do đó sẽ làm thay đổi hàm lượng lignin bị hoà tan, hay làm thay đổi lượng sản phẩm lignosunfonat tạo thành.

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tác nhân natri hidrosunfit lên quá trình sunfo hoá với những điều kiện sau: Nhiệt độ phản ứng 135°C, thời gian phản ứng 8h, nồng độ NaHSO₃ thay đổi từ 10 - 250 g/l.

Kết quả thí nghiệm được tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ NaHSO₃ ban đầu lên quá trình sunfo hoá lignin

STT	Nồng độ tác nhân, g/l	pH quá trình	Lượng lignin hoà tan, %
1	10	4,2	45,2
2	25	4	47,4
3	50	3,5	50,2
4	100	3,2	53,5
5	250	3	59,0

Qua bảng 2 nhận thấy, khi tiến hành quá trình sunfo hoá với nồng độ tác nhân natri hidrosunfit 250 g/l cho hàm lượng lignin hoà tan là cao nhất, hay quá trình sunfo hoá là tối ưu. Do đó sẽ tiến hành quá trình sunfo hoá với nồng độ tác nhân là 250 g/l - đây là nồng độ tối ưu có điều kiện.

Ở nồng độ lớn hơn 250 g/l, natri hidrosunfit bắt đầu hòa tan không hoàn toàn. Chính vì vậy đề tài không tiến hành thí nghiệm với nồng độ NaHSO₃ cao hơn.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp lignosunfonat, phản ứng được tiến hành với những điều kiện sau: Nồng độ tác nhân phản ứng: 250 g/l, thời gian phản ứng: 8 giờ, nhiệt độ phản ứng 110 ÷ 160°C.

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình sunfo hóa lignin

STT	Nhiệt độ, °C	Lượng lignin hoà tan, %
1	110	50,3
2	120	68,02
3	130	72,8
4	135	78,8
5	140	78,0
6	150	76,6
7	160	70,1

Kết quả bảng 3 cho thấy, trong khoảng từ 110 - 135°C khi nhiệt độ tăng thì lượng lignin hoà tan cũng tăng lên, và lượng lignin hoà tan là nhiều nhất ở nhiệt độ 135°C. Điều này tuân theo lý thuyết động học phản ứng và các quy luật của hóa học nấu sunfit.

Tuy nhiên khi nhiệt độ cao hơn 135°C, lượng lignin hoà tan có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ. Điều này có thể giải thích bằng hiện tượng ngưng kết của lignin ở nhiệt độ cao. Theo hóa học nấu sunfit, đối với phân tử lignin bị hoà tan trong dung dịch (trong dịch đen), khi nhiệt độ lớn hơn 135°C, hiện tượng ngưng kết lignin bắt đầu xảy ra, và xảy ra mạnh hơn khi nhiệt độ

tiếp tục tăng lên, làm cho hiệu suất hoà tan lignin giảm đi.

Vì vậy từ các kết quả thực nghiệm rút ra được rằng nhiệt độ tốt nhất của phản ứng tổng hợp lignosunfonat với tác nhân sunfo hoá natri hidrosunphit là 135°C.

c) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ta đã biết, quá trình phản ứng hóa học phụ thuộc nhiều vào thời gian phản ứng, thời gian phản ứng tăng thì hiệu quả của quá trình tăng lên, đặc biệt là những phản ứng hoá học hữu cơ. Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp lignosunfonat, phản ứng sunfo hóa lignin kiểm được tiến hành với những điều kiện sau: nồng độ tác nhân: 250 g/l, nhiệt độ phản ứng: 135°C, thời gian phản ứng: thay đổi từ 4 - 13 h.

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 4 cho thấy, lượng lignin hoà tan tăng khi thời gian phản ứng sunfo hóa tăng, và khi thời gian phản ứng khoảng 10 h thì lignin gần như hoà tan hoàn toàn, kết quả này tương đồng với các nghiên cứu [8] đã được công bố.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình sunfo hóa lignin

STT	Thời gian, h	Lượng lignin hoà tan, %
1	4	40,3
2	5	51,7
3	6	62,3
4	7	72,4
5	8	80,4
6	9	88,2
7	10	97,7
8	11	96,0
9	12	94,6
10	13	94,5

d) Quy trình sunfo hóa lignin

Từ kết quả thực nghiệm ở trên, đã đưa ra được các điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp lignosunfonat bằng phương pháp hidrosunfit:

Nồng độ NaHSO_3 : 250 g/l, nhiệt độ phản ứng: 135°C , thời gian phản ứng: 10 giờ.

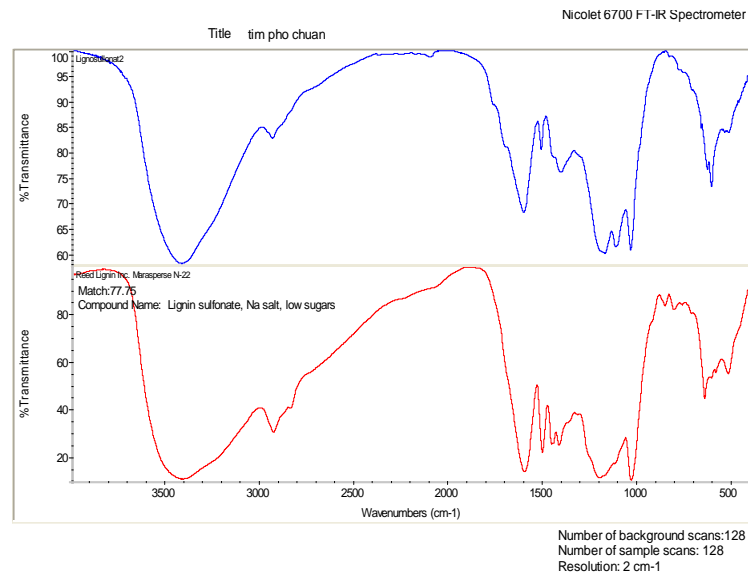
Tiến hành đo sức căng bề mặt của lignosulfonat thu được; xác định phổ hồng ngoại và phổ UV-VIS của dung dịch.

Sức căng bề mặt của dung dịch lignosulfonat 0,5% là khá thấp 53 mN/m, thấp hơn nhiều so với sức căng bề mặt của nước.

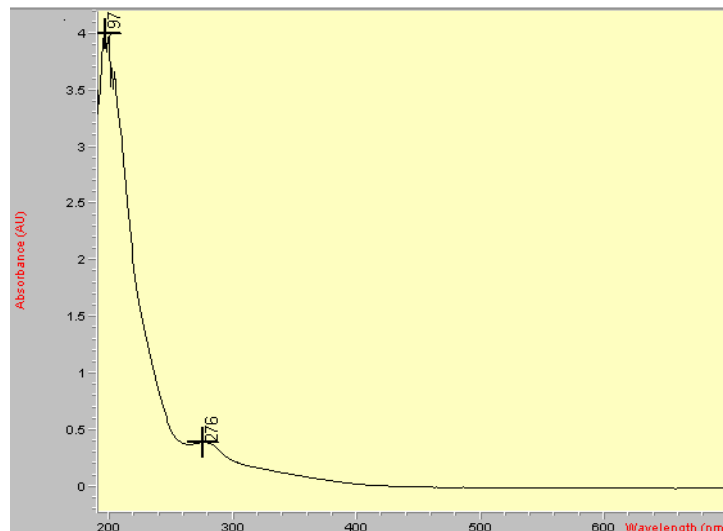
Phổ hồng ngoại của lignosulfonat natri cho

thấy có hai peak đặc trưng ở bước sóng $1420 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ và $1200 - 1145 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với nhóm $-\text{HSO}_3$ [1, 7], chứng tỏ rằng sau quá trình tổng hợp đã đưa được nhóm $-\text{HSO}_3$ dính vào các mắt xích của phân tử lignin, hay nói cách khác đã tổng hợp được lignosulfonat từ lignin thu hồi bằng phương pháp hidrosunfit.

Phổ UV-VIS cũng cho thấy có hai pic 200, 276 nm đặc trưng cho hợp chất lignosulfonat [7, 9].



Hình 1: Phổ IR của lignosulfonat tổng hợp được và phổ chuẩn



Hình 2: Phổ UV-VIS của lignosulfonat

IV - KẾT LUẬN

Đã xác định được một số thông số cơ bản của dịch đen thải từ quá trình sản xuất bột giấy bằng phương pháp kiềm của Công ty cổ phần giấy Hòa Bình.

Sử dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm thiết lập được phương trình tối ưu có điều kiện với hàm mục tiêu là khối lượng lignin kết tủa, với các biến công nghệ là pH dung dịch, nồng độ axit ban đầu và nhiệt độ. Từ đó tìm ra được điểm tối ưu cho quá trình tách lignin từ dịch đen.

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp lignosunfonat như: nồng độ ban đầu của tác nhân sunfo hóa, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Đã sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý như IR, UV-VIS để xác định sản phẩm lignosunfonat tạo thành, và xác định sức căng bề mặt theo tiêu chuẩn ASTM D 971 - 91. Kết quả là đã tổng hợp được sản phẩm lignosunfonat có sức căng bề mặt bé hơn của nước.

Từ kết quả nghiên cứu trên có thể đề xuất các điều kiện thích hợp để tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi của nhà máy nấu bột giấy theo phương pháp kiềm: nồng độ NaHSO_3 là 250 g/l; nhiệt độ quá trình 135°C ; thời gian phản ứng 10 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nxb. Giáo dục, Hà Nội (1999).
2. Đào Văn Hoàng. Tạp chí Công nghiệp hoá chất, số 2, 15 - 16 (2003).
3. Lignosulfonate: Improved Fertilizer Applications, Lignin Institute, Vol. 2(2) (1993).
4. Hollis, John W., Layman, Linda M., Stable Lignosulfonate Emulsion, United States Patent No 4666522, 19/5/1987.
5. Juice B. Nelson, Robert A. Northey.. Journal of Environmental Management, No. 6 (2004).
6. John F. Howell, Ronald W. Thring. Hardwood Lignin Recovery Using Generator Waste Acid. Statistical Analysis and Simulation, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick (2000).
7. Fangeng Chen, Zhuomin Lu, Bin Tu. Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 23(3&4), 261 - 277 (2003).
8. F. E. Brauns, D. A. Brauns. Khimia lignina, Lesnaya promushlennost', Moskva (1964).
9. B. D. Bogomolov. Pererabotka sulfatnogo i sulfitnogo shelokov, Lesnaya promushlennost, Moskva (1989).

