

**BỘ CÔNG THƯƠNG
VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

BÁO CÁO

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

**“NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP MỘT SỐ CHẤT
HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT TỪ DỊCH ĐEN NHÀ MÁY GIẤY
DÙNG TRONG GIA CÔNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT”**

7448

15/7/2009

Hà Nội - 2009

BỘ CÔNG THƯƠNG
VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

BÁO CÁO

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

**“NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP MỘT SỐ CHẤT
HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT TỪ DỊCH ĐEN NHÀ MÁY GIẤY
DÙNG TRONG GIA CÔNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT”**

Chủ nhiệm đề tài: KS. Hà Văn Vội

Những người tham gia: Th.s Nguyễn Hoài Vân
Th.s Bùi Đăng Học
Th.s Văn Thị Lan
Th.s Vũ Văn Hà
Th.s Nguyễn Thu Thuỷ
Ks. Mai Văn Cường
Ks. Đào Văn Toàn

Hà Nội - 2009

MỤC LỤC

	Trang
Đặt vấn đề.....	5
I: TỔNG QUAN.....	8
1.1. Dịch đen và lignin	8
1.1.1. Vấn đề xử lý lignin trong công nghiệp giấy	8
1.1.2. Tính chất và thành phần của dịch đen	9
1.1.3. Các phương pháp kết tủa lignin từ dịch đen	10
1.1.4. Cấu trúc phân tử lignin	10
1.1.5. Tính chất hoá học của lignin	11
1.2. Lignosunfonat và các muối của nó.....	12
1.2.1. Giới thiệu chung	12
1.2.2. Cấu trúc phân tử của lignosulfonat	13
1.2.3. Các tính chất của lignosulfonat	13
1.2.4. Ứng dụng của lignosulfonat	14
1.3. Các phương pháp tổng hợp lignosulfonat.....	19
1.3.1. Sulfo hoá bằng tác nhân H_2SO_4 đặc.....	19
1.3.2. Sulfo hoá bằng tác nhân sulfite và bisulfite	20
1.3.3. Phương pháp sulfo hoá bằng oleum.....	20
1.3.4. Phương pháp metylsulfo hoá lignin	21
1.3.5. Nitro hoá rồi sulfo hoá lignin	21
1.3.6. Tổng hợp sulfat lignin tinh khiết bằng phương pháp siêu lọc	22
1.3.7. Tổng hợp muối lignosulfonat	22
II: THỰC NGHIỆM.....	23
2.1. Phương pháp nghiên cứu	22
2.1.1. Quá trình tách lignin từ dịch đen.....	22
2.1.2. Khảo sát các phương pháp sulfo hóa lignin.....	23

2.1.3. Khảo sát các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat	24
2.1.4. Nghiên cứu ứng dụng sản phẩm trong gia công thuốc BVTV	24
2.1.5. Các phương pháp xác định chỉ tiêu cơ bản khi gia công thuốc BVTV dạng bột.	24
2.2. Vật liệu và thiết bị nghiên cứu	28
2.2.1. Nguyên liệu và hóa chất	27
2.2.2. Thiết bị, dụng cụ	27
2.3. Phương pháp phân tích nguyên liệu và sản phẩm	29
2.3.1. Xác định hàm lượng lignin	29
2.3.2. Xác định sức căng bề mặt dung dịch lignosulfonat.....	29
2.3.3. Phương pháp phân tích sản phẩm	29
III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	31
3.1. Quá trình tách lignin từ dịch đen.....	31
3.1.1. Khảo sát pH tách nhựa.....	32
3.1.2. Khảo sát pH tách lignin	32
3.1.3. Kết luận về phương pháp tách lignin.....	33
3.2. Khảo sát và lựa chọn phương pháp tổng hợp lignosulfonat	34
3.2.1. Khảo sát phương pháp sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc.....	35
3.2.2. Khảo sát phương pháp sulfo hóa trực tiếp dịch đen bằng Na_2SO_3 .	35
3.2.3. Khảo sát phương pháp metylsulfo hóa lignin	36
3.2.4. Lựa chọn phương pháp	36
3.3. Tổng hợp lignosulfonat natri bằng phản ứng metyl- sulfo hóa lignin.....	36
3.3.1. Khảo sát các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat natri.....	36
3.3.2. Kết luận về phản ứng metylsulfo hóa lignin.....	41
3.3.3. Phân tích chất lượng sản phẩm.	42
3.3.4. Xây dựng qui trình tổng hợp qui mô phòng thí nghiệm.	42
3.4. Tổng hợp lignosulfonat canxi bằng phản ứng sulfo hoá lignin bằng H_2SO_4 đặc.	43

3.4.1. Khảo sát các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat canxi....	44
3.4.2. Sơ đồ qui trình điều chế muối lignosulfonat canxi	48
3.5. Khảo sát quá trình gia công thuốc BVTV	47
3.5.1. Gia công DOC 30 WP	48
3.5.2. Gia công Lưu huỳnh 80 WDG:	49
3.5.3. Nhận xét:	50
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	53
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Ý nghĩa
ALS	Amoni lignosulfonat
BVTV	Bảo vệ thực vật
DOC	Đồng oxyclorea
EW	Sữa dầu trong nước (Oil-in-water emulsions)
LS	Lignosulfonat
SC	Huyền phù đậm đặc (Suspension concentrates)
WP	Bột thấm nước (Wettable powders)
WDG	Hạt phân tán trong nước (Water-dispersible granules)

ĐẶT VẤN ĐỀ

Hàng năm các nhà máy giấy của nước ta sản xuất ra hàng chục nghìn tấn giấy và bột giấy, trong quá trình sản xuất thải ra dịch đen chứa một lượng lớn chất hữu cơ trong đó lignin chiếm một lượng đáng kể. Do vậy xử lý nguồn phế thải nhà máy giấy là một vấn đề cấp thiết để bảo vệ môi trường. Về lâu dài phải hướng về việc nghiên cứu khả năng tận dụng lignin để sản xuất ra các sản phẩm khác phục vụ nền kinh tế quốc dân. Như vậy chúng ta vừa giải quyết được vấn đề môi trường mà lại thu được hiệu quả kinh tế. Với các cấu trúc của lignin trên cơ sở là dẫn xuất của phenyl propan có nhiều khả năng phản ứng và phản ứng cao cho phép chuyển hoá chúng thành nhiều sản phẩm phục vụ các ngành sản xuất khác qua các phản ứng như: ankalise, sunfonic hoá, oxi hoá khử, mecaptan hoá [3]. Sử dụng lignin và các dẫn xuất trong gia công các dạng mới thuốc BVTV là một hướng rất được thế giới chú ý vì có nhiều tính chất phù hợp với các dạng gia công thuốc bột và hạt thế hệ mới(WDG, SC) như khả năng phân tán, tạo huyền phù, tạo nhũ...Xuất phát từ nguồn nguyên liệu thực vật dễ phân huỷ nên được coi là thân thiện với môi trường. Giải quyết được vấn đề nước thải của ngành công nghiệp sản xuất giấy mà lâu nay chưa có hướng xử lý kinh tế. Trong đó các muối lignosulfonat là các chất hoạt động bề mặt đáp ứng được các tiêu chí dùng cho gia công thuốc bảo vệ thực vật. Trong nội dung của đề tài này chúng tôi tập trung nghiên cứu quá trình tách và sunfonic hoá lignin từ dịch đen của nhà máy giấy Hoà Bình để tạo ra sản phẩm lignosulfonat dùng cho gia công thuốc bảo vệ thực vật.

MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI

Từ nguồn nguyên liệu là dịch đen nhà máy sản xuất giấy ,nghiên cứu tổng hợp một số chất hoạt động bề mặt dạng muối lignosulfonat sử dụng cho gia công một số dạng thuốc bảo vệ thực vật.

NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

1. Phân tích lựa chọn nguyên liệu và phương pháp tổng hợp.
2. Nghiên cứu công nghệ điều chế muối lignosulfonat natri và canxi.
3. Sử dụng sản phẩm tổng hợp được để gia công một số thuốc bảo vệ thực vật.

I. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

1.1. DỊCH ĐEN VÀ LIGNIN:

1.1.1. Vấn đề xử lý lignin trong công nghiệp giấy:

Hầu hết các nhà máy công suất nhỏ và vừa ở nước ta sản xuất bột giấy bằng phương pháp Kraft không thu hồi hoá chất, thậm chí không tận dụng dung dịch đen để bổ sung dịch nấu. Một số nhà máy cô đặc dịch đen theo phương pháp thủ công để bán nhưng với lượng không đáng kể, do vậy hầu như toàn bộ dịch đen sau khi nấu và rửa đều được thải ra ngoài môi trường. Điều này không những làm lãng phí hoá chất mà còn gây ô nhiễm môi trường nặng nề. Đối với các nhà máy có thu hồi dịch đen và tái sinh xút thì công suất của lò đốt tái sinh thường hạn chế năng lực của nhà máy sản xuất bột.

Quá trình sản xuất bột bán hoá thường dư thừa dịch đen với một hàm lượng chất khô không cao, điều này dẫn đến tiêu tốn nhiều năng lượng để cô đặc. Nếu dịch đen không sử dụng để tái sinh thì cần được xử lý và chính lignin là yếu tố chủ yếu cản trở quá trình xử lý này.

Việc oxy hoá phân huỷ chọn lọc lignin là một vấn đề khó khăn trong quá trình sản xuất giấy nói chung và xử lý nước thải nói riêng, vì lignin là một polyme có cấu trúc hoá học phức tạp khó đánh giá khả năng phản ứng của nó thông qua các phản ứng hoá học. Tuy không cho phép dự báo được sự tương tác thực sự giữa lignin và chất oxy hoá nhưng nó cho những thông tin về các phản ứng cơ bản xảy ra giữa những nhóm chức khác nhau của lignin với chất oxy hoá. Trong công nghệ tẩy trắng bột giấy các hoá chất thông dụng được dùng để xử lý lignin là clo và các hợp chất của clo.

Nhược điểm của phương pháp này là dùng nhiều hoá chất độc như Cl_2 , ClO_2 , HOCl đồng thời sản phẩm sinh ra cũng rất độc hại.

Người ta đã nghiên cứu quá trình oxy hoá lignin bằng các chất oxy hoá khác như H_2O_2 , O_3 và dùng các xúc tác sinh học để phân huỷ lignin. Ozon có khả

năng phản ứng với phần lớn các dạng cấu trúc của lignin, tuy nhiên quá trình phân huỷ này đòi hỏi những trang thiết bị phức tạp và phải duy trì sự có mặt của ozon trong thời gian dài nên việc xử lý sẽ tốn kém[4].

Như vậy, việc xử lý phân huỷ lignin là rất tốn kém do đó trước khi xử lý dịch kiềm đen cần phải kết tủa lignin.

1.1.2. Tính chất và thành phần của dịch đen:

Dịch kiềm đen thu được từ quá trình điều chế bột giấy từ gỗ bằng phương pháp Kraft, thành phần dịch đen bao gồm các chất vô cơ và hữu cơ.

Các chất hữu cơ có thể chia thành 4 nhóm chính sau:

- + Nhóm các chất dễ bay hơi bao gồm axit oxalic, axit axetic và các 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 polysacarit 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 tỉ trọng và độ nhớt khác nhau. Hai đại lượng này tăng tỉ lệ với hàm lượng chất khô có trong dịch đen.

Lignin kiềm còn gọi là alkalignin tồn tại trong dịch đen của quá trình nấu gỗ, là hỗn hợp các chất hữu cơ thơm với trọng lượng phân tử và kích thước hạt rất khác nhau. Khoảng 70 – 80% lignin kiềm trong dịch đen tồn tại ở dạng alkaloit. Có thể kết tủa lignin từ dịch đen bằng các phương pháp khác nhau, lignin thu được ở dạng hạt xốp có màu sắc từ vàng nhạt đến nâu sẫm. Phần

còn lại xấp xỉ 20 – 30% là lignin hoà tan có kích thước hạt rất nhỏ và không kết tủa khi thay đổi pH của môi trường.

1.1.3. Các phương pháp kết tủa lignin từ dịch đen:

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

+ Phương pháp siêu lọc đòi hỏi trang thiết bị phức tạp nên việc xử lý sẽ tốn kém.

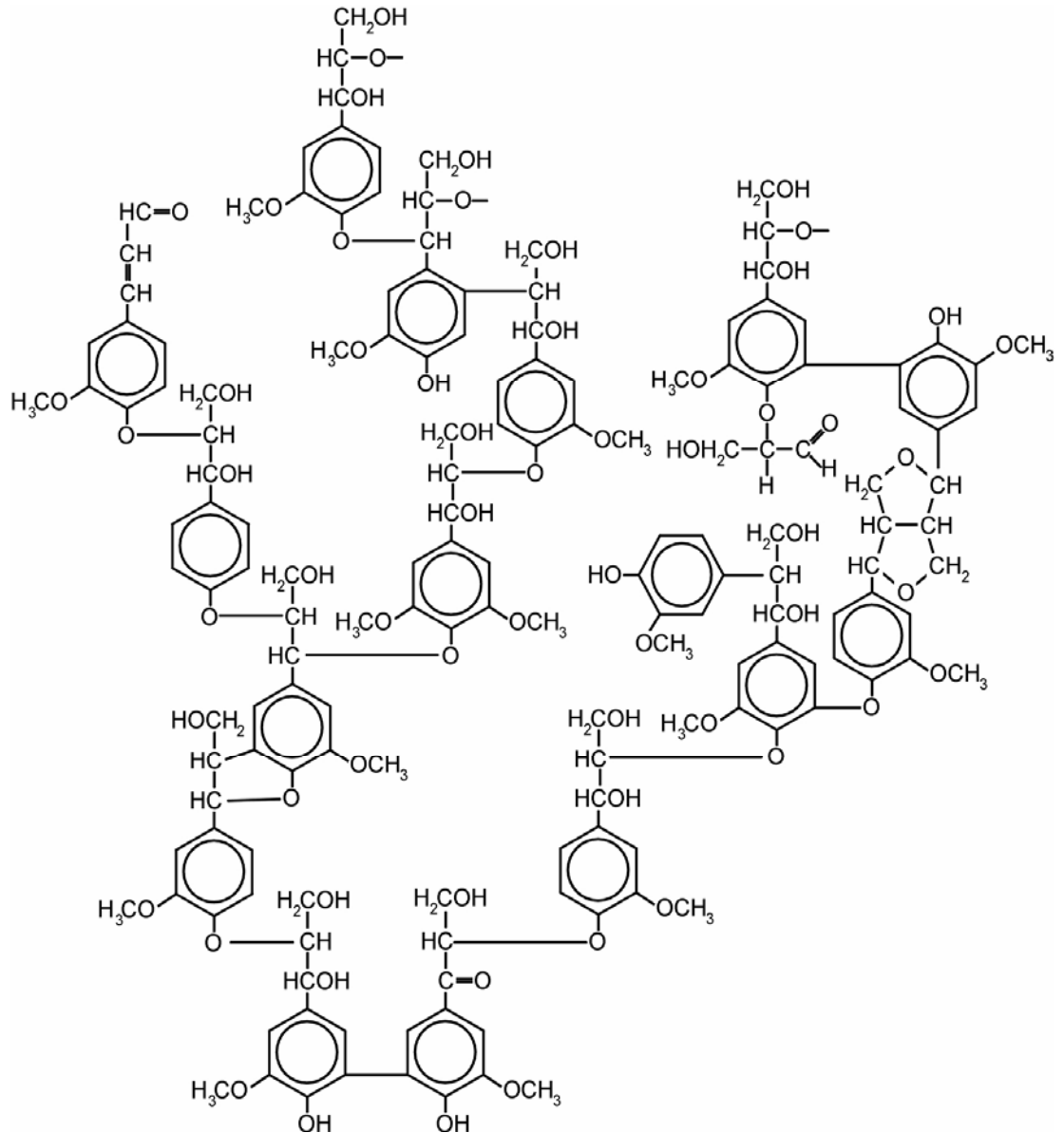
+ Phương pháp kết tủa bằng axit có thể kết tủa được 70 – 80% lignin. Tuy nhiên sự axit hoá dịch đen làm giảm pH của môi trường dẫn đến sự kết tủa lignin ở dạng sệt và nhầy nhót khó tách lọc.

Trong thực tế để axit hoá dịch đen người ta dùng các axit H_2SO_4 , HCl , CO_2 . Ngoài nhược điểm khó lọc nêu 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 cồn. Hiệu quả của quá trình kết tủa lignin bằng axit có sự trợ giúp của chất kết tụ sẽ tăng khi pH giảm.

1.1.4. Cấu trúc phân tử lignin

Lignin là hợp chất raxemic khối lượng phân tử lớn, có đặc tính thơm và kỵ nước. Độ trùng hợp của lignin trong tự nhiên rất khó xác định được cho đến khi 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[3].



Hình 1: Cấu trúc một phần phân tử lignin

1.1.5. Tính chất hoá học của lignin

Lignin là hợp chất cao phân tử mang đặc tính thơm và có cấu tạo phân tử rất phức tạp, với nhiều kiểu liên kết dime. Hơn nữa, các đơn vị mắt xích phenylpropan lại có nhiều loại nhóm chức cũng như nhiều đặc trưng về cấu tạo. Do đó, lignin có thể tham gia hàng loạt phản ứng hoá học như phản ứng thế, phản ứng cộng, phản ứng oxy hoá, phản ứng ngưng tụ, trùng hợp [9]...

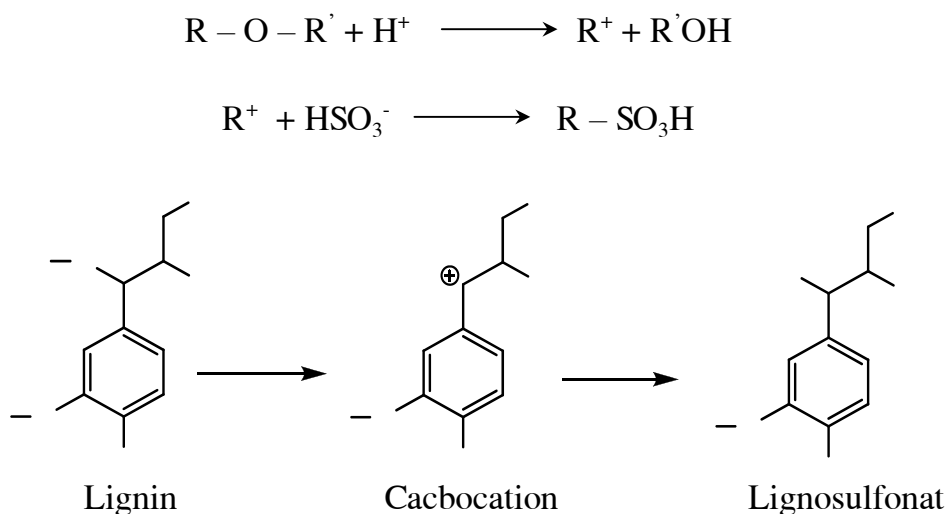
Lignin không bị thủy phân bởi axit nhưng lại bị oxy hoá nhanh chóng. Lignin không tan trong nước, các dung môi hữu cơ thông thường và cả trong axit H_2SO_4 đặc nhưng lại tan tốt trong kiềm nóng, bisulfit. Lignin bị phân huỷ dưới tác dụng của các tác nhân hoá học và sinh học. Lignin còn có thể bị chuyển hoá dưới tác dụng của nấm, vi khuẩn và các enzym.

1.2. LIGNOSULFONAT VÀ CÁC MUỐI CỦA NÓ

1.2.1. Giới thiệu chung

Lignosulfonat hay còn gọi là lignin sulfo hóa là một anion mạch dài tan được trong nước. Chúng là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất bột giấy theo phương pháp sulfit.

Hầu hết quá trình phân huỷ cấu trúc lignin trong phương pháp sulfit đều có sự bẻ gãy các liên kết ete nối các tiểu phân, tạo nên phân tử lignin trong môi trường axit. Các cacbocation sinh ra khi bẻ gãy các liên kết ete sẽ phản ứng với ion bisulfit (HSO_3^-) để tạo các sulfonat.



Hình 2: Cơ chế phản ứng sulfo hóa lignin

Thông thường, ion bisulfit HSO_3^- gắn vào vị trí C_α (nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với nhân thơm) của gốc propyl.

Nhóm R là các nhóm khác nhau ở trong phân tử lignin. Quá trình sulfonat hoá diễn ra ở phần mạch hở chứ không diễn ra trong nhân thơm.

Cơ chế trên không phải là đặc trưng mà mục đích là đưa ra những khái niệm chung nhất cho cấu trúc của lignosulfonat vì lignin và các dẫn xuất của nó là một hỗn hợp vô cùng phức tạp.

1.2.2. Cấu trúc phân tử của lignosulfonat

Cũng như phân tử lignin, cấu trúc phân tử của lignosulfonat cũng rất phức tạp, thậm chí cả dạng chưa bị biến đổi. Mặc dù chưa thể xác định được công thức chính xác của lignosulfonat nhưng các nhà khoa học vẫn chứng minh được rằng nó được tạo nên bởi các đơn phân phenyl propan.

Khối lượng phân tử của lignosulfonat là một khoảng lớn, từ 1.000 đến 140.000 đơn vị cacbon, tùy thuộc vào lignin của loại gỗ cứng hay gỗ mềm và tùy thuộc vào phương pháp phân lập lignin. Chính nhờ khả năng phân loại độ dài mạch phân tử mà tính tan và tính chất hoạt động bề mặt của lignosulfonat có thể thay đổi vô cùng đa dạng tùy theo mục đích sử dụng.

1.2.3. Các tính chất của lignosulfonat

Lignosulfonat tồn tại phổ biến dưới dạng muối của amoni hoặc của các kim loại natri, kali, canxi Lignosulfonat dạng bột và dạng lỏng đều có màu nâu nhạt. Nó có tính chất hoạt động bề mặt mạnh do bản chất là một polyme tự nhiên có gắn thêm các nhóm sulfonic thân nước và thường được sử dụng làm tác nhân phân tán và hấp phụ bề mặt.

Ngoài tính hoạt động bề mặt ra, lignosulfonat còn có tính kết dính, có thể làm kết tụ các hạt rắn không có đủ khả năng tự kết dính. Khi bị thấm ướt, lignosulfonat tăng độ dính và tính kết tụ nhờ có khả năng giữ và hấp thụ nước. Một trong những tính chất chính của lignosulfonat là khả năng làm phân tán các hạt rắn trong môi trường nước. Do cấu trúc phân tử đặc thù của lignosulfonat, các điện tích âm được truyền tới các hạt rắn mà tại đó chúng

đẩy lẫn nhau. Từ đó làm ổn định chất kết tủa, giảm độ nhớt và tăng tính hoạt động bề mặt.

Để ổn định nhũ tương dạng dầu trong nước, cơ chế diễn ra cũng đơn giản như xảy ra khi phân tán chất rắn. Một số lignosulfonat làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch nước và hoạt động như một tác nhân hay chất phụ trợ cho quá trình thấm ướt khi kết hợp với các tác nhân thấm ướt tổng hợp khác.

Phân tử lignosulfonat còn có hiệu ứng càng cua chelat giúp dễ dàng tạo phức với các ion kim loại. Tính chất này làm cho lignosulfonat có khả năng vận chuyển các ion kim loại tới các mô thực vật nhằm cung cấp vi lượng cần thiết cho cây. Độ độc của dung dịch lignosulfonat rất nhỏ với LC_{50} trong khoảng 5200 đến 6400 ppm và $LD_{50} > 40\text{g/kg}$ chuột thí nghiệm nên được xếp vào loại chất không độc với động vật máu nóng. Với khả năng phân hủy tốt, nên hầu hết các muối amoni, natri, canxi, magie của lignosulfonat đều được dùng trong thức ăn cho gia súc. [12]

1.2.4. Ứng dụng của lignosulfonat

Lignosulfonat được biết đến là một chất đa tác dụng với khả năng ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực. Nó có trong thành phần từ hỗn hợp trộn bê-tông cho đến thức ăn cho gia súc.

1.2.4.1. Ứng dụng của lignosulfonat trong công nghiệp [14,17]

a/ Ứng dụng trong công nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng

Lignosulfonat được sử dụng rất rộng rãi trong công nghiệp sản xuất xi măng kết dính dùng trong vữa xây dựng. Loại lignosulfonat này cần đảm bảo được các đặc tính như tính dẻo, khả năng giảm nước, thời gian hoạt động lâu dài, tăng khả năng chống lại lực kéo, lực uốn và sự co ngót do nhiệt độ. Trong lĩnh vực này, lignosulfonat có thể được sử dụng cùng với các phụ gia khác như hydroxyetyl xenlulôza, naphtalen, melamin ...

Lignosulfonat còn làm giảm khả năng xuất hiện vết nứt hay hiện tượng rỗ xốp và được sử dụng làm phụ gia siêu dẻo.

Lignosulfonat được sử dụng làm các chất kết tụ trong hầu hết sản phẩm từ đất sét như gạch, ngói, sành, gốm sứ. Một trong những ứng dụng truyền thống của lignosulfonat là trong sản xuất vật liệu chịu lửa. Chỉ cần thêm vào một lượng nhỏ những chất làm kết tụ khác, lignosulfonat cho ta nguyên liệu với khả năng tạo hình cao và tính đúc tốt. Ngoài ra, chúng còn góp phần làm tăng độ bền cơ học trước khi nung do đó làm tăng độ đồng đều cho sản phẩm cuối cùng, giảm thiểu phí tổn nguyên liệu.

b/ Ứng dụng trong sản xuất muối than

Trong quá trình sản xuất muối than, canxi và magie lignosulfonat được sử dụng làm chất kết tụ các hạt muối than khi tách khỏi lò đốt và giảm khả năng bị vỡ vụn và phân tán trong không khí gây ô nhiễm môi trường. Nhờ khả năng phân tán, lignosulfonat, đặc biệt là từ quy trình nấu xút, được dùng để tăng độ trơn chảy và ổn định của dung dịch huyền phù của muối than, ngăn ngừa hiện tượng tái kết tụ các hạt rắn. Trong công nghiệp sản xuất sơn và mực in, tính chất này trở nên vô cùng cần thiết và hữu dụng.

c/ Ứng dụng trong công nghiệp nhuộm và thuộc da

Lignosulfonat được sử dụng trong công nghiệp nhuộm như các tác nhân phân tán, đồng thời giúp cho quá trình khuấy trộn diễn ra dễ dàng hơn. Tác nhân này mang đến độ mịn, độ đồng đều cho màu nhuộm và giúp giảm tiêu tốn chất nhuộm màu vải.

Khả năng kết hợp với các protein cho phép sử dụng lignosulfonat trong công nghiệp thuộc da nhờ những liên kết không thể phá vỡ với da thú, sản xuất ra những loại da thuộc không bị phân rã. Ngoài ra chúng còn có thể sử dụng để tổng hợp tannin nhân tạo.

d/ Ứng dụng trong sản xuất phân bón[10]

Sử dụng hỗn hợp muối amoni lignosulfonat (2–4 % thể tích ALS), phân bón kali phosphat (25mM KP) và thuốc trừ nấm bệnh axit benzolar-S-metyl phun trên lá để phòng chống bệnh chám khuẩn trên cà chua cả trong nhà kính và ngoài đồng cho kết quả tốt. ALS và KP không gây độc tính đối với đối tượng phun.

Ngoài ra, các muối vi lượng của lignosulfonat còn được dùng làm phân bón qua lá cho cây trồng, sử dụng các muối kim loại vi lượng của lignosulfonat phun lên lá với liều lượng thích hợp cho hiệu quả tăng năng suất, chất lượng sản phẩm cây trồng. Ngoài ra, do sản phẩm không để lại dư lượng trong nông phẩm như những phân bón lá hữu cơ khác đã mở ra hướng sử dụng tốt trong canh tác nông nghiệp.[5]

1.2.4.2. Ứng dụng của lignosulfonat trong gia công thuốc BVTV [2]

Trong gia công thuốc BVTV, các sản phẩm lignosulfonat được sử dụng nhiều như chất hoạt động đa chức năng: tác nhân thấm ướt, duy trì độ lơ lửng, tăng độ phân tán ... Chúng có thể tham gia vào nhiều dạng gia công từ truyền thống đến các dạng thể hệ mới, đặc biệt là các dạng bột. Chúng được coi như một nguyên liệu rẻ tiền và thân thiện môi trường cho nghiên cứu và sản xuất.

a/ Dạng gia công bột thấm nước (WP)

Lignosulfonat đã được sử dụng trong gia công WP từ lâu và công thức này được dùng rộng rãi cho rất nhiều loại thuốc BVTV. Chúng có tác dụng đảm bảo độ phân tán, độ lơ lửng và khả năng thấm ướt của thuốc sử dụng.

Ta có thể lựa chọn các lignosulfonat có mức độ sulfo hóa và khối lượng phân tử khác nhau đối với từng hoạt chất với tính kỵ nước khác nhau. Nhìn chung, các lignosulfonat với mức độ sulfo hóa thấp và khối lượng phân tử cao phù hợp với các hoạt chất có tính kỵ nước cao và ngược lại.

Trong sản xuất, lignosulfonat còn có tác dụng hỗ trợ cho quá trình nghiền bằng cách hấp phụ hoạt chất lên bề mặt tinh thể chất mang, giúp tăng lực đẩy tĩnh điện dẫn đến tăng hiệu quả nghiền.

b/ Dạng gia công hạt phân tán trong nước (WDG hoặc WG)

Dạng gia công này đang ngày càng trở nên phổ biến vì đáp ứng được những yêu cầu về môi trường, tính an toàn và hiệu quả sử dụng. Có thể gia công dạng WDG bằng cách trộn các thành phần của dạng WP với chất phân tán lignosulfonat và nước.

Trong công thức dạng WDG, lignosulfonat đóng vai trò vừa là chất phân tán vừa là chất kết dính. Lignosulfonat là một chất kết dính thân nước có thể tạo ra hệ màng kết dính trợ, giúp cho công thức gia công WDG nâng cao cả tính kết dính và tính phân tán. Với vai trò là chất phân tán, lignosulfonat thường được sử dụng cùng với các hợp chất polycarboxylat và các dẫn xuất của naphthalen sulphonat nhằm hỗ trợ lẫn nhau. Thông thường, các hoạt chất càng kỵ nước thì cần dùng chất phân tán với độ sulfo hóa thấp, khối lượng phân tử lớn và ngược lại.

Ngoài ra, lignosulfonat còn có tác dụng kết hợp tốt với chất độn, chất mang và hỗ trợ cho quá trình nghiền, nhằm tạo ra các hạt nhỏ và đồng đều, một trong những yêu cầu quan trọng nhất trong gia công dạng WDG.

c/ Dạng gia công huyền phù đậm đặc (SC)

Hệ huyền phù đậm đặc không dùng dung môi hữu cơ, không gây bụi và kỹ thuật sử dụng đơn giản làm cho nó trở nên phổ biến. Tuy nhiên những trở ngại cho quá trình đóng gói và lưu chứa đã ảnh hưởng một phần đến dạng gia công này trên thị trường thuốc bảo vệ thực vật thế giới.

Trong hệ huyền phù đậm đặc ổn định với hiện tượng kết bông và tạo bọt không thuận nghịch, ta có thể dùng các chất phân tán hiệu năng cao. Trong thực tế, lignosulfonat là một chất phân tán đa điện tích. Nó có tác dụng ngăn ngừa hiện tượng kết bông theo hai cơ chế là lực đẩy tĩnh điện sinh ra do sự có

mặt của lớp tĩnh điện kép trên bề mặt dung dịch và hạt; hoặc lực đẩy không gian, nảy sinh do sự nở ra của các hạt khi bị hấp phụ bởi chất phân tán. Hiệu ứng thứ hai thường gặp hơn với các chất phân tán lignosulfonat có khối lượng phân tử lớn và độ sulfo hóa thấp.

d/ Dạng gia công sữa dầu trong nước (EW)

Sự khác biệt chính giữa dạng EW và dạng EC là sử dụng nước làm dung môi thay thế dung môi hữu cơ nhằm giảm ô nhiễm môi trường. Vì vậy, những năm gần đây, dạng EW ngày càng được ưa chuộng sử dụng hơn.

Dạng gia công EW thường áp dụng trong những trường hợp hoạt chất ở dạng lỏng không dễ hấp thụ lên chất mang hoặc hoạt chất rắn có điểm chảy thấp, không thể nghiền được khi gia công dạng SC.

Khả năng ổn định nhũ của lignosulfonat là do sự hấp phụ lên bề mặt phân chia pha dầu và pha nước, tạo ra một lớp màng bán rắn và lực đẩy tĩnh điện. Sự xuất hiện của màng bán rắn này đóng vai trò quan trọng trong cơ chế ổn định nhũ của lignosulfonat. Các chất phân tán lignosulfonat có tác dụng ổn định hệ các chất lỏng không thể trộn lẫn với nhau để tạo ra dạng nhũ dầu trong nước. Những nhũ tương này ngăn cản sự biến đổi pH, thay đổi nhiệt độ, dung dịch điện ly đậm đặc và sự lão hóa. Tuy nhiên, không nên dùng lignosulfonat kết hợp với các chất hoạt động bề mặt hay các chất nhũ hóa khác để gia công dạng EW vì sẽ xảy ra hiện tượng cạnh tranh khi hai chất hoạt động bề mặt tương tác lẫn nhau.

Các chất phân tán lignosulfonat có tác dụng ổn định cho dạng EW bằng cách ngăn cản sự tái hợp các hoạt chất ở pha dầu lại với nhau. Nó không làm giảm sức căng bề mặt, do đó trong sản xuất, khi cần pha dầu phải được phân ly nhỏ trước khi trộn với dung dịch chất phân tán để tạo thể đồng nhất.

e/ Lignosulfonat bảo vệ hoạt chất khỏi tia cực tím (UV)

Rất nhiều hoạt chất BVTV tổng hợp và sinh học dễ bị phân hủy khi tiếp xúc với bức xạ UV của ánh sáng mặt trời. Các lignosulfonat có khả năng hấp

thụ UV rất tốt nhờ thành phần nhân thơm trong phân tử của nó. Khả năng hấp thụ UV của lignosulfonat thay đổi phụ thuộc vào các liên kết hóa học và các nhóm nguyên tử trong phân tử.

1.2.4.3. Các ứng dụng khác của lignosulfonat

Trong ứng dụng làm chất nhũ hóa, cả muối natri và amoni lignosulfonat đều được dùng nhiều làm tác nhân ổn định để sản xuất các dạng dầu trong nước của sáp, hắc ín kerosen, benzen và rất nhiều các dạng dầu khác.

Lignosulfonat được sử dụng trong công nghệ sản xuất pin chì-axit với vai trò chất làm chất nổ hữu cơ trong công đoạn sản xuất điện cực âm. Trong công nghệ xử lý nước, lignosulfonat có tác dụng ngăn ngừa hiện tượng đóng cặn và duy trì cặn bẩn ở dạng huyền phù lơ lửng.

Lignosulfonat còn được pha cùng với nhựa thông, sử dụng trong sản xuất gỗ dán, gỗ ép do đặc tính của các nhóm phenolic giống với nhựa thông.

Và rất nhiều các ngành công nghiệp khác như trong công nghệ sản xuất sơn, công nghệ tuyển nổi than đá, sản xuất than bánh ,khai thác dầu mỏ...

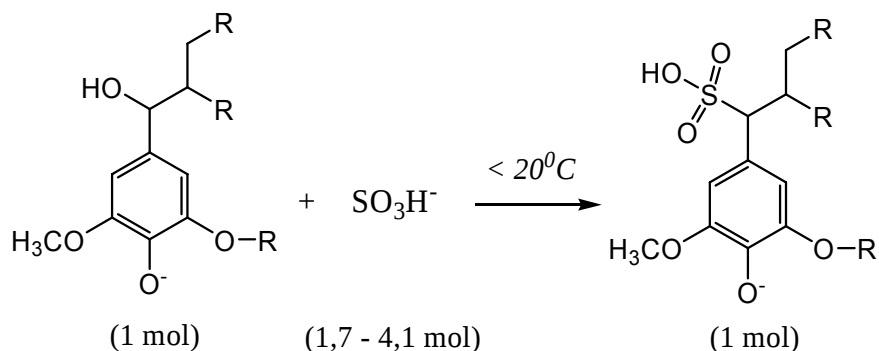
Dung dịch loãng của các muối lignosulfonat được rải lên bề mặt đập nước, cồn cát, đất bồi đắp ... giúp ổn định đất, chống lại các tác nhân gây sồi mòn như gió, nước. Một ứng dụng khác là phun lignosulfonat lên rơm rạ làm ổ cho vật nuôi có tác dụng như một chất ngăn ngừa bụi rất hiệu quả. [11,15,16]

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP LIGNOSULFONAT

1.3.1. Sulfo hoá bằng tác nhân axit sulfuric đặc

Khi sử dụng tác nhân axit sulfuric (H_2SO_4) đặc làm tác nhân sulfo hoá nhóm HSO_3^- sẽ được gắn vào các vị trí thế của lignin, tạo sản phẩm lignosulfonat. Hiện nay cơ chế phản ứng chưa được khẳng định cụ thể. Phương pháp này đã được Peter Dilling nghiên cứu, sử dụng H_2SO_4 nồng độ

lớn hơn 95% và duy trì ở nhiệt độ $< 20^{\circ}\text{C}$; thu được lignosulfonat có độ sulfo hoá cao và có thể tan trong nước[7].



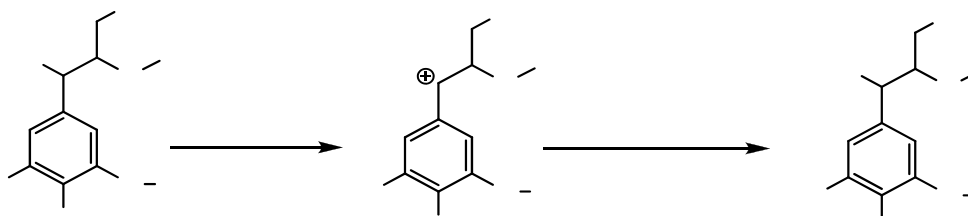
(R là phần còn lại của phân tử lignin)

Hình 3: Phản ứng sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc

1.3.2. Sulfo hoá bằng tác nhân sulfit và bisulfit

Dùng tác nhân sulfit hay bisulfit thì phản ứng xảy ra tương tự nhau như trong nấu bột giấy theo phương pháp sulfit

Khi nấu lignin với natri bisulfit ở 135°C thì lignin tan hoàn toàn sau 10 giờ, thu được lignosulfonat chứa 4% S. [6]



Hình 4: Cơ chế phản ứng sulfo hóa bằng sulfit

(R, R' có thể là anky, aryl hoặc H)

1.3.3. Phương pháp sulfo hoá bằng oleum

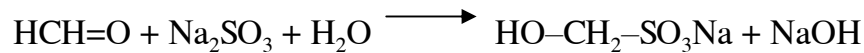
Sử dụng oleum (SO_3) trong axit sunfuric đậm đặc làm tác nhân sulfo hóa lignin để thu được sản phẩm có độ sulfo hóa cao, tan tốt trong nước.

Lignin hoặc lignin chưa sulfo hoá hoàn toàn cho phản ứng với oleum ở nhiệt độ $< 40^{\circ}\text{C}$ (hiệu suất cao nhất ở $< 20^{\circ}\text{C}$). Sau đó trung hoà bằng kiềm

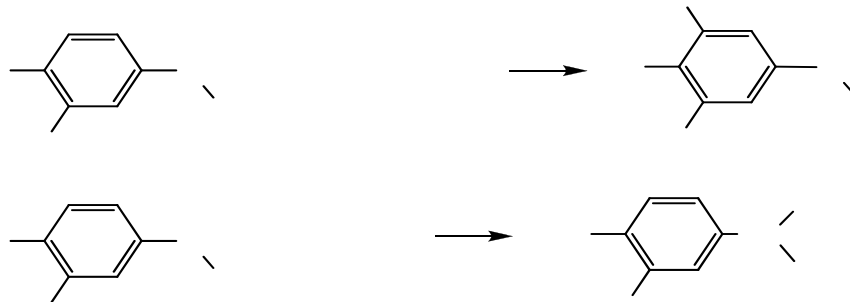
như các hydroxit của liti, natri, kali, amoni hoặc các amin khác, thu được sản phẩm có chứa ít nhất là 4,2 – 4,7 mol nhóm SO_3H trên 1 mol lignin.[8]

1.3.4. Phương pháp metylsulfo hoá lignin

Tác nhân metylsulfo hoá sử dụng là Na_2SO_3 và HCHO . Phản ứng tạo tác nhân metylsulfonat xảy ra như sau:



Hydroxyl metylsulfonat chính là tác nhân tấn công vào phần nhân thơm của phân tử lignin, đồng thời một phần Na_2SO_3 cũng tấn công vào phần mạch propyl của phân tử lignin nhưng phản ứng xảy ra khó khăn hơn.



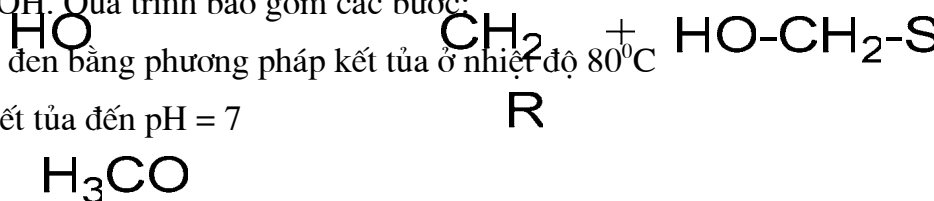
Hình 5. Phản ứng metylsulfo hóa lignin

Hiệu suất cao nhất của phương pháp này có thể đạt 90%. Trong phản ứng, formaldehyt dư có thể phản ứng tiếp với lignin đã sulfo hoá làm giảm hiệu suất phản ứng. Vì vậy, cần phải giữ sao cho lượng formaldehyt không dư, bằng cách tăng lượng Na_2SO_3 trong tỷ lệ hỗn hợp metylsulfo hoá, vừa làm tăng lượng hydroxyl metylsulfonat, vừa làm giảm khả năng xảy ra phản ứng polyme hoá của formaldehyt.

1.3.5. Nitro hoá rồi sulfo hoá lignin [13]

Nguyên liệu của phương pháp này là dịch đen của quá trình nấu bột giấy bằng Na_2CO_3 cũng như NaOH . Quá trình bao gồm các bước:

- Tách lignin từ dịch đen bằng phương pháp kết tủa ở nhiệt độ 80°C
- Lọc và rửa lignin kết tủa đến pH = 7



- Nitro hoá lignin thu được bằng axit nitric đặc để thu được nitrolignin
- Sulfo hoá nitrolignin thu được, sau đó cô đặc và sấy khô

1.3.6. Tổng hợp sulphat lignin tinh khiết bằng thiết bị siêu lọc

Phương pháp này sử dụng máy siêu lọc để lọc dịch đen, thu hồi sulfat lignin. Màng siêu lọc là màng polyacrylonitrile, rất hữu dụng cho quá trình cô đặc và tách dịch đen. Nếu nâng áp suất lọc lên, sulfat lignin có thể đạt được độ tinh khiết cao (hơn 80%), độ tinh khiết sản phẩm có thể đạt đến 90% nếu ta tăng thể tích dòng thẩm thấu.[11]

1.3.7. Tổng hợp muối lignosulfonat

Các muối lignosulfonat được tổng hợp theo hai cách:

-Đi từ lignosulfonic axit:

Sulfohoá lignin bằng H_2SO_4 đặc hoặc oleum thu lignosulfonic axit. Trung hòa lignosulfonic axit bằng các dung dịch kiềm như NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH ...thu được các muối lignosulfonat.

-Tổng hợp trực tiếp lignosulfonat natri theo phương pháp sulfo hóa lignin bằng tác nhân sulfite và bisulfite hoặc theo phương pháp methyl sulfo hóalignin.

II: THỰC NGHIỆM

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1.1. Quá trình tách lignin từ dịch đen

Trong thành phần dịch đen, ngoài các chất vô cơ và lignin, còn chứa một lượng nhựa, axit béo và một số hợp chất hữu cơ khác. Các chất này ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng và khả năng hoạt động bề mặt của sản phẩm lignosulfonat tổng hợp nên thường người ta tách các chất không mong muốn này trước khi tách lấy lignin.

Yếu tố quan trọng nhất đối với quá trình tách lignin từ dịch đen là pH vì nó vừa ảnh hưởng đến hiệu suất tách, vừa quyết định tính chất của lignin được tách ra. Độ pH ảnh hưởng đến quá trình tách nhựa và công đoạn tách lignin từ dịch đen. Vì vậy, cần xác định pH cho 2 công đoạn này.

Quá trình tách nhựa và tách lấy lignin từ dịch đen được thực hiện theo như sau: Thêm vào dịch đen một lượng NaOH để điều chỉnh pH tách nhựa. Đun cách thủy dung dịch 30 phút ở 80°C rồi để nguội và lắng cặn qua đêm. Sau đó lọc phần cặn và sấy ở 100°C đến khối lượng không đổi để xác định lượng cặn tách được. Sau khi tách nhựa, dùng H_2SO_4 để điều chỉnh về pH của dịch đen cần thiết cho quá trình tách lignin. Sau đó đun sôi dịch đen trên bếp cách thủy 45 phút để phá vỡ cấu trúc keo của hệ rồi lọc nóng bằng phễu Buckner. Lignin trên phễu được rửa nhiều lần bằng nước sôi đến khi thử bằng dung dịch BaCl_2 10% thấy không còn ion SO_4^{2-} trong nước rửa. Lignin thu được ở dạng rắn được sấy ở $70 - 80^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi.

2.1.2. Khảo sát các phương pháp sulfo hóa lignin

Có nhiều phương pháp sulfo hóa lignin để tạo lignosulfonat. Vì vậy cần tiến hành khảo sát các phương pháp sulfo hóa lignin, sau đó lựa chọn phương pháp thích hợp, áp dụng vào tổng hợp sản phẩm

2.1.2.1. Phương pháp sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc

Sử dụng dung dịch H_2SO_4 đặc để sulfo hóa lignin ở nhiệt độ thấp, sản phẩm được trung hòa hết axit, lọc tách và sấy khô theo quy trình như sau:

Hòa tan từ từ lignin trong cốc thủy tinh có chứa H_2SO_4 98%, làm lạnh bên ngoài bằng nước đá sao cho nhiệt độ phản ứng không quá $40^{\circ}C$. Sau đó để yên khoảng 15 phút rồi chuyển hỗn hợp phản ứng vào nước lạnh với tốc độ chậm để duy trì nhiệt độ khi hòa tan nhỏ hơn $40^{\circ}C$. Lọc, rửa lạnh hỗn hợp thu được sản phẩm lignosulfonat. [13]

2.1.2.2. Phương pháp sulfo hóa trực tiếp dịch đen bằng Na_2SO_3

Sử dụng Na_2SO_3 trong môi trường kiềm làm tác nhân sulfo hóa. Trong trường hợp này, pH thích hợp để sulfo hóa là 10 – 11, tương đương hàm lượng chất khô của dịch đen là 12 – 13% vì vậy trước khi tiến hành phản ứng phải pha loãng dịch đen.

Quy trình phản ứng như sau: Tiến hành phản ứng sulfo hóa, dịch đen pha loãng trong bình cầu 3 cổ, có lắp sinh hàn hồi lưu, khuấy từ, đun trên bếp cách dầu. Thêm Na_2SO_3 vào bình phản ứng và nâng nhiệt độ phản ứng lên $105^{\circ}C$ (nhiệt độ sôi của hỗn hợp phản ứng). Khuấy ở nhiệt độ này trong 8 giờ. Kết thúc phản ứng, dùng dung dịch H_2SO_4 loãng để trung hòa. Đun nóng để bay hơi bớt nước, cô đặc dung dịch sau đó làm lạnh xuống $0^{\circ}C$. Lọc lạnh để tách các muối vô cơ kết tinh. Phần dịch lọc được cô đặc tiếp và sấy khô đến khối lượng không đổi. Lignosulfonat thu được ở dạng rắn.

2.1.2.3. Phương pháp metylsulfo hóa lignin

Sử dụng hỗn hợp tác nhân Na_2SO_3 và HCHO để tiến hành phản ứng metylsulfo hóa lignin trong môi trường kiềm nhẹ. [10]

Quy trình phản ứng như sau: Trộn đều lignin khô với nước để tạo dạng hồ 20% trong bình cầu 3 cổ, lắp sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, khuấy từ và bếp điện. Nạp thêm Na_2SO_3 rồi nhỏ từ từ dung dịch formalin vào bình phản ứng. Sau đó nâng nhiệt độ phản ứng lên 70°C và khuấy trong 60 phút để HCHO phản ứng với Na_2SO_3 tạo tác nhân sulfo hóa $\text{HO-CH}_2\text{SO}_3^-$. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được tiếp tục nâng lên 105°C và khuấy trong 120 phút để phản ứng sulfo hóa xảy ra. Kết thúc phản ứng, trung hòa hỗn hợp sản phẩm bằng dung dịch H_2SO_4 loãng trong cốc thủy tinh. Làm lạnh đến 0°C để tách muối vô cơ. Phần dịch lọc được cô đặc và sấy đến khối lượng không đổi, thu được lignosulfonat dạng rắn.

2.1.3. Khảo sát các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat

Sau khi khảo sát các phương pháp sulfo hóa lignin, căn cứ vào qui trình tổng hợp, điều kiện cụ thể tại Việt nam chúng tôi sẽ lựa chọn phương pháp thích hợp để tiến hành khảo sát các điều kiện phản ứng nhằm xác định các thông số tối ưu để xây dựng quy trình tổng hợp quy mô phòng thí nghiệm.

2.1.4. Nghiên cứu ứng dụng sản phẩm trong gia công thuốc BVTV

Do những tính chất đặc biệt, các sản phẩm lignosulfonat có nhiều ứng dụng thực tế, trong đó quan trọng hơn cả là sử dụng làm chất nhũ hoá, chất phân tán, chất ổn định huyền phù... trong gia công thuốc BVTV.

Các muối của lignosulfonat có thể tham gia vào nhiều dạng gia công từ truyền thống đến các dạng thế hệ mới, đặc biệt là các dạng bột như bột thấm nước (WP) và hạt phân tán trong nước (WDG). Chúng được coi như nguyên liệu rẻ tiền và thân thiện môi trường cho sản xuất.

Để nghiên cứu khả năng ứng dụng của sản phẩm lignosulfonat tổng hợp được trong gia công thuốc BVTV, chúng tôi lựa chọn 2 sản phẩm thuốc trừ

nấm bệnh đang sản xuất và sử dụng phổ biến tại Việt Nam làm đối tượng khảo sát: Đồng oxyclorea 30 WP (DOC 30 WP) và Lưu huỳnh 80 WDG (S 80 WDG). Các sản phẩm này đang được sản xuất và tiêu thụ tại Công ty thuốc sát trùng Việt Nam (VIPESCO), với công thức gia công như sau:

+ Công thức gia công DOC 30 WP:

Bảng 1: Công thức gia công DOC 30 WP

TT	Thành phần	Tỷ lệ %
1	Đồng oxyclorea	30
2	Sanimal H	6
3	Chất độn	64

+ Công thức gia công S 80 WP

Bảng 2: Công thức gia công S 80 WP

TT	Thành phần	Tỷ lệ %
1	Lưu huỳnh	80
2	Supragil	8
3	Sanimal H	1
4	Hỗn hợp chất độn	11

Các chất hoạt động bề mặt sử dụng trong gia công 2 sản phẩm trên là Sanimal H (trong công thức DOC 30 WP), Supragil và Sanimal H (trong công thức S 80 WDG). Chúng đều là các nguyên liệu nhập của Nhật Bản, với giá thành rất đắt. Vì vậy, mục tiêu của chúng tôi là nghiên cứu tìm cách thay thế

các chất hoạt động bề mặt này bằng một số muối (Na, Ca...) của lignosulfonat tổng hợp được để gia công 2 sản phẩm trên.

Dựa trên kết quả khảo sát, chúng tôi xác định công thức gia công các dạng sản phẩm trên có sử dụng muối lignosulfonat làm chất phân tán và thấm ướt.

2.1.5. Các phương pháp xác định chỉ tiêu cơ bản khi gia công thuốc BVTV dạng bột.

Hai tiêu chuẩn cơ bản là tỉ suất lơ lửng và khả năng thấm ướt.

2.1.5.1. Phương pháp xác định tỉ suất lơ lửng

Cân 2,5g mẫu cho vào cốc dung tích 250ml đã chứa sẵn 50ml nước ở nhiệt độ 30⁰C, khuấy trong 2 phút với tốc độ 2 vòng/giây. Chuyển lượng dung dịch huyền phù thu được vào ống đong 250ml. Thêm nước ở nhiệt độ 30⁰C cho đến vạch. Đậy nút đảo ngược ống đong 30 lần. Đặt ống đong vào bể ổn nhiệt ở nhiệt độ 30⁰C tránh rung và ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp. Sau 30 phút loại bỏ 9/10 thể tích huyền phù phía trên và xác định lượng chất trong 1/10 thể tích còn lại trong ống đong (q).

Tỉ suất lơ lửng (X) tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X(\%) = \frac{111 \times (2,5 - q)}{2,5}$$

Tỉ suất lơ lửng của mẫu phải lớn hơn 50% thì mới đạt yêu cầu.

2.1.5.2. Xác định khả năng thấm ướt

Dùng ống đong đong chính xác 100ml nước cho vào cốc thủy tinh 250ml. Cân khoảng 5g mẫu (chính xác đến 0,1g) vào cốc cân và chuyển toàn bộ mẫu vào cốc nước cùng một lúc (sao cho bề mặt nước trong cốc không bị xáo động).

Thời gian thấm ướt tính bằng giây, được tính từ khi mẫu được chuyển hết vào cốc nước cho đến khi lượng mẫu được thấm ướt hoàn toàn (chỉ còn lại lớp mỏng hạt mịn trên bề mặt nước). Thời gian thấm ướt nhỏ hơn 60 giây là đạt yêu cầu.

2.2. VẬT LIỆU VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

2.2.1. Nguyên liệu và hóa chất

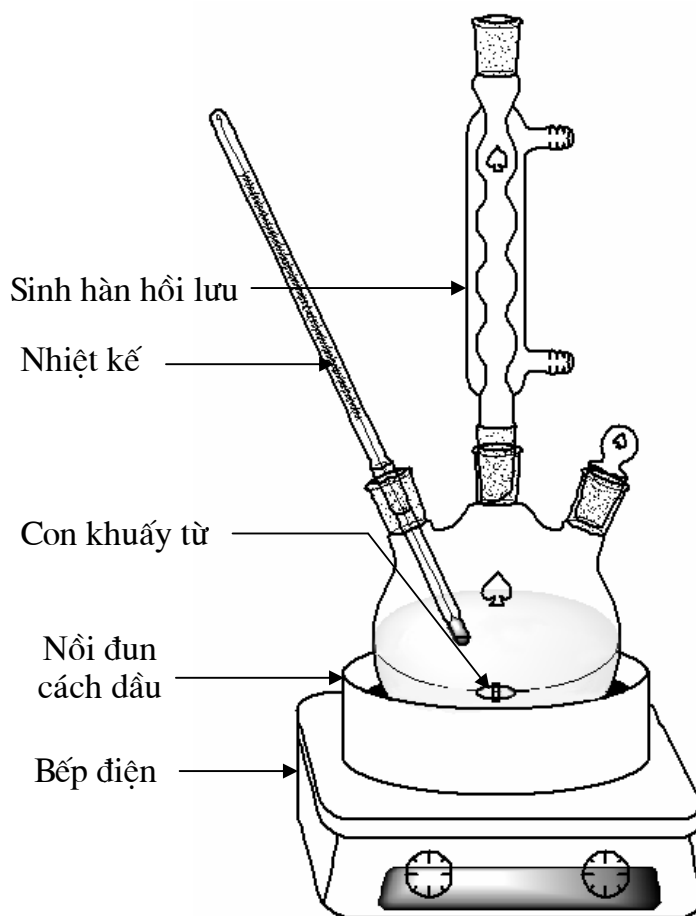
TT	Nguyên liệu, hóa chất	Chỉ tiêu	Xuất xứ
1	Dịch đen - pH - Hàm lượng khô - Tỷ trọng	11,2 50% 1,2 g/ml	Nhà máy giấy Hòa Bình, nấu theo phương pháp kiềm từ tre nứa, keo, bồ đề.
2	H ₂ SO ₄ KT	98%	Trung Quốc
3	NaOH khan	98,5%	Trung Quốc
4	Formalin KT	37 – 40%	Trung Quốc
5	Na ₂ SO ₃ KT	97,0%	Trung Quốc

2.2.2. Thiết bị, dụng cụ

TT	Thiết bị	Tiêu chuẩn	Xuất xứ
1	Máy khuấy cơ	-	Trung Quốc
2	Bếp khuấy từ Uniequip	-	Mỹ

4	Tủ sấy Ecocell	1290W - 250 ⁰ C	Đức
3	Máy đo pH Presica 900	Sai số 0,05	Đức
5	Cân điện tử Denver	Sai số 0,005	Mỹ
6	Máy đo sức căng bề mặt Kruss	- Độ lặp lại: 0,04 x _{tb} - Độ tái lập: 0,10 x _{tb}	Đức
7	Máy đo phổ FT-IR/Raman	Impact 410	Mỹ

Hệ thống thiết bị thí nghiệm phản ứng sulfo hóa gồm một bình cầu 3 cổ có sinh hàn hồi lưu, khuấy từ và nhiệt kế, đun cách dầu.



Hình 6: Thiết bị thí nghiệm phản ứng metylsulfo hóa lignin

2.3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM

2.3.1. Xác định hàm lượng lignin

Hàm lượng lignin trong sản phẩm sau khi tách khỏi dịch đen được xác định theo phương pháp Komarop. Theo phương pháp này, các tạp chất vô cơ và hữu cơ được rửa và loại bỏ bằng C_2H_5OH và dung dịch H_2SO_4 nồng độ 72%. Lignin tách được sấy và cân xác định khối lượng, từ đó tính được hàm lượng lignin trong mẫu phân tích.[1]

2.3.2. Xác định sức căng bề mặt dung dịch lignosulfonat

Đo sức căng bề mặt của dung dịch lignosulfonat 0,5% bằng máy đo sức căng bề mặt Kruss (CHLB Đức), theo phương pháp ASTM D971 & 1331 tại Phòng thí nghiệm VILAS, Viện Hóa học công nghiệp Việt nam.

Để đảm bảo là một chất là chất hoạt động bề mặt thì sức căng bề mặt của dung dịch 0,5% chất đó phải nhỏ hơn 50 mN/m.

2.3.3. Phương pháp phân tích sản phẩm

Tinh chế mẫu

Lignosulfonat natri được đưa về pH=4 bằng dung dịch H_2SO_4 20% rồi thêm metanol tinh khiết lắc đều. Lọc bỏ muối vô cơ kết tủa. Phần nước lọc đem cất loại metanol và nước thu được sản phẩm lignosulfonic axit. Sản phẩm này được đem đi chụp phổ hồng ngoại và phân tích nguyên tố.

- Phổ hồng ngoại:

Cấu trúc phân tử lignosulfonat được xác định bởi phổ hồng ngoại bằng máy đo phổ FT-IR/Raman Impact 410 tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam.

- Phân tích nguyên tố:

Độ sulfo hóa được tính bằng số mol lưu huỳnh trong nhóm SO_3H gắn vào đơn vị khối lượng lignin. Sử dụng máy phân tích nguyên tố tại Phòng thí

nghiệm Hóa phân tích, Trường Đại học Bách khoa Hà nội để xác định lượng lưu huỳnh, từ đó xác định độ sulfo hóa.

-Xác định lượng axit tham gia liên kết(đã phản ứng):

Lượng axit đã tham gia liên kết với lignin được tính theo công thức:

$$C\% = \frac{\text{Lượng axit ban đầu(g)} - \text{Lượng axit còn trong nước lọc(g)}}{\text{Lượng lignin(g)}} \times 100\%$$

Lượng axit còn trong nước lọc thu được khi rửa sạch axit vô cơ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ axit- bazơ, chỉ thị phenolphthalein.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TÁCH LIGNIN TỪ DỊCH ĐEN

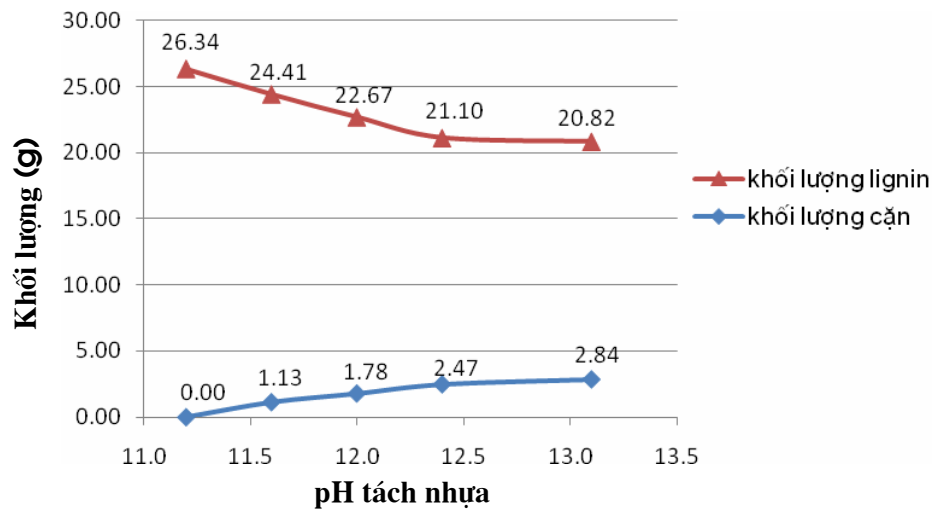
3.1.1 Khảo sát pH tách nhựa

Dùng NaOH để điều chỉnh pH của 250g dịch đen chứa 25% chất khô. Sau đó đun đến 80°C và khuấy nhẹ trong 30 phút. Để nguội và lắng qua đêm rồi gạn lọc để tách cặn nhựa đã kết tủa, sau đó sấy đến khối lượng không đổi ở 100°C để xác định khối lượng cặn, axit hóa dung dịch thu lignin. Kết quả thí nghiệm được trình bày ở Bảng 3 và Hình 7

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH tới quá trình tách nhựa từ dịch đen

STT	pH	Khối lượng cặn (g)	Khối lượng lignin (g)	Màu lignin
1	11,2	0,0	26,34	Vàng đậm
2	11,6	1,13	24,41	Vàng đậm
3	12,0	1,78	22,67	Vàng nhạt
4	12,4	2,47	21,10	Vàng nhạt
5	13,1	2,84	20,82	Vàng nhạt

Từ kết quả thí nghiệm ta thấy, nếu không thêm NaOH (pH vẫn là 11,2) thì lượng lignin thu được là lớn nhất nhưng sản phẩm có màu đậm do còn lẫn nhiều dầu tall, nhựa có khối lượng phân tử lớn. Khi pH càng cao thì lượng cặn tách ra càng tăng lên. Tuy nhiên khi lượng cặn tách ra càng lớn thì lượng lignin thu được sẽ càng nhỏ, đồng thời càng tốn nhiều H_2SO_4 dùng để axit hóa sau này.



Hình 7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH tách nhựa

Khi pH vượt quá giá trị 12,4, lượng cặn tách ra thêm không đáng kể nhưng lượng lignin thu được giảm đi. Vì vậy để đảm bảo hiệu suất tách lignin tối ưu, nên lấy pH thích hợp để tách nhựa ra khỏi dịch đen là 12,4.

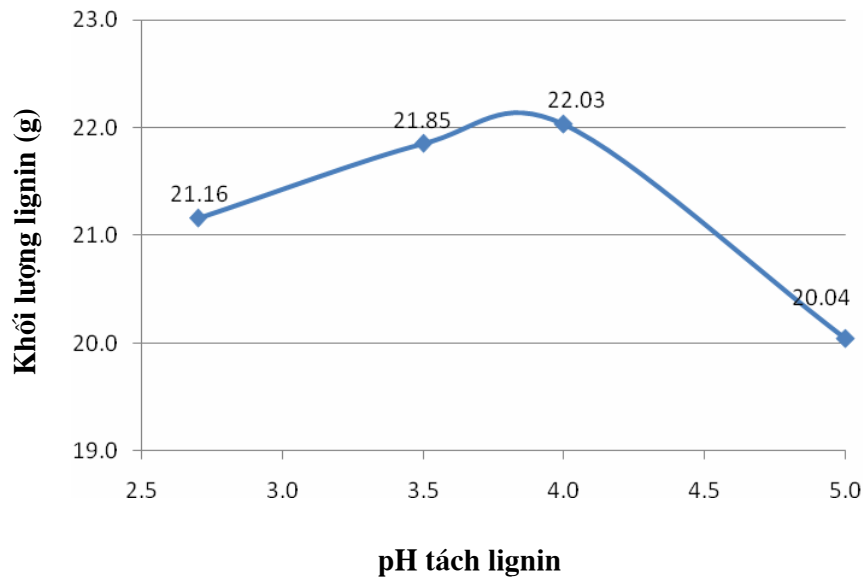
3.1.2. Khảo sát pH tách lignin

Dịch đen sau khi đã tách nhựa ở pH 12,4 được axit hóa bằng H_2SO_4 để thu hồi lignin. Giá trị pH hợp lý để tách lignin được khảo sát từ 2,5 đến 5.

Kết quả thí nghiệm được trình ở Bảng 4 và Hình 8

Bảng 4: Kết quả thí nghiệm khảo sát pH tách lignin

STT	pH	Khối lượng lignin (g)	Nhận xét
1	5,0	20,04	Lọc chậm
2	4,0	22,03	Lọc nhanh
3	3,5	21,85	Lọc nhanh
4	2,7	21,16	Lọc chậm



Hình 8: Ảnh hưởng của pH đến quá trình tách lignin

Trên đồ thị Hình 3.10 ta thấy tại giá trị pH = 4, lignin tách ra là cao nhất. Khi tăng lượng H_2SO_4 (pH < 4), lượng lignin thu được giảm vì ở pH thấp, các phân tử lignin tách ra có mạch ngắn gây khó lọc và dễ bị trôi khi rửa nhiều lần bằng nước nóng. Ngược lại, giảm lượng H_2SO_4 (pH > 4), các nhóm hydroxyl phenolic trong phân tử lignin chưa chuyển hết sang trạng thái tự do để kết tủa, vì vậy lượng lignin thu được cũng giảm.

Vậy ta chọn pH = 4 để tách lignin do ở điều kiện này lượng lignin thu được nhiều nhất, dễ lọc, phù hợp làm nguyên liệu tổng hợp lignosulfonat có tính chất hoạt động bề mặt mạnh.

3.1.3. Kết luận về phương pháp tách lignin

Sau khi nghiên cứu quá trình tách lignin từ dịch đen của Nhà máy giấy Hòa Bình chúng tôi thấy rằng để thu được lignin sạch với hiệu suất cao ta nên tiến hành tách nhựa ở pH 12,4 và tách lignin ở pH 4,0.

Hàm lượng lignin tách ra được xác định bằng phương pháp Komarop đạt 96%.

Sau khi có lignin sạch chúng tôi tiến hành tổng hợp các muối natri và canxi lignosulfonat

3.2. KHẢO SÁT VÀ LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP LIGNOSULFONAT

Như đã trình bày ở phần Tổng quan, lignosulfonat và các muối của nó có thể thu được bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong phạm vi của đề tài, chúng tôi chỉ khảo sát những phương pháp thông dụng nhất, từ đó tìm ra phương pháp thích hợp để nghiên cứu sâu.

3.2.1. Khảo sát phương pháp sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc

Lignosulfonat thu được theo phương pháp này khó tan trong môi trường trung tính, tan tốt hơn ở môi trường kiềm. Sản phẩm có màu đen do phản ứng trực tiếp với một chất oxy hóa mạnh là H_2SO_4 đặc. Hơn nữa, trong môi trường axit mạnh, lignin kết tụ thành cục nên rất khó khuấy trộn làm cho phản ứng có hiệu suất thấp.

Mặt khác, do sử dụng H_2SO_4 đặc làm tác nhân sulfo hóa nên cần thiết bị chịu axit khi sản xuất. Ngoài ra, cần một lượng nước lớn để rửa sản phẩm, gây tốn kém.

3.2.2. Khảo sát phương pháp sulfo hóa trực tiếp dịch đen bằng Na_2SO_3

Phương pháp này có ưu điểm là tiến hành đơn giản, không cần công đoạn tách lignin nhưng phải đun sôi hỗn hợp phản ứng trong thời gian dài, tốn nhiên liệu hơn các phương pháp khác. Sản phẩm lignosulfonat thu được có độ tan kém và màu xám do còn lẫn nhiều tạp chất có trong dịch đen, cần rửa sạch nhiều lần bằng cồn. Do vậy, sẽ không hợp lý nếu lựa chọn phương pháp này áp dụng vào thực tế sản xuất.

3.2.3. Khảo sát phương pháp metylsulfo hóa lignin

Lignosulfonat thu được tan tốt trong cả môi trường trung tính và môi trường axit nhẹ. Sản phẩm có màu nâu nhạt, tương đương với màu của sản phẩm thương mại.

Phương pháp metyl sulfo hóa tiết kiệm được năng lượng hơn do chỉ phải đun ở nhiệt độ thấp trong thời gian ngắn. Ngoài ra, sản phẩm thu được tan tốt trong các môi trường khác nhau, thích hợp cho ứng dụng trong gia công thuốc BVTV.

3.2.4. Lựa chọn phương pháp

Sau khi khảo sát các phương pháp tổng hợp lignosulfonat khác nhau, ta thấy phương pháp metylsulfo hóa có nhiều ưu điểm: Điều kiện phản ứng dễ thực hiện, tiết kiệm năng lượng và sản phẩm thu được sạch, tan tốt trong các môi trường nên có nhiều ứng dụng. Vì vậy chúng tôi sẽ chọn phương pháp metylsulfo hóa lignin để khảo sát tiếp các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat natri.

Để tổng hợp lignosulfonat canxi chúng tôi dùng phản ứng sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc

3.3. Tổng hợp lignosulfonat natri bằng phản ứng metyl- sulfo hóa lignin

3.3.1. Khảo sát các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosulfonat natri.

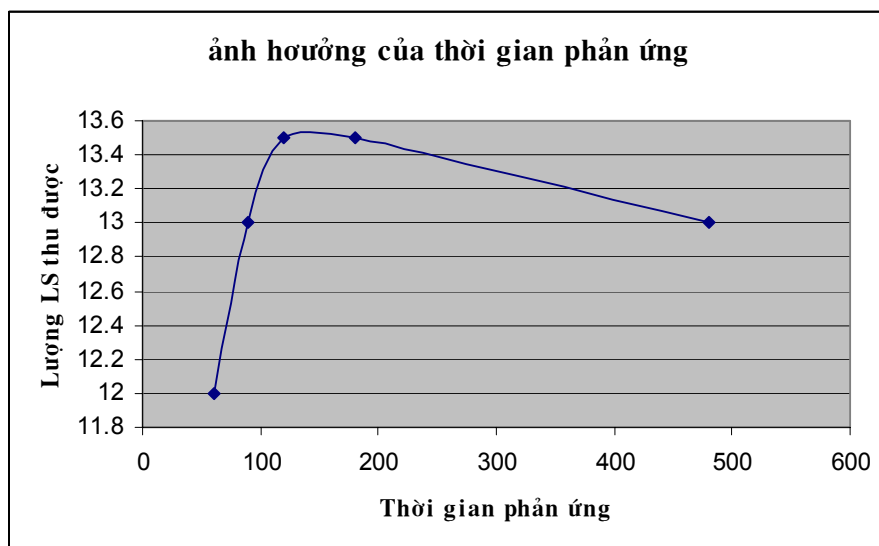
3.3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng.

Tiến hành các phản ứng metylsulfo trong điều kiện lượng các chất tham gia phản ứng không đổi (quy mô 10g lignin, 5g Na_2SO_3 và 0,7 g HCHO). Thời gian phản ứng thay đổi từ 60 đến 480 phút. Sản phẩm lignosulfonat được làm sạch và sấy khô ở 70 – 80°C đến khối lượng không đổi.

Kết quả các thí nghiệm được trình bày ở bảng 5 và hình 9

Bảng 5: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

STT	Thời gian phản ứng (phút)	Lượng LS thu được (g)	Màu sắc sản phẩm
1	60	12	Nâu nhạt
2	90	13	Nâu nhạt
3	120	13,5	Nâu
4	180	13,5	Nâu
5	480	13	Nâu đậm

**Hình 9: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian phản ứng**

Nhận xét: Thời gian phản ứng càng lâu thì độ thế càng cao (số nhóm SO_3H gắn vào phân tử lignin càng nhiều) và lượng liginosulfonat thu được càng nhiều. Tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian phản ứng quá 120 phút, ta thấy lượng liginosulfonat không tăng thêm mà có chiều hướng giảm. Hiện tượng này có thể được giải thích do các vị trí dễ bị thế trong phân tử lignin ít dần, làm cho phản ứng sulfo hóa diễn ra chậm hơn. Ngoài ra khi đun nóng lâu

trong môi trường kiềm, cấu trúc mạch lignin sẽ bị cắt ngắn, sản phẩm dễ bị rửa trôi khi rửa.

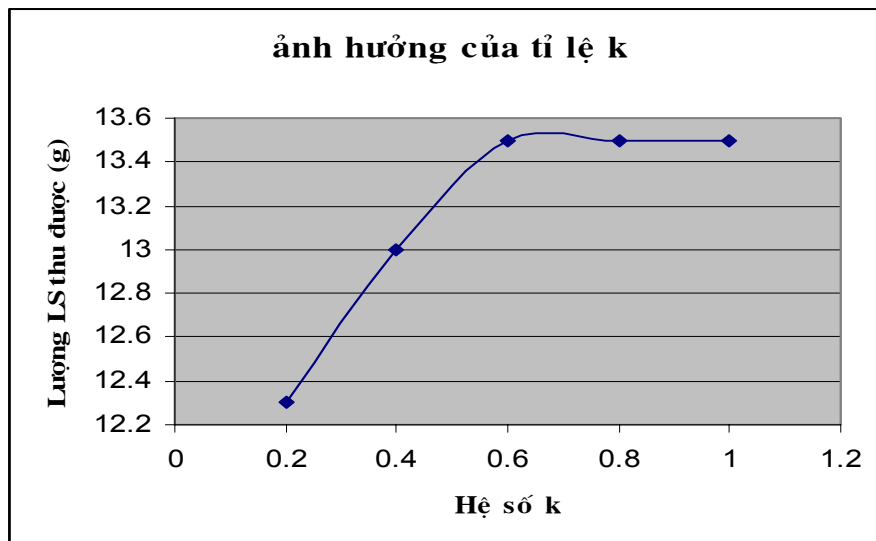
Như vậy, thời gian tối ưu cho phản ứng metylsulfo hóa lignin là 120 phút.

3.3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ số mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3$

Như đã trình bày ở trên, quá trình sulfo hoá lignin xảy ra đồng thời 2 phản ứng: metylsulfo hoá và sulfo hoá. Tác nhân cho các phản ứng này là hỗn hợp Na_2SO_3 và HCHO , trong đó số mol $\text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{HCHO}$ để đảm bảo không có HCHO dư khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao vì HCHO rất độc đối với người. Nếu gọi tỉ lệ mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3 = k$ thì hệ số này có giá trị tối đa bằng 1 ($k \leq 1$).

Bảng 6: Ảnh hưởng của tỉ lệ k

STT	Hệ số k	Lượng LS thu được (g)	Màu sắc sản phẩm
1	0,2	12,3	Nâu nhạt
2	0,4	13	Nâu nhạt
3	0,6	13,5	Nâu
4	0,8	13,5	Nâu
5	1,0	13,5	Nâu đậm



Hình 10: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của hệ số k

Để tìm ra hệ số k tối ưu cho quá trình sulfo hoá lignin, chúng tôi tiến hành các phản ứng trong điều kiện các thông số khác không thay đổi (nhiệt độ phản ứng 105°C , thời gian phản ứng 120 phút, lượng lignin = 10 g, $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 5\text{g}$). Hệ số k thay đổi từ 0,2 đến 1.

Kết quả các thí nghiệm được trình bày tại bảng 6 và hình 10.

Kết quả thí nghiệm cho thấy ở từ tỉ lệ k = 0,6 - 1 lượng lignosunfonat không thay đổi chứng tỏ ở tỉ lệ k = 0,6 tác nhân hidroxyl metyl sunfonat tạo ra là thích hợp nhất.

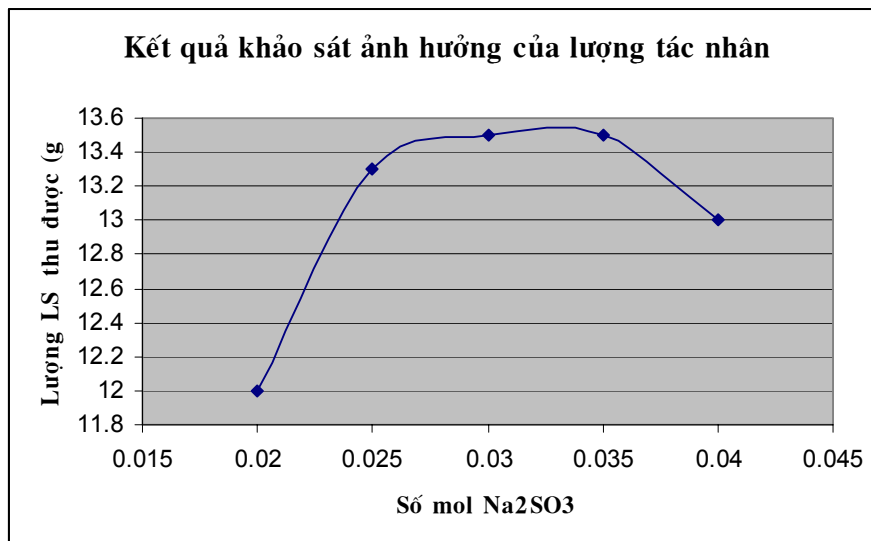
3.3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng tác nhân tham gia phản ứng

Tiến hành các phản ứng metylsulfo hóa trong điều kiện không thay đổi lượng lignin (10g), hệ số k (0,6), thời gian phản ứng (120 phút) và nhiệt độ phản ứng (105°C), chỉ thay đổi số mol Na_2SO_3 cho vào phản ứng từ 0,02 đến 0,04 mol. Sản phẩm được sấy khô ở $70 - 80^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Đo sức căng bề mặt của dung dịch sản phẩm 0,5%.

Kết quả khảo sát được trình bày trên bảng 7 và hình 11:

Bảng 7: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng tác nhân

STT	Số mol Na_2SO_3 (mol)	Lượng LS thu được (g)	Màu sắc sản phẩm
1	0,02	12	Nâu nhạt
2	0,025	13,3	Nâu nhạt
3	0,03	13,5	Nâu nhạt
4	0,035	13,5	Nâu nhạt
5	0,04	13,0	Nâu

**Hình 11: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng tác nhân**

Lượng lignosunfonat thu được hầu như không tăng khi lượng Na_2SO_3 vượt quá 0,03 mol (3,8g). Điều này chứng tỏ ở điều kiện nhiệt độ và thời gian đã chọn lượng tác nhân sunfo hoá tối đa cần dùng là 3,8g/10g lignin.

Kết hợp các yếu tố khảo sát và mục đích sử dụng, ta có thể chọn lượng tác nhân sulfo hóa trong khoảng từ 0,025 đến 0,03 mol Na_2SO_3 (tương đương tỉ lệ 2,5 – 3,0 mol Na_2SO_3 / 1000g lignin), khi đó sẽ thu được sản phẩm lignosulfonat có sức căng bề mặt là 46,3 mN/m và có thể tan tốt trong nước.

3.3.2. Kết luận về phản ứng metylsulfo hóa lignin.

Căn cứ vào các kết quả khảo sát ở trên ta thấy có thể rút ra mấy nhận xét:

- Quá trình tổng hợp lignosulfonat bằng phương pháp metylsulfo hóa lignin xảy ra 2 phản ứng chính là metylsulfo hóa với tác nhân $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ và sulfo hóa với tác nhân Na_2SO_3 .
- Độ thế (độ sulfo hóa) của phản ứng chỉ tăng đến một giới hạn nhất định, tùy thuộc vào cấu trúc mạch lignin ban đầu. Thời gian phản ứng càng lâu thì hiệu suất sản phẩm càng giảm đi.
- Nếu tiến hành phản ứng lâu trong môi trường kiềm mạnh thì sẽ xảy ra phản ứng cắt mạch lignin, làm giảm tính hoạt động bề mặt của lignosulfonat sản phẩm.
- Do HCHO độc nên sử dụng dư lượng Na_2SO_3 so với lượng HCHO trong hỗn hợp tạo tác nhân metylsulfo hóa (Hệ số $k < 1$).
- Để thu được sản phẩm sáng màu, hiệu suất cao và có sức căng bề mặt $< 50\text{mN/m}$ đáp ứng yêu cầu làm chất phân tán cho gia công thuốc BVTV, ta nên thực hiện phản ứng ở các điều kiện sau:
 - Thời gian phản ứng: 120 phút
 - Nhiệt độ phản ứng: 105°C
 - Tỉ lệ mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0,6$ ($k = 0,6$).
 - Lượng tác nhân sulfo hóa Na_2SO_3 : 2,5 – 3,0 mol cho 1000g lignin.

3.3.3. Phân tích chất lượng sản phẩm

a. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại

Trên phổ hồng ngoại của lignin (xem phụ lục) ta thấy có xuất hiện các pic đặc trưng sau:

- $2850\text{ cm}^{-1} - 3800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm OH phenolic
- 1600 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C – C trong vòng benzen
- $1410\text{ cm}^{-1} - 1460\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm OH ancolic
- $1210\text{ cm}^{-1} - 1320\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết C – O – C
- $600\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho chuỗi mạch cacbon

Tất cả các pic trên được coi là bộ pic đặc trưng cho cấu trúc mạch của lignin.

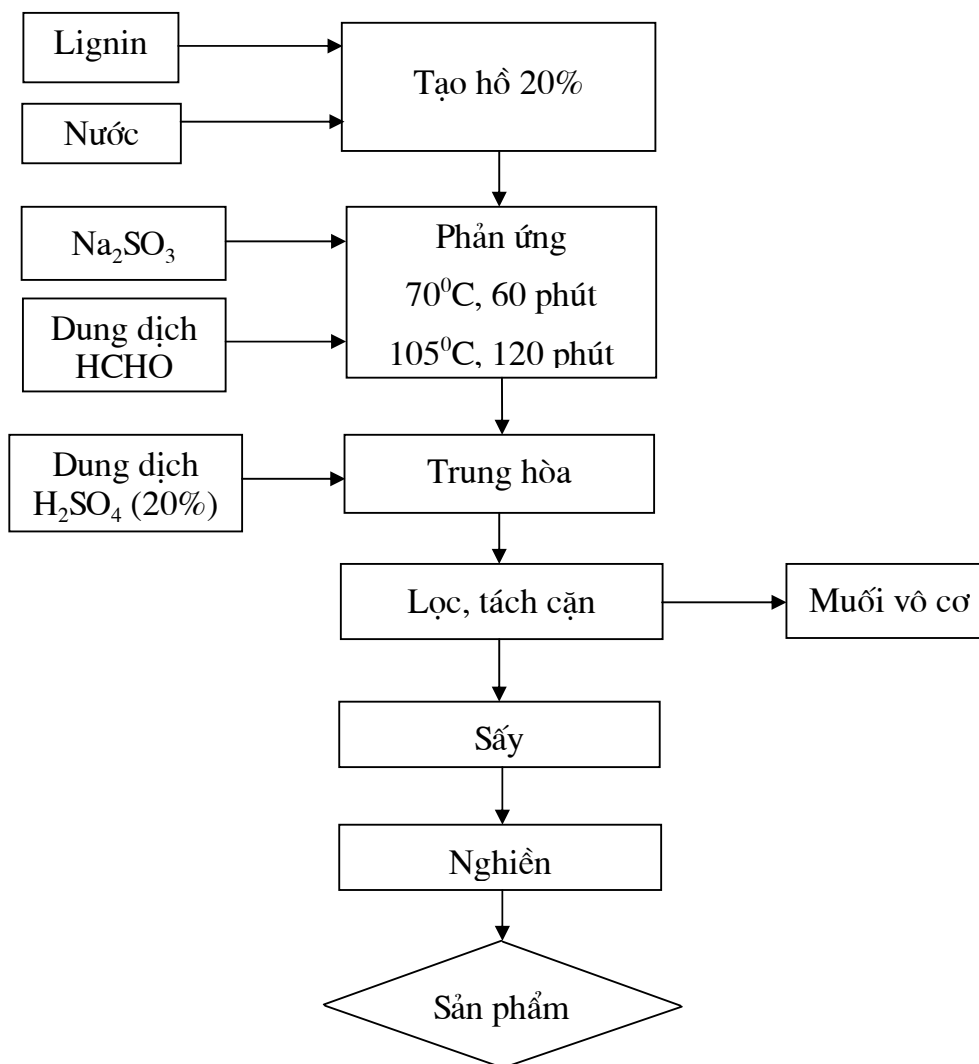
So sánh phổ IR của lignosulfonat với phổ IR của lignin(xem phụ lục) thấy xuất hiện thêm pic mới ở 1043 cm^{-1} (dao động đối xứng) và 1164 cm^{-1} (dao động bất đối xứng) chứng tỏ sự xuất hiện của nhóm $-\text{SO}_3$ trong phân tử lignosulfonat.

b. Kết quả phân tích nguyên tố

Xác định hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu sản phẩm lignosulfonat thu được theo phương pháp phân tích nguyên tố tại phòng thí nghiệm hóa Phân tích trường đại học Bách khoa Hà nội. Hàm lượng lưu huỳnh đo được trong mẫu lignosulfonat là 2,18%. Tương đương với độ sulfo hóa là 0,68 mol sulfonat / 1000g lignin.

3.3.4. Xây dựng quy trình tổng hợp quy mô phòng thí nghiệm

Từ kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới phản ứng tổng hợp lignosulfonat bằng phương pháp metylsulfo hoá lignin với hỗn hợp HCHO và Na_2SO_3 , chúng tôi đề xuất sơ đồ quy trình tổng hợp quy mô phòng thí nghiệm dưới đây:



Hình 12: Sơ đồ quy trình phản ứng metylsulfo hóa

3.4. TỔNG HỢP LIGNOSULFONAT CAXI BẰNG PHẢN ỨNG SULFO HÓA LIGNIN BẰNG H₂SO₄ ĐẶC

Sử dụng dung dịch H₂SO₄ đặc để sulfo hóa lignin ở nhiệt độ thấp, sản phẩm được trung hòa hết axit, lọc tách và sấy khô theo quy trình như sau:

Khuấy đều 10g lignin trong cốc thủy tinh có chứa H₂SO₄ 98%, làm lạnh bên ngoài bằng nước đá sao cho nhiệt độ phản ứng không quá 40°C. Sau đó để lắng khoảng 15 phút rồi chuyển hỗn hợp phản ứng vào nước lạnh (5°C) với tốc

độ chậm để duy trì nhiệt độ khi hòa tan nhỏ hơn 40°C. Lọc, rửa lạnh hỗn hợp bằng nước lạnh cho hết axit vô cơ. Trung hòa kết tủa bằng nước vôi trong đến pH 7. Lọc bỏ cặn, cô cạn nước lọc, sấy khô thu được sản phẩm lignosulfonat canxi.

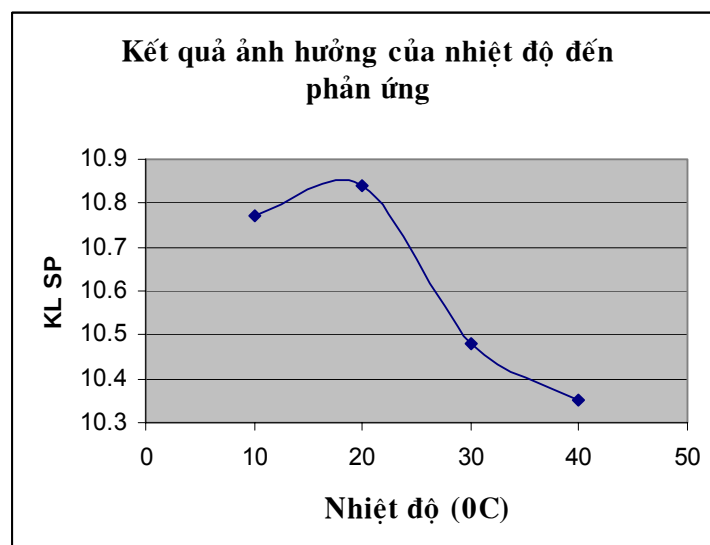
3.4.1. Khảo sát các điều kiện của phản ứng tổng hợp lignosulfonat canxi

3.4.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khuấy đều lignin thu được với axit H_2SO_4 98% theo tỷ lệ 1:1 về khối lượng trong thời gian 1 giờ ở các nhiệt độ 10, 20, 30, 40°C. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 8 và hình 13

Bảng 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ (°C)	10	20	30	40
Lượng axit đã liên kết (%)	5,06	5,35	4,73	4,15
Màu sản phẩm	Nâu sẫm	Nâu sẫm	Đen nhạt	Đen
Khối lượng sản phẩm	10,77	10,84	10,48	10,35



Hình 13: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

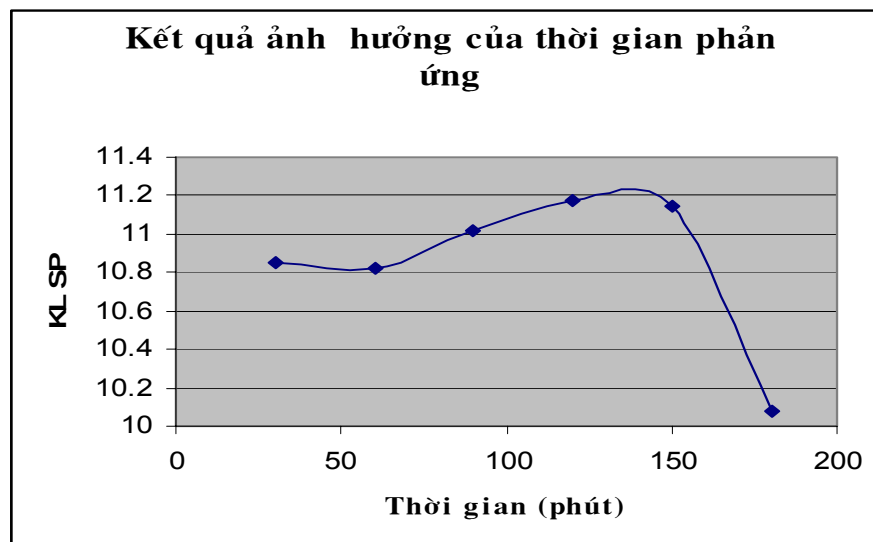
Kết quả cho thấy nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng lớn đến chất lượng và hiệu suất sản phẩm. Ở nhiệt độ 10⁰C thì chưa đủ năng lượng cần cho phản ứng nên hiệu suất còn thấp. Còn ở nhiệt độ 30⁰C và 40⁰C sản phẩm thu được có màu đen do ở nhiệt độ cao H₂SO₄ đặc than hoá một phần lignin ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm do đó nên thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 20⁰C.

3.4.1.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khuấy đều lignin thu được với axit H₂SO₄ 98% theo tỷ lệ 1:1 về khối lượng ở nhiệt độ 20⁰C trong khoảng thời gian phản ứng khác nhau: 30', 60', 90', 120', 150', lượng axit đã liên kết thu được tính theo lignin như sau:

Bảng 9: Kết quả ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian (phút)	30	60	90	120	150	180
Lượng axit đã liên kết (%)	5,31	5,35	6,16	7,80	7,81	7,78
Màu sản phẩm	Nâu sẫm	Nâu sẫm	Nâu sẫm	Nâu sẫm	Đen nhạt	Đen
Khối lượng sản phẩm	10,85	10,82	11,02	11,17	11,15	10,08



Hình 14: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian phản ứng

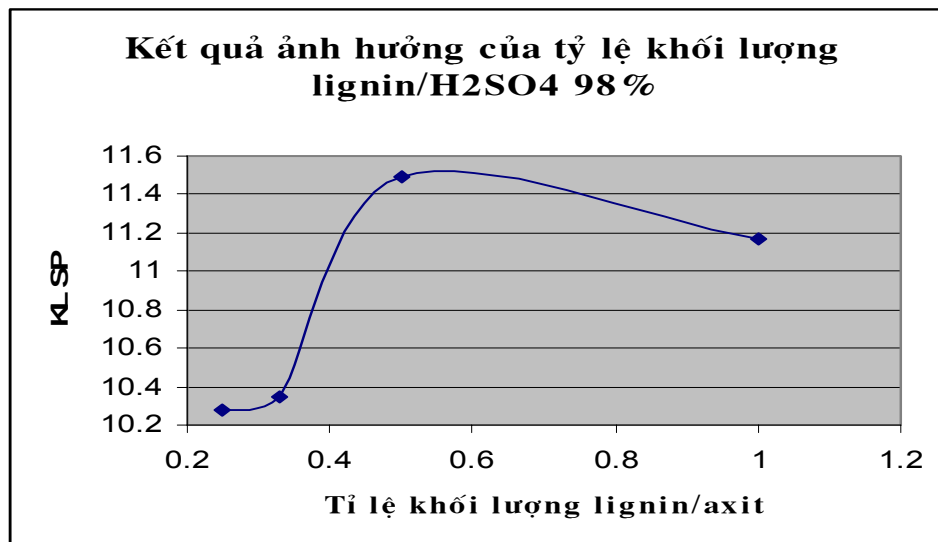
Kết quả cho thấy sau 2 giờ lượng axit tham gia phản ứng hầu như không tăng do các vị trí dễ bị thế trong phân tử lignin đã bị chiếm gần hết. Mặt khác lượng sản phẩm lại giảm, do vậy nên thực hiện phản ứng trong khoảng thời gian 2 giờ.

3.4.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng lignin/H₂SO₄ 98%

Khuấy đều lignin với axit H₂SO₄ 98% ở các tỷ lệ khác nhau về khối lượng, ở nhiệt độ 20⁰C trong thời gian 2 giờ, lượng axit đã liên kết thu được như sau:

Bảng10: Kết quả ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng lignin/H₂SO₄ 98%

Tỉ lệ khối lượng lignin/axit	1/4	1/3	1/2	1/1
Lượng axit đã liên kết (%)	10,20	10,25	10,23	9,80
Màu sản phẩm	Đen	Đen nhạt	Nâu sẫm	Nâu sẫm
Khối lượng sản phẩm	10,28	10,35	11,49	11,17



Hình 15: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng lignin/H₂SO₄ 98%

Kết quả cho thấy tỷ lệ về khối lượng giữa lignin và H_2SO_4 98% bằng 1/2 cho kết quả thích hợp nhất.

Nhận xét:

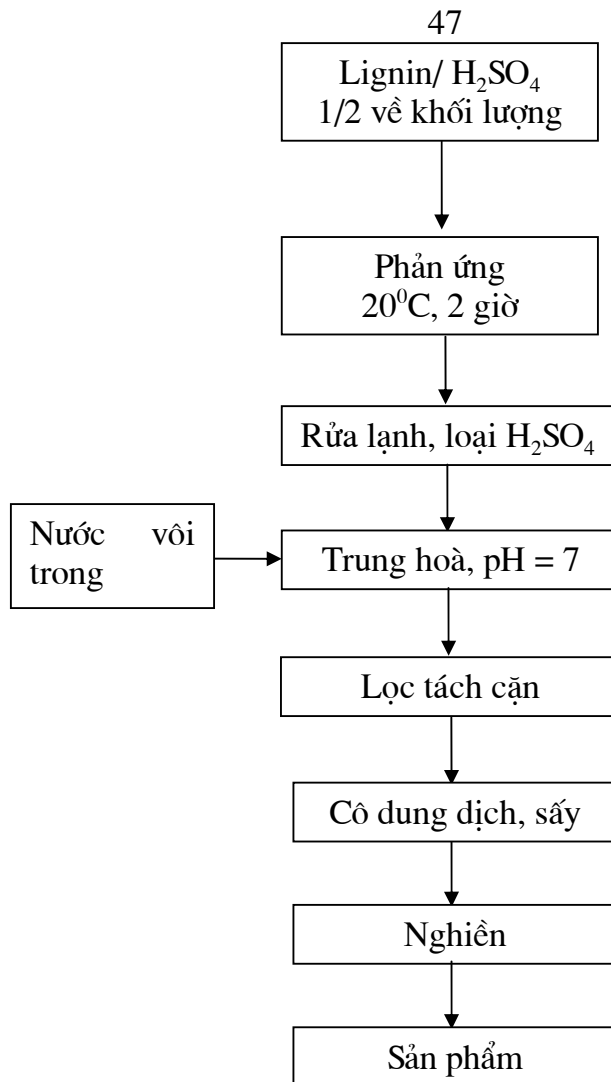
Các kết quả khảo sát cho thấy, trong phản ứng sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc, độ sulfo hóa của sản phẩm chỉ tăng đến một giới hạn nhất định, khi kéo dài thời gian phản ứng độ sulfo hóa không tăng. Nếu tiến hành phản ứng lâu hoặc ở nhiệt độ cao thì một phần lignin bị than hóa làm sản phẩm có màu đen. Lượng axit đặc cần phải dùng dư rất nhiều. Trong các thí nghiệm khi rửa axit vô cơ khỏi sản phẩm lignin sunfonic chúng tôi nhận thấy rằng sản phẩm lignin sunfonic thu được rất dễ tan trong nước ở nhiệt độ thường. Điều này một lần nữa cho thấy có sự liên kết hữu cơ giữa nhóm sunfonic với lignin ban đầu. Từ lượng axit tham gia phản ứng chúng tôi xác định lượng sunfonic có trong sản phẩm khoảng 0,83mol/1000g lignin. Chúng tôi đã đem xác định sức căng bề mặt của sản phẩm lignosulfonat canxi là 48,8 mN/m.

Từ các kết quả khảo sát tổng hợp lignosulfonat canxi theo phương pháp sunfonic hoá lignin bằng H_2SO_4 đặc chúng tôi nhận thấy rằng để thu được sản phẩm sulfo hóa sáng màu, có sức căng bề mặt <50mN/m thì nên tiến hành phản ứng ở các điều kiện là:

- Nhiệt độ phản ứng: 20°C
- Thời gian phản ứng: 120 phút
- Tỷ lệ khối lượng lignin/ H_2SO_4 : 1/2

3.4.2. Sơ đồ qui trình điều chế muối Lignosulfonat canxi

Từ kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới phản ứng tổng hợp lignosulfonat canxi chúng tôi đề xuất quy trình điều chế trong phòng thí nghiệm như sau :



Hình 16: Sơ đồ qui trình điều chế muối Lignosulfonat canxi

3.5. KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH GIA CÔNG THUỐC BVTV

Để tiến hành nghiên cứu, chúng tôi giữ nguyên công thức gia công cũ, chỉ thay thế thành phần các chất hoạt động bề mặt bằng muối Na hoặc Ca lignosulfonat. Sản phẩm sau khi gia công được phân tích các chỉ tiêu chất lượng và so sánh với sản phẩm gia công theo công thức cũ.

Kết quả nghiên cứu gia công 2 dạng sản phẩm cụ thể như sau:

3.5.1. Gia công DOC 30 WP

Sử dụng DOC của VIPESCO làm nguyên liệu gia công, chúng tôi thay thế chất hoạt động bề mặt Sanimal H bằng muối Na và Ca lignosulfonat với các tỷ lệ khác nhau. Sau khi khảo sát và kiểm tra chất lượng sản phẩm, kết quả được thể hiện ở Bảng 11

Nhận xét: Nếu sử dụng muối Ca lignosulfonat thì phải thêm 1% Sanimal H vào hỗn hợp gia công thì mới đảm bảo chỉ tiêu chất lượng về sản phẩm, trong khi nếu dùng muối Na lignosulfonat thì không cần thêm bất cứ chất thấm ướt nào mà sản phẩm vẫn tốt. Vì vậy, chọn muối Na lignosulfonat để gia công DOC 30 WP là hợp lý hơn.

Bảng 11: Kết quả gia công DOC 30 WP với muối lignosulfonat

Mẫu	Chất phân tán (%)	Chất thấm ướt (%)	Tỷ suất lơ lửng (%)	Khả năng thấm ướt (s)	Kết quả
NaLS	6	0	60	16	Đạt
CaLS	6	0	45	20	Không đạt
CaLS Sanimal H	5	1	60	18	Đạt

Kết quả phân tích các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm gia công, so sánh với sản phẩm do VIPESCO sản xuất được trình bày tại Bảng 12

Bảng 12: Chỉ tiêu kỹ thuật của Đồng oxyclorea 30WP

TT	Tên chỉ tiêu	Yêu cầu	DOC của VIPESCO	DOC TN
1	Hàm lượng DOC (%)	30 ± 2	30	30
2	Độ lơ lửng (%)	≥ 50	50	60
3	Hàm ẩm (%)	≤ 6	5	5
4	Độ mịn qua rây ướt (0,0074 mm) (%)	≥ 95	Đạt	Đạt
5	pH của dung dịch 1% DOC	7 - 7,5	7	7

3.5.2. Gia công Lưu huỳnh 80 WDG

Để chủ động cho sản xuất sau này, khi nghiên cứu gia công Lưu huỳnh 80 WDG, chúng tôi sử dụng nguyên liệu lưu huỳnh lấy từ phân xưởng phụ của Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc. Sau khi xử lý, nguyên liệu đảm bảo các chỉ tiêu chất lượng dùng trong gia công thuốc BVTV.

Tương tự như khi tiến hành gia công DOC 30 WP, chúng tôi dựa vào công thức gia công S 80 WDG của VIPESCO, chỉ thay đổi thành phần và tỷ lệ chất hoạt động bề mặt Supragil bằng sản phẩm muối lignosulfonat tổng hợp được.

Tuy nhiên, khác với gia công dạng WP, khi gia công dạng WDG cần thêm công đoạn đun hạt, sau mới sấy đến hàm ẩm qui định. Khi phân tán trong nước, các hạt đun sẽ khó phân rã hơn bột của dạng WP. Mặt khác, gia công sản phẩm S 80 WDG sẽ gặp khó khăn hơn DOC 30 WP do nguyên liệu bột lưu huỳnh có xu hướng keo tụ, đồng thời tỷ lệ phụ gia thêm vào trong hỗn hợp gia công còn lại rất ít (tổng cộng tối đa không quá 20%). Vì vậy, chúng

tôi chỉ khảo nghiệm với muối Na lignosulfonat và phải thêm một phần chất hoạt động bề mặt Morwet để đảm bảo các chỉ tiêu chất lượng theo yêu cầu.

Kết quả gia công S 80 WDG được thể hiện ở Bảng 13:

Bảng 13: Chỉ tiêu kỹ thuật của S80 WDG gia công

Mẫu	Chất phân tán Na LS (%)	Chất thấm ướt Morwet (%)	Tỷ suất lơ lửng (%)	Khả năng thấm ướt (s)	Kết quả
S 80 WDG	6	2	60	20	Đạt

Kết quả phân tích các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm S 80 WDG được trình bày tại Bảng 14.

Bảng 14: Chỉ tiêu kỹ thuật của S 80 WDG

TT	Chỉ tiêu	Yêu cầu	Sản phẩm S 80 WDG
1	Hàm lượng lưu huỳnh (%)	80	80
2	Kích thước hạt phân tán trong nước (μm)	1 – 40	Đạt
3	pH dung dịch huyền phù 1%	7 – 7,5	7
4	Tỷ suất lơ lửng (%)	≥ 50	60
5	Hàm ẩm (%)	≤ 6	5

3.5.3. Nhận xét

- Có thể sử dụng muối Na và Ca lignosulfonat làm chất phân tán và chất thấm ướt trong gia công dạng bột thấm nước (WP) và dạng hạt phân tán trong nước (WDG), thay thế nguyên liệu phải nhập. Cụ thể đã xác định được tỷ lệ các chất này trong thành phần gia công 2 sản phẩm DOC 30 WP và S 80 WDG. Kết quả có thể áp dụng vào sản xuất.

- Thành phần muối Na và Ca lignosulfonat trong công thức gia công các sản phẩm trên tương đương với các chất hoạt động bề mặt đã sử dụng. Do giá thành các chất Sanimal H và Supragil rất đắt (gấp 7 – 10 lần giá Na lignosulfonat) nên sẽ giảm đáng kể giá thành sản xuất các sản phẩm trên. Ngoài ra, vì các muối lignosulfonat là những chất dễ phân huỷ trong môi trường, không để lại dư lượng độc nên sử dụng chúng trong gia công thuốc BVTV sẽ hạn chế được ô nhiễm môi trường.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

I. Kết luận

Sau một thời gian nghiên cứu đề tài đã đạt được những kết quả sau:

1. Đã lựa chọn được phương pháp tổng hợp lignosulfonat natri và canxi từ lignin tách ra từ dịch đen nhà máy giấy:

- Tổng hợp lignosulfonat natri bằng phương pháp metylsulfo hóa lignin.

Qua đó đã xác định được các điều kiện cho phản ứng tổng hợp là:

- Thời gian phản ứng: 120 phút
- Tỷ lệ mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0,6$ ($k = 0,6$).
- Lượng tác nhân sulfo hóa Na_2SO_3 : 2,5 – 3,0 mol cho 1000g lignin.
- Ở Nhiệt độ phản ứng: 105°C .

Đồng thời xây dựng quy trình tổng hợp quy mô phòng thí nghiệm.

- Tổng hợp lignosulfonat canxi theo phương pháp sulfonic hoá lignin bằng H_2SO_4 đặc. Điều kiện phản ứng :

- Nhiệt độ phản ứng: 20°C
- Thời gian phản ứng: 120 phút
- Tỷ lệ khối lượng lignin/ H_2SO_4 : 1/2

2. Đã nghiên cứu sử dụng sản phẩm lignosulfonat tổng hợp được trong gia công 2 dạng thuốc trừ nấm bệnh sử dụng phổ biến ở Việt Nam là Đồng oxyclozua 30 WP và Lưu huỳnh 80 WDG. Sản phẩm gia công đạt các chỉ tiêu về kỹ thuật và chất lượng, thay thế được sản phẩm nhập ngoại, giảm giá thành gia công.

II. Kiến nghị

Từ dịch đen nguồn phế thải của ngành công nghiệp giấy chúng tôi đã tổng hợp ra sản phẩm có thể sử dụng được trong sản xuất gia công thuốc bảo vệ thực vật vừa có hiệu quả về kinh tế vừa góp phần làm giảm ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên các kết quả đạt được mới chỉ dừng ở mức nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Vì vậy chúng tôi xin được cấp thêm kinh phí để tiếp tục hoàn thiện nghiên cứu để có thể đưa sản phẩm ra ngoài thị trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- TÀI LIỆU TIẾNG VIỆT :

- [1]: Bộ môn CN Giấy và Xenlulô, *Các bài thí nghiệm hóa gỗ – xenlulô*, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [2]: Đào Văn Hoàng (2003), “Những xu hướng mới trong kỹ thuật gia công các hóa chất bảo vệ thực vật”, *Tạp chí Công Nghiệp Hóa Chất*, (số 2).
- [3]: Hồ Sĩ Tráng (2006), *Cơ sở hóa học gỗ và xenlulôza*, tập 2, tr. 33 – 97, 147 – 159, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]: Nguyễn Phan Vũ (2002), “Công Nghệ kết tủa lignin từ dịch đen kiềm”, *Tạp chí Công Nghiệp Hoá Chất*, (số 1).

- TÀI LIỆU TIẾNG ANH:

- [5]: Abbasi P.A., Soltani N. (2002), “Reduction of bacterial spot disease severity on tomato and pepper plants with foliar applications of ammonium lignosulfonate and potassium phosphate”, *Plant Disease*, Southern Crop Protection & Food Research Centre, Agriculture and Agri-Food Canada, vol. 86: 11, p. 1232-1236.
- [6]: Dehradun P. (1990), “A process for producing synthetic lignosulfonate from pulping spent liquors such as that of soda or kraft lignin”, *The Director*, Forest Research Int.
- [7]: Dilling P. (1991), “Sulfonation of lignins”, United States Patent, No. 5,049,661.
- [8]: Dilling P. (1991), “Oleum sulfonation of lignins”, United States Patent, No. 5,043,434.

- [9]: Gratzl, Chen (1999), "Chemistry of Pulping; Lignin Reactions", *ACS Symposium Series of lignin: History, Reactions and Materials*, American Chemical Society, Washington DC.
- [10]: Hoog J. de. Mager A. (2002), "Fertilizer in Conference via leaf and soil". *Journal article of Dutch, Fruitteelt Den Haag*, vol. 92, p. 14-15.
- [11]: Ignacy Tanistra, Michal Bodzek (1998), "Preparation of high-purity sulphate lignin from spent black liquor using ultrafiltration and diafiltration processes", *Silesian Tech. Uni., Fal. of Environmental and Energy Engineering*, p. 44-100.
- [12]: JECFA (2008), *Calcium lignosulfonate (40-65)*, FAO JECFA Monographs 5, United States of America.
- [13]: Li Jian Fa; Song Zhan Qian (2002), "Study on lignosulfonate and its grafted polymers as sandy soil stabilizers", *Chemistry and Industry of Forest Products*, CAF, Nanjing 210042, China, vol. 22: 1, p. 17-20.
- [14]: M.I. Drilling Fluids do Brasil Ltda., "Industrial application of lignosulfonates", <http://www.melbar.com.br/aplica1en.htm>.
- [15]: Sjöström E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, Inc.
- [16]: Wong, Alfred, Derald, Gary D. (1988), "Process for preparation of potassium salts from pulp of lignocellulosic materials". United States Patent, No. 4,735,683.
- [17]: Zhou Jian Cheng; Li Zhong Zheng (2002), "Studies on the surfactancy of lignosulfonate derivatives about propoxylation and ethoxylation". *Journal of Nanjing Forestry University*, vol. 5, p. 7-9; College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University.