

# CÔNG NGHỆ TẮY TRẮNG TRONG CÔNG NGHIỆP GIẤY VÀ BỘT GIẤY

## TÓM TẮT

Bài báo đánh giá thực trạng và xu hướng công nghệ tẩy trắng trong ngành công nghiệp bột giấy và giấy Việt Nam. Công nghệ sử dụng trong sản xuất công nghiệp một trong những yếu tố quyết định hướng đi, hiệu quả kinh tế môi trường, sức cạnh tranh và phát triển bền vững của ngành. Trên cơ sở tìm hiểu hiện trạng công nghệ tẩy trắng bột giấy trong ngành công nghiệp giấy trong và ngoài nước, từ đó xác định được xu hướng ưu tiên trong tẩy trắng bột giấy. Công nghệ tẩy trắng không Clo nguyên tố ECF (Elementary Chlorin Free) hay cao hơn là công nghệ TCF (Total Chlorin Free) cùng với thông số điều kiện công nghệ, kỹ thuật kèm theo sẽ chiếm nhiều ưu thế trong công nghệ tẩy trắng bột giấy giai đoạn 2021 – 2035.

*Từ khóa: Công nghệ tẩy trắng bột giấy, sản xuất bột giấy, CSDL tẩy trắng bột giấy.*

## 1. MỞ ĐẦU

Mục đích tẩy trắng là làm tăng độ trắng của bột giấy, đồng thời duy trì độ bền của giấy và giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Tẩy trắng bột giấy là một quá trình nhiều công đoạn khác nhau, tùy thuộc vào chủng loại bột và mục đích tẩy trắng, ở mỗi một công đoạn người ta có thể sử dụng một hoặc nhiều chất tẩy [1], lý do là độ trắng tối đa của bột chỉ đạt được khi sử dụng nhiều chất tẩy khác nhau, và tác dụng của chúng đối với các thành phần cần loại bỏ hoặc cần biến tính của bột khác nhau vì vậy điều kiện thực hiện mỗi công đoạn cũng rất khác nhau. Công nghệ tẩy trắng bột giấy được phân thành 03 công nghệ chính: Công nghệ tẩy sử dụng Clo nguyên tố và hợp chất của Clo; Công nghệ tẩy không sử dụng Clo nguyên tố (ECF – Elementary Chlorin Free); Công nghệ tẩy hoàn toàn không sử dụng Clo (TCF - Total Chlorin Free).

Công nghệ tẩy trắng truyền thống thường sử dụng clo nguyên tố và các hợp chất của Clo làm tác nhân tẩy trắng chính vì những hiệu quả mà nó mang lại như độ trắng cao do tác động khử lignin có tính chọn lọc tốt. Tuy nhiên, nước thải của quá trình tẩy trắng này chứa rất nhiều các hợp chất có hại với môi trường và con người [2]. Các hợp chất có chứa clo gây nhiều khó khăn cho quá trình xử lý nước thải. Các hợp chất hữu cơ chứa clo sinh ra trong quá trình tẩy trắng hầu hết là độc hại và ảnh hưởng tới môi trường. Từ lâu để cải tiến công nghệ tẩy nhằm giảm một phần clo, đặc biệt là loại bỏ hoàn toàn việc sử dụng clo nguyên tố đã được các nhà khoa học liên tục tiến hành nghiên cứu và áp dụng tại các nhà máy sản xuất bột giấy. Một trong những thước đo về tác động độc hại của tẩy trắng đối với nước thải là mức AOX. Điều này được biểu thị bằng khối lượng (kg) trên mỗi tấn bột giấy được sản xuất, với con số này càng thấp càng tốt. Việc lựa chọn công nghệ ECF hay TCF để thay thế công nghệ Clo nguyên tử hoặc hợp chất của Clo phụ thuộc vào nhiều yếu tố như môi trường, chính sách chính phủ, nền công nghiệp của mỗi quốc gia, kinh tế, sự đồng bộ trong công nghệ và chủ trương cũng như tiềm năng của doanh nghiệp [3].

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp sử dụng là phương pháp kế thừa dữ liệu, các trang thông tin chính thống ngành công nghiệp giấy trong nước và quốc tế, phương pháp tiếp cận hệ thống trong kinh tế, kỹ thuật, phân tích ngành, phương pháp thống kê, khảo sát thực tế và xin ý kiến chuyên gia, đồng

thời dựa trên kinh nghiệm ứng dụng tiến bộ kỹ thuật trên thế giới. Ngoài ra còn sử dụng phương pháp điều tra, khảo sát một số doanh nghiệp ngành giấy Việt Nam và các một số tổ chức, cá nhân để thu thập dữ liệu về công nghệ tẩy trắng bột giấy.

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Tẩy trắng bằng clo nguyên tố (clo hóa): Mục đích để tách loại lignin còn lại trong bột, khi trong chu trình tẩy trắng có công đoạn xử lý oxy - kiềm sau nấu thì đây có thể xem là sự tiếp tục của quá trình nấu. Khả năng phản ứng cao của clo không đòi hỏi phải tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao. Tẩy trắng bằng clo nguyên tố trong môi trường axit là phương pháp tách loại lignin hiệu quả nhất và thường được sử dụng trong các công đoạn đầu tiên của chu trình tẩy trắng bột hóa truyền thống. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là bản thân chất tẩy clo và các hợp chất của clo có độc tố cao và sự tạo thành một lượng lớn các chất hữu cơ của clo, trong số đó có các hợp chất đặc biệt nguy hại, như dioxin; 2,3,7,8-tetra clorodibenzo-p-dioxin (TCDD); 2,3,7,8-tetra clorodibenzo-furan (TCDF); polyclornated dibenzo-p-dioxin (PCDD)... Với công nghệ tẩy trắng dùng clo, khí clo sục trực tiếp vào huyền phù bột, clo sẽ tác dụng với lignin chứa trong bột tạo thành clolignin và các sản phẩm khác. Các sản phẩm clo hóa lignin hòa tan trong nước và dung dịch kiềm loãng ở công đoạn kiềm hóa tiếp theo, khi rửa bột sẽ được tách bỏ khỏi bột. So với bột sunfit và bột hóa từ nguyên liệu phi gỗ, clo hóa bột sunfat diễn ra phức tạp hơn, vì vậy thời gian xử lý thường kéo dài hơn, nhiệt độ cao hơn. Nguyên nhân là lignin của bột sunfat là các cấu trúc ngưng kết bền hơn, khó phân hủy và khó tan trong dung dịch kiềm hơn. Mức dùng clo phụ thuộc vào hàm lượng lignin trong bột, được xác định theo trị số kappa của bột. Trung bình vào khoảng 0,15 – 0,2% so với bột khô tuyệt đối trên 1 đơn vị kappa. Ngoài ra, mức dùng clo còn phụ thuộc vào nồng độ bột, nhiệt độ xử lý...

Nồng độ bột thích hợp nhất nên duy trì trong khoảng 3 – 4,5%. Với nồng độ bột như vậy, mức hòa tan của clo vào dung dịch sẽ cao hơn, phối trộn với bột tốt hơn, đảm bảo được sự đồng đều phản ứng của bột với clo. Mặt khác, nồng độ clo thấp sẽ tránh được ăn mòn thiết bị, tiêu hao nhiệt năng thấp hơn. Nhược điểm khi sử dụng bột nồng độ thấp là lượng nước tiêu hao lớn, tải lượng rửa và cô đặc bột cao, còn khi sử dụng bột nồng độ cao có thể có nguy cơ tạo thành những vùng phản ứng có nồng độ clo cao dẫn đến cacbohydrat bị phân hủy nhiều, hoặc những vùng có nồng độ clo thấp dẫn đến quá trình tách loại lignin diễn ra chậm. Các loại thiết bị hiện đại cho phép tiến hành công đoạn clo hóa với bột nồng độ 4 – 5% và nồng độ trung bình 10 – 12%. Tốc độ phản ứng của clo rất nhanh, trong điều kiện thường sau 5 phút là lượng clo đã tiêu hao gần 90%. Trên thực tế, thời gian phản ứng cần thiết là 45 – 60 phút đối với bột sunfit từ gỗ, 60 – 90 phút đối với bột sunfat. Nhiệt độ của quá trình tẩy bằng clo trong khoảng 40 – 60°C. Clo hóa ở nhiệt độ cao sẽ thúc đẩy phân hủy cacbohydrat và giảm độ bền cơ học của bột, đặc biệt đối với bột sunfat.

Một trong những phương pháp kiềm chế ảnh hưởng của clo tới cacbohydrat là bổ sung dioxit, tức là tẩy trắng kết hợp với dioxit clo, có khả năng bảo vệ cacbohydrat, nhờ đó mà giảm được mức độ phá hủy cacbohydrat trong công đoạn clo hóa và các công đoạn tẩy trắng sau đó. Mức thay thế clo bằng dioxit clo có thể từ 5 – 100%.

Clo và các hợp chất của nó là những tác nhân tẩy trắng bột giấy hiệu quả nhất trong ngành công nghiệp giấy và được sử dụng rộng rãi, liên tục trong suốt khoảng thời gian từ 1900 đến 1990 ở hầu hết các nhà máy sản xuất bột giấy trên thế giới sử dụng clo trong các quy trình tẩy trắng như: CEOPH; CEDED; (C+D)EHDED; CEH; CEHEH; CEH1H2; CEDED; (CD)EDED. Tại Việt Nam, tẩy trắng sử dụng clo của doanh nghiệp theo công nghệ 3 giai đoạn: C-EOP-H. Tác nhân tẩy chủ yếu là clo nguyên tố, oxy, peroxit, và hypoclorit. Việc sử dụng clo nguyên tố làm tác nhân tẩy trắng gây ô nhiễm môi trường nước và không khí, do tạo ra hợp chất hữu cơ chứa Clo (AOX) với tải lượng  $1 \div 8\text{kg/Adt}$  trong nước thải. Mặc dù, clo nguyên tố là tác nhân tẩy có giá thành rẻ, các loại bột sau tẩy thường có độ trắng và độ bền cơ lý cao do tác động khử lignin có tính chọn lọc tốt của clo và các hợp chất của nó. Hiện nay các nước trên thế giới rất ít sử dụng clo nguyên tố cho tẩy trắng bột giấy. Một số nước châu Âu cấm sản xuất và sử dụng các loại bột giấy sản xuất từ công nghệ này.

Tẩy trắng bằng công nghệ TCF là công nghệ tẩy hoàn toàn không sử dụng clo và hợp chất của chúng mà sử dụng Oxi, axit peracetic, Ozone (O<sub>3</sub>), hypro perozyt (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) thân thiện với môi trường vì nước thải không có clo (mức AOX bằng không) và tẩy trắng bột giấy ở mức tương đối [4]. TCF chủ yếu được áp dụng tại các nước châu Âu, những quốc gia đặt vấn đề môi trường lên hàng đầu. Tuy nhiên chi phí sản xuất bột giấy đi kèm với công nghệ này khá cao do đầu tư thiết bị điều chế ozone cao. Giá thành của bột sản xuất theo công nghệ này thông thường cao hơn 30-50% so với tẩy trắng bằng clo nguyên tố hay tẩy trắng ECF. Công nghệ tẩy trắng TCF phổ biến trên thế giới như: OQ(OP)ZPZP; OQOPP; O(ZQ)(PO)(PO); OQ(OP)Paa(PO); OQ(EOP)AQ(PO/P); Trong đó Q: Chất tạo phức; Z: Ozone; P: hydroperoxit; O: Oxi; T: peraxit; Q: các chất tạo phức.

Công nghệ tẩy không sử dụng Clo nguyên tố ECF được sử dụng phổ biến nhất hiện nay do nó vừa đảm bảo được hiệu quả của quá trình tẩy trắng bột, vừa thân thiện với môi trường lại có chi phí đầu tư hợp lý. Tác nhân tẩy trắng thường sử dụng là dioxyt clo, oxy, peroxyt hydro, ozon [2]... Công nghệ ECF hiện nay đã có nhiều cải tiến về công nghệ, thiết bị nhằm rút ngắn, tối ưu các giai đoạn tẩy, sử dụng dioxyt clo ở nhiệt độ cao, sử dụng oxy và hydro peroxyt trong các giai đoạn tẩy chính để giảm thiểu lượng dioxyt clo sử dụng, giảm tối đa lượng thải AOX ra môi trường, đáp ứng được các yêu cầu ngày càng khắt khe về bảo vệ môi trường.

Trong công nghệ ECF thì hóa chất chính sử dụng là dioxit clo được phát hiện rất sớm, tuy nhiên mãi tới năm 1946 nó mới được dùng lần đầu tiên trong các giai đoạn tẩy trắng thay thế cho một phần clo nguyên tố. Mặc dù vậy do chi phí sản xuất dioxit clo tương đối đắt nên trong suốt từ 1946 đến 1980 tác nhân này vẫn không được chú trọng mà chỉ dùng thay thế một phần clo trong giai đoạn tẩy trắng đầu tiên. Đến nay tẩy trắng bằng dioxit clo phát triển nhanh do nó là một tác nhân tẩy trắng có độ chọn lọc và hiệu quả cao. Một số thuận lợi khi sử dụng dioxit clo là quá trình tẩy trắng ở nhiệt độ cao hơn (60-90°C), nồng độ tẩy trắng được nâng cao (10%), tương ứng với các giai đoạn tẩy tiếp sau do đó cho phép giảm năng lượng và mức dùng nước, hạn chế lượng nước thải. Dioxit clo phản ứng với lignin tạo thành các hợp chất hoà tan trong nước nên giảm được lượng kiềm sử dụng trong giai đoạn trích ly kiềm tiếp sau. Nước thải của quá trình tẩy trắng bằng dioxit clo có hàm lượng AOX thấp hơn nhiều khi tẩy bằng clo nguyên tố. Tẩy trắng bằng dioxit clo cho chất lượng bột tốt hơn: Độ trắng, độ nhớt cao; độ hồi màu thấp, tính chất cơ lý của bột được cải thiện và hiệu suất bột tẩy trắng tốt.

Dioxid clo là một chất oxy hóa mạnh, điện thế oxy hóa khử của nó ít bị thay đổi trong phạm vi pH tương đối rộng. Tính chất này cho phép tẩy bằng dioxid clo trong các môi trường khác nhau. Về cơ chế hóa học, phản ứng oxy hoá của dioxid clo trong quá trình tẩy trắng diễn ra rất phức tạp, nhiều cấu tử chứa clo xuất hiện trong hệ phản ứng như: Axithypoclorơ (HOCl), clo (Cl<sub>2</sub>), ion clorat (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)... Nhiều nhà nghiên cứu đã khẳng định, dioxid clo khi phản ứng với lignin đã nhận một điện tử tạo thành ion clorit (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), ion này không phản ứng trực tiếp với các hợp chất chứa trong bột. Mặt khác một phần dioxid clo khi phản ứng với các hợp chất có trong bột giấy tạo thành HOCl, một phần HOCl sẽ chuyển hoá thành Cl<sub>2</sub> bởi quá trình thủy phân. Axit hypoclorơ và clo sẽ phản ứng với lignin và các hợp chất trong bột giấy tạo ra các hợp chất hữu cơ chứa clo và ion Cl<sup>-</sup>, ion clorit (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) kết hợp với clo (Cl<sub>2</sub>) hoàn nguyên ClO<sub>2</sub>. Axit hypoclorơ phản ứng với ion clorit tạo thành ion clorat (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Trong môi trường axit, ion clorit (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) bị phá huỷ tạo thành ClO<sub>2</sub> và ion Cl<sup>-</sup>.

Như vậy, trong quá trình tẩy bằng dioxid clo, các cấu tử ClO<sub>2</sub>, HOCl, Cl<sub>2</sub> sẽ là các tác nhân chính trong quá trình tẩy trắng. Các cấu tử này, đặc biệt là dioxid clo sẽ tấn công mạnh, phá huỷ nhanh các cấu trúc phenol tự do. Ngoài ra các cấu trúc phenol thế và các cấu trúc chứa nối đôi cũng bị phân huỷ. Sản phẩm của quá trình tạo ra là các axit oxalic, maleic, fumaric và các sản phẩm hữu cơ có chứa clo. Do bị phân cắt, giải trùng hợp thành các mảnh chứa nhóm thế cacboxyl nên các sản phẩm phân huỷ lignin này tan vào trong môi trường phản ứng, còn lại một số sẽ được tách loại trong giai đoạn kiềm hóa tiếp theo. Do dioxid clo có tính chọn lọc khá cao nên ảnh hưởng tới các polysacarit không nhiều, đối với các hợp chất trích ly, dioxid clo phản ứng cũng rất hạn chế và chậm, tuy nhiên nó vẫn có thể oxy hóa một số cấu tử nhựa, phản ứng cộng với các hợp chất không no. Quá trình phản ứng làm xuất hiện các nhóm chức cacboxyl mới, các nhóm này làm tăng khả năng hòa tan các dẫn xuất vào môi trường tẩy.

Công nghệ tẩy trắng ECF là công nghệ mà khí clodioxid thay thế clo do các vấn đề về môi trường đặc biệt đối với quá trình tẩy bột kraft gỗ cứng. Công nghệ ECF đã trở thành công nghệ tẩy vượt trội, được lựa chọn trong quá trình sản xuất bột giấy. Hiện tại công nghệ tẩy trắng phổ biến nhất là công nghệ ECF với nhiều quy trình tiên tiến và hiệu quả. Lượng thải AOX từ các công đoạn tẩy chỉ còn 0,2 – 1,0kg/ADt và sau xử lý có thể giảm 40-60% lượng AOX. Sản lượng bột kraft tẩy trắng theo công nghệ ECF chiếm tới 75-80% sản lượng bột hóa tẩy trắng trên thế giới.

Hiện tại và tương lai công nghệ ECF vẫn giữ vai trò chủ đạo trong công nghiệp bột giấy, song sẽ có nhiều cải tiến hơn về công nghệ, thiết bị nhằm làm giảm tới mức tối đa lượng thải AOX ra môi trường, đáp ứng được các yêu cầu ngày càng khắt khe về bảo vệ môi trường như một số nước quy định nhà máy tẩy trắng bột giấy xây dựng mới sau năm lượng AOX trong nước thải là nhỏ hơn 0,25kg/Adt hay 5,0mg/l...

Nhìn chung hầu hết các nhà máy hiện nay đều sử dụng một trong số các tác nhân tẩy trắng: dioxyt clo, oxy, peroxyt hydro, ozon...trong các giai đoạn tẩy của mình. Các quy trình tẩy hiện đại đều cho độ trắng trên 90% ISO với chất lượng bột khá cao, hàm lượng AOX có trong nước thải ngày càng có xu hướng giảm.

Các sơ đồ tẩy ECF hiện đại trên thế giới là D0-EOP-D1; D0-EP-D1; Z-EOP-D1; (D/Z)-EOP-D1; ODEODD; ODEOPDEPD; OODEOPDND; OOZEOD; O(DZ)EOD; OA(EOP)D(PO);

ODEOPDP; O-D-(EOP)-D-D; O-D-(EOP)-D-P; O-D-(EOP)-D; O-Z-(EOP)-(DND); O-Q-(PO)-DD; O-(PO)-(DQ)-(PO); O(ZD)(O/EO)(ZD)EP; O(Z/D)(EOP)DP. Trong đó: C: Tẩy trắng bằng clo (Clo hóa); D: dioxitclo; E: Kiềm hóa (trích ly kiềm); H: hypoclorit; Q: Chất tạo phức; Z: Ozone; P: hydropeoxit; O: Oxi; T: peraxit; Q: các chất tạo phức. Xu hướng của các quy trình tẩy ECF mới trang bị cho các nhà máy mới xây dựng là rút ngắn, tối ưu các giai đoạn tẩy, sử dụng diôxyt clo ở nhiệt độ cao, sử dụng oxy và peroxyt hydro trong các giai đoạn tẩy chính nhằm hạn chế sử dụng dioxit clo. Bột sau tẩy trắng đều đạt độ trắng 89 – 90%ISO, độ hồi màu không đáng kể.

#### **4. KẾT LUẬN**

Công nghệ tẩy trắng sử dụng trong sản xuất bột giấy là công nghệ tẩy sử dụng Clo nguyên tố và hợp chất là công nghệ cổ điển và ngày càng ít được sử dụng. Công nghệ TCF không gây ảnh hưởng với môi trường chủ yếu được áp dụng tại các nước phát triển, các nước đặt vấn đề môi trường lên hàng đầu nhưng chi phí sản xuất khá cao. Công nghệ ECF được sử dụng phổ biến hiện nay vì đảm bảo được hiệu quả của quá trình tẩy trắng bột, hiệu quả kinh tế và thân thiện với môi trường. Nhiều tranh luận bàn về công nghệ TCF và ECF ở các khía cạnh công nghệ, môi trường, nguyên vật liệu, máy móc sử dụng kèm theo và hiệu quả kinh tế. Về môi trường nhiều chuyên gia, cá nhân, tổ chức bao gồm cả Ủy ban Châu Âu cho rằng về môi trường không có nhiều sự khác biệt đáng kể giữa hai công nghệ này, điều quan trọng hơn là môi trường như chất thải rắn, nước thải, khí thải dùng công nghệ nào để xử lý và xử lý triệt để như thế nào.

#### **Lời cảm ơn**

*Nghiên cứu được thực hiện bằng hỗ trợ kinh phí từ đề tài KHCN "Nghiên cứu xây dựng bộ cơ sở dữ liệu tích hợp cổng thông tin điện tử ngành giấy Việt Nam trong quá trình tái cơ cấu ngành Công Thương Việt Nam và tiếp cận cuộc cách mạng công nghiệp 4.0", mã số UDKHCN.004/19.*

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Pulp and paper manufacture, Vol.1–6, 3–st Edition. Publ. by The joint textbook committee of the paper industry TAPPI, 1998.
2. Peter W. Hart, Alan W. Rudie, The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, 2012.
3. Hans Ulrich Suess. Pulp Bleaching Today. Walter de Gruyter, 2010, 310 pages.
4. Pratima Bajpai, Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper, John Wiley and Sons, 2010.
5. Johan Gullichsen, Hannu Paulapuro, Papermaking Science and Technology, Book 1-6, Fapet Oy, Finland, 2000.
6. Herbert Sixta, Handbook of Pulp, Vol.1-2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGAA, 2006.
7. Herbert Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGAA, 2006.
8. Carlton W, Dence and Douglas W. Reeve (1996), Pulp Bleaching: Principles and Practice, Tappi Press, 1996.
9. Pratima Bajpai, Biotechnology for Pulp and Paper Processing, Springer, 2012.
10. T. Scheper, K.L. Eriksson. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Publ. Springer Verlag Publ., 2006. 12. Andritz Group, Products brochures and datasheets, 2005 - 2014.

#### **Thông tin tác giả:**

***Hoàng Tiến Dũng, Nguyễn Thế Sáng, Đào Ngọc Tuyên - Hiệp hội Giấy và Bột giấy Việt Nam.***