

エチレン重合触媒工程で発生する廃液スラッジの有効利用

THE UTILIZATION OF THE SLUDGE MADE FROM THE POLIMERIZING CATALYZER PROCESS IN THE ETIREN PRANT

市古忠利*・古村民司**

By Tadatoshi ICHIKO and Tamiji KOMURA

1. まえがき

アルミニウムおよびチタンの化合物を含有する触媒¹⁾を使ったエチレンプラントの重合プロセスから酸性廃液が発生する。この廃液はか性ソーダで中和し、沈澱させた固形廃棄物として埋め立て処分されてきた。このスラッジには、 Na_2O 、 Al_2O_3 、および TiO_2 を含有しており、反復水洗、脱水し、可溶性不純物および可溶性アルカリ成分を除去した後、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O の成分を調整することにより耐摩耗性の優れた顔料を得ることができると考えられる。現在、用いられている顔料には酸化チタン、酸化亜鉛を用いたものがあり、成分的にこれらと比べると、同等の特性を持つ材料が期待でき、道路車線区分用のライン材料や建築物などの塗装材料に使用可能であると考えられる。この報告はエチレンプラントの重合プロセスから排出される酸性廃液スラッジの建設用顔料としての可能性について調査した結果をまとめたものである。

2. 実験試料

2.1. 鉱物相

従来、エチレン重合プロセスにおいて触媒としてアルミニウムとチタンの化合物が使用されているが¹⁾、これらの一部は酸性廃液となって排出される。試験に用いたスラッジは3社からのもので、いずれも酸性廃液を NaOH

表-1 各社スラッジの化学組成

成分	A社	B社	C社
SiO_2	5.75	0.09	
TiO_2	21.96	40.42	19.89
Al_2O_3	34.34	40.42	45.09
Fe_2O_3	0.48	0.03	
CaO		0.05	
MgO		5.82	
Na_2O		12.61	
K_2O		<0.01	
lg. loss		23.25	26.61
Total		101.82	
付着水	55.98	66.26	75.85

で中和し、 Ti 、 Al 等の水酸化物としてゲル状に沈降させたものである。各々のスラッジの化学組成を表-1に、また粉末法によるX線回折で同定した鉱物相組成を表-2に示した。

いずれのスラッジも付着水が 50wt%以上と多量に含まれていた。色調はA社のものが灰褐色を示し、他2社のものは白色であった。化学組成はいずれも Na_2O 、 Al_2O_3 、 TiO_2 が主体であるが、B社のものは特に TiO_2 が多く含まれていた。鉱物相組成はいずれも非晶質のものが主体であるが、B社のものには水酸化アルミニウム、またC社のものには水酸化アルミニウムと塩化ナトリウムの結晶の存在が認められた。

表-2 各社スラッジの鉱物組成

試料	鉱物組成
A社	Amorphous
B社	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, Amorphous
C社	Gibbsite, NaCl, Amorphous

2.2. 加熱による鉱物相の変化

各社のスラッジを加熱し、 800°C 、 1000°C 、 1200°C の各温度で30分間焼成し、焼成物のそれぞれのX線回折による鉱物相の共生関係を模式的に図-1に示した。A社とC社のものについては、 Ti の水酸化物から生成する Anatase

	F.T($^\circ\text{C}$)	An	R	M	$\gamma\text{-Al}$	$\alpha\text{-Al}$	F	Na
A社	800	++		+				
	1000		+	++				
	1200		++	+		+		
B社	800						+	
	1000						+++	
	1200						+++	
C社	800	+			++		+	++
	1000	+			++		+	++
	1200		++			++		++

An : Anatase, R : Rutile, M : Mullite

 $\gamma\text{-Al}$: Al_2O_3 , $\alpha\text{-Al}$: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

F : Al-Freudenbergite, Na : NaCl

(+++ > ++ > +) F.T : 焼成温度

図-1 各社スラッジの焼成による鉱物組成の変化

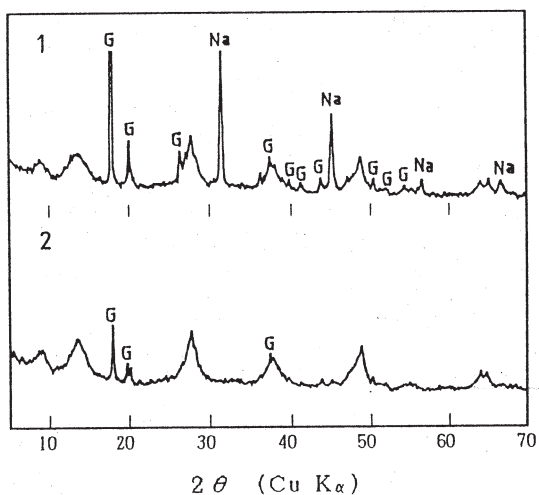
* 大同工業大学 助教授 材料科学技術研究所
(〒457 名古屋市中南区大同町2-21)

** 中央カオリン(株) 研究開発部長

が1000℃付近でRutileに変化し、Alの水酸化物から生成するα-アルミナが1100℃付近から認められた。A社のもものではさらにMulliteの生成が認められ、B社とC社のものには後述する Al-Freudenbergiteの生成が認められた。また、C社のものにはNaClの残存が顕著に認められた。

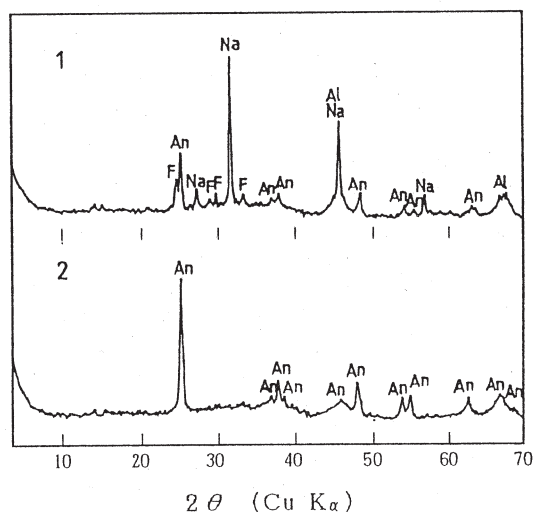
2.3. 可溶性塩類の除去

C社のスラッジには多量のNaClが含まれており、焼成後も残存していたので、NaClを除去するために、スラッジを水洗した。図-2に示した原試料と水洗品のX線回折図から、水洗によってNaClが除去されていることがわかる。さらに図-3にC社スラッジの原試料と水洗品を800℃で30分間それぞれ焼成した生成鉱物のX線回折図を示した。この図からNaClを除去することで Anataseの



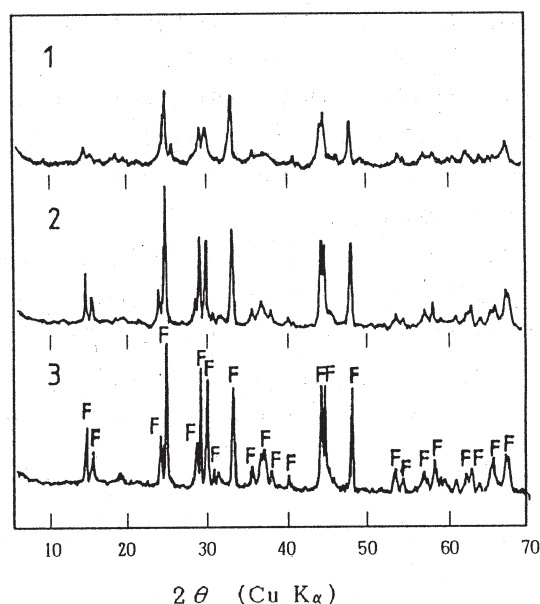
(1) 原試料 (2) 水洗したもの
Na : NaCl G : Gibbsite

図-2 C社スラッジの X-線回折図



(1) 原試料 (2) 水洗後焼成 (800℃, 30min)
Na : NaCl F : Freudenbergite
An : Anatase Al : γ-Al₂O₃

図-3 C社スラッジの X線回折図



(1) 800℃, 30min 焼成 (2) 1000℃, 30min 焼成 (3) 1200℃, 30min 焼成
F : Freudenbergite

図-4 B社スラッジの X線回折図

生成が促進されていることがわかる。TiO₂の含有量の多いB社のスラッジについても同様に水洗して、その効果をみた。図-4に示したX線回折図から、純度の高いAl-Freudenbergiteの生成が認められたが、水洗による大きな効果は認められなかった。

表-3 Freudenbergite(Na₂Fe₂Ti₇O₁₈)の X-線回折値⁴⁾

d(Å)	I/I ₁	hkl	d(Å)	I/I ₁	hkl
6.34	20	102	1.936	10	227
5.31	30	004	1.911	90	230
3.735	50	006	1.826	10	1210
3.627	100	114	1.738	50	141
3.137	30	007	1.725	30	0013
3.153	50	120	1.703	10	230
3.101	80	121	1.630	30	139
3.015	80	122	1.634	30	146
2.930	10	116	1.623	40	503
2.731	80	124	1.616	40	1310
2.712	80	302	1.605	10	330
2.540	40	207	1.596	30	409
2.475	40	009	1.530	40	147
2.391	30	221	1.551	30	505
2.327	10	208	1.537	20	334
2.304	10	131	1.523	10	1311
2.255	40	132	1.506	50	335
2.069	80	401	1.495	20	0015
2.049	80	135	1.490	20	245
1.958	10	404			

3. Al-Freudenbergite について

Freudenbergite は化学式で $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_7\text{O}_{18}$ と表される人工鉱物である。試薬の Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 を化学量論比になるように混合し 800°C ~ 1000°C で焼成することで赤褐色から黄色の Freudenbergite が生成する。表-3 に X 線回折のデータを示したが、ASTM³⁾ に示されている数値とよく一致している。

本実験で用いたスラッジで特に B 社の焼成物には、 Fe^{+3} を Al^{+3} が置換していると推測される Al-Freudenbergite が生成していることがわかった。別途に試薬の Na_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 を $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{18}$ の化学量論比になるように混合し 1000°C で焼成すると図-5 に示した X 線回折図のような結晶の人工鉱物が生成された。

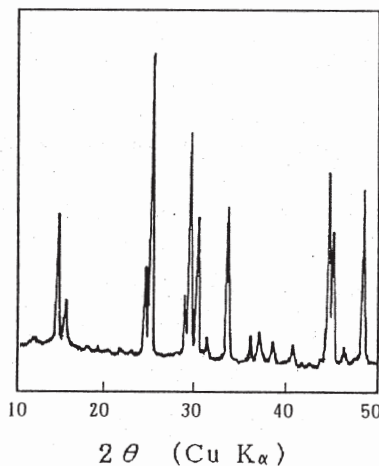


図-5 合成 Al-Freudenbergite の X 線回折図

この X 線回折の強度は $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_7\text{O}_{18}$ の Freudenbergite とほぼ一致していることから、結晶内で Fe^{+3} を Al^{+3} が置換した形の Al-Freudenbergite が生成していることが推測できる。Al-Freudenbergite の微粉末は白色度 99.0、吸油量 25.3、隠ぺい力 10.1 を示し酸化チタンに匹敵する。また耐摩耗性は酸化チタン、酸化亜鉛より優れている⁴⁾。

4. 白色顔料の試作

4.1. 試作および試験

各社のスラッジを用いて白色顔料としての性質を試験した。試験に供した試料は A 社のスラッジを水洗したものを 800°C 、1 時間焼成したもの、C 社のスラッジを水洗したものを 1000°C 、1 時間焼成したもの、B 社の原試料を 1000°C 、1 時間焼成したものおよび B 社のスラッジを水洗したものに Al-Freudenbergite の化学量論比に近くなるように TiO_2 を 40wt% 添加したものを 1000°C 、1 時間焼成したものである。白色度はハンター白色度計で測定し、 MgO に対する相対輝度で示した。隠ぺい力は、顔料 1g にボイル油 1g を加え、マラーで 25 回転で混合した後、クリプトメーターで測定した。

4.2. 結果および考察

顔料としての試験結果は表-4 に示した。B 社、C 社のスラッジを使用した場合は白色度 95 で酸化亜鉛なみの性質を示すことがわかった。

一方、試料中の Al-Freudenbergite の生成が隠ぺい力を増し、耐摩耗性も向上させている傾向を示すことが認められた。さらに、B 社の水洗スラッジに TiO_2 を 40wt% 添加し、Al-Freudenbergite を生成させた試料では酸化チタンなみの性質を示すことがわかった。A 社のスラッジは発色性の不純物が含有されていることから白色度が悪く、Al-Freudenbergite の生成も見られなく、隠ぺい力も劣り、白色顔料としては不相当と考えられる。

表-4 顔料試験の結果

試料	白色度	吸油量	分散	隠ぺい力
1	79	56	やや良	劣る
2	95	65	やや良	27.3
3	95	25	やや良	23.0
4	99	25.3	良好	10.1
ZnO		15	良好	26.2
TiO_2		22	良好	6.65

試料1: A社スラッジ水洗後 800°C 、1H焼成

試料2: C社スラッジ水洗後 1000°C 、1H焼成

試料3: B社スラッジ 1000°C 、1H焼成

試料4: B社スラッジ水洗後 TiO_2 添加 1000°C 、1H焼成

Naについては、 NaCl は可溶性であるので水洗により除去できるが、その他の形態で含まれる Na 成分は除去できない。この Na 成分は共存する Al 成分、Ti 成分と反応して Al-Freudenbergite を生成することがわかった。

5. まとめ

エチレン重合の際に用いるアルミニウムおよびチタン化合物を含有する触媒の廃液から生ずるスラッジで Na_2O 、 Al_2O_3 および TiO_2 を含有するものを反復水洗、脱水し、可溶性不純物および可溶性アルカリ成分を除去し、 TiO_2 : 10~80 wt%、 Al_2O_3 : 10~80 wt%、 Na_2O : 0~30wt% に調整した物を乾燥後 800 ~ 1200°C で加熱し、徐冷後微粉砕することにより白色顔料を製造することができた。この白色顔料は耐摩耗性に優れており、さらに、酸化亜鉛なみの特性を示し道路車線区分用ライン材料、建築物等の外壁塗装材料に適していることが確かめられた。

参考文献

- 1) 日本化学会: 化学便覧 応用化学編 599-622 1986
- 2) 古村民司、市古忠利: エチレン重合触媒スラッジより白色顔料を製造する方法 特公昭 55-23212 1980
- 3) ASTM: 3-367
- 4) 古村民司、市古忠利: Na_2O - M_2O_3 - TiO_2 系化合物の製法 特公昭 55-8449 1980