高品質苛性化軽カルの開発（その3）

—米粒状軽カルのスケールアップテスト—

日本製紙株式会社 技術研究所 南里泰徳，金野晴男，後藤任孝
 日本製紙株式会社 石巻工場 岡本康弘
 日本製紙ケミカル株式会社 江津事業所 高橋一人

Development of Manufacturing Process for High Quality Calcium Carbonate by Causticizing Process in a Kraft Pulp Mill (Part 3)

—Scale-up Trials at Pilot and Mill Plant for Rice-like Particles—

Yasunori Nanri, Haruo Konno and Hideyuki Goto
 Nippon Paper Industries, Co., Ltd., Pulp and Paper
 Research Laboratory

Yasuhiro Okamoto
 Nippon Paper Industries, Co., Ltd., Ishinomaki Mill

Kazuto Takahashi
 Nippon Paper Chemicals, Co., Ltd., Gotsu Mill

南里泰徳

金野晴男

後藤任孝

岡本康弘

高橋一人

Precipitated calcium carbonate is produced as a by-product in the causticizing process of the kraft pulping process. There are many advantages to use this by-product, causticizing calcium carbonate (CCC), as filler and coating pigment in paper. By using this CCC for paper materials, lime-kiln operation would be reduced or eliminated, resulting in the reduction of fuel oil for calcination of calcium carbonate. Furthermore, accumulated impurities in the lime cycle can be removed constantly. In our previous reports, we showed that CCC particles with a various kind of morphology were obtained by separating and precisely controlling the two reactions of slaking and causticizing in the causticizing process. Among these morphologies, rice-like particles can be produced with the least process modification. Then, production trials at laboratory, pilot, and mill scale plant were carried out to investigate the possibility of production of the rice-like CCC at mill.

Since main purpose of causticizing process is to produce white liquor, the white liquor separation from the CCC slurry is very important for kraft pulp production. To increase the particle size of CCC is one of the most promising way to accelerate the white liquor separation. Therefore, the production methods of the secondary particles having larger particle size were investigated by the step-wise addition and the continuous addition of slaked lime slurry and green liquor against the primary particle. In this paper, results of the production trails of the rice-like CCC at laboratory, pilot, and mill scale plant are reported.

Keywords : Causticizing reaction, calcium carbonate, pilot plant, mill plant, scale-up

分類 : W₈ 染料・顔料, F₂ 黒液回収・製薬

1. 緒 言

クラフトパルプ化の薬品回収工程である苛性化工程では白液を生産すると共に炭酸カルシウムが副生している。この炭酸カルシウム（苛性化軽カル）はキルンで焼成されて白液を生産するために循環使用されているが、製紙用填料・顔料として利用できればキルンでの重油使用量削減や苛性化工程内で蓄積する不純物を除去できるなどのメリットは大きい。特に苛性化工程がパルプ生産のボトルネックとなっている工場ではパルプの増産が可能となり、メリットは非常に大きい。しかし、苛性化軽カルをより多く填料・顔料に使用するには苛性化軽カルの品質が良好でなければならないが、現行の苛性化軽カルは形態が塊状であるため、填料・顔料としての品質は十分ではなかった。そこで苛性化反応を用いた高品質軽質炭酸カルシウムの開発を行ったところ、苛性化工程内で起こっている消和と苛性化の二つの反応を基本的に分離してそれぞれ制御することにより、米粒状、紡錘状、針状に形態を制御できることが分かった¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。これらの形態の中で米粒状は、スレーカー内で生石灰を白液で消和し、苛性化槽で緑液を添加して苛性化反応を行うことにより製造できることを見出し、現状の苛性化工程をそのまま使用して製造できる可能性がある。そこで、この形態について実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを行い、工場スケールでも米粒状の形態が得られるか検討した。

また、苛性化工程での高品質軽質炭酸カルシウムの製造においては白液の生産が主目的であるため、白液と苛性化軽カルの分離（固液分離）が非常に重要である。そこで固液分離を容易にするために、粒子径を大きくする必要があると考え、その手法として一次粒子に白液消和石灰乳と緑液を追添加させて二次粒子を製造する方法（回分式、連続式）を検討した。本報告では一次粒子、二次粒子の製造を実験室スケール、パイロットスケール、工場スケールで検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

2.1.1 反応装置（1）：実験室スケール

実験室スケールでの検討では Fig.1 に示したように攪拌機をセットしたセパラブルフラスコ（1 L）を用いた。温度調整はウォーターバスで行い、白液消和石灰乳・緑液の添加はチューブポンプを用いた。

2.1.2 反応装置（2）：パイロットスケール

Fig.2 に示すようなパイロットプラントを岩国工場に設置した。生石灰はスパイラルフィーダーで消和タンク（107 L）に供給できるようにし、白液は工場の苛性化工程から供給できるようにした。また、緑液も同様に工場の苛性化工程から苛性化タンク（450 L）に供給できるようにした。白液、緑液の配管には流量計を設置し、消和タンクの内容

Fig.1 Experimental set-up for laboratory scale trial

Fig.2 Pilot plant flow for pilot scale trial

物を苛性化タンクへ送るためのポンプには定量ポンプを用いた。さらに苛性化タンクには液面のレベルを一定に維持できるようにレベル計を装備した。また、消和タンク、苛性化タンクの加温はジャケットに蒸気を通気することによって行った。

2.1.3 反応装置（3）：工場スケール

工場スケールでの検討は岩国工場苛性化設備で行った。Fig.3 に概要を示したが、通常の苛性化設備に、苛性化軽カルの製造テストのためにスレーカー（10 m³）に白液の配管および苛性化タンク（25 m³）に緑液の配管を新設した。

2.2 製造条件（1）：実験室スケール

2.2.1 一次粒子の調製

90℃ に調整したウォーターバスにセパラブルフラスコを浸し、セパラブルフラスコ内に生石灰濃度が 14% になるように白液（工場から採取）と工業用生石灰を投入し、攪拌しながら 7 分間消和させた。白液で消和した石灰乳（白液消和石灰乳）に 90℃ に加熱した緑液（工場から採取）を CaO/緑液比が 70 g/L になるように添加した。緑液添加後、30 分間エージングを行い、一次粒子とした。

2.2.2 回分添加（バッチ反応の繰り返し）による二次粒子の調製

セパラブルフラスコ内の一次粒子スラリーを攪拌しながら、これに緑液と別のビーカー内で調製した白液消和石灰乳を CaO/緑液比が 70 g/L になるように同時に添加した。緑液および白液消和石灰乳を添加後、10 分間エージングし二次粒子とした。さらに緑液及び白液消和石灰乳を同様に追加添加し、10 分間エージングする操作を合計 12 回繰

Fig. 3 Mill plant flow for mill scale trial

り返した。なお、全12回繰り返した後の一次粒子：二次粒子の量比（一次粒子調製で使用する白液消和石灰乳量に対する二次粒子調製で使用する白液消和石灰乳量）を1：1となるようにした。

2.2.3 連続添加による二次粒子の調製

セパラブルフラスコ内の一次粒子スラリーを攪拌しながら、これに緑液と別のビーカー内で調製した白液消和石灰乳をCaO/緑液比が70 g/Lになるように連続的に添加した。この際、緑液と白液消和石灰乳の添加流量は同じとし、一次粒子と二次粒子の量比および添加時間を変えて検討した。緑液および白液消和石灰乳の添加終了後、30分間エージングし、二次粒子とした。

2.3 製造条件 (2)：パイロットスケール

2.3.1 一次粒子の調製

消和タンクに所定量の白液を入れ、生石灰濃度14%になるように、白液を攪拌しながらフィーダーから生石灰を投入し、7分間消和させた。白液消和石灰乳を苛性化タンクに移送し、白液消和石灰乳を攪拌しながら緑液を苛性化タンクに添加速度16 m³/hで添加した。緑液添加終了後、30分間エージングを行い、一次粒子とした。

2.3.2 連続添加による二次粒子の調製

苛性化タンク内の一次粒子を攪拌しながら、緑液と消和タンク内で一次粒子の場合と同様に調製した白液消和石灰乳を同時に30分間で連続的に添加した。これを30分間エージングし二次粒子とした。なお、一次粒子：二次粒子の量比を1：1とした。

2.4 製造条件 (3)：工場スケール

2.4.1 一次粒子の製造

スレーカーに白液を添加し、生石灰濃度が7%になるように生石灰を投入し、14分間消和を行った。白液消和石灰乳を苛性化タンクに移送し、この白液消和石灰乳に緑液を14分間で添加し、添加終了後30分間エージングを行うことにより一次粒子を得た。

2.4.2 連続添加による二次粒子の製造

苛性化タンク内の一次粒子スラリーに、緑液およびスレーカー内で調製した白液消和石灰乳を7分間にわたり一定流量で添加し、添加終了後から2時間エージングを行い、

二次粒子を得た。なお、一次粒子：二次粒子の量比は1：1とした。

2.5 軽カル分析

- ・平均粒子径測定：一次粒子および二次粒子の測定にはレーザー回折式のGranulometre 715（CILAS製）を用いた。測定に際しては分散剤（A-6330：東亜合成製）を適量加えた。サンドグライNDER粉碎品の測定には沈降方式のミクロンフォトサイザー（セイシン企業製）を用いた。分散剤としてアロンT-40（東亜合成製）を適量加えて測定を行った。
- ・形状観察：電子顕微鏡（JSM-5300：JEOL製）を用いて形状観察を行った。
- ・ろ過速度：リーフテスター（宮本製作所製）を用いて測定した。
- ・サンドグライNDER（SG）粉碎処理：6筒式サンドグライNDER（1/4 G）を用いてSG粉碎処理を行った。粉碎は顔料スラリーサンプル230 ml（固形分濃度40%）に230 ml容のビーズを加えた。目標とする平均粒子径になるまで粉碎を行った。
- ・ワイヤー摩耗試験：日本フィルコン式ワイヤー摩耗試験機を用い、スラリー濃度0.5%、荷重1.25 kg、摩耗時間1.5時間の条件で測定を行った。ワイヤー摩耗率は下記の計算方法で算出した。

ワイヤー摩耗率

$$= \frac{\text{測定前のワイヤー重量} - \text{測定後のワイヤー重量}}{\text{測定前のワイヤー重量}} \times 100(\%)$$

- ・比表面積の測定：窒素吸着法：フローソープII 2300（マイクロメリティックス社製：島津製作所）を用いて窒素吸着による1点BET法により測定した。サンプルはオープンで一昼夜乾燥してから乳鉢で軽く粉碎し、測定に際しては装置内のDEGAS部で脱ガスを200℃、20分間行った。

3. 結果と考察

3.1 実験室スケールでの検討

3.1.1 一次粒子の調製

前報²⁾で報告したように、生石灰に白液を添加して消和反応を先行させ、その白液消和石灰乳に緑液を添加することにより、実験室スケールで Photo.1 に示したような米粒状の苛性化軽カルが製造できた。この米粒状軽カルの平均粒子径は $3.2\mu\text{m}$ 、ワイヤー摩耗率は 0.20% と良好であった。

3.1.2 回分添加による二次粒子の調製

白液と苛性化軽カルの分離（固液分離）を容易にするために、粒子径を大きくする必要があると考え、一次粒子にさらに白液消和石灰乳と緑液を添加し、二次粒子を製造する方法を検討した。一次粒子スラリーに白液消和石灰乳と緑液を一回ずつ添加する回分添加（バッチ反応の繰り返し）を検討したところ、Fig.4 に示すように平均粒子径は一次粒子の $3.2\mu\text{m}$ から大きくなり、 $3.7\mu\text{m}$ となった。この白液消和石灰乳・緑液添加によるバッチ反応を 12 回繰り返したところ、平均粒子径は $10.1\mu\text{m}$ となり、米粒状軽カルの粒子径を大きくすることは可能であることが分かった。

Photo.1 SEM photograph of rice-like particles at laboratory scale trial

Fig.4 Increase of average particle size of secondary particles by step-wise addition

3.1.3 連続添加による二次粒子の調製： 添加量の比の影響

実際の工程では回分添加よりも連続添加の方が好ましいことから、白液消和石灰乳・緑液の添加時間を一定（30分）として一次粒子と二次粒子の量比を変更して検討した。Fig.5 では量比の表記を二次/一次の比率とし、この比率を 0.5, 1.0, 1.2 と変更して検討した結果を示した。それぞれの条件で一定時間毎に二次粒子の平均粒子径を測定した。60 分のプロットは反応終了後、30 分のエージング時間をとった後の結果を示している。比率が 1.0 と 1.2 では差は小さいが、0.5 と比べると格段に二次粒子径が大きくなった。

3.1.4 連続添加による二次粒子の調製： 添加時間の影響

添加速度の影響を検討するために白液消和石灰乳・緑液の添加量の比を一定（二次/一次=1.0）として添加時間を 12, 30, 60 分と変更して検討した。Fig.6 に各添加時間での一次粒子に対する二次粒子の比率と平均粒子径の関係を示した。どの添加時間でも平均粒子径の増加は白液消和石

Secondary / Primary ratio ◇0.5, □1.0, ○1.2

Fig.5 Effect of the ratio of secondary/primary particles on average particle size of secondary particles by continuous addition

Feeding time ◇12min, □30min, △60min

Fig.6 Effect of feeding rate on average particle size of secondary particles

灰乳・緑液の添加量に影響されていることが示された。今回の実験で採用した条件（添加時間 12～60 分）では二次粒子の平均粒子径は添加速度の影響は小さく、ほぼ白液消和石灰乳・緑液の添加量に依存していると考えられた。従ってろ過性をより改善させようとする場合、二次粒子用の白液消和石灰乳・緑液の添加量を増やすことで可能になると考えられる。

なお、得られた二次粒子は内添填料として用いるには粒子径が大きすぎるため、適度に SG 粉碎する必要がある。そこで粉碎後のワイヤー摩耗率を測定したところ、内添填料レベルの平均粒子径（ $1.2\sim 1.5\mu\text{m}$ ）ではワイヤー摩耗性は良好であり、良好なワイヤー摩耗性を保持したままろ過性を改善できる可能性があることが分かった。

3.2 パイロットスケールでの検討

3.2.1 一次粒子の調製

実験室スケールでは白液消和石灰乳を攪拌しながら、これに緑液を一気に入れるだけで瞬時に米粒状の軽カルができた。そこでスケールアップした場合でも米粒状の苛性化軽カルが製造することができるかを確認するためにパイロットプラントで一次粒子の製造を行ったところ、平均粒子径が $3.6\mu\text{m}$ の粒子が得られた。一次粒子の形状は、Photo.2 に示したように米粒状になっており、実験室スケールをほぼ再現でき、パイロットスケールにスケールアップしても米粒状の一次粒子が製造できることが分かった。次に形状コントロールの最大の目的であるワイヤー摩耗について測定したところ、 0.24% と現行苛性化軽カルの $2.5\sim 4.0\%$ に比べて、明らかに摩耗性が改善できることが分かった。

一方で、一次粒子は現行の苛性化軽カルに比べ粒子径が小さいため、ろ過性が悪化することが予想される。そこで一次粒子のろ過速度（ m/h ）を測定し、結果を Fig.7 に示した。比較として工場の苛性化軽カルのろ過速度についても示した。Fig.7 にあるように米粒状の一次粒子のろ過速度は工場の苛性化軽カルよりも低く、実操業におけるろ過性に課題が残った。

3.2.2 連続添加による二次粒子の調製

実験室スケールでは一次粒子に白液消和石灰乳と緑液を同時に連続添加することによって粒子径を大きくすることができると分かった。パイロットスケールでもこの方法による検討を行った。実験室スケールの結果から、二次粒子の粒子径は白液消和石灰乳・緑液の添加速度に影響されるのではなく、添加量の比に影響を受けることが分かっている。この結果に基づき、一次粒子：二次粒子の量比が $1:1$ になるように白液消和石灰乳・緑液を 30 分間連続添加し、各添加時間での粒子径の変化を測定した。その結果を Fig.8 に示した。実験室スケールの結果と同様に、添加時間に従って（添加量が増えるに従って）、平均粒子径が大きくなっていることが分かった。

次に連続添加により凝集させた場合に米粒状の形態がどのように変化するか確認するため電顕観察を行った。白液消和石灰乳・緑液の添加開始後、10 分、20 分、30 分後にサンプリングを行ったものの電顕写真を Photo.3 に示し

Photo.2 SEM photograph of primary particles obtained at pilot scale trial

Fig.7 Filtration rate against lime cake thickness of primary particles at pilot scale trial

Fig.8 Increase of average particle size of secondary particles by continuous addition

た。30 分後でも米粒状の形態を保持しており、現行の苛性化軽カルのような不定形にはならなかった。

次に凝集させた二次粒子がどの程度のろ過性を示すかを確認する目的でろ過速度を測定し、結果を Fig.9 に示した。二次粒子は時間が進むにつれ、ろ過速度が向上していることが分かった。またどの時間でも一次粒子に比べろ過速度が大きく改善され、現行の苛性化軽カルより高いろ過速度になる可能性があると考えられる。従って、この方法を用いることにより、工場スケールでの適用が可能になる

Photo. 3 SEM photographs of secondary particles obtained at pilot scale trial

Fig. 9 Filtration rate against lime cake thickness of secondary particles at pilot scale trial

と考えられた。

3.3 工場スケールでの検討

3.3.1 一次粒子および二次粒子の製造

パイロットスケールにおいて米粒状の苛性化軽カルを製造することができたことから、さらにスケールアップし、工場スケールでの製造について検討を行った。パイロットプラントで製造した時と全く同じ条件で検討する予定であったが、テスト実施にあたり安全（突沸防止）を考慮し、生石灰濃度を14%から7%に変更して検討することとした。生石灰濃度の変更により、スレーカー出口の温度は95℃程度になり、突沸は起こらなかった。生石灰濃度を14%にするには白液温度を若干低くし、スレーカーでの攪拌を十分に行えば、突沸を起こさずに操業できると考えられる。また、二次反応の白液消和石灰乳・緑液の添加速度は粒子径にほとんど影響しないことから、できるだけ短い時間で添加することとした（7分）。また、一次粒子：二次粒子の量比は1：1とした。

一次粒子と二次粒子について平均粒子径を測定し、結果をTable 1に示した。二次反応後の苛性化率、比較としてパイロットスケールでの結果についても示した。一次粒子の平均粒子径を見ると3.6 μmとパイロットスケールでの結果をほぼ再現できていると考えられる。また形状を確認するために電顕観察を行い、その結果をPhoto. 4に示し

Table 1 Results of mill scale trial

Trial	Mill scale	Pilot scale
Average particle size (μm)		
Primary particle	3.6	3.6
Secondary particle	12.1	9.2
Causticity (%)	79.3	—

Primary particles

Secondary particles

Photo. 4 SEM photographs of primary particles and secondary particles obtained at mill scale trial

た。工場スケールでも米粒状の一次粒子になっており、パイロットスケールの結果を再現できることが分かった。次にろ過性改善のために二次反応を行い、得られた粒子の形態をPhoto. 4に示した。二次粒子についても米粒状の形状を保持しつつ、二次粒子の平均粒子径が12.1 μmと工

Table 2 Particle properties after grinding treatment

	Secondary particle of rice-like morphology			Conventional
Average particle size (μm)	1.57	1.22	1.07	1.2-1.5
Wire abrasion (%)	0.38	0.49	0.67	2.5-4.0
Specific surface area (m^2/g)	2.6	3.5	5.1	2.3-3.3

場スケールでも良好な凝集ができることが分かった。二次粒子の粒子径についてパイロットスケールの結果よりも若干、大きくなっているが、これは石灰乳濃度が異なること、攪拌がパイロットスケールの方が強かったことが影響していると考えられる。

3.3.2 ろ過速度結果および白液分析

工場スケールで製造した二次粒子のろ過性を検討するため、リーフテスターを用いてケーキ厚 20 mm の時のろ過速度 (m/h) を測定した。比較として現行の苛性化軽カルも測定した。現行品のろ過速度 7~12 (m/hr) に比べ、テスト品は 11 (m/hr) となり、現行品と同等のろ過速度が得られた。この結果より苛性化工程に問題なく適用できることが示された。また本プロセスで併産された白液の濃度を測定したところ、現状の白液とトータルアルカリ濃度、有効アルカリ濃度は同じであることを確認した。Fig. 3 から分かるように、米粒状軽カルの製造は、現状の苛性化工程をそのまま使用することができ、工程の大幅な変更は伴わないことが特徴である。

3.3.3 サンドグライNDER 粉碎品の分析

工場スケールで製造した米粒状軽カルを粉碎により粒子径を調整し、実験室スケールで得られた結果どおり、ワイヤー摩耗が低下しているかを確認した。サンドグライNDER (SG) 処理を行い、3 水準の粒子径のサンプルを調製した。結果を Table 2 に示した。現行の苛性化軽カルはミクロンフォトサイザーで平均粒子径が 1.2~1.5 μm でワイヤー摩耗率が 2.5~4.0 程度の範囲にあるが、工場スケールで製造した米粒状軽カルは粉碎しても現行の苛性化軽カルに比べて、1/10 程度になっており、ワイヤー摩耗性に優れたものであることが分かった。

4. ま と め

実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを行い、工場スケールでも米粒状の苛性化軽カルが得られるか検討した。また、固液分離を容易に

するために、一次粒子に白液消和石灰乳と緑液を添加させて二次粒子を製造する方法を検討し、以下の結果が得られた。

1) 実験室スケールの検討により、米粒状の一次粒子に白液消和石灰乳および緑液を連続添加することによって、一次粒子の凝集体 (二次粒子) を製造することができた。

2) 二次粒子の平均粒子径は二次粒子調製時の白液消和石灰乳と緑液の添加量の比に大きく影響された。したがって、ろ過性を改善するためには、二次粒子用の添加量を増やすことで可能になると考えられる。

3) パイロットスケールでも米粒状の一次粒子、さらに連続添加による二次粒子を製造することができ、ろ過性を改善することができた。

4) 工場スケールでも米粒状の一次粒子、さらに連続添加による二次粒子を製造することができ、ろ過性を改善することができた。また、現行の苛性化軽カルと比較してワイヤー摩耗性に優れた軽カルを製造することができた。

謝 辞

本技術の研究開発に技術的・理論的な貢献していただき、2004 年に定年退職されました金井 清氏に深く感謝致します。

References

- 1) H. Goto, K. Kanai, H. Konno, K. Takahashi and Y. Nanri: The 2001 (68 th) Pulp and Paper Research Conference Proceedings, 2001, p 80
- 2) Y. Nanri, H. Konno, H. Goto and K. Takahashi: JAPAN TAPPI JOURN 60 (11) 100 (2006)
- 3) H. Konno, Y. Nanri, H. Goto and K. Takahashi: JAPAN TAPPI JOURN 61 (3) 90 (2007)
- 4) Y. Nanri, K. Kanai, K. Takahashi, H. Konno and H. Goto: 2001 International Chemical Recovery Conference Proceedings, 2001, p 369

(受理: '07.7.27)

JAPAN TAPPI JOURNAL accepts scientific papers written either in Japanese or in English. We, JAPAN TAPPI, translate them into the other of the two languages (Japanese into English and English into Japanese) and print them in addition to the originals under the permission of the authors. We believe that this service of translation will help our subscribers to find and understand the scientific value of the original paper more clearly, and will contribute to the development of science and technology in the paper industry.

- Regarding figures and tables, refer to the original article in Japanese.
- The copy right of the translated version belongs to JAPAN TAPPI.
- If there is any inconsistency between the two versions, the original is always true.
- JAPAN TAPPI is not responsible to any outcomes based on the translated version.

1. Introduction

Precipitated calcium carbonate is produced as a by-product in the causticizing process of the kraft pulping process. This Calcium Carbonate produced by the Causticizing (CCC) is usually burnt to produce quick lime to reuse in chemical recovery process. There are many advantages to use this CCC as filler and coating pigment in paper. By using this CCC for paper materials, lime-kiln operation would be reduced or eliminated, resulting in the reduction of fuel oil for calcination of calcium carbonate. Therefore, this technology would be advantageous for a mill which has a bottlenecked with the causticizing process for pulp production. Furthermore, accumulated impurities in the lime cycle in causticizing process can be removed constantly. However, a large amount of CCC can not be used for paper materials unless it has sufficient quality. So far, filler and coating pigment quality of current CCC are not sufficiently high due to its irregular shape. To improve these qualities, we tried to control the morphology of CCC in the causticizing reaction like precipitated calcium carbonate produced by the carbonation process (PCC).

In our previous reports, we showed that CCC was obtained in various morphologies such as rice-, spindle-, and needle-like particles by separating and precisely controlling slaking and causticizing reaction in the causticizing process¹⁾²⁾³⁾⁴⁾. Among these morphologies, rice-like particles could be produced with the least process modification. Production trial at laboratory, pilot, and mill scale plant are carried out to investigate the possibility of industrial production of the rice-like CCC. The separation of white liquor from the CCC slurry is very important for kraft pulp production, because the main purpose of the causticizing process is white liquor production. Increase of the particle size of CCC is one of the most promising way to accelerate the white liquor separation. In order to increase the particle size, secondary particle production is investigated by the step-wise addition and the continuous addition of slaked lime slurry and green liquor against the primary particle. In this reports, the investigation of the rice-like CCC production at laboratory, pilot, and mill scale plant were carried out.

2. Experiment

2.1 Experimental setup

2.1.1 Experimental setup (1) : Laboratory scale

As seen in Fig. 1, a flask of 1 L with stirrer was used for the experiment at the laboratory scale. Thermostated bath is used for controlling the reaction temperature. Slaked lime slurry and green liquor were fed with tube pump to the flask.

2.1.2 Experimental setup (2) : Pilot scale

Pilot plant presented in Fig. 2 was located at Iwakuni mill of Nippon Paper industries. Quick lime was supplied with spiral feeder to slaking tank of 107 L. White liquor and Green liquor were supplied from mill causticizing plant directly to slaking tank and causticizing tank of 450 L. Flow meter was set with the pipe line of white liquor and green liquor, and metered pump was used for transfer the slaked lime slurry from slaking tank to causticizing tank. Causticizing tank was equipped with level controller to keep the slurry volume in the tank constant. The slurry in the slaking tank and the causticizing tank was heated by the steam through the jacket of tank.

2.1.3 Experimental setup (3) : Mill scale

Mill scale trial was carried out at causticizing plant of Iwakuni mill. As shown in Fig. 3, white liquor pipe line to slaker (10 m³) and green liquor pipe line to causticizing tank (25 m³) was installed to the conventional causticizing plant for this trial.

2.2 Reaction condition (1) : Laboratory scale

2.2.1 Preparation of primary particle

The flask was fixed in the thermostated bath at 90°C. Slaking reaction was conducted for 7 min with stirring by mixing of quick lime and white liquor to be quick lime concentration of 14%. Green liquor of 90°C was added to slaked lime slurry with that the CaO/green liquor ratio was 70 g/L. Green liquor used was brought from causticizing plant of Iwakuni mill. After the addition of green liquor to slaked lime slurry finished, aging was conducted for 30 min to obtain primary particle.

2.2.2 Preparation of secondary particle by the step-wise addition

Additional slaked lime slurry with white liquor prepared in other flask and green liquor was added to the primary particle slurry in the flask with stirring. After the slaked lime slurry and green liquor were added against primary particle slurry, aging was conducted for 10 min to produce secondary particle. Furthermore, slaked lime

slurry and green liquor were added to secondary particle slurry produced above and aging for 10 min again. This procedure was repeated for 12 times totally. Weight ratio of primary particle versus secondary particle was 1 : 1 at the end of whole procedures.

2.2.3 Preparation of secondary particle by the continuous addition

Slaked lime slurry with white liquor prepared in other flask and green liquor were added to the primary particle slurry in the flask with stirring continuously with constant CaO/Green liquor ratio (70 g/L). In this experiment, weight ratio of primary particle and secondary particle, feeding time were varied, while the feeding rate of slaked lime slurry and green liquor were kept same. After the addition of green liquor finished, aging was conducted for 30 min to obtain secondary particle.

2.3 Reaction condition (2) : Pilot scale

2.3.1 Preparation of primary particle

Quick lime was fed to certain volume of white liquor in the slaking tank with spiral feeder to conduct the slaking reaction. After the slaking reaction over 7 min, slaked lime slurry was transferred to causticizing tank. Green liquor was fed to the slaked lime slurry in the causticizing tank at the feeding rate of 16 m³/hr with stirring. After the addition of green liquor, aging was conducted for 30 min to produce primary particle.

2.3.2 Preparation of secondary particle by the continuous addition

Slaked lime slurry prepared in slaking tank and green liquor were added to the primary particle slurry in the causticizing tank with stirring continuously for 30 min. After the addition of slaked lime slurry and green liquor, aging was conducted for 30 min to produce secondary particle. Weight ratio of primary particle versus secondary particle was 1 : 1.

2.4 Reaction condition (3) : Mill plant scale

2.4.1 Preparation of primary particle

After white liquor was fed to slaker, quick lime was added with stirring to conduct the slaking reaction for 14 min. Quick lime concentration was 7 %. After the slaking reaction, slaked lime slurry was transferred to causticizing tank. Green liquor was fed to the slaked lime slurry in the causticizing tank for 14 min with stirring. After the addition of green liquor, aging was conducted for 30 min to obtain primary particle.

2.4.2 Preparation of secondary particle by the continuous addition

Slaked lime slurry with white liquor prepared in slaking tank and green liquor were added to the primary particle slurry in the causticizing tank with stirring continuously for 7 min at constant feeding rate. After the addition of green liquor, aging was conducted for 120 min to obtain

secondary particle. Weight ratio of primary particle versus secondary particle is 1 : 1.

2.5 Analysis of CCC

- Average particle size measurement : Glanulometre 715 (CILAS), which is laser-diffraction type, was used for measurement of primary particle and secondary particle. Dispersant (A-6330 : TOAGOSEI Co., Ltd) was added for the measurement. Micron photo sizer (Seishin Enterprise Co., Ltd), which is sedimentation type, was used for CCC sample grinded by sand mill. Dispersant (Aron T-40 ; TOAGOSEI Co., Ltd) was added before the measurement.
- Particle shape observation : Scanning electron microscopy (SEM ; JSM-5300, JEOL) was used for the observation of particle shape.
- Filtration rate measurement : Leaf tester (Miyamoto machinery) was used for filtration properties of CCC.
- Sand grinding (SG) treatment : Grinding treatment was carried out by the sand grinder (1/4 Gallon) to obtain the sample with target average particle size. 230 ml of CCC slurry (40% concentration) and 230 ml glass beads were used for each batch treatment.
- Plastic wire abrasion test : Plastic wire abrasion tester (Nippon Filcon Co., Ltd.) was used for this test. Slurry concentration was 0.5%, loading was 1.25 kg, a test period was 1.5 hr.

Wire abrasion ratio was calculated following equation.

Wire abrasion ratio

$$= \frac{\text{Wire weight before test} - \text{Wire weight after test}}{\text{Wire weight before test}} \times 100 (\%)$$

- Specific surface area measurement : One point BET specific surface area measurement was done with flowsorb II 2300 (Micromeritics Instrument Corporation). Sample was dried with drying oven for overnight, and slightly milling was carried out before the measurement. Degas treatment of sample was done at 200°C for 20 min.

3. Results and Discussions

3.1 Laboratory scale trial

3.1.1 Preparation of primary particle

As reported in our previous reports²⁾, rice-like particle shown in Photo. 1 can be obtained at laboratory scale experiment by the addition of green liquor to slaked lime slurry with white liquor. Average particle size and wire abrasion ratio of this rice-like particle was 3.2 μm and 0.2%, respectively.

3.1.2 Preparation of secondary particle by the step-wise addition

In order to improve the filtration properties of CCC slurry, increase of particle size of CCC is necessary. Thus,

the production of secondary particle was investigated by the step-wise addition, which repeats the addition of green liquor and slaked lime slurry to the primary particle slurry. As indicated in Fig. 4, average particle size of CCC was increased to $3.7\ \mu\text{m}$ from $3.2\ \mu\text{m}$ by the first addition of green liquor and slaked lime slurry. Average particle size increased to $10.1\ \mu\text{m}$ after this procedure was repeated 12 times. Large average particle size of rice-like particle could be produced by this step-wise addition.

3.1.3 Preparation of secondary particle by the continuous addition : Influence of addition weight

The continuous addition of additional green liquor and slaked lime slurry is preferable compared to the step-wise addition in practical operation. Thus, various weight ratio of primary versus secondary particle was experimented at a constant feeding rate of green liquor and slaked lime slurry. The weight ratio is expressed as secondary particle weight/primary particle weight. Fig. 5 showed that the results of the experiment to vary the weigh ratio from 0.5 to 1.2. Average particle size of secondary particle was measured at certain interval for each condition. Data at 60 min show the measured particle size of the sample which had been aged for 30 min additionally after the feeding was finished. Although the difference of weight ratio between 1.0 and 1.2 is not large for average particle size, there is significant increase of average particle size from 0.5 to 1.0.

3.1.4 Preparation of secondary particle by the continuous addition : Influence of addition time

To investigate the influence of feeding rate on average particle size of secondary particle of CCC, addition time was varied for 12, 30, and 60 min with the constant addition weight of green liquor and slaked lime slurry (secondary/primary = 1.0). In Fig. 6 the relation between average particle size of secondary particle and the weight ratio (secondary/primary) at each condition was given. Increase of particle size was controlled by the addition weight regardless of the addition time. It was considered that average particle size of secondary particle is influenced not by the feeding rate, but by the addition weight of green liquor and slaked lime slurry in this experiment conditions (addition time ; 12–60 min). Therefore, it is apparent that increase of the addition weight of slaked lime slurry and green liquor for secondary particle production improved the filtration properties of CCC. On the other hand, secondary particle obtained in this experiment was too large size to use filler so that slight grinding treatment is necessary. Wire abrasion ratio is significantly low at particle size of $1.2\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ with the sample prepared by grinding of secondary particle. Hence, it is found that filtration properties can be improved with lower wire abrasion ratio by the continuous addition.

3.2 Pilot scale trial

3.2.1 Preparation of primary particle

As described in 3.1.1, rice-like particle can be produced by the addition of green liquor to slaked lime slurry with white liquor at laboratory scale. To examine the possibility for scale up, causticizing reaction at pilot scale trial was carried out. Primary particle with $3.6\ \mu\text{m}$ in average particle size was obtained. Particle shape of primary particle obtained at pilot scale was rice-like as shown in photo. 2. Consequently, primary particle of rice-like could be produced at pilot scale. Wire abrasion ratio was significantly decreased to 0.24% compared to conventional CCC (2.5–4.0%).

On the other hand, it was predicted that filtration properties might be worse rather than conventional CCC due to smaller particle size. Filtration rate (m/h) was measured and the results are shown in Fig. 7 comparing with conventional CCC produced at the mill. As indicated in this Fig. 7, primary particle of rice-like CCC has lower filtration properties than conventional CCC. Consequently, this may be problem in practical operation to produce CCC and white liquor.

3.2.2 Preparation of secondary particle

In the laboratory experiment, secondary particle could be produced by the continuous addition of green liquor and slaked lime slurry to primary particle slurry at the same time. Production of secondary particle by the continuous addition was carried out at pilot scale. From the result at laboratory experiment, it was known that average particle size of secondary particle is influenced not by the feeding rate, but the addition weight of green liquor and slaked lime slurry. During the addition of green liquor and slaked lime slurry to primary particle slurry over 30 min, measurement of average particle size was done at certain interval. In this experiment, the weight ratio of primary particle versus secondary particle is fixed as 1 : 1. The results shown in Fig. 8 indicated that average particle size can be increased with feeding time (increasing amount of the green liquor and slaked lime slurry) at the pilot scale as well. Then, SEM observation was carried out to see how the rice-like particle shape was changed by the continuous addition of green liquor and slaked lime slurry. Photo. 3 shows that the morphology of particle produced at the certain time after the addition of green liquor and slaked lime slurry to primary particle slurry started. Rice-like shape was still maintained even in 30 min sample. This morphology is apparently different from conventional CCC. Furthermore, the filtration rate of this secondary particle was measured as shown in Fig. 9. The filtration rate was higher with increasing of addition of green liquor and slaked lime slurry. The filtration rate of secondary particle at each time was significantly improved and was

higher than that of conventional CCC. Based on these results, industrial manufacturing process of rice-like CCC was established.

3.3 Mill scale trial

3.3.1 Preparation of primary particle and secondary particle

As a next step, mill scale trial was carried out. Although the mill scale trial would apply the same reaction conditions as pilot scale trial, for safety reason (to avoid the boiling at slaker) quick lime concentration was changed from 14% to 7%. By changing quick lime concentration, the temperature of slaked lime slurry at the slaker was 95°C and boiling did not occur. In practical, operation with 14% quick lime concentration is possible by lowering the white liquor temperature and sufficient stirring. Feeding rate of slaked lime slurry and green liquor hardly affected average particle size of secondary particle so that the feeding time was fixed to 7 min which is shortest in this mill plant.

Weight ratio between primary particle versus secondary particle is 1 : 1. Average particle size of primary and secondary particle was measured and is given in Table 1. Causticizing efficiency of white liquor after producing secondary particle and the results of pilot scale trial were also shown in Table 1. Average particle size of primary particle was 3.6 μm , which was consistent to the results at pilot scale trial. SEM observation was carried out to see the particle shape of primary particle. Photo. 4 shows that rice-like primary particle was obtained and was identical to that at pilot scale. Average particle size of secondary particle produced at mill scale is a little larger than that at pilot scale. This might be caused by the different quick lime concentration and sufficient stirring condition at pilot scale trial. The shape of secondary particle is presented in Photo. 4 as well. Secondary particle of rice-like which is 12.1 μm in average particle size could be obtained at mill scale trial.

3.3.2 Filtration properties and white liquor analysis

To investigate the filtration properties of secondary particle produced at mill scale trial, filtration rate (m/h) at 20 mm cake thickness was determined with leaf tester. As a reference, filtration rate of conventional CCC was also presented. Filtration rate of secondary particle was 11 m/h, which is comparable to the conventional CCC (7–12 m/h). On the other hand, total alkaline and effective alkaline of white liquor with secondary particle were almost same as white liquor with conventional CCC. As seen in Fig. 3, manufacture of rice-like CCC was carried out at the conventional causticizing process without considerable modification.

3.3.3 Analysis ground sample by sand mill

To determine the wire abrasion ratio of sample pro-

duced at mill scale trial, 3 kinds of particle with different average particle size was prepared by grinding. The results of wire abrasion ratio of these particles were shown in Table 2. Specific surface area value was given in Table 2 as well. Wire abrasion of CCC sample produced at mill scale trial was 1/10 of that of conventional CCC which was 2.5–4.0% at 1.2–1.5 μm of average particle size.

4. Conclusion

Production trial at laboratory, pilot, and mill scale plant are carried out to investigate the possibility of industrial production of the rice-like CCC. Then the methods of the secondary particle production are investigated by the step-wise addition and the continuous addition of slaked lime slurry and green liquor against the primary particle, and followings were concluded.

1) By the continuous addition of green liquor and slaked lime slurry with white liquor to primary particle slurry of the rice-like CCC at laboratory scale experiment, secondary particle, which is aggregation of primary particle, can be produced.

2) Average particle size of secondary particle was significantly influenced by addition weight of green liquor and slaked lime slurry. Therefore, increase of the addition weight for secondary particle production can effectively improve the filtration properties of CCC.

3) At pilot scale trial, primary particle and secondary particle with rice-like shape could be produced and filtration properties could be improved by producing secondary particle.

4) At mill scale trial, the rice-like CCC could be produced successfully. The filtration properties of secondary particle were improved by the continuous addition. Moreover, the wire abrasion of the produced CCC was superior to that of conventional CCC.

Acknowledgement

We thank Mr. Kiyoshi Kanai, who retired in 2004, for his technical and theoretical contributions.

References

- 1) H. Goto, K. Kanai, H. Konno, K. Takahashi and Y. Nanri : The 2001 (68 th) Pulp and Paper Research Conference Proceedings, 2001, p 80
- 2) Y. Nanri, H. Konno, H. Goto and K. Takahashi : JAPAN TAPPI JOURN 60 (11) 100 (2006)
- 3) H. Konno, Y. Nanri, H. Goto and K. Takahashi : JAPAN TAPPI JOURN 61 (3) 90 (2007)
- 4) Y. Nanri, K. Kanai, K. Takahashi, H. Konno and H. Goto : 2001 International Chemical Recovery Conference Proceedings, 2001, p 369