

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ENZYM THƯƠNG PHẨM TRONG QUÁ TRÌNH NGHIÊN HỖN HỢP BỘT GIẤY TẮY TRẮNG CHO SẢN XUẤT GIẤY IN, VIẾT

Lê Quang Diễn¹, Phan Huy Hoàng¹, Phan Thị Thảo², Đặng Thị Thanh Nhân³

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Công ty Giấy Bình An

³Trường Đại học Nông lâm Thành phố Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 15-5-2013

Abstract

Enzyme application has emerged as a powerful tool for providing benefits to paper mills in various sections like pulping, bleaching, refining or beating and deinking. In this paper, the laboratory study on enzymatic treatment of mixed hardwood (acacia CTMP and LBKP 90) and softwood pulp (NBKP 90) has performed for evaluating the effect of commercial enzyme FibreZyme™ LBR by applying the treatment at different temperature (from 30 °C to 60 °C) reaction times (from 30 min to 180 min) and enzyme dosage (from 215 U/kg to 720 U/kg) that were comparable with non-enzyme treated samples before the refining step. The valid technological regime was chosen as follows: enzyme dosage of 420-440 U/OD kg pulp, treatment temperature of 40-45 °C and treatment time of 60-120 min. This treatment improved pulp refining and quality by development of fibrillation and also affected physical strength properties of paper. There was a significant decrease in refining time to achieve same level of Schopper Riegler Freeness ("SR) of pulp. The fiber morphology difference between before and after treatment was revealed by the microscopic observations performed by Scanning Electron Microscope (SEM). The SEM analysis showed that the surface of cellulose treated fibre had some swelling and fibrillar phenomenon that lead to strong paper properties such as tear index, tensile index and burst index.

Keywords: Acacia CTMP, pulp enzymatic treatment, pulp refining, fibre morphology, paper strength.

1. MỞ ĐẦU

Trong sản xuất bột giấy, quá trình sản xuất bột cơ là quá trình tiêu tốn nhiều điện năng, gặp nhiều khó khăn trong việc duy trì và nâng cao chất lượng bột giấy, còn một trong những công đoạn phức tạp, có ảnh hưởng quyết định tới tính chất của giấy và cũng tiêu tốn nhiều điện năng, đó là công đoạn nghiền bột cho xeo giấy đối với tất cả các loại bột giấy.

Ứng dụng enzyme trong sản xuất bột giấy đã khẳng định hiệu quả và đang được triển khai rộng rãi trong nhiều công đoạn sản xuất, mang lại những lợi ích về kinh tế, môi trường, nâng cao tính cạnh tranh của sản phẩm, mà các giải pháp công nghệ khác không đáp ứng được [1, 4, 6]. Trong công đoạn chuẩn bị bột giấy cho xeo giấy, khi mà tiêu hao điện năng nghiền có thể chiếm tới trên dưới 30 % tổng tiêu hao điện năng của cả quá trình sản xuất, thì ứng dụng enzyme biến tính xơ sợi là giải pháp công nghệ

hữu hiệu nhất, giúp nâng cao chất lượng giấy và tiết kiệm điện năng [2, 3, 5].

FibreZyme™ LBR là loại enzyme thương phẩm trợ nghiền hiệu quả của hãng Dyadic International, có nguồn gốc từ chủng *Chrysosporium*, đã được nghiên cứu và đang ứng dụng cho các loại bột giấy khác nhau, như bột sunfat gỗ cứng, từ tre và OCC, sử dụng cho sản xuất giấy bao gói, giấy in, giấy viết chất lượng cao [1, 7]. Mặc dù vậy, đối với mỗi loại nguyên liệu xơ sợi, quá trình sản xuất, thực tế ứng dụng lại đòi hỏi những nghiên cứu cụ thể về lượng dùng enzyme, thời gian phản ứng, ..., nhằm đạt được hiệu quả tốt nhất về giảm tiêu hao năng lượng và cải thiện chất lượng của bột giấy.

Trong một số công bố trước đây, chúng tôi đã trình bày kết quả nghiên cứu ứng dụng enzyme cho quá trình tẩy trắng bột giấy. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ứng dụng enzyme trợ nghiền đối với hỗn hợp bột giấy sử dụng cho sản xuất giấy in, viết.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Bột giấy sử dụng là hỗn hợp 55 % bột CTMP75 gỗ keo của Tập đoàn Tân Mai, có độ trắng 75 % ISO; 30 % bột sunfat gỗ cứng tẩy trắng LBKP 90 (Chile), có độ trắng 90 % ISO và 15 % bột sunfat gỗ mềm tẩy trắng NBKP 90 (Indonesia), có độ trắng 90 % ISO. Tỷ lệ phối trộn này là tỷ lệ phối trộn cho sản xuất giấy in, viết của nhà máy giấy Bình An (Tập đoàn Tân Mai) và một số nhà máy giấy khác ở nước ta.

Enzyme sử dụng là FibreZyme™ LBR (Dyadic Int.), dạng dung dịch đặc, có nhiệt độ sử dụng 25-60 °C, pH thích hợp 6,0-8,0, bị mất hoạt lực ở pH ~ 11 và nhiệt độ > 70 °C.

Hoạt lực của enzyme được xác định ở thời điểm sử dụng cho nghiền cứu bao gồm CMCase (720 U/ml), xylanase (740 U/ml) và mannanase (35 U/ml).

Xử lý hỗn hợp bột giấy bằng enzyme được tiến hành trong túi polyetylen kín, ngâm trong bể nước ổn nhiệt, với nồng độ bột 10 %. Mỗi lần xử lý với khoảng 30 g bột khô gỗ. Điều kiện xử lý (mức sử dụng enzyme, nhiệt độ, thời gian xử lý) được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Trong quá trình xử lý, cứ sau khoảng 10 phút, túi bột được lấy ra và bộp trộn đều, tới khi kết thúc thực nghiệm, sau đó túi bột được chuyển sang bể chứa nước nóng mới sôi và ngâm trong 10 phút để khử hoạt lực của enzyme, rồi tiếp tục chuyển sang công đoạn nghiền.

Nghiền hỗn hợp bột giấy được tiến hành bằng máy nghiền Hà Lan với nồng độ bột 1 %. Độ nghiền của bột được đo theo phương pháp tương ứng với ISO 5267-1.

Xco mẫu cho phân tích tính chất được tiến hành bằng máy xco RTI Rapid-Kothen (Áo) theo ISO 5269-2. Tính chất của bột giấy được xác định: chiều dài đứt theo ISO 1924-1; độ bền xé theo ISO 1974; độ chịu bực theo ISO 2578.

Ảnh hiện vi điện tử quét SEM của bột giấy được xác định bằng kính hiển vi điện tử Jeol 5410 LV.

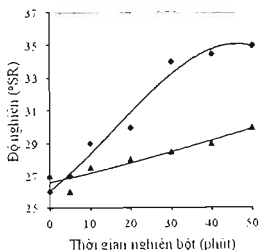
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Theo đặc tính sử dụng, khoảng nhiệt độ sử dụng của FibreZyme™ LBR tương đối rộng, đặc trưng cho enzyme thế hệ mới, ứng dụng trong sản xuất bột giấy.

Như đã biết, quá trình nghiền bột có ảnh hưởng rất lớn tới tính chất của giấy. Bằng một loạt các nghiền cứu sơ bộ, về ảnh hưởng của xử lý hỗn hợp bột bằng enzyme (với mức sử dụng 0,2 ml/kg, ở 30-40 °C trong 120 phút) tới tính chất của bột giấy, đã xác định được rằng hiệu quả của enzyme tăng khi

hiệt độ tăng, tuy nhiên không có sự khác biệt nhiều. Trong thực tế sản xuất, bột giấy sử dụng cho sản xuất giấy thường được đánh tơi với nước nóng, vì vậy mà huyền phù bột thông thường có nhiệt độ 30-50 °C tùy thuộc vào điều kiện sản xuất, môi trường. Từ đó đã lựa chọn nhiệt độ xử lý là 40 °C cho các nghiên cứu tiếp theo.

Theo dõi sự thay đổi độ nghiền của bột theo thời gian nghiền, đối với hai mẫu bột xử lý bằng nước và xử lý bằng dung dịch enzyme với mức sử dụng enzyme 0,2 ml/kg có thể thấy, enzyme có ảnh hưởng rõ rệt tới quá trình nghiền (hình 1). So với không sử dụng enzyme, mới chỉ khoảng 5 phút sau khi bắt đầu nghiền, bột đã có độ nghiền cao hơn. Ảnh hưởng của enzyme càng biểu hiện rõ rệt hơn khi kéo dài thời gian nghiền. Tuy nhiên để đạt độ nghiền 40°SR hoặc cao hơn (theo yêu cầu của quá trình sản xuất giấy), thì thời gian nghiền bột đã qua xử lý bằng enzyme vẫn còn phải kéo dài, vì vậy đã tiến hành các thực nghiệm với mức sử dụng enzyme cao hơn.



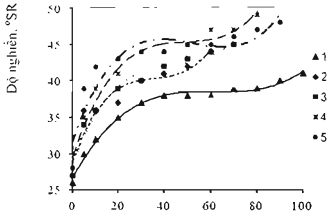
Hình 1: Sự thay đổi độ nghiền của bột giấy theo thời gian nghiền

(1- Bột xử lý bằng nước, 2- Bột được xử lý bằng enzyme với mức sử dụng 0,2 ml/kg, Thời gian xử lý: 120 phút ở 40 °C)

Kết quả thu được (hình 2) cho thấy, với mức sử dụng 0,3 ml/kg, hiệu quả của enzyme vẫn còn rất thấp. Để đạt độ nghiền 40°SR phải cần thời gian nghiền tới > 90 phút. Trong khi đó, với mức sử dụng cao hơn (0,4-0,6 ml/kg), để đạt độ nghiền tương đương có thể giảm được thời gian nghiền đáng kể (tương ứng là từ 8 đến 30 phút).

Nếu như với mức sử dụng 0,5 ml/kg, thời gian nghiền cần thiết để đạt độ nghiền 40°SR khoảng 20 phút, thì với mức sử dụng 0,6 ml/kg, thời gian tương ứng chỉ khoảng 13 phút. Tiếp tục tăng mức dùng lên 1ml/kg, có thể giảm được thời gian nghiền xuống còn khoảng 8 phút. Xét về hiệu quả kinh tế thì mức sử dụng khoảng 0,5-0,6 ml/kg (tương đương 420-440 U/kg) là thích hợp, bởi với mức sử dụng gần

gấp đôi mức này mà thời gian nghiền giảm không được nhiều. Hơn nữa, khi cần đạt độ nghiền cao hơn (45°SR) thì thời gian nghiền bột với hai mức sử dụng enzym này là tương đương nhau (khoảng 40 phút)

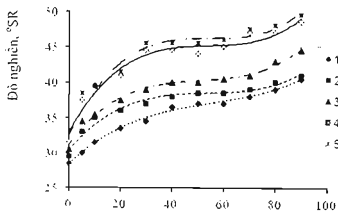


Thời gian nghiền bột, phút

Hình 2: Ảnh hưởng của mức sử dụng enzym tới độ nghiền của bột giấy

(1 0,3 ml/kg; 2 0,4 ml/kg; 3 0,5 ml/kg; 4 0,6 ml/kg; 5 1,0 ml/kg; Thời gian xử lý bột bằng enzym 120 phút ở 40°C)

Trên thực tế, đối với những nhà máy sản xuất bột giấy tẩy trắng và sử dụng tại chỗ cho sản xuất giấy, công đoạn xử lý bột bằng enzym có thể tiến hành trong các bể chứa bột với thời gian lưu thậm chí có thể kéo dài hàng chục giờ, vì vậy sẽ không gặp khó khăn khi thời gian xử lý bằng enzym bị kéo dài. Nhưng đối với những nhà máy sản xuất giấy từ bột thương phẩm (chiếm phần lớn ở nước ta), việc xử lý bằng enzym với thời gian kéo dài sẽ gặp nhiều khó khăn, khi phải đầu tư hệ thống bể xử lý. Vì vậy xác định được thời gian xử lý thích hợp là yếu tố quan trọng.



Thời gian nghiền, phút

Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian xử lý bột giấy bằng enzym tới độ nghiền

(1 xử lý 30 phút; 2 60 phút; 3 90 phút; 4 120 phút; 5 180 phút; Mức sử dụng enzym: 0,6 ml/kg; Nhiệt độ xử lý bột bằng enzym: 40°C)

Thay đổi thời gian xử lý bột bằng enzym và khảo sát sự biến đổi độ nghiền của bột theo thời gian nghiền (hình 3) có thể thấy, thời gian xử lý bột bằng enzym có ảnh hưởng rõ rệt tới quá trình nghiền. Cụ thể, với thời gian xử lý 30 phút, ảnh hưởng của enzym hầu như chưa đáng kể. Để đạt độ nghiền 40°SR, thời gian nghiền bột cần thiết là khoảng 80 phút. Với thời gian xử lý 90 phút, thời gian nghiền giảm xuống còn khoảng 50 phút, còn với thời gian xử lý 120 phút, thời gian nghiền bột tới cùng độ nghiền chỉ còn khoảng 20 phút. Tuy nhiên, tiếp tục tăng thời gian xử lý (tới 180 phút), thời gian nghiền cần thiết có giảm nhưng không đáng kể nữa. Do đó có thể thấy thời gian xử lý bột 120 phút là thích hợp. Mặc dù vậy, tùy thuộc vào độ nghiền cần đạt và năng suất đầu chuyển sản xuất mà tiến hành xử lý trong thời gian 60-120 phút.

Quan sát ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của bột giấy với độ phóng đại khác nhau (hình 4), có thể thấy xử lý bột giấy bằng enzym đã ảnh hưởng nhất định đến hình thái xơ sợi của bột giấy. Nếu như đối với bột chưa nghiền không xử lý với enzyme (hình a1,b1,c1) và đã xử lý enzym với các mức sử dụng khác nhau (a2,b2,c2 và a3,b3,c3), sự ảnh hưởng chưa rõ rệt lắm khi chưa có tác dụng cơ học, hình dạng xơ sợi hầu như không có sự thay đổi. Tuy nhiên quan sát kỹ bề mặt xơ sợi ở các mức phóng đại cao hơn, có thể thấy bề mặt các xơ sợi (fibrils) của bột đã qua xử lý enzym nhẵn hơn, tức enzym đã làm tách các xơ sợi ngắn và vi sợi (microfibril) ra khỏi các xơ sợi, phần còn lại là các xơ sợi dài. Đây cũng là một trong những lý do làm cho bột sau xử lý bằng enzym có thể có độ bền đứt và độ bền xé tăng.

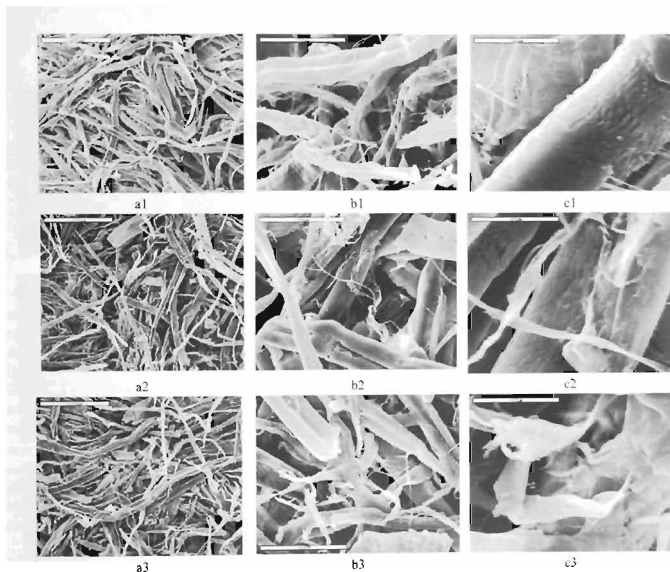
Sự ảnh hưởng của enzym được biểu hiện rõ rệt hơn sau nghiền (hình 5). So với bột không xử lý enzym, bột giấy qua xử lý enzym đã trở nên tốt hơn, mức độ phân tủa, chổi hóa của xơ sợi tốt hơn (hình a4,b4,c4) và a5,b5,c5), có xơ sợi thân hơn và dài hơn (hình a5,b5,c5). So với mẫu bột không sử dụng enzym thì khả năng phân tủa, chổi hóa bề mặt xơ sợi là cao hơn ở mức dùng enzym 0,5 ml/kg và cao hơn hẳn ở mức dùng 0,6 ml/kg KTD. Sự tách lớp giữa các lớp xơ sợi với nhau tạo thành những xơ sợi mỏng hơn cũng đã diễn ra dễ dàng hơn, nhờ đó mà giảm được thời gian nghiền bột đến cùng một độ nghiền.

Kết quả phân tích tính chất cơ-lý học của bột giấy cho thấy, xử lý bột giấy bằng enzym không những không ảnh hưởng đến độ bền cơ học của bột, mà còn cải thiện được độ bền đứt, bền xé và độ chịu bục, cụ thể là độ dài đứt tăng 13 %, chỉ số xé và chỉ số bục tăng gần 20% (bảng 1).

Bảng 1: Tính chất cơ-lý học của bột giấy

Chỉ số	Bột không xử lý bằng enzym*	Bột xử lý bằng enzym* với mức sử dụng 0,6 ml/kg
Chiều dài đứt, m	2145	2418
Chỉ số xé, mN.m ² /g	4,0	4,8
Chỉ số bục, kPa.m ² /g	0,5	0,6

(*)-Thời gian xử lý bột: 120 phút ở 40 °C.



Hình 4: Ảnh SEM của bột giấy chưa nghiền với độ phóng đại khác nhau
 (1: Bột không xử lý với enzym; 2: Bột xử lý bằng enzym với mức sử dụng 0,5 ml/kg;
 3: Bột xử lý enzym với mức sử dụng 0,6 ml/kg, Thời gian xử lý bột: 120 phút ở 40°C)

4. KẾT LUẬN

1. Enzyme FibreZyme®LBR là enzym trợ nghiền hiệu quả cho quá trình nghiền hỗn hợp bột giấy hóa-nhiệt-cơ tẩy trắng từ gỗ keo của Việt Nam và một số loại bột hóa gỗ cứng và gỗ mềm khác, sử dụng cho sản xuất giấy in, giấy viết.

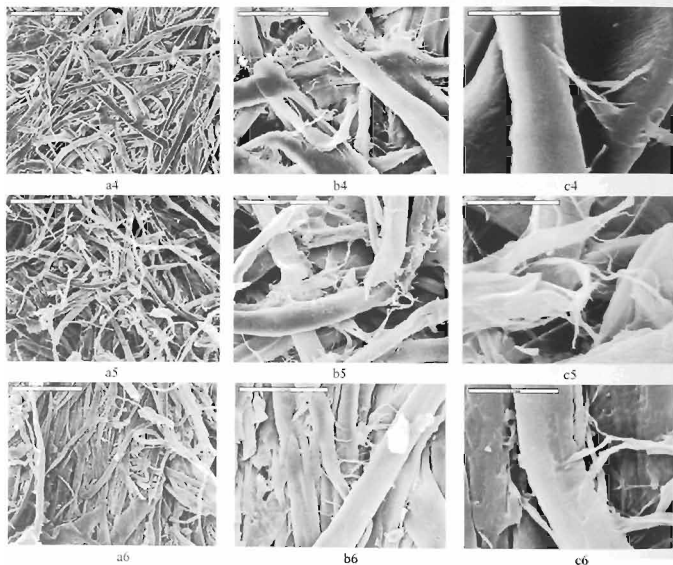
2. Sử dụng enzym trong trường hợp nêu trên đều cho phép giảm đáng kể thời gian nghiền bột, cải

thiện một số tính chất cơ lý học của bột giấy.

3. Chế độ công nghệ thích hợp ứng dụng FibreZyme®LBR cho quá trình nghiền hỗn hợp bột như sau: mức sử dụng enzym 420-440 U/kg, nhiệt độ xử lý 40-60°C, thời gian xử lý 60-120 phút.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện bằng hỗ trợ kinh phí từ Tập đoàn Dyadic International (USA), Inc. và phối hợp của Công ty Giấy Bình An

1. Pratima Bajpai. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, Springer Science+Business Media, 403ps (2012).
2. Sharma Arvind Kumar, Sharma S.K. and Gupta Ankush. *Fibre Modification With Enzymes for Improving Refining and Drainage*, IPPTA J., 24(1), 161-165 (2012).
3. K. Bajpai Pramod. *Emerging Applications of Enzymes for Energy Saving in Pulp & Paper Industry*, IPPTA J., 23(1), 181-186 (2011).
4. Braz J. Demuner, Nei Pereira Junior, Adelaide M. S. Antunes. *Technology Prospecting on Enzymes for the Pulp and Paper Industry*, J. Technol Manag Innov., 6(3), 148-157 (2011).
5. R. Singh, N. K. Bhardwaj. *Enzymatic Refining of Pulps: An Overview*, IPPTA J., 22(2), 109-115 (2010).
6. Peter B. Skals, Anders Krabek, Per H.Nielsen and Henrk Wenzel. *Environmental Assessment of Enzyme Assisted Processing in Pulp and Paper Industry*, Int J LCA, 13(2), 124-132 (2008).
7. Dyadic International (USA), Inc. *FibreZyme™ LBR Product Sheet*.



Hình 5: Ảnh SEM bột giấy sau nghiền (43-45 °SR) với độ phóng đại khác nhau
 (4: Bột không xử lý với enzym; 5: Bột xử lý bằng enzym với mức sử dụng 0,5 ml/kg;
 6: Bột xử lý enzym với mức sử dụng 0,6 ml/kg; Thời gian xử lý bột: 120 phút ở 40 °C)

Liên hệ: Lê Quang Diễn

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

Email: dien.lequang@hust.edu.vn

Điện thoại: 0438684955, 0914300930.