

**NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH THU HỒI LIGNIN TRONG NƯỚC
THẢI DỊCH ĐEN CỦA CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT GIẤY**
STUDY ON LIGNIN RECOVERY PROCESS FROM PAPER
PRODUCTION SLUDGE

ThS. TRẦN ANH TUẤN

Khoa Máy tàu biển, Trường ĐHHH

Tóm tắt

Lignin là một thành phần gây ô nhiễm khó xử lý trong nước thải của quá trình sản xuất giấy. Mặt khác lignin và các dẫn xuất của lignin lại là vật liệu có ích trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bài báo này nêu ra một trong những phương pháp thu hồi lignin từ dịch đen tương đối đơn giản và có hiệu quả cao.

Abstract

Lignin is a stable contaminant in wastewater from paper production. Besides, lignin and its derivatives are useful materials in some other industries. This paper presents one simple and effective method of recovering lignin from paper production sludge.

1. Mở đầu

Lignin và các dẫn xuất của lignin được biết đến rộng rãi như các vật liệu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như làm phân bón vi lượng, thuốc kích thích tăng trưởng thực vật, phụ gia bê tông, trong thời gian gần đây một số nghiên cứu cho thấy lignin có khả năng trao đổi ion với một số kim loại, đặc biệt là khi được gắn thêm nhóm sulfuanat.

Hàng năm các nhà máy giấy của nước ta sản xuất ra hàng triệu tấn giấy và bột giấy. Trong quá trình sản xuất phát sinh ra một lượng lớn chất thải hữu cơ trong đó lignin chiếm một lượng đáng kể. Do vậy xử lý nguồn phế thải nhà máy giấy là một vấn đề hết sức cấp thiết để bảo vệ môi trường. Về lâu dài phải hướng về việc nghiên cứu khả năng tận dụng lignin và các dẫn xuất của lignin để sản xuất ra các sản phẩm khác phục vụ nền kinh tế quốc dân. Vì vậy, việc tách lignin trong nước thải ngành giấy không những giải quyết được vấn đề môi trường của ngành công nghiệp giấy và bột giấy, mà còn góp phần tạo ra một sản phẩm có thể sử dụng cho nhiều lĩnh vực khác.

2. Ứng dụng của LIGNIN và xử lý LIGNIN trong nước thải sản xuất giấy

2.1. Giới thiệu chung về lignin

Lignin là một trong những thành phần của tế bào thực vật bao bọc xung quanh các sợi xenluloza và có hàm lượng lớn thứ 2 sau xenluloza. Hàm lượng lignin trong gỗ thay đổi không những phụ thuộc vào loại cây mà còn phụ thuộc vào tuổi cây, điều kiện địa lý. Thông thường hàm lượng lignin khoảng 25 - 40%. Trong các cây lá nhọn chứa 20 - 30%, trong cây lá rộng 20 - 25%, trong các cây cỏ 5 - 9% [1].

Lignin là hợp chất raxemic với khối lượng phân tử lớn, có đặc tính thơm và kỵ nước. Nghiên cứu xác định độ trùng hợp của lignin, người ta thấy có sự phân đoạn trong quá trình chiết và phân tử có chứa nhiều loại tiền chất xuất hiện lặp đi lặp lại một cách ngẫu nhiên trong đó chủ yếu là các mắt xích là dẫn xuất của phenylpropan [1].

2.2. Các ứng dụng của lignin

Lignin thu hồi từ dịch đen được ứng dụng rộng rãi như là một chất phân tán, chất ổn định và chất phụ gia trong công nghiệp sản xuất cao su, sản xuất bê tông, phụ gia đồ gốm, chất kết dính, chất dẻo trong công nghiệp,...

Lignin còn có thể được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp dimetyl sulfoxyt (DMSO) khi đun nóng lignin với sulfo dioxit hoặc lưu huỳnh [3].

Vanilin là sản phẩm hữu cơ quan trọng thu được bằng cách oxi hóa lignin gỗ mềm trong môi trường kiềm, còn lignin gỗ cứng cho hỗn hợp Vanilin và Sirigandehit. Ngoài ra, Sirigandehit có thể sử dụng trong công nghiệp dược phẩm để điều chế thuốc ngủ [3].

Trong các ứng dụng khác, lignin được sử dụng như một chất diệt cỏ, chất ức chế quá trình lưu hóa và khử bột với một tỉ lệ nhỏ trong quá trình lưu hóa cao su. Nó còn được sử dụng như là chất khử sắt trong nước sản xuất, làm mềm nước trong các thiết bị lọc dạng cation bởi nó rất nhạy cảm với ion Ca^{2+} và Mg^{2+} mà để tái sinh chỉ cần rửa bằng bất kì loại axit vô cơ nào.

2.3. Vấn đề xử lý lignin trong công nghiệp giấy

2.3.1. Tính chất và thành phần của dịch đen

Dịch đen là nước thải tạo ra từ quá trình nấu kiềm nguyên liệu để thu hồi xenlulo của quá trình sản xuất giấy nước thải dịch đen (hoặc dịch kiềm đen) có pH rất cao (12,5 - 13,0) vì có chứa rất nhiều kiềm dư. Ngoài NaOH, các chất vô cơ khác như Na_2SO_3 , Na_2CO_3 và Na_2SO_4 chỉ chiếm một lượng nhỏ.

Các chất hữu cơ có thể chia làm 4 nhóm như sau:

- + Nhóm các chất dễ bay hơi bao gồm axit oxalic, axit axetic và axit dễ bay hơi khác.
- + Các chất không tan trong nước và ete chủ yếu là lignin.
- + Các chất không tan trong nước nhưng tan trong ete bao gồm phenol, axit nhựa và axit béo.
- + Các chất tan trong nước và hỗn hợp rượu/ete bao gồm các lacton và các oxi axit.

Các chất vô cơ bao gồm các muối tạo thành trong quá trình phản ứng như: Na_2SO_4 , NaCl, Na_2CO_3 , và NaOH dư.

Lignin chiếm 60 - 70% trong thành phần của chất hữu cơ. Oxi axit và lacton là sản phẩm của quá trình phân huỷ polysaccharit trong nguyên liệu và cùng với chúng liên kết với phần lớn lượng xút tiêu tốn trong quá trình nấu.

Tuỳ theo hàm lượng chất khô mà dịch đen có tỷ trọng và độ nhớt khác nhau. Hai đại lượng này tăng tỉ lệ với hàm lượng chất khô có trong dịch đen.

2.3.2. Các phương pháp tách lignin trong dịch đen

Việc tách lignin ra khỏi dịch đen có thể tiến hành theo 2 phương pháp: phương pháp siêu lọc và phương pháp kết tủa bằng axit [5].

- + Phương pháp siêu lọc đòi hỏi trang thiết bị phức tạp nên việc xử lý sẽ tốn kém.
- + Phương pháp kết tủa bằng axit có thể kết tủa được 70 - 80 % lignin. Tuy nhiên sự axit hoá dịch đen làm giảm pH môi trường dẫn đến sự kết tủa lignin ở dạng sệt và nhầy nhớt khó lọc tách.

Trong thực tế để axit hoá dịch đen người ta dùng các axit H_2SO_4 , HCl, CO_2 . Ngoài nhược điểm khó lọc lâu trên, khi dùng các axit vô cơ mạnh sẽ tạo ra H_2S làm ô nhiễm môi trường.

Để giải quyết vấn đề khó lọc, trong nghiên cứu người ta đã sử dụng thêm một số chất trợ lọc đó là các chất có khả năng làm cho lignin kết tụ ở dạng hạt để lọc. Chất trợ lọc được sử dụng là chất kết tụ hữu cơ và sử dụng canxi hoà tan vào trong cặn. Hiệu quả của quá trình kết tủa lignin bằng axit có sự trợ giúp của chất kết tụ sẽ tăng khi pH giảm.

3. Nghiên cứu xây dựng quy trình tách LIGNIN từ dịch đen

3.1. Quy trình thí nghiệm

Đối tượng nghiên cứu của chúng tôi là dịch đen của nhà máy giấy Hòa Bình - Bắc Giang (nguyên liệu đầu là cây tre, nứa) để tách lấy lignin. Phương pháp sử dụng là phương pháp kết tủa lignin bằng axit H_2SO_4 .

Lấy 100ml dịch đen có pH = 12 đựng trong cốc thủy tinh để lắng qua đêm, gạn loại bỏ cặn, dùng dung dịch H_2SO_4 20% điều chỉnh pH của dịch đen tới pH = 4, đun nóng dung dịch ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 45 phút sau đó gạn lấy kết tủa, rửa sạch axit vô cơ kết tủa bằng nước nóng và sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 70°C trong 24h thu được sản phẩm là lignin. Sản phẩm thu từ dịch đen được đem đi phân tích phổ hồng ngoại IR để xác định nhóm chức.

Khảo sát ảnh hưởng của độ pH, nhiệt độ lắng, thời gian lắng tới thời gian và hiệu suất tách lignin

Thực hiện theo quy trình trên với các điều kiện thay đổi: giá trị pH = 2; 3; 4; 5 và 6; nhiệt độ lắng = 25°C , 50°C , 60°C , 80°C , 90°C ; thời gian lắng = 5 phút, 10 phút, 20 phút, 35 phút, 45 phút, 60 phút so sánh tốc lắng và lượng sản phẩm thu được.

3.2. Kết quả và thảo luận

- Các thông số của dịch đen

Bảng 1. Các thông số của dịch đen.

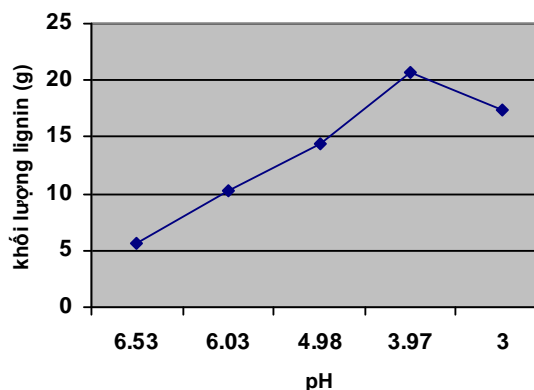
pH	Tỷ trọng	Hàm lượng chất
----	----------	----------------

		khô %
13,64	1,32	27,08

- Ảnh hưởng của độ pH tới hiệu suất tách lignin

Bảng 2. Ảnh hưởng của độ pH tới hiệu suất tách lignin

TT	Độ pH	K/lượng lignin (g/100ml)	Tốc độ lắng
1	6,53	5,7	Lắng nhanh
2	6,03	10,3	Lắng nhanh
3	4,98	14,44	Lắng nhanh
4	3,97	20,66	Lắng nhanh
5	3	17,43	Lắng chậm



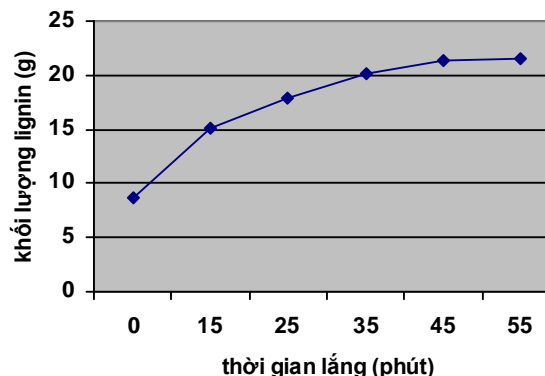
Hình 1. Ảnh hưởng của độ pH tới hiệu suất tách lignin.

Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy tại độ pH = 4 lượng lignin thu được cao nhất. Khi tăng lượng H₂SO₄ (pH < 4) các phân tử lignin tách ra có mạch ngắn gây khó lắng và khi rửa dễ bị rửa trôi dẫn đến lượng lignin thu được giảm. Ngược lại khi giảm lượng H₂SO₄ (pH > 4) các nhóm hydroxyl phenolic trong phân tử lignin chưa chuyển hết sang trạng thái tự do để kết tủa, do vậy lượng lignin thu được cũng giảm.

- Ảnh hưởng của thời gian lắng tới hiệu suất tách lignin

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian lắng tới hiệu suất tách lignin

STT	Thời gian (phút)	Khối lượng lignin (g/100ml)
1	0	8,7
2	15	15,11
3	25	17,8
4	35	20,1
5	45	21,4
6	55	21,5



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian lắng tới hiệu suất tách lignin.

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy thời gian lắng 45 phút là tối ưu do lượng lignin tách ra là tương đối cao. Khi thời gian lắng < 45 phút lignin chưa lắng hết vẫn còn tồn tại ở dạng huyền phù khó tách khỏi hỗn hợp, khi thời gian lắng > 45 phút lượng lignin tăng không đáng kể do phần lớn lignin đã được kết tủa.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng tới tốc độ lắng

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng tới tốc độ lắng.

STT	Nhiệt độ lắng (°C)	Khối lượng lignin (g/100ml)	Tốc độ lắng
1	25	17,7	Lắng rất chậm
2	40	19,11	Lắng chậm
3	60	19,8	Lắng chậm
4	70	20,3	Lắng nhanh
5	80	21,3	Lắng nhanh
6	90	21,3	Lắng nhanh

Từ kết quả trên cho thấy ở nhiệt độ nhỏ hơn 80°C tốc độ lắng chậm và lượng lignin thu được thấp. Ở nhiệt độ trên 80°C tốc độ lắng nhanh và lượng lignin thu được nhiều hơn. Do vậy, nhiệt độ quá trình lắng ở 80°C là tối ưu.

4. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy hàm lượng lignin trong dịch đen thải từ quá trình sản xuất giấy là tương đối cao > 21g/100ml và việc thu hồi lignin trong dịch đen là hoàn toàn có khả thi và cho hiệu suất cao. Điều kiện tối ưu cho quá trình tách lignin bằng phương pháp axit là:

- Axit H₂SO₄ 20%
- Độ pH = 4
- Nhiệt độ lắng: 80°C
- Thời gian lắng: 45 phút

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Huy Phiêu, Phùng Ngọc Bộ – *Nghiên cứu cấu tạo của lignin cây bồ đề và tre nứa*. Tạp chí Hoá học và ứng dụng số 3-2002. tr.17.
- [2] Đào Viết Phú - *Nghiên cứu sử dụng phế liệu dịch đen của Nhà máy giấy để tổng hợp chất kết dính cho ván nhân tạo*. Luận án Tiến sĩ, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam, 1996.
- [3] Nguyễn Quang Thiều. Sử dụng lignin, *Tạp chí Công nghiệp Hóa chất*, số 4, tr. 16, 1986.
- [4] Nguyễn Bích Thủy, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yên. *Nghiên cứu tách lignin từ nước kiềm thải*, Tạp chí Hóa học, T.28, Số 3, tr. 21, 1990.
- [5] Vũ Trung – *Vấn đề xử lý lignin trong công nghiệp giấy*. Tạp chí Công nghiệp Hoá chất. 1/2002. tr.12.

Phản biện: TS. Nguyễn Ngọc Khang
