

硫酸鹽漿廠中以新苛性化法進行高品質輕質碳酸鈣的的製造與控制

蘇裕昌*

A New Causticizing Process for Manufacturing and Controlling of High Quality Light Calcium Carbonate in a Kraft Pulp Mill.

Yu-Chang Su*

Summary

A new causticizing process has been successfully developed by Nippon Paper Industries Japan, in a kraft pulp mill to produce high-quality light calcium carbonate. By precisely separating the two reactions of slaking and causticizing reaction, particle morphology of causticizing calcium carbonate (CCC) can be obtained with high quality and low cost. Mill made CCC of needle-like aragonite crystal demonstrated remarkably high brightness and high opacity of resulting paper and low wire abrasion while papermaking. Also the CCC manufacturing process is advantageous and cost-effective by reducing fuel-oil consumption and carbon dioxide emissions while operation of the rotary lime-kiln.

Keywords : Causticizing Process, Light Calcium Carbonate, Filler/Pigment

一、緒言

1. 研究背景

碳酸鈣是最重要的造紙用的填料/顏料之一，具高白度、價廉等特性，隨著近著中性抄紙的發展，做為填料、塗布顏料的使用量有進一步增加。碳酸鈣，一般是分為將天然石灰石粉碎製造之重質碳酸鈣(Grounded Calcium carbonate)，及以將二氧化碳導入石灰石灰乳等人工方法製造之輕質碳酸鈣等兩類(Light Calcium Carbonate)。較高品質的輕質碳酸鈣做為填料的使用量與需求量均有大幅度的成長，而且近年來，世界上各國的輕質碳酸鈣在製紙工廠內生產 (on site manufacture) 的製造技術的進步及發展趨勢，為的是更進一步達到降低成本、及提升品質的目的。輕質碳酸鈣又稱沉澱碳酸鈣 (Precipitated Calcium Carbonate)，簡稱輕鈣是將石灰石等原料鍛燒生成生石灰 (氧化鈣： CaO) 加水將生石灰消化生成石灰乳 (主要成分為氫氧化鈣； $\text{Ca}(\text{OH})_2$)，然後再通入二氧化碳使生成碳酸鈣沉澱，最後經脫水、乾燥和粉碎而得。或者先用碳酸鈉和氯化鈣進行複分解反應生成碳酸鈣沉澱，然後經脫水、乾燥和粉碎而製得。由於輕質碳酸鈣的沉降體積 ($2.4\text{-}2.8 \text{ cm}^3/\text{g}$) 比重質碳酸鈣的沉降體積 ($1.1\text{-}1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$) 大，所以稱之為輕質碳酸鈣。

重質碳酸鈣是用機械方法直接粉碎天然的方解石、石灰石、白堊、貝殼等而製得，由於重質碳酸鈣的沉降體積比輕

質碳酸鈣的沉降體積小，所以稱之為重質碳酸鈣，與輕重質碳酸鈣最明顯的差異在於 pH 值、細度、及粒子形狀的差異，輕質碳酸鈣的形狀主要以紡錘狀為主，而重質碳酸鈣是呈不規則顆粒狀為主，而細度與形狀的不同形成假比重的差異。目前的工業生產重質碳酸鈣主要有二種工法即乾式法及濕式法，乾式法生產的重質碳酸鈣，多用於橡膠、塑膠、塗料等工業等。而濕式工法的生產產品則應用於造紙業中，於此諸多各具特色之碳酸鈣品項中，使用者可依據應用的條件、或用途選擇最適合的規格，以達到預期效果。

另外，對製紙用填料的品質要求，隨著近年紙製品的輕量化動向、及高不透明度的要求，更因抄紙機的高速化，對減輕對抄紙機抄網的磨耗也漸呈重要，在此環境下，新製造技術的開發，如牛皮紙漿製造工廠之苛性化工程中除了再生蒸解白液，並同時生成副產物碳酸鈣，以此法製備高品質輕質碳酸鈣製造技術的開發也漸被重視。

2. 苛性化輕質碳酸鈣(Causticizing Calcium Carbonate；CCC)的製備原理

牛皮製漿法的藥品回收工程之一的在石灰鍛燒窯中的苛性化工程，鍛燒石灰窯的苛性化反應主要是為了回收再生白液以循環使用為目的，在生產白液的同時也生產副產物碳酸鈣(Biermann,1996)(Theliemader,2009)。

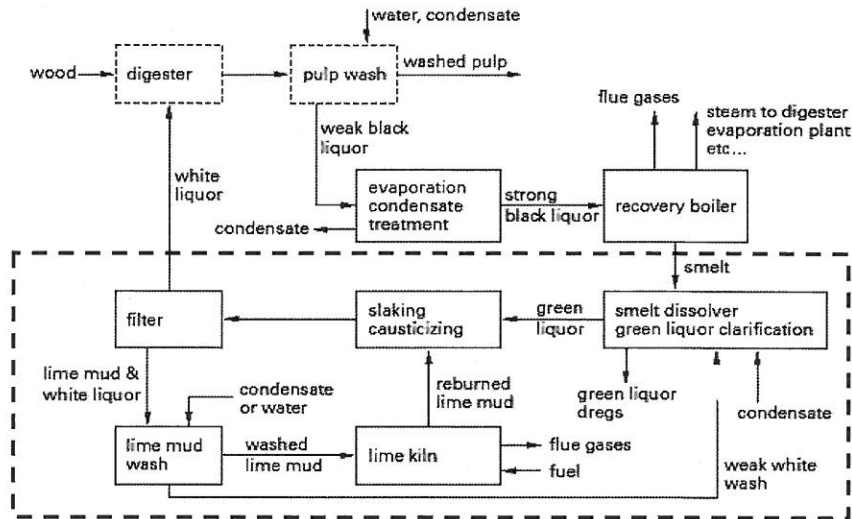


圖 1. 硫酸鹽紙漿廠的化學藥品回收系統製程圖(Thelemader,2009)

圖 1 為硫酸鹽紙漿廠製法之苛性化工程的概略流程圖。白液 (White liquor) 的主成分為氫氧化鈉與硫化鈉，將白液添加入蒸解釜內在高溫、高壓下蒸解木片，蒸解後含有溶出多量木材成分之黑液 (Black liquor)，藉由回收鍋爐燃燒，有機成分以熱能方式回收之，無機成分的主要成分為碳酸鈉、硫化鈉形態等。此等熔融狀態之無機成分稱之熔煉物 (smelt)，自回收鍋爐取出之弱液 (Weak liquor) 溶解後成綠液 (Green Liquor)。在鍛燒石灰窯的苛性化工程中此綠液中的碳酸鈉與生石灰反應生成氫氧化鈉，在回收白液的同時也生成碳酸鈣。將此碳酸鈣與白液以過濾分離、洗淨後，再經石灰窯鍛燒，以生石灰形態回收之。

若能使用此苛性化輕質碳酸鈣作為製紙用填料、或塗布顏料的使用，則可降低鍛燒石灰窯的重油使用、或將苛性化工程內所蓄積的不純物去除等優點極大，特別是苛性化工程為生產紙漿工廠再生白液的瓶頸，副產碳酸鈣也可能增產紙漿，其優點多重的。但是，苛性化輕質碳酸鈣若能應用為填料、或塗布顏料使用時其性質一定要比一般輕質碳酸鈣的品質要高或相等。目前的現狀為苛性化輕質碳酸鈣之形態為塊狀，做為填料/顏料的品質不充分。為了將苛性化工程的副產物苛性碳酸鈣改質，以作為高品質的製紙原料的填料利用，這種碳酸鈣一般稱之為石灰泥 (slime sludge；或 slime mat)，作為製紙的原料則稱之「苛性化輕質碳酸鈣」(以下簡稱 C.C.C) 也稱之粗粒碳酸鈣(照片 1)。這種副產物碳酸鈣雖是由人工製造，形態與重質碳酸鈣約略相同，但在定義上仍屬於輕質碳酸鈣的分類。C.C.C 一般是在苛性化工程內循環、再使用，補充以從苛性化工程流出之石灰、或以經

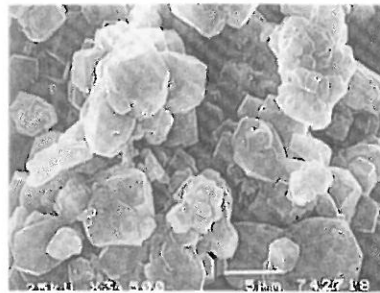
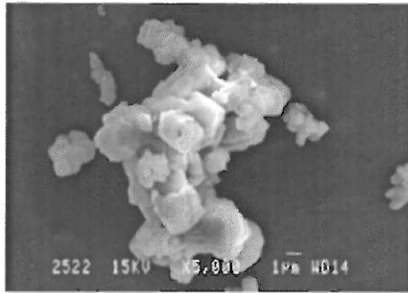
石灰

製造鍛燒生成之生石灰補充。其中一個目的是從苛性化工程直接取出之苛性化輕質碳酸鈣作製紙填料，以生石灰直接補充之，不只可得到便宜的輕質碳酸鈣，也可輕減石灰窯的鍛燒負荷，取出量愈多石灰窯的鍛燒負荷愈低，甚至期待最終能可以不使用石灰窯。

目前以霰石結晶碳酸鈣做為塗布顏料對提升白紙光澤度、不透明度等，已經被確認對上述性質有正面的效果，但是到目前為止，霰石結晶製造均以二氧化碳法進行。因此，日本製紙公司進行探討如何進行苛性化反應的調整，進行高品質碳酸鈣的開發，探討如何控制輕質碳酸鈣的製備及結晶型態的控制以製備最適用於為高品質填料的應用。

3. 苛性化輕質碳酸鈣(C.C.C)的品質及做為造紙原料利用的效果

一般的苛性化輕質碳酸鈣作為製紙原料並不太適合。首先，苛性化工程如上述之綠液回收循環流程，其中已蓄積很多不純物，因此白度並不高。而且，若綠液的澄清度低時，苛性化輕質碳酸鈣的白度有大幅度降低之傾向。苛性化輕質碳酸鈣的白度與生石灰的純度、綠液澄清度有大的影響。苛性化輕質碳酸鈣的電子顯微鏡如照片 1。其粒子大小不等、形狀為不定形塊狀粒子，平均粒子徑較大。將苛性化輕質碳酸鈣分散，並調整到粒徑 $2\mu\text{m}$ 評估其作為填料的品質，與市售的輕質碳酸鈣比較，使用苛性化輕質碳酸鈣填料，對抄網的磨耗較大、且所得紙張的不透明度低。為了提高填料品質，至少必須控制到與市售的輕質碳酸鈣有同樣形狀，才能有效的發揮填料添加之效果。



照片 1 傳統苛性化方法所製備之碳酸鈣的 SEM 圖(南里, 2001) (Nanri et al., 2008)

苛性化輕質碳酸鈣一半是藥品在回收系統內循環，系統外排出則等於工業廢棄物，但是這些生程物等如果可以做為造紙原料，不單是降低輕質碳酸鈣的成本，石灰鍛燒窯最終也有可能將其廢除。自苛性化工程石灰的流失之補給原料，一般是採用粗粒碳酸鈣，或已經由石灰製造商鍛燒後之生石灰。以生石灰補給時則可將石灰鍛燒窯階段略過直接添加到石灰窯。因此，有一個想法就是由苛性化工程將輕質碳酸鈣取出、直接將生石灰補充到石灰窯，則可降低石灰鍛燒窯的燃燒負荷。取出量越多則石灰鍛燒窯的燃燒負荷越小，最終有可能將其廢除。工場石灰鍛燒窯所消費的重油量計算則生產輕質碳酸鈣一噸約需要 90 升。以此數值至為基礎，應用為苛性化輕質碳酸鈣做為造紙原料則重油使用與二氧化碳的排出削減量如以下的計算值。如圖 2 所示，假設造製紙原料使用 5,000 噸/年苛性化輕質碳酸鈣，則年間可減少 540 萬噸的重油與降低 4 萬噸二氧化碳的排出量。換句話說，苛性化輕質碳酸鈣做為造紙原料的利用，將來自木材二氧化碳再造製紙工場內輕質碳酸鈣形態固定化在輕質碳酸鈣，不

僅能達到降低成本，更期待能達到節省能源的消費及降低二氧化碳的排出量(南里, 2001)。

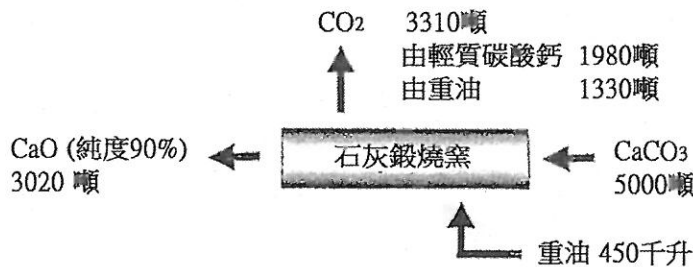
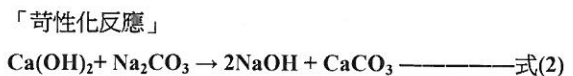
4. 在苛性化反應中進行 C.C.C.形狀的控制

所謂苛性化反應可分為的二段反應(如圖 2)。

(1)生石灰與綠液中的水產生反應生成消石灰稱之「消化反應」(式 1)。



(2)上式所生成之消石灰與綠液中碳酸鈉反應生成氫氧化鈉與輕質碳酸鈣稱之 [苛性化反應]式 (2)。



計算基準 輕質碳酸鈣的燃燒量：5000噸

重油使用量：90 L/ton CaCO₃
 重油品質：比重 0.95、碳素比率85%
 輕質碳酸鈣燃燒收率：90%

圖 2. 使用苛性化輕質碳酸鈣做為造紙原料對節省能源及降低二氧化碳的排出量的計算 (南里, 2001)

消化反應的反應速度很快，在數分鐘之內就完成，與此相反的，要達到完全完成苛性化反應的平衡需費數小時，再加上石灰窯之所鍛燒成之生石灰之比表面積較小、且含有多量的未鍛燒碳酸鈣、金屬鹽等不純物，較一般之市售生石灰反應性較差。另外，碳酸鈉或芒硝等所使用之溶劑影響生石灰消化速度。現行製漿廠的苛性化工程如圖 3-(a)所示，同時進行連續的添加鍛燒生石灰，與綠液同時進行連續的添

加入石灰窯 (slaker) 中。即生石灰與含有多量的碳酸鈉的綠液進行消化反應，後續的苛性化反應也在消化反應不完全的狀態下開始進行，可知是一個非常不均一反應。因此，本試驗改善法擬採用如圖 (3-b) 所示，基本上的不同是將消化反應與苛性化反應分別進行之，分別進行反應條件的控制，探討將生成碳酸鈣進行形態的控制之可行性。

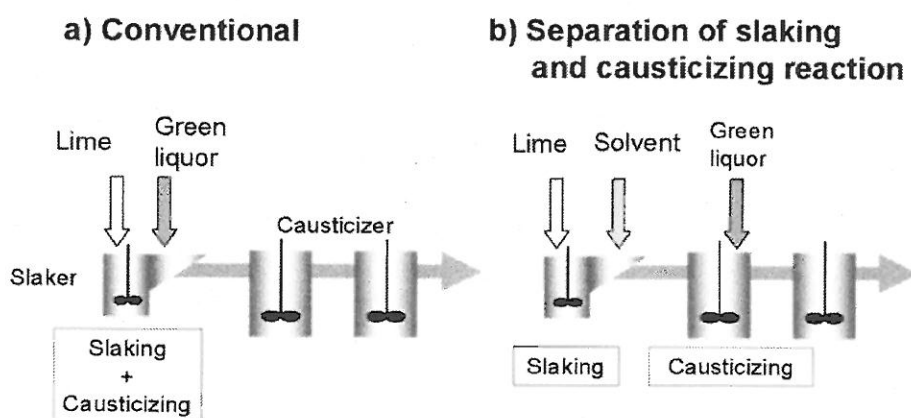


圖 3. 苛性化反應的控制對碳酸鈣型態的影響 (Nanri et al., 2008)

本論文探討在利用在鍛燒石灰窯 (Kiln)中生石灰與綠液之苛性化反應之基本原理，在回收生產製漿使用之蒸解白液(液鹼)的同時，生產具各種不同形狀之輕質碳酸鈣製造技術。利用此生產技術生產碳酸鈣可達到輕減石灰窯的鍛燒負荷、省能源、或二氧化碳排放量等。首先，檢討綠液澄清度對所製造之輕質碳酸鈣白度的影響，並嘗試在苛性化工程中檢討如何控制苛性反應化所生產輕質碳酸鈣的形態。作者等人並進行霰石結晶析出等的研究基礎(南里，2001)，以試藥近進行模擬試驗，檢討苛性化反應時霰石結晶生成的舉動，更進一步根據此研究結果為基礎，以探討在工廠內使用工廠綠液製備高純度霰石結晶輕質碳酸鈣的製造方法。

二、試驗方法

1. 生石灰品質的分析

生石灰中碳酸鈣含量之測定，使用金屬中碳素分析儀 (EMIA-110; 堀廠製作所)，在氮氣流中、溫度 1250 °C、時間 85 秒的條件下測定。生石灰活性度的指標以測定消化發熱量表示之，其測定步驟為是在裝有 25 °C 水(或溶劑) 400

ml 的洗滌瓶中投入生石灰 100g，一邊攪拌一邊測定昇溫溫度。

2. 實驗室綠液的配製

檢討綠液對生成之苛性化輕質碳酸鈣的白度的影響，作為試驗所使用之試藥(即模型綠液)的調製使其中碳酸鈉及硫化鈉的濃度分別為 100 g/l(as Na₂O) 及 35 g/l (as Na₂O)。為了確認工廠使用綠液的澄清度對苛性化輕質碳酸鈣的白度的影響，也變更綠液的澄清度進行試驗。綠液澄清度的指標為綠液中所含懸浮固體量 (SS)，SS 含量高的粗綠液則事先以孔徑 0.1 μm 的過濾膜過濾分離之以調製不同澄清度之綠液。

3. 苛性化反應及消化反應

進行消化及苛性化反應是使用如圖 4 的 1 L 容積之玻璃製分離式燒瓶進行。現行的苛性化反應是如圖 3-(a) 的流程在可分離式燒瓶中加入所定量之綠液，加溫到 90 °C 後在 400 rpm 的攪拌下添加所定量之生石灰進行消化及苛性化反應，反應時間為 60 分鐘。試驗所使用之分別為生石灰、綠液為工廠之原材料或實驗式調製之模型試藥。

分離方式的消化反應及苛性化反應以如圖 3-(b)所示之可分離式燒瓶中加入所定之水溶液,在 400 rpm 的攪伴下添加所定量石灰、或石灰窯鍛燒之生石灰,進行消化反應。其次,在同一攪拌條件下以一定流量添加工廠綠液、或添加配製之綠液 (Na_2CO_3 :100 g/l, Na_2S : 35 g/l)後進行苛性化反應。苛性化反應後將反應液(白液漿泥)過濾、分離出苛性化輕質碳酸鈣後以水洗淨後進行品質評估。

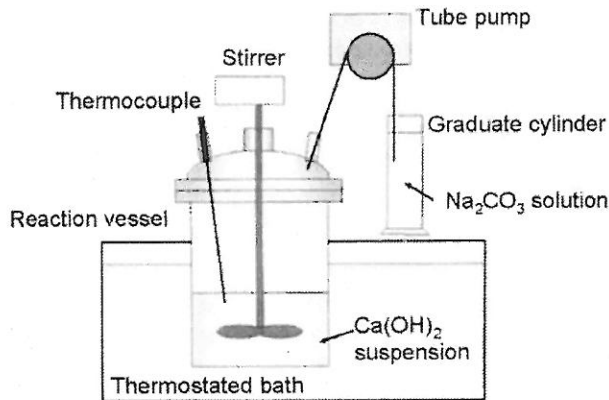


圖 4. 消化(Slaking) 反應與苛性化反應的試驗設備 (南里等, 2007;金野等, 2008)

4. 苛性化輕質碳酸鈣的分析

(1)粒徑的測定

使用雷射折射式粒度分布測定設備 (Granulometre 715: CILAS 公司製)。

(2)輕質碳酸鈣粉體的白度的測定

將洗淨後之苛性化輕質碳酸鈣液調整到濃度 40 %後,以沙磨機 (Sand grinder)粉碎到平均粒子徑約 $2 \mu\text{m}$,再經 105°C 恆溫乾燥機乾燥一晝夜,乾燥後的粉碎樣本以壓片機成型成圓盤狀後以白度計測定粉體粒片之 ISO 白度(%ISO)。

(3)抄網磨耗試驗

苛性化輕質碳酸鈣以沙磨機將其粉碎到粒徑約 $2 \mu\text{m}$ 後,將濃度調整到 2 % 後,以抄網磨耗試驗機進行磨耗試驗。試驗用抄網進行 90 分鐘磨耗試驗後測量抄網重量減少的量。

(4)形態觀察

洗淨後的苛性化輕質碳酸鈣樣本以電子顯微鏡(日本電

子製:JSM-840A)進行形態觀察。

(5)手抄紙試驗

LBKP (CSF 350 ml) 與經反應、粉碎後所調製之苛性化輕質碳酸鈣混合抄製基重 64 g/m^2 的手抄紙,經壓光處理、調濕後,進行各種紙張性質試驗。

三、實驗室碳酸鈣結晶的生成試驗評估

1. 試驗材料

進行模擬試驗所採用之試藥為特級 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 等。工場綠液所使用之試驗採用工業用特級品之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、及工場綠液、白液等。

2. 苛性化反應試驗裝置及試驗條件

如圖 4 所示,在容積 1L 的玻璃製可分離式燒瓶內調製 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液,在所定時間一定流量、一邊攪拌一邊使用蠕動幫浦 (tube pump)打入一定留量的 Na_2CO_3 水溶液、或工場綠液以進行苛性化反應。試驗條件如表 1 所示,因為了苛性化反應為平衡反應之故,因此儘量將 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 轉換成 CaCO_3 ,此時 Na_2CO_3 之添加量為 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的為 1.1 ~1.2 摩爾倍量。

表 1 苛性化反應的試驗條件

		試藥	工廠綠液
溫度	°C	25~75	50
Na_2CO_3 綠液		Na_2CO_3 溶液	綠液
添加時間	Hr	1~4	2
濃度	Mol/l	1.61(=100g/l asNa20)	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度	%	6.6 ~ 26.4	30,40
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	--	1.2	1.1
摩爾比			
攪拌速度	rpm	400	200,400,800
鹼液的種類		NaOH	稀釋白液

3. 分析方法

為了掌握霏石結晶 (Aragonite) 輕質碳酸鈣的生成過程,在反應途中在每隔一定時間,取樣少量反應泥漿 (Slurry),立即以 5 號濾紙將固形分與鹼性水溶液分離。並以塩酸滴定計算出鹼性水溶液中的 NaOH 、 Na_2CO_3 的濃度。固形分以乙醇洗淨後經真空乾燥後進行後續的測定。碳酸鈣中方解石結晶 (Calcite) 與霏石結晶的定量採用 X 線繞射儀 (RAD-C: Rigaku 製) 進行分析,從 $2\theta = 29.4^\circ$ (方解

石結晶)與 $2\theta = 26.2$ (霰石結晶)的波峰強度比與混合比率的關係製作檢量線，分別定量出方解石結晶與霰石結晶量。

下述的文章中所顯示之「霰石結晶比率」均以下式表示之。

$$\text{霰石結晶比率} = \frac{\text{霰石結晶量}}{\text{霰石結晶量} + \text{方解石結晶量}} \times 100(\%)$$

本試驗只檢討方解石結晶與霰石結晶輕質碳酸鈣的生成，因此霰石結晶比率是指所析出之碳酸鈣中的霰石結晶量。又， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量由所生成之 NaOH 量計算之，另外，取少量固體試樣以水洗滌至中性為止，以 SEM (TSM-840A, JEOL 製) 進行形態觀察，另外取一部分的樣本以雷射回折式粒徑度分布儀進行平均粒徑的測定。

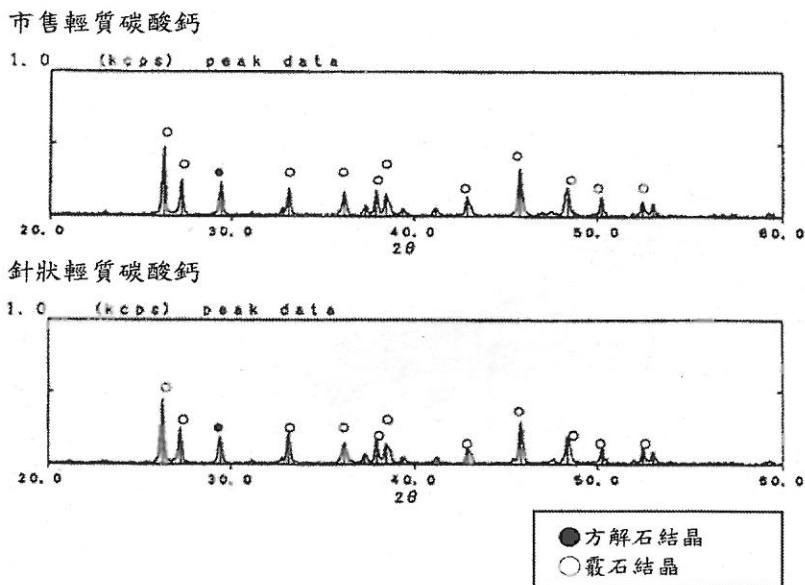


圖 5. 市售輕質碳酸鈣及針狀輕質碳酸鈣的 X 線繞射圖譜(南里, 2001)

四、結果與討論

1. 苛性化輕質碳酸鈣對白度的影響

使用高純度之原料之試藥進行苛性化反應所得碳酸鈣之品質如表 2 所示，其白度較市售輕質碳酸鈣有同等或以上的白度 (97.4 %ISO)。若原料具良好的品質及苛性化反應完全則可製得高白度輕質碳酸鈣。其次，使用工廠補充用工業用生石灰及工廠綠液，檢討苛性化反應後生成輕質碳酸鈣的影響，綠液中的懸浮固體物(SS) 含量愈低則所得碳酸鈣的白度愈高。以工廠的操業水準，綠液約在 20 ppm 左右進行苛性化反應所得碳酸鈣的白度為 95.8 % ISO，品質不若市售輕質碳酸鈣，但較市售重質碳酸鈣有較高的白度，綠液的澄清化可達到對碳酸鈣白度的提升。

2. 以現行苛性化方法進行時生石灰濃度對苛性化輕質碳酸鈣形態的影響

以如圖 3-(a) 所示，單純使用綠液之現行苛性化方式，嘗試改變分別使用工業用生石灰、石灰窯燒成生石灰等的添加，以進行對輕質碳酸鈣形態控制。在現行石灰窯中加

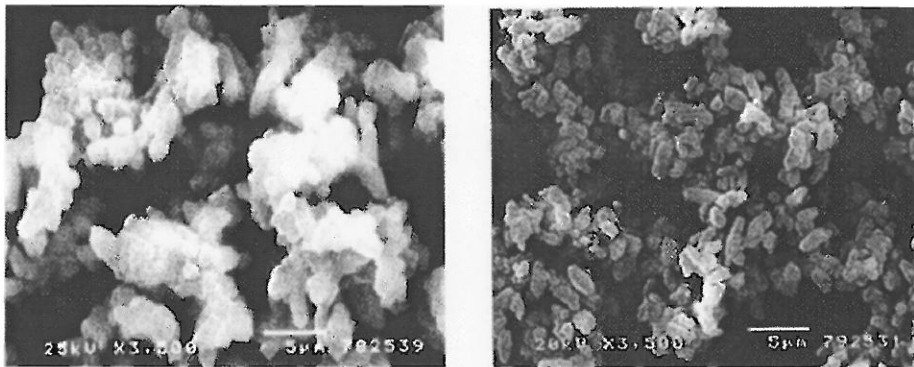
溫到 90 °C 之綠液與一般生石灰 2~5 倍的濃度 (一般生石灰濃度 7% 左右) 的條件下進行消化反應 (雖是現行石灰窯中不可能使用之條件)。使用綠液組在進行消化反應時，同時也部分正進行苛性化反應。在消化反應後添加必要量的綠液，使之完成苛性化反應。結果如圖 6 所示，隨消化反應時之生石灰濃度增高所生成之輕質碳酸鈣的平均粒子徑變小，也改善了對抄網的磨耗性。

表 2 苛性化反應所得碳酸鈣與市售碳酸鈣的白度比較

CCC 試樣	CaO	綠液的 SS(ppm)	白度(%ISO)
1	試藥	---	97.4
2	市售	0	97.1
3		19	95.8
4		534	92.6
5		1286	89.6
市售 PCC			96.5
市售 GCC			95.0

除此之外，形態如照片 2 所示，由於生石灰的高濃度化 (7%、14%、20%) 及由於使用工業用生石灰(7%、20%、35%)達到所生成之碳酸鈣各粒子形態、約有均一化的現象，但超過此以上的形態的控制有困難。另外，添加使用石灰窯燒成生石灰時對形態上的變化影響較小。檢討變更

現行苛性化方式下的溫度、反應時間等各種條件的影響，未能檢討出對輕質碳酸鈣有明確的效果的條件，因此結論出以現行苛性化方式無法生產出對抄網的磨耗性有某些程度的改善的產品，對輕質碳酸鈣形態的控制也難達到。



左：生石灰濃度 7%，右：生石灰濃度 20%

照片 2.消化反應生石灰之濃度對碳酸鈣形態的影響(南里等, 2007)

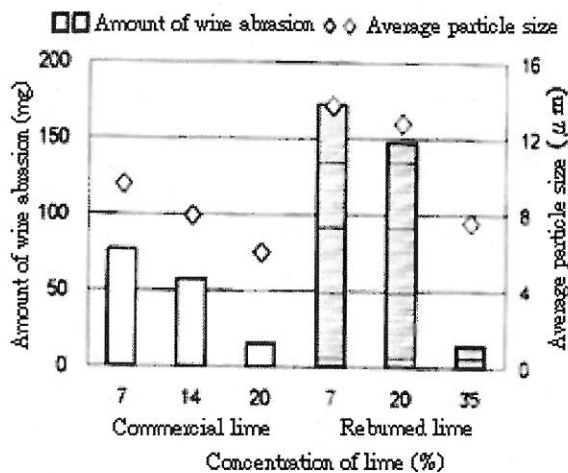


圖 6. 消化時生石灰濃度及種類對所生成之輕質碳酸鈣平均粒子徑及其對抄網的磨耗性的影響 (南里等, 2007)

3. 消化反應溶液中碳酸鈉濃度對生成 CCC 的影響

將消化反應與苛性化反應如圖 3-(b) 所示的流程將兩反應進行分開檢討。調整消化反應所使用之溶液，變更綠液與白液混合比例，調製不同碳酸鈉濃度的溶液，檢討消化溶液中碳酸鈉對所生成輕質碳酸鈣形態的影響。使用不同碳酸鈉濃度的溶媒，在生石灰 (濃度 7%) 消化後，添加必要量的綠液進行苛性化反應。結果如圖 7 所示，降低消化溶液中碳酸鈉濃度，則得到平均粒子徑變小，對抄網磨耗性有顯著

的改善，且輕質碳酸鈣的形態均一，粒子呈明顯的形態變化。以白液消化的條件 (碳酸鈉濃度 23.0 g/l) 下，可得具明顯米粒狀的輕質碳酸鈣。檢討此理由，由檢測含碳酸鈉溶媒進行生石灰消化反應時，消化發熱的經時變化(圖 8)，了解圖中的碳酸鈉濃度 100 g/l 與綠液中碳酸鈉濃度呈對應的關係。由此圖可了解隨碳酸鈉濃度變高(0-50-100)，消化發熱速率降低。換言之，碳酸鈉顯著地延遲消化反應的進行，因此推論此原因為在消化反應為完結之前，苛性化反應就已經開始進行。其次，為了確認消化反應與苛性化反應分開進行的效果，在完全完成消化反應之式樣液中，添加工業用消石灰進行苛性化反應，如照片 3 所示，苛性化輕質碳酸鈣呈紡錘狀形態，而可能達到形態的控制。由以上的結果推論出由於現行的苛性化方式，在尚未完全完成消化反應的狀態下，已經開始進行苛性化反應，導致極度不均一的狀態。此原因為導致苛性化輕質碳酸鈣形態、粒徑大小、及形成各種不同形態之塊狀粒子的中重要原因。

4. 生石灰品質對的生成之輕質碳酸鈣影響

將消化反應與苛性化反應完全分開，檢討生石灰品質對生成之輕質碳酸鈣的形態及對抄網磨耗性的影響。以下針對鈣之形態崩解，對抄網的磨耗性有變差的傾向。但是以實驗室的電爐將石灰窯鍛燒之生石灰再次鍛燒 (鍛燒石灰的碳酸鈣含有率為 14%)，所生成之碳酸鈣對抄網磨耗有顯著的改善。使用工業用市售生石灰所生產之輕質碳酸鈣，較以石灰

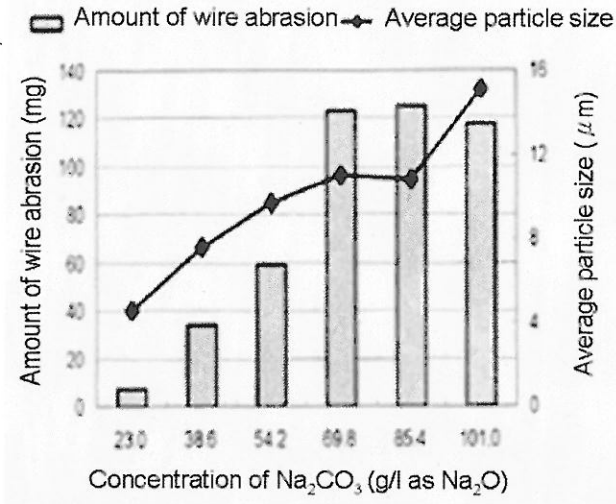
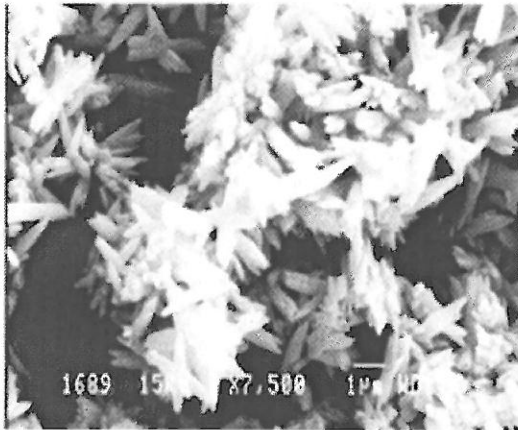


圖 7. 溶媒中碳酸鈉濃度對所生成之輕質碳酸鈣的平均粒子徑及其對抄網磨耗性的影響(南里等, 2007)



照片 3. 添加市售氫氧化鈣反應生成碳酸鈣形態的 SEM 圖 (南里等, 2007)

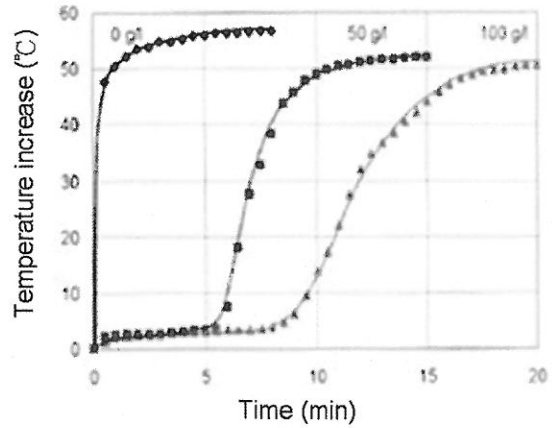


圖 8. 溶液中碳酸鈉濃度對消化發熱速率的影響

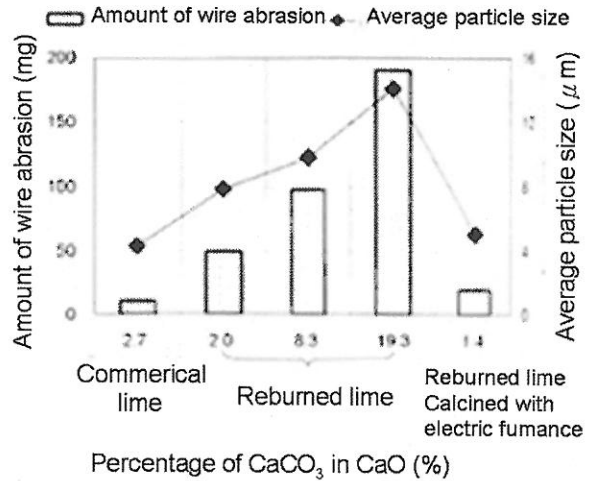
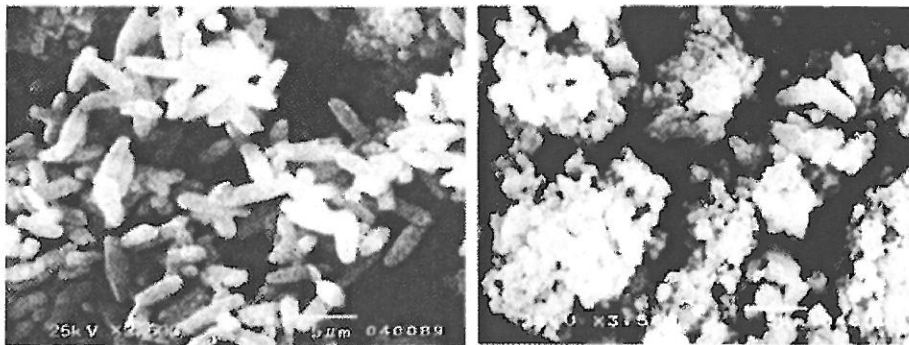


圖 9. 氧化鈣(生石灰)中殘存碳酸鈣濃度對生成輕質碳酸鈣對抄網磨耗及粒徑的影響



圖左：市售(CaCO₃ in CaO : 2.7%)，圖右：鍛燒生石灰(CaCO₃ in CaO : 19.3%)

照片 4. 不同生石灰來源的反應生成輕質碳酸鈣形態的 SEM

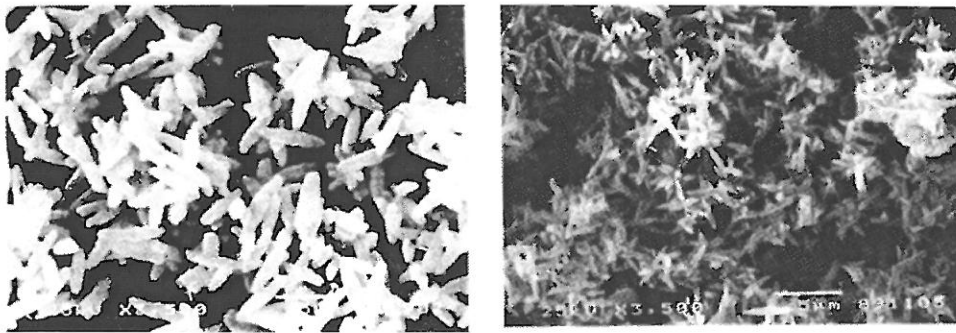
窯燒成生石灰者有較均一型態的輕質碳酸鈣，對抄網的磨耗性也有改善，推論此結果為因生石灰的活性度不同所導致的影響。消化反應時使用白液的結果進行討論。圖 8 及照片 4 左所顯示，工業用生石灰組所生成之輕質碳酸鈣之形態為米粒，對磨耗性有最佳的結果。使用石灰窯煨燒生成之生石灰(照片 4 右)，由於隨生石灰中所殘留之碳酸鈣含量的增加輕質碳酸

5. 反應溫度對生成之輕質碳酸鈣的影響

檢討變更消化反應及苛性化反應時的反應溫度 50°C、90°C 條件等對輕質碳酸鈣形狀的影響。如照片 5 顯示在 90°C 下的反應生成米粒狀形態的產品。降低反應溫度則構成輕

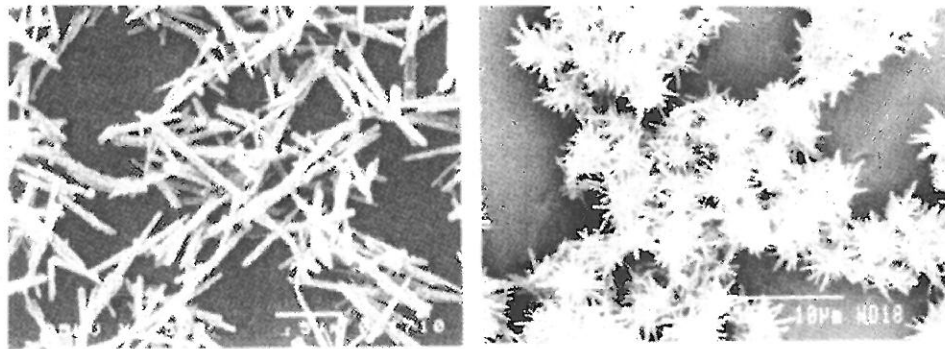
質碳酸鈣的粒子變小，50°C 下則形態(凝集針狀)呈紡錘狀。另外，變更消化溶液與弱液、及生石灰濃度、綠液等的添加速度、溫度等反應條件製造輕質碳酸鈣，可生成如照片 6 顯示之針狀霰石 (aragonite) 結晶、或毛栗狀(凝集針狀)的產品。

由變化以往生產出的塊狀輕質碳酸鈣的條件，將消化反應與苛性化反應分離，分別控制反應條件，與二氧化碳法生產輕質碳酸鈣同樣的可液生產出米粒狀、紡錘狀、針狀、毛栗狀等各種形態的產品。另外，消化溶液使用弱液、白液，對苛性化工程可以在不影響全體的鹼的平衡下生產輕質碳酸鈣。



左：90°C 米粒狀 右：50°C 紡錘形

照片 5 變更反應溫度(50°C、90°C)時反應生成碳酸鈣形態的 SEM 圖(南里等, 2007)



左：針狀霰石結晶 (aragonite) 右：凝集針狀

照片 6 苛性化反應(變更消化溶液、與弱液、及生石灰濃度、綠液等的添加速度、反應溫度等) 所生成之碳酸鈣形態的 SEM 圖(南里等, 2007)

6. 做為填料品質評估

圖 10 顯示 KP 廠製備之苛性碳酸鈣、市售輕質碳酸鈣的性質及其做為造紙填料抄紙的性質比較，使用以如上述之形態控制生產之輕質碳酸鈣進行對抄網磨耗試驗、手抄紙試驗。經形態控制之苛性化輕質碳酸鈣較形態未經控制組對抄網之磨耗性有大幅的改善，手抄紙的不透明度也有大幅度

的提升。特別是針狀 CCC 與市售輕質碳酸鈣較傳統方解石 (Calcite) 苛性化碳酸鈣有較高及較高之不透明度。

五、進行苛性化反應條件對霰石結晶 (Aragonite)的生成控制

1. 使用試葉之模式試驗

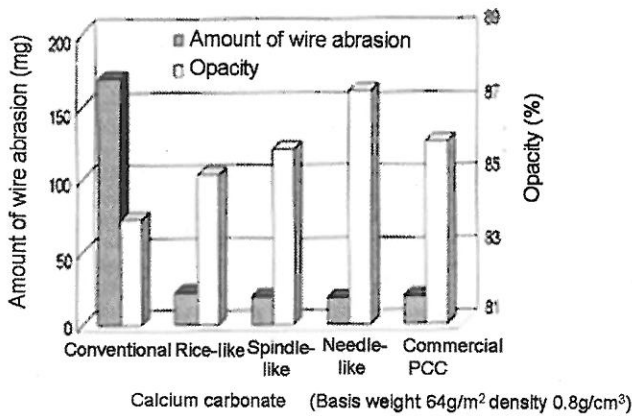


圖 10. 不同形態的碳酸鈣對填料性質的(紙張度透明度及對抄網磨耗)影響 (南里等, 2007)

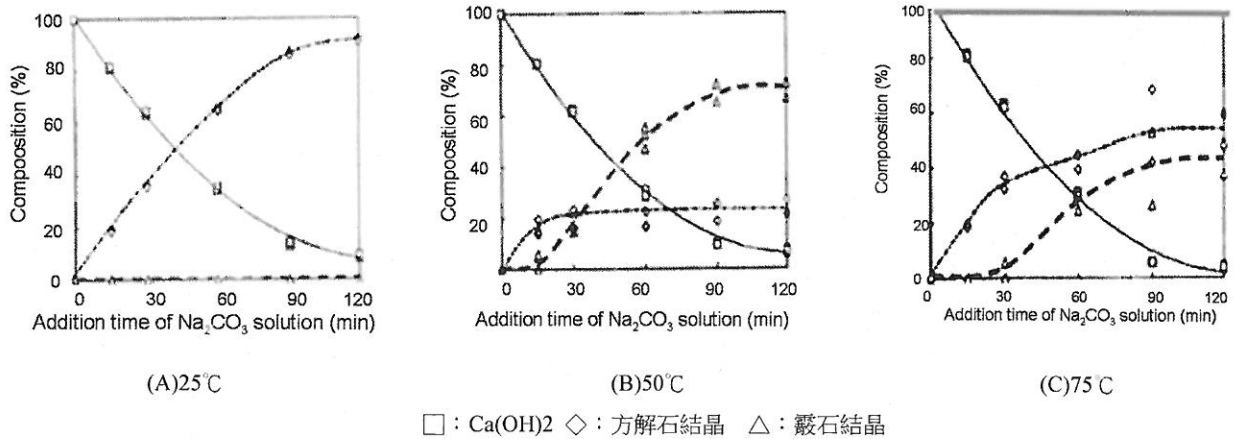


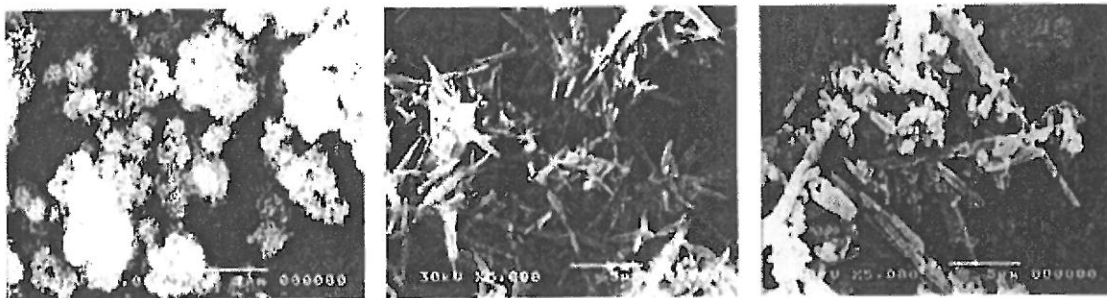
圖 11. 變化反應溫度及碳酸鈉添加時間(添加速度)對所生成結晶形態的影響(金野等, 2008)

照片 7 為在各溫度下反應生成之碳酸鈣粒子的 SEM 觀察照片。霰石結晶具針狀的特色，針狀結晶的比率以 X 線繞射分析的結果，確認其霰石結晶率的多寡依序為 50°C > 75°C > 25°C。詳細觀察在 25°C 反應條件下未能見到來自霰石針狀結晶，而紙觀測到見到以 1μm 以下的粒子所凝集成為大粒子。相反的，50°C 的反應被確認出以長徑 5μm 左

(1)溫度對霰石結晶的生成的影響

變化反應溫度(25°C、50°C、75°C)進行苛性化反應，檢討變化溫度對霰石結晶析出的影響。本試驗之所有條件下之碳酸鈣只析出方解石結晶與霰石結晶。如圖 11 所示，設定碳酸鈉水溶液的添加時間為 2 小時，變化反應溫度時則有方解石結晶、霰石結晶及 Ca(OH)₂ 等 3 成分析出，其組成的變化如圖所示。在 25°C 時的反應只生成方解石結晶而沒有生成霰石結晶。在 50°C 的反應在反應初期優先生成方解石結晶、在反應中途只生成霰石結晶的生成，到反應終了後霰石結晶的生成的比率為 70% 左右。在更高溫 75°C 的反應時，在反應初期時方解石結晶優先析出，反應中途才見有霰石結晶析出，兩種結晶相同時增加析出，最終的霰石結晶比率約為 40% 左右。

右針狀粒子為最多，但大部分未呈凝集態。75°C 的反應可確認出為以長徑 10-15μm 左右的柱狀大粒子與粒狀結晶的混合物。如此顯示霰石結晶的析出和形態，受溫度的影響很大。以下的各試驗均以在霰石結晶最多生成之 50°C 的條件下進行試驗。



照片 7 在各溫度下(25°C、50°C、75°C)反應生成碳酸鈣粒子的 SEM 圖(金野等, 2008)

(2)碳酸鈉水溶液添加時間(添加速率)對霰石結晶的生成的影響

表 3 顯示檢討變化碳酸鈉水溶液添加時間(添加速度)對生成霰石結晶的影響之結果。碳酸鈉水溶液添加時間變長則霰石結晶比率變高。此處添加時變長是指碳酸鈉水溶液的添加速度低的意思,在低碳酸鈉水溶液的添加速度下其所滴下之碳酸鈉液滴較易擴散,反應試樣內較周圍的碳酸鈉高濃度領域小,低局部的碳酸根 (CO_3^{2-}) 濃度則對霰石結晶析出有利。換句話說,低過飽和度者對霰石結晶析出有利。

表 3 碳酸鈉水溶液的添加時間對霰石結晶生成的影響(金野等, 2008)

添加時間(hr)	1	2	4
霰石結晶比率(%)	58	71	78

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度對霰石結晶的生成的影響

接著,檢討變化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度對霰石結晶生成的影響。圖 12 顯示變化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度分別為 6.6、13.2、26.4% (= 5、10、20% as CaO)時霰石結晶的生成比率。如圖所示, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度高者霰石結晶比率有顯著的提高。其次,反應過程中漿泥內 NaOH 的濃度變化如圖 13, NaOH 濃度也與霰石結晶比率同樣的隨 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度高而變高。

這些霰石結晶比率與 NaOH 濃度顯示有非常相近的舉動,因此 NaOH 濃度對霰石結晶比率與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度條件作圖,如圖 14 所顯示,霰石結晶比率與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的懸浮液濃度無依存性,但與 NaOH 濃度高依存性,因此在超過一定 NaOH 濃度則霰石結晶比率急速的變高。

因此推論霰石結晶在 NaOH 的存在下容易生成。由此結果可以說明圖 11、圖 12 的霰石結晶的析出舉動,苛性化反應時碳酸鈣與 NaOH 同時生成,隨著反應進行 NaOH 的濃度變高,如圖 11 的 50°C、75°C 下霰石結晶在反應中途開始生成,其後,推論所增加者為是因為隨著反應進行 NaOH 的濃度變高之故。另外,圖 12 之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度也與霰石結晶比率同樣的增大,推論 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度較 NaOH 濃度高,因而霰石結晶較易析出(金野等, 2008)。

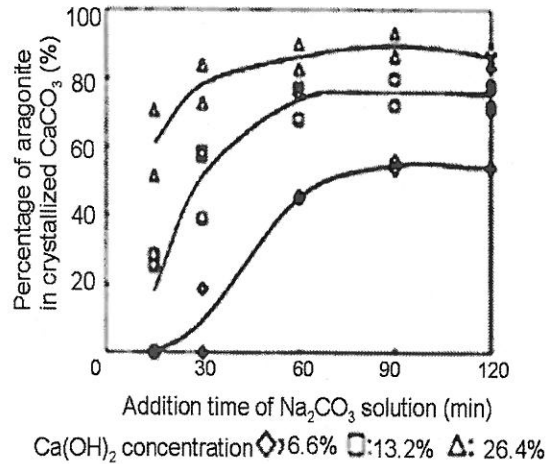


圖 12. 變化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度對碳酸鈣霰石結晶比率的影響

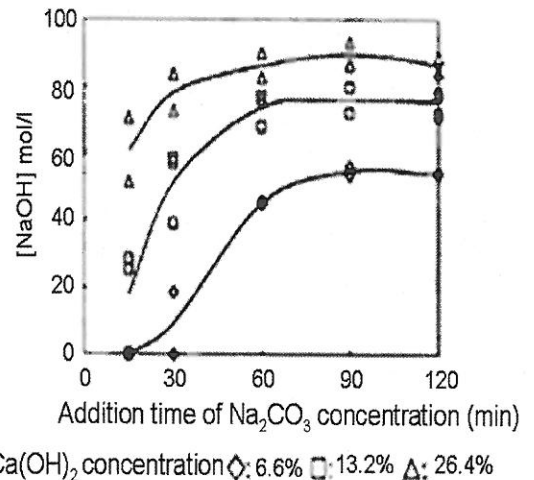


圖 13. 變化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度對生成 NaOH 濃度的影響

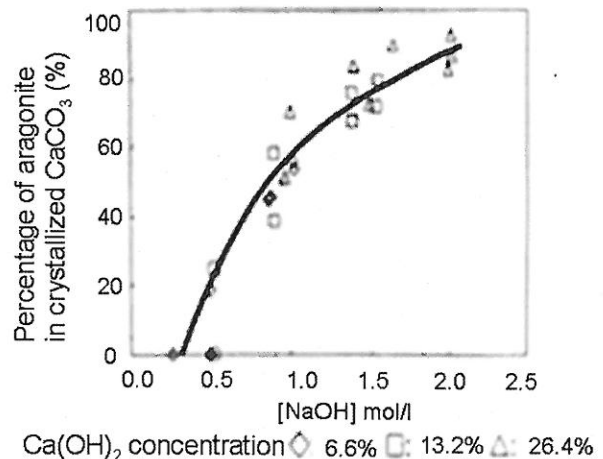


圖 14. 不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度下生成 NaOH 濃度對霰石

4. NaOH 的添加對霰石結晶的生成的影響

為了苛性化反應使霰石結晶析出，NaOH 的存在為重要的原因，因而預測在反應前進行 NaOH 的添加會使霰石結晶容易析出。因此製備 Ca(OH)₂ 懸浮液時將水以 1 mol/l NaOH 置換後再進行反應。如圖 15 顯示反應中途方解石結晶、霰石結晶、Ca(OH)₂ 等 3 成分的組成 變化。25°C 的反應在反應中途霰石結晶開始生成，最後其霰石結晶生成比率

可達 40% 左右。NaOH 未添加組 (圖 11) 霰石結晶沒有生成，因而可確認 NaOH 的添加效果。50°C 的反應從反應初期就有霰石結晶析出，反應完成後霰石結晶生成比率可達 85% 左右。75°C 的反應有霰石結晶優先析出，反應完成後霰石結晶生成比率可達 85% 左右。NaOH 未添加的條件下 50°C、75°C 反應組分別有 70%、40% 左右的霰石結晶生成比率，由 NaOH 的添加明確的增加霰石結晶的生成。

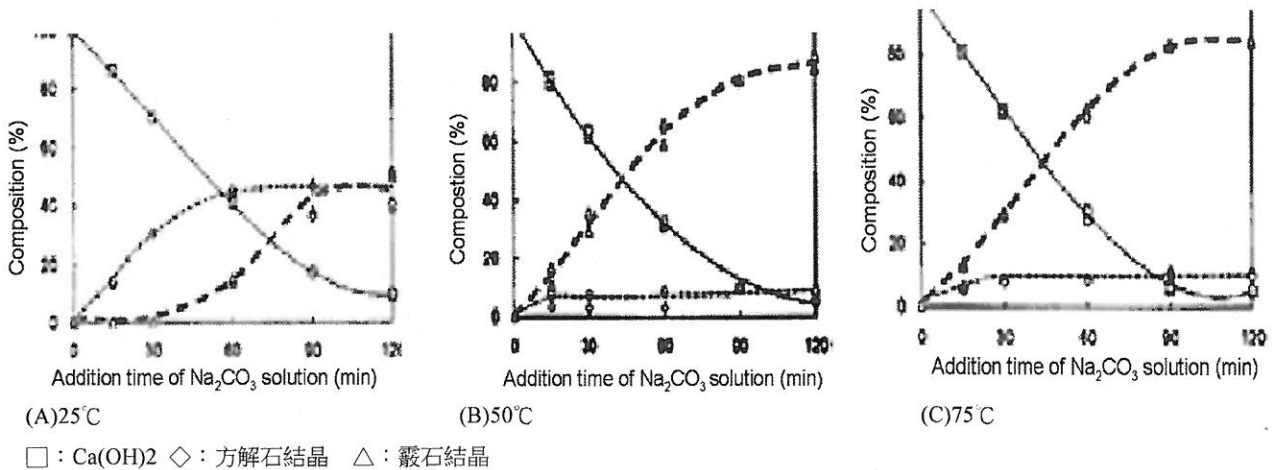
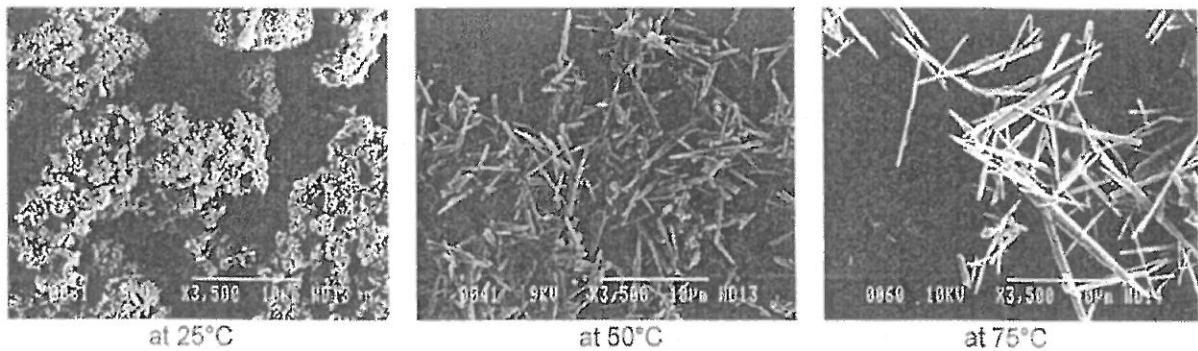


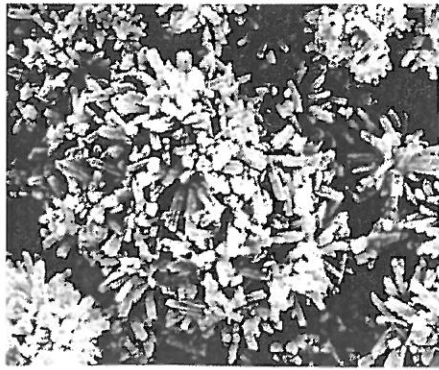
圖 15 在 NaOH 添加下變化反應溫度及碳酸鈉添加時間對生成結晶形態的影響 (金野等, 2008)

除此之外，在 NaOH 存在條件下霰石結晶在高溫下較易析出。照片 8 顯示在各溫度下反應生成之碳酸鈣的 SEM 照片。所生成之結晶形態隨反應溫度有很大的不同。詳細的觀察霰石結晶生成較少的 25°C 反應條件下生成之霰石結晶為長徑 1μm、短徑 0.1-0.2μm 左右的微細的針狀粒子及由 1μm 以下的微粒狀粒子凝集成之大粒子。霰石結晶生成量多的 50°C 反應生成之結晶，被確認以長徑 5μm，短徑 0.2-0.5μm 左右的針狀粒子最多，也見有一些凝集結晶粒子。另外，與 50°C 反應約右相同的霰石結晶量生成之 75°C

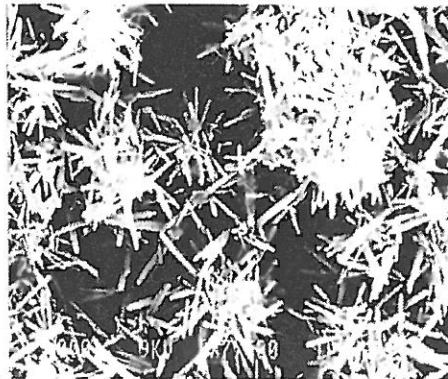
反應所得的結晶其長徑 5-15μm，短徑 2.0μm 左右的柱狀大粒子，但這些粒子均未呈凝集態。全体的性的觀察高溫反應下的結晶，一個一個的粒子變大，但凝集成變少的傾向。霰石結晶生成量可以由 NaOH 的添加控制，其形態則可藉由溫度控制。其次，在反應前變化 NaOH 的濃度進行反應所得結果如圖 14 所示，隨著 NaOH 濃度變高霰石結晶比率也隨之增加。確認只在在反應前 NaOH 添加即可優先霰石結晶。製造高純度霰石結晶時在反應前添加 NaOH 為有效的方法。



照片 8. 在各溫度下反應生成之碳酸鈣的 SEM 照片(金野等, 2008)



(A) 200rpm→800rpm



(B) 800rpm→200rpm

Reaction conditions : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration 40 %, Temperature 50°C , addition time of Na_2CO_3 2hr

照片 9 變化攪拌速度及攪拌樣式所生長的碳酸鈣之 SEM 觀察照片(金野等, 2008)

(5)攪拌速度的效果 (使用工場綠液)

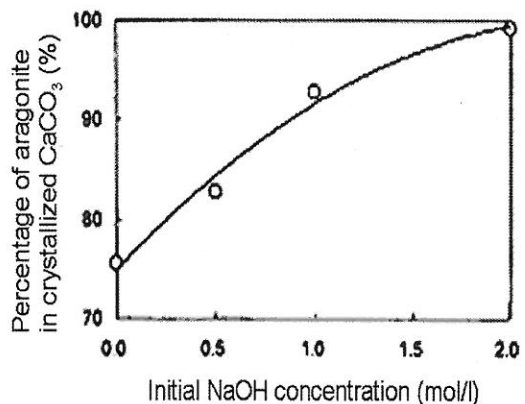
模式試驗的結果為基礎，使用工場綠液進行反應探討霰石結晶的生成。並檢討工廠容易適用的條件。如圖 15 所示 Na_2CO_3 水溶液的添加時間越長(添加速度越慢)者越容易生成霰石結晶，但是實際上苛性化工程為了生產白液，綠液的添加時間有其限制。因此為了取代長添加時間，探討是否能由變化攪拌速度得到相同的效果。

另外，由上節的結果， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液濃度越高霰石結晶生成越容易，檢討在最大濃度下(40%)進行攪拌試驗。如表 4 所示提高攪拌速度的增快(反應前半)有增加霰石結晶的傾向。

表 4. 變化工廠綠液的攪拌速度對生成霰石結晶的影響(金野等, 2008)

	攪拌速度 (rpm)		霰石結晶 %	粒子的大小 μm
	前半	後半		
1	200	200	72	15.0
2	200	800	82	14.9
3	400	200	92	7.2
4	400	400	91	5.5
5	800	200	91	5.9

反應條件： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 40%、 Na_2CO_3 添加時間 2hr. 溫度： 50°C



Reaction conditions: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration 13.2 %, Temperature 50°C , addition time of Na_2CO_3 2hr, Stirring speed 400 rpm

圖 16. 反應前變化 NaOH 的濃度進行反應對霰石結晶生成的影響

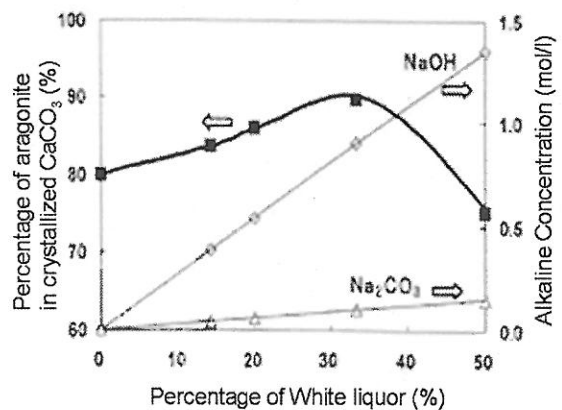


圖 17. 白液的稀釋濃度對霰石結晶生成的影響(金野等, 2008)

(6)以 NaOH 及 稀釋白液的添加效果

反應前添加 NaOH 水溶液則有多量的霰石結晶析出如圖 16 所示，但工場中所使用的並非 NaOH 水溶液，而是適合使用白液。圖 17 中顯示以水稀釋白到所定的濃度(10、20、30、40、50%)，再添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液後進行苛性化反應，探討懸浮液中白液比率對霰石結晶析出的影響之結果。此時，攪拌速度以 400rpm 進行，白液比率越高則霰石結晶最高增加到 90% 左右，由此可確認稀釋白液的影響效果。但是，白液比率達 50% 則霰石結晶比率降低，圖中沒有顯示僅使用白液進行反應則不會生成霰石結晶。由此可知苛性化反應為可逆反應之故，白液中殘存在若干 Na_2CO_3 ，白液比率高則所調製 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液的一部分也會引起苛性化反應，在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮液調製階段已經在進行苛性化反應，此時之苛性化反應，可以做為核種，因此僅有方解石結晶析出。如上述工場苛性化工程中，使用工廠內之資材(綠液/白液)、調整攪拌速度、稀釋白液濃度等反應條件如能最適化則可生成高純度霰石結晶。

六、結論

1. 綠液的澄清化處理所生成之苛性化輕質碳酸鈣的白度可與市售之碳酸鈣之白度相若。
2. 現行之苛性化工程以生石灰與綠液同時且連續性的添加入石灰窯中，因此了解在消化反應不完全的狀態下已經開始進行苛性化反應，為產出不定形塊狀輕質碳酸鈣主要原因。
3. 消化反應與苛性化反應分開進行，控制生石灰品質、消化溶劑、溫度等反應條件結果，苛性化可得米粒狀、紡錘狀、針狀、毛栗狀等各種不同形狀的輕質碳酸鈣。
4. 控制輕質碳酸鈣的形態的同時也可達到降低對抄網的磨耗性及對紙張的不透明度的改善。今後利用苛性化工程，可以製備各種不同形狀的輕質碳酸鈣的方法，可做為實際在工業上的製造的參考。
5. 檢討苛性化反應時霰石結晶析出條件而得到以下之結果。
 - (1)苛性化反應時霰石結晶的析出受溫度的影響很大。
 - (2)霰石結晶在低 Na_2CO_3 水溶液添加速度及高攪拌速度條件下容易生成。推論其原因為 Na_2CO_3 滴下之局部領域因在碳酸根 (CO_3^{2-}) 濃度低時霰石結晶容易析出。

(3)霰石結晶的析出對 NaOH 濃度有高依存性，反應開始前添加 NaOH 或水稀釋白液後進行反應可增加霰石結晶的析出量。

(4)使用工場綠液也能生成高純度的霰石結晶。

(5)進行苛性化反應對霰石結晶析出有利的條件如反應溫度、及碳酸鈉添加時間、NaOH 添加、攪拌速度對苛性化反應生產霰石結晶的生產影響效果等的影響可做為確立生產條件的參考。

七、參考文獻

1. Biermann C.J. 1996 「Kraft spent liquor recovery」 in 「Handbook of pulp and papermaking」 published by acadmic Press Pp.101-121
2. Nanri Y., H. Konno, H. Goto, and K. Takahashi 2008 A new process to produce high-quality PCC by the causticizing process in a kraft pulp mill. TAPPI J. 7(5) : 19-24.
3. Theliander H. 2009 「Recovery of cooking chemicals: the treatments and burning of blackliquor」 in 「Pulp and paper chemistry of technology Vol .II Pulping and Papermaking Chemistry」 Edited by Ek ,G Gellerstedt and G. Henriksson」 Pp. 297-334
4. 南里泰德 2001 苛性化工程を利用した高品質輕カル製造技術。紙パ技協誌 55(1) : 103 -108
5. 後藤仁孝,金井 清,金野晴男,南里泰德,高橋一人 2001 高品質苛性化輕カルの開発—形狀コントロール方法の基礎検討。第 68 回紙パルプ研究発表会講演要旨集 Pp. 80-83 東京,日本。
6. 南里泰德,金野晴男,後藤仁孝,高橋一人 2007 高品質苛性化輕カルの開発・(その 1)—形狀コントロール方法の基礎検討。紙パ技協誌 60(11) : 1714-1722
7. 金野晴男,南里泰德,後藤仁孝,高橋一人,北村光孝 2008 高品質苛性化輕カルの開発(その 2)—アラゴナイト結晶の生成挙動。紙パ技協誌 61(3) : 340-348

*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授

*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung Hsing University.