

NGHIÊN CỨU THU NHẬN BỘT GIẤY HIỆU SUẤT CAO TỪ THÂN CÂY NGÔ SỬ DỤNG DUNG DỊCH H₂O₂ VÀ H₂SO₄ CÓ BỔ SUNG XÚC TÁC Na₂MoO₄

Nguyễn Thị Minh Nguyệt

TS. Trường Đại học Lâm nghiệp

TÓM TẮT

Nghiên cứu sử dụng phương pháp tạo mẫu thí nghiệm và phân tích mẫu theo tiêu chuẩn TAPPI. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng tro trong thân ngô chiếm khoảng 5,2%. Hàm lượng chất tan trong dung dịch NaOH 1% (32,4%) rất cao so với một số loại gỗ tre nứa, hàm lượng các thành phần chính là xenluloza 41,7% và lignin 22,1%. Kết quả nghiên cứu quá trình thu nhận bột giấy từ thân cây ngô, bao gồm công đoạn nấu, nghiền và trích ly kiềm. Dịch nấu chứa tác nhân tách loại lignin là hydropeoxit và axit sunfuric, xúc tác natri molybdat. Bột giấy thu được sau nấu được xử lý với kiềm. Chế độ công nghệ thích hợp được xác lập khi nấu ở nhiệt độ nấu 100°C trong 90 phút, với mức dùng 5% H₂O₂, 1,5 % H₂SO₄ và 0,25% Na₂MoO₄ so với nguyên liệu thân ngô, trích ly kiềm ở 100°C trong 60 phút, với mức dùng 0,5% NaOH so với nguyên liệu ban đầu. Bột giấy thu được có hiệu suất (65 - 66)%, có hàm lượng lignin (17 - 18)%. Qua phân tích tính chất cơ học, bột giấy có thể sử dụng cho sản xuất giấy bao gói, cactong. “Dịch đen” thải của quá trình nấu có thể tái sử dụng nhiều lần.

Từ khóa: *Bột giấy, dịch đen, lignin, thân ngô, xenluloza.*

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu công nghệ tiết kiệm năng lượng, thân thiện môi trường từ lâu đã là vấn đề bức thiết của công nghiệp giấy (Hồ Sĩ Tráng, 2004). Bên cạnh đó, vấn đề tận dụng phế thải, phế phụ phẩm nông nghiệp cũng là vấn đề luôn được chú trọng ở nước ta. Trước đây cũng như hiện nay, các loại phế phụ phẩm, phế thải nông nghiệp chứa xenlulo và lignin, cũng được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu sản xuất bột giấy theo nhiều phương pháp khác nhau (R. Z. Pen, A. V. Byvshev, I. L. Shapiro, O. A. Kolmakova, and A. A. Polyutov, 2004; M. V. Efanov, and R. Yu. Averin, 2004). Trong số các công nghệ mới được nghiên cứu gần đây đối với nguyên liệu gỗ, đáng chú ý là vấn đề sử dụng hydropeoxit làm tác nhân tách loại lignin (P. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, Н. В. Каретникова, 2003). Tuy nhiên, đối với nguyên liệu gỗ, do có cấu tạo phức tạp hơn, nên hiệu quả còn chưa cao (P. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, В. Е. Тарабанько, 2001).

Ở nước ta, sản xuất nông nghiệp hàng năm

tao thành hàng triệu tấn phế phụ phẩm, phế thải sau thu hoạch, riêng thân cây ngô có thể đạt vài triệu tấn, vẫn chưa có phương thức tận dụng hiệu quả, gây lãng phí và không ít vấn đề về bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng. Trong khi đó, hiện nay nước ta mới chỉ đáp ứng được gần 50% nguyên liệu bột giấy cho sản xuất các loại giấy, trong đó giấy cactong, bao gói là các loại sản phẩm có nhu cầu ngày càng tăng cùng với tốc độ phát triển của công nghiệp.

Trong nước đã có nghiên cứu về thu nhận bột giấy hiệu suất cao từ thân cây ngô theo phương pháp xử lý hai công đoạn với hydropeoxit trong môi trường kiềm (Lê Quang Diễn, Thái Đình Cường, Doãn Thái Hòa, 2011). Trong nghiên cứu này, phương pháp tương tự đã được nghiên cứu, với thay thế kiềm (NaOH) bằng axit và bổ sung xúc tác Na₂MoO₄.

Mục tiêu của nghiên cứu là thiết lập được chế độ công nghệ thân thiện môi trường tạo bột giấy hiệu suất cao từ thân cây ngô có thể sử dụng làm nguyên liệu sản xuất giấy carton, bao gói, phù hợp với điều kiện sản xuất ở Việt Nam.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là thân Ngô ba tháng tuổi trồng tại xã Vĩnh Linh - Vĩnh Tường - Vĩnh Phúc, được làm sạch, phơi khô, cắt mảnh và nghiền sơ bộ theo phương pháp chuẩn bị nguyên liệu phi gỗ cho sản xuất bột giấy.

Thành phần hoá học cơ bản của nguyên liệu được xác định theo các phương pháp tiêu chuẩn hóa TAPPI (Technical Association of pulp and Paper Industry), GOST, về phân tích thành phần hóa học gỗ và nguyên liệu phi gỗ, thân ngô dùng cho phân tích thành phần hóa học được nghiền nhỏ, lấy phần giữa lỗ sàng 0,25 - 0,5.

Quá trình tạo bột giấy được tiến hành bằng các thiết bị chuyên dụng tại Phòng thí nghiệm Khoa Chế biến, Trường Đại học Lâm nghiệp: Nấu bột được tiến hành trong các bình tam giác thủy tinh có dung tích 500 ml lắp với sinh hàn ngược, được gia nhiệt trong bể glycerin tới nhiệt độ sôi của dịch nấu. Mỗi mẻ nấu tiến hành với 12 g nguyên liệu khô tuyệt đối. Dịch nấu được bổ sung đảm bảo tỷ dịch là 1/14. Nhiệt độ và thời gian nấu được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Bột sau nấu được tách dịch đen, rửa theo phương pháp

khuyếch tán sơ bộ, rồi tiếp tục xử lý bằng dung dịch NaOH 0,5% trong vòng 1h. Sau đó bột được rửa, trung hoà bằng dung dịch CH₃COOH tới độ pH: 6 - 7, giữ trong 60 phút, lại được rửa và sàng chọn bằng sàng phòng thí nghiệm, đánh toại và sấy khô để xác định hiệu suất và phân tích tính chất.

Nấu bột để phân tích tính chất cơ lý của bột được thực hiện trong các nồi nấu dung tích 1 lít, gia nhiệt trong bể glycerin, mức dùng hoá chất, nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh theo yêu cầu.

Tính chất của bột giấy và một số tính chất của nước thải của quá trình tạo bột giấy đã được phân tích theo các tiêu chuẩn TCVN hiện hành và được tiến hành tại phòng thí nghiệm bộ môn Giấy - xenluloza Viện công nghệ hóa học Đại học Bách khoa Hà Nội.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định hàm lượng các thành phần hóa học của thân cây ngô

Theo kết quả phân tích mẫu đã được tạo ra theo tiêu chuẩn TAPPY về phân tích thành phần hóa học của gỗ và các loại thực vật có sợi, hàm lượng một số thành phần hóa học của thân cây ngô được thể hiện trong bảng 01.

Bảng 01. Hàm lượng các thành phần hóa học cơ bản của thân cây ngô

STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng (%)
1	Tro	5,2
2	Xenluloza	5,9
3	Lignin	22,1
4	Các chất tan trong NaOH 1%	32,4

Có thể thấy hàm lượng các chất tan trong NaOH của mẫu thân ngô dùng cho nghiên cứu rất cao so với tre nứa, gỗ, điều này cho thấy nguyên liệu này rất dễ bị nấm mục dễ bị ảnh hưởng về chất lượng dưới tác động của môi trường. Hàm lượng tro đạt 5,2% tương đương với các loại rơm rạ, điều này có ảnh hưởng không nhỏ đến quá trình tạo bột giấy.

Để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như:

mức dùng hydropeoxit, mức dùng H₂SO₄ và mức bổ sung xúc tác tới hiệu quả quá trình nấu bột, tác giả đã tiến hành nấu thân cây ngô 2 giai đoạn:

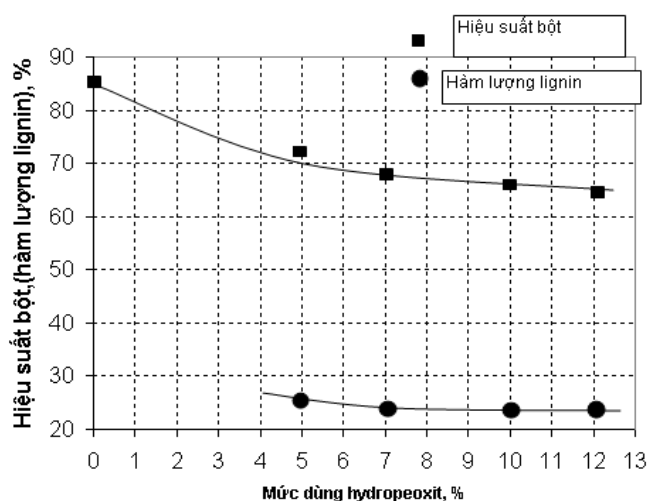
Giai đoạn 1: Nấu bằng dung dịch hydropeoxit có bổ sung xúc tác natri molipdat với mức dùng H₂O₂, mức dùng H₂SO₄, và mức bổ sung xúc tác khác nhau, với tỷ lệ dịch nấu là 14:1.

Giai đoạn 2: Bột sau nấu được trích ly kiềm bằng dung dịch NaOH 0,5% trong vòng 1h với tỷ lệ dịch là 5:1.

3.2. Xác lập chế độ công nghệ nấu thích hợp (giai đoạn 1)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của mức dùng hydropeoxit tới hiệu suất và tính chất của bột (hình 01) cho thấy, chỉ với 5% mức dùng H₂O₂ lượng các chất tan vào dung dịch khá cao. Ở điều kiện trên, các chất hoà tan có thể là các chất tan trong nước nóng, hemixenlulo, các

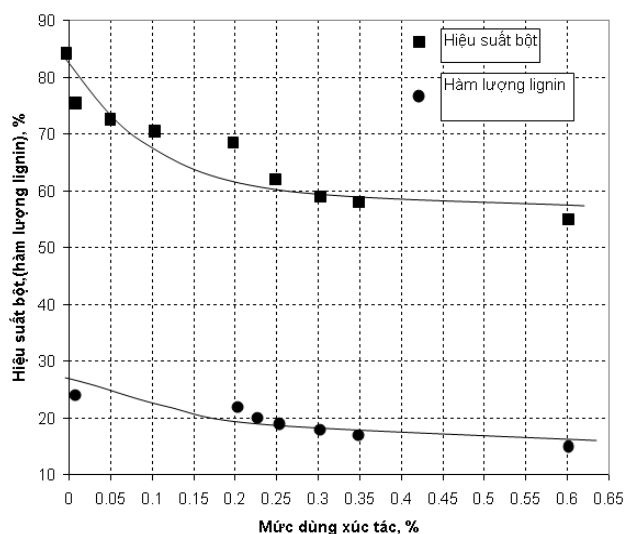
chất trích ly, và một phần lignin. Tăng dần mức dùng H₂O₂ thu được bột chất lượng hơn, tuy nhiên về mặt kinh tế thì để sản xuất bột hiệu suất cao từ loại nguyên liệu phi gỗ như vậy là không hiệu quả. Để thu được bột hiệu suất khoảng (65 - 70)% chỉ bằng cách tăng mức dùng H₂O₂ cũng không hiệu quả (mức dùng H₂O₂ sẽ rất cao). Như vậy, cần nghiên cứu thay đổi mức dùng 2 thành phần dịch nấu còn lại để đạt được mục đích như vậy.



Hình 01. Ảnh hưởng của mức dùng hydropeoxit tới hiệu suất và hàm lượng lignin của bột giấy thu được (Mức dùng hóa chất: 1,5% H₂SO₄ và 0,01% Na₂MoO₄ so với nguyên liệu khô tuyệt đối (KTĐ); thời gian nấu: 2h)

Thực nghiệm với mức dùng xúc tác khác nhau (hình 02) có thể thấy, khi mức dùng xúc tác tăng thì mức độ tách loại lignin cũng

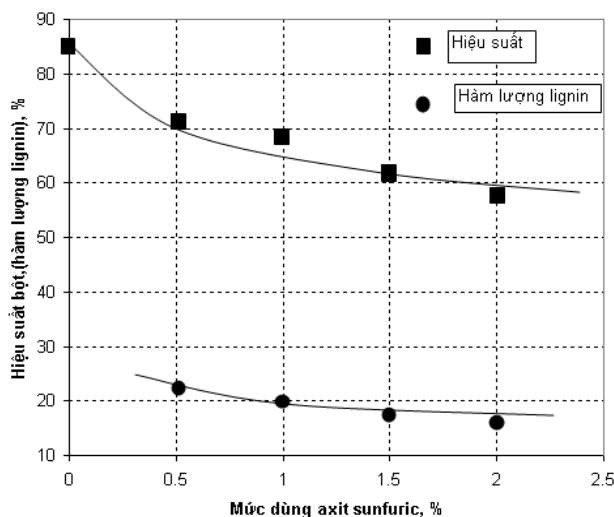
tăng. Hiệu quả nhất là mức dùng xúc tác (0,1 - 0,2)%, tương ứng với hiệu suất bột khoảng (65 - 70)%.



Hình 02. Ảnh hưởng của mức dùng Na₂MoO₄ tới hiệu suất và hàm lượng lignin của bột giấy (Mức dùng hóa chất: 5% H₂O₂ và 1,5% H₂SO₄ so với nguyên liệu KTĐ; thời gian nấu: 2h)

Tương tự ta thấy, mức dùng H_2SO_4 cũng ảnh hưởng tới hiệu suất và tính chất của bột. Axit sunfuric không những là chất đóng vai trò môi trường, mà còn là chất xúc tác quá trình thủy phân polysaccarit (trong điều kiện nấu trên thì chủ yếu là hemixenlulo). Vì vậy, tăng

mức dùng H_2SO_4 sẽ thúc đẩy quá trình thủy phân, bằng chứng là hiệu suất bột giảm mạnh hơn so với tốc độ hoà tan lignin. Để thu được bột hiệu suất (65 - 70)% có thể lấy mức dùng H_2SO_4 trong khoảng (0,5 - 1,5)% (hình 03).

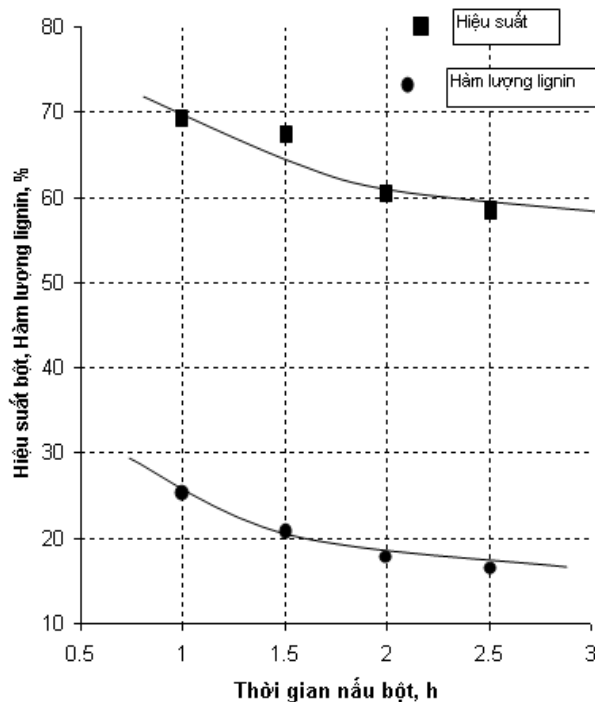


Hình 03. Ảnh hưởng của mức dùng H_2SO_4 tới quá trình nấu

(Mức dùng hóa chất: 5% H_2O_2 và 0,25 % Na_2MoO_4 so với nguyên liệu KTD; thời gian nấu: 2h)

Với thời gian nấu khác nhau, hiệu suất và tính chất của bột cũng có những thay đổi theo quy luật tương tự (hình 04): tăng thời gian nấu tăng mức hoà tan của lignin, kéo theo hiệu suất

bột giảm, do phản ứng thủy phân polysaccarit. Để đạt hiệu suất bột khoảng (65 - 70)% chỉ cần nấu trong khoảng (1 - 1,5)h.



Hình 04. Ảnh hưởng của thời gian nấu tới quá trình nấu

(Mức dùng hóa chất: 5% H_2O_2 ; 1,5% H_2SO_4 và 0,25 % Na_2MoO_4 so với nguyên liệu KTD)

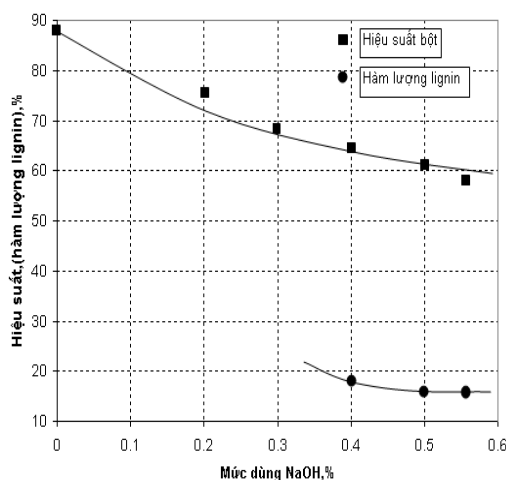
Như vậy, chế độ công nghệ nấu thích hợp (giai đoạn 1) được xác lập như sau:

- Mức dùng hóa chất: 5% H₂O₂; 1,5% H₂SO₄ và 0,25 % Na₂MoO₄ so với nguyên liệu KTĐ;
- Thời gian nấu: 1,5 giờ;
- Tỷ dịch nấu: 14/1.

3.3. Xác lập chế độ công nghệ trích ly kiềm bột sau nấu

Tiến hành nấu với chế độ công nghệ đã xác lập nêu trên. Bột sau nấu được xử lý với dung dịch NaOH trong 1 giờ, với mức dùng NaOH

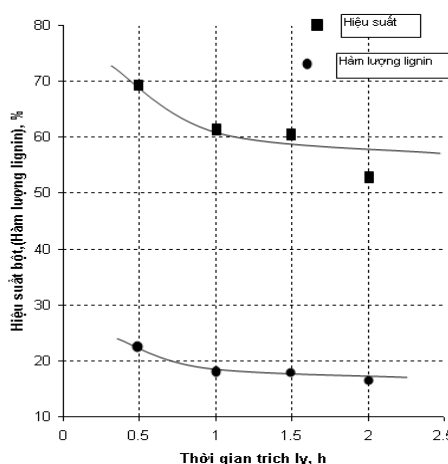
trong khoảng (0,2 - 0,55)% so với nguyên liệu KTĐ. Kết quả (hình 05) cho thấy, mức dùng kiềm ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất và hàm lượng lignin trong bột. Tăng mức dùng kiềm đến một giới hạn nào đó thì có thể trích ly hoàn toàn lignin hoà tan trong bột. Tuy nhiên, hydroxit natri cũng ảnh hưởng tới sự hoà tan polysaccarit. Chứng tỏ là các polysaccarit trong thân cây ngô rất dễ hoà tan trong môi trường kiềm. Để thu được hiệu suất bột (65 - 70)% chỉ cần mức dùng kiềm (0,3 - 0,4)%.



Hình 05. Ảnh hưởng của mức dùng NaOH tới hiệu suất và hàm lượng lignin của bột sau nấu

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian trích ly kiềm tới hiệu suất và tính chất của bột đã tiến hành xử lý bột sau nấu với mức dùng kiềm 0,5% so với nguyên liệu KTĐ, và thay đổi thời gian trích ly, đã thu được kết quả được trình bày trên hình 06. Có thể thấy, thời gian trích ly kiềm ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất bột và

hàm lượng lignin tan. Tăng thời gian trích ly kiềm, có thể hoà tan được tới trên 50% lượng lignin ban đầu. Tuy nhiên, quá trình nấu cũng kéo theo giảm hiệu suất bột. Để thu được hiệu suất bột (65 - 70)% chỉ cần trích ly trong khoảng (0,5 - 1)h.



Hình 06. Ảnh hưởng của thời gian trích ly kiềm tới hiệu suất và hàm lượng lignin của bột

Như vậy, điều kiện trích ly kiềm thích hợp là: mức dùng NaOH (0,3 - 0,4)% so với nguyên liệu KTĐ, thời gian xử lý: (1,0 - 1,5)h.

So sánh kết quả thực nghiệm nấu nguyên liệu với từng loại hóa chất riêng biệt (không kết hợp hệ tách loại lignin và xúc tác), kết hợp với trích ly kiềm bột sau nấu cho thấy, từng tác nhân riêng biệt hầu như không có tác dụng đối với các thành phần của nguyên liệu. Tối đa chỉ có khoảng 15% khối lượng nguyên liệu bị hoà tan tương đương với lượng các chất tan trong nước nóng của nguyên liệu. Bên cạnh đó, có thể thấy tác dụng thuỷ phân của axit sunfuric đối với polysaccarit chỉ diễn ra mạnh khi mà lignin bị phân huỷ, có thể quan sát hiện tượng này bằng kết quả các mẻ nấu trước.

Phân tích tính chất cơ lý học của bột giấy hiệu suất cao (bột giấy thu được có hiệu suất 65,7%, ở độ nghiền 39°SR, có độ dài đứt 3670 m, chỉ số xé 4,38 (mN.m²/g) và chỉ số bục 1,51 (KPa.N.m²/g) có thể thấy, so với bột giấy tái chế từ hòm hộp carton (Papermarking Science and Technology, 2005) (bột OCC sau đánh tơi có tính chất cơ lý như: độ dài đứt 3730 m, chỉ số xé 0,91 (mN.m²/g), chỉ số bục 2,36 (KPa.N.m²/g); còn bột OCC sau khi khử mực có tính chất cơ lý như: chỉ số xé 0,0134 (mN.m²/g), chỉ số bục 2,4 (KPa.N.m²/g), bột giấy thu được có tính chất cơ lý tương đương với bột OCC, thậm chí còn vượt trội về chỉ số xé. Vì vậy, bột giấy này hoàn toàn có thể làm giấy bao gói, carton.

Nghiên cứu khả năng tái sử dụng dịch nấu cho thấy, nấu bột bằng dịch đen bổ sung 5% H₂O₂ (so với nguyên liệu KTĐ), với điều kiện nấu tương đương, thu bột giấy có hiệu suất 62,4%, điều đó chứng tỏ hoàn toàn tái sử dụng dịch nấu để tận dụng hoá chất của dịch đen.

V. KẾT LUẬN

- Thân ngô hoàn toàn có thể sử dụng làm

nguyên liệu cho sản xuất bột hiệu suất cao hoặc bột bán hoá. Với thành phần hóa học của thân cây ngô: hàm lượng xenlulo 41,7%; lignin 22,1%; độ tro 5,2%; hàm lượng các chất tan trong dung dịch NaOH 1% là 32,4%.

- Nấu ở nhiệt độ sôi của dung dịch (khoảng 100°C) với tỉ dịch 1:14, trong 1,5 giờ, sử dụng hệ tác nhân thích hợp, bao gồm 5% H₂O₂; 1,5% H₂SO₄ và 0,25% Na₂MoO₄ so với nguyên liệu KTĐ, kết hợp với xử lý tiếp theo bằng dung dịch NaOH (trích ly kiềm) với mức dùng 0,5% NaOH so với nguyên liệu KTĐ, tỉ dịch 1:5, ở 100°C trong 1 giờ, cho bột có hiệu suất 65%.

- Tính chất cơ lý học của bột giấy thu được với các chỉ tiêu: độ dài đứt 3670 m, chỉ số xé 4,38 (mN m²/g) và chỉ số bục 1,51 (KPa.N.m²/g) tương đương bột giấy tái chế từ hòm hộp carton (OCC).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Quang Diễn, Thái Đình Cường, Doãn Thái Hòa (2011). Phương pháp mới sản xuất bột giấy hiệu suất cao từ thân cây ngô sử dụng dung dịch H₂O₂ và CH₃COOH bổ sung xúc tác. *Tạp chí Hóa học*, T49, số 2(ABC).

2. M. V. Efanov, and R. Yu. Averin (2004). Peroxide-Ammonia delignin of bulo. *Chemistry of Natural compounds*, vol. 40. no. 2.

3. Р. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, В. Е. Тарабанько (2001). Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. Пероксидная варка древесины разных пород. *Химия растительного сырья*, №3, с. 11 - 15.

4. Р. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, Н. В. Каретникова (2003). Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода в кислой среде. *Химия растительного сырья*, №3, с. 9 -13.

5. R. Z. Pen, A. V. Byvshev, I. L. Shapiro, O. A. Kolmakova and A. A. Polyutov (2004). Peroxide cellulose-New raw material for Chemical processing. *Fibre chemistry*, vol.36, no.2, p.116 - 118.

**STUDY ON OBTAINING OF HIGH YIELD PULP FROM CORN STALKS
USING HYDROGEN PEROXIDE AND SULFURIC ACID SOLUTION
WITH SODIUM MOLIBDATE ADDING AS CATALYST**

Nguyen Thi Minh Nguyet

SUMMARY

The methods employed in the study involve making samples and analyzing samples by TAPPI. Results show that ash content of corn stalks accounts for about 5.2%. The solute concentration of 1% NaOH 1% (32.4%) is higher than some timber bamboo. The main components is cellulose (41.7%) and lignin (22.1%). The research results of pulping process from cornstalks comprising the steps of cooking, grinding and alkaline extraction. The cooking liquor comprised hydrogen peroxide and acetic acid as a delignification agent with the presence of Na_2MoO_4 as a catalyst. The pulp was then subjected to sodium extraction. The optimal pulping was determined at 100°C for 90 min with chemical doses (w % vs. bdm) of H_2O_2 - 5, H_2SO_4 - 1.5, and Na_2MoO_4 - 0.25, followed by alkaline extraction using NaOH 0.5% at 100°C for 60 min. Cornstalks pulp yield was (65 - 66)% with lignin content of (17 - 18)%. Based on determined mechanical properties this pulp may be used for carton and packaging paper production. The “black liquor” from cooking process may be recycled for the next cooks.

Keywords: *Black liquor, comstalks, lignin, pulp, xenluloza.*

Người phản biện : TS. Phan Huy Hoàng
Ngày nhận bài : 12/3/2016
Ngày phản biện : 15/3/2016
Ngày quyết định đăng : 20/3/2016