

## ホウ素の活用を指向したにがりを用いたホウ素含有難燃性粉体の創製

和嶋 隆昌

千葉大学大学院工学研究院

**概要** 近年、低発煙性、低毒性、低腐食性の点で難燃性の高いホウ素や亜鉛、アルミニウム、マグネシウムを用いたハロゲンフリーの難燃性粉体が多く使われている。その中で、これらの難燃性の元素から構成されるホウ素含有層状複水酸化物が新たなハロゲンフリーな難燃剤として着目されており、研究・開発が行われている。一方で、ホウ素はその毒性から水質環境基準が 1 mg/L と設定され廃水処理されているが、回収したホウ素の利用用途がなく産業廃棄物として処理されており、その利用用途の開発が望まれている。

本研究では、にがりに安価な塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) または塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ) を添加してホウ素含有層状複水酸化物を含む難燃性粉体を得ることができたのでその結果を報告する。

$\text{AlCl}_3$  または  $\text{FeCl}_3$  をにがり中の 2 価の陽イオン ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ ) に対して ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ ) / ( $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) のモル比が 1-6 になるように添加し、混合溶液を作成した。混合溶液を 40°C で攪拌している 0.4 M  $\text{NaBO}_3$  溶液に滴下し、4 M  $\text{NaOH}$  の滴下により溶液の pH を 6.5 - 12.5 に保ちながら 1 時間攪拌することで合成を行った。攪拌後、ろ過・乾燥し、得られた生成物について、ポリビニルアルコールに対する難燃性を調べた。

にがりに  $\text{AlCl}_3$  をモル比 1-4 で添加し、合成する際の反応溶液の pH を 9.5 にして合成することで、ホウ素含有層状複水酸化物を含む難燃性粉体が最も合成できた。得られた粉体の難燃性は、 $\text{AlCl}_3$  で得られた粉体の方が  $\text{FeCl}_3$  で得られる粉体よりもよかった。

以上のことより、安価な  $\text{AlCl}_3$  を用いて、にがりから難燃性粉体を生成できることが明らかとなった。

### 1. 緒言

現在、多くのプラスチックや樹脂製品にはハロゲン系難燃剤が利用されており、燃焼処理におけるハロゲンガスの放出やダイオキシンなどの有害物質の生成が問題となっている。そのため、難燃性の高いホウ素や亜鉛、アルミニウム、マグネシウムを用いたハロゲンフリーな難燃剤の開発が進められている。そのような中で、近年、これらの難燃性の元素から構成されるホウ素含有層状複水酸化物が新たなハロゲンフリーな難燃剤として着目されており、研究・開発が行われている<sup>1,2)</sup>。

一方で、ホウ素はガラス工業や化学工業、石炭火力発電所などの廃水中に含まれ、その毒性から水質環境基準が 1 mg/L と設定されている。ホウ素の処理として、イオン

交換樹脂や吸着材などを用いた方法があるが、いずれも高コストな処理になっている。その原因の一つとして回収したホウ素の利用用途がなく産業廃棄物として処理されるコストあげられ、回収したホウ素の有効利用法の開発が求められている。さらに、ホウ素は海水中に約 4.5 mg/L 含まれ、にがり中にも濃縮されて含まれる場合が多く、未開拓の海水資源としても新規利用用途の開発が期待されている<sup>3)</sup>。

申請者は、製塩業で副産されるにがりを活用してリン酸イオンと硝酸イオンの除去能を持つ Mg-Al 系層状複水酸化物であるハイドロタルサイトの合成や硝酸イオン除去能を持つ Mg-Fe 系層状複水酸化物であるパイロオーライトの合成(助成番号 1625, 1719, 1819)に成功している<sup>4,5)</sup>。

また、予備試験の結果、にがりを用いてホウ素をインタカレートした層状複水酸化物が合成できることを確認している。海水利用工業である淡水化や製塩では、原料である海水の希釈・濃縮操作に膨大なエネルギーを投じて水や塩化ナトリウムなどの目的資源を得ているが、目的資源の回収後に排出される濃縮海水には溶存 Mg・Ca などの未利用資源が非常に多く残存している。海水を濃縮して食塩を採取した後に残る母液をにがりといい、食塩以外の大部分の海水成分が濃縮されている。その製法により様々な成分を持つが、よく用いられるイオン交換膜式で副産されるにがりの組成は Na-K-Mg-Ca-Cl-Br-H<sub>2</sub>O 系となり SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がなくなり Ca<sup>2+</sup>が加わった系<sup>9)</sup>となっている。現在のにがりの利用としては、塩化カリウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどの製造<sup>3)</sup>や一部は豆腐などの食品製造などに利用されているが、海洋国である我が国の海洋資源利用を促進するためにも新たな有効利用が求められている。

本研究では、これらの知見を活かして、にがりからの層状複水酸化物の合成プロセスにおいてホウ素をインタカレーションすることで難燃性の高いホウ素含有層状複水酸化物の創製を行う。様々な条件でにがりから合成した生成物を系統的に考察し、得られた生成物の物性と難燃性の関連を明らかにすることで、高い難燃性をもつ難燃剤の開発を目指す。

## 2. 研究方法

実験は、市販のにがりを用いて行った。イオンクロマトグラフ (IC-2010, Tosho), クルクミン法, pH メーター (LAQUA, Horiba)を用いて測定した化学組成, pH, 塩分濃度を **Table 1** に示す。また、比較として海水の化学組成も **Table 1** に示した。なお、海水は佐賀県伊万里湾表層から採取した海水を濾過し用いており、一般的な海水の化学組成にほぼ等しい海水である<sup>3, 7)</sup>。にがりには、硫酸

イオンが採取されており含まれないが、他の主要なイオンは海水に比べて高い濃度で含まれており、特に層状複水酸化物の生成に用いるにがり中の 2 価の陽イオンである、Mg<sup>2+</sup>: 5432 mmol/L, Ca<sup>2+</sup>: 1385 mmol/L は、海水の約 100 倍の量を含んでいる。にがり中のホウ素は 3.6 mmol/L と含まれている量は少なかった。なお、pH はにがりが 5.4 で海水は 7.8 でいずれも中性であった。

層状複水酸化物の合成は以下のような手順で行った (**Figure 1**)。蒸留水で 1/2 に希釈したにがり (100 mL) に AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O または FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O をにがり中の 2 価の陽イオン (Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>) に対して (Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>)/(Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) のモル比が 1 - 5 になるように添加し、室温で攪拌し混合溶液を作成した。その後、40°C に設定したホットスターラーで攪拌している 400 mM Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 溶液 (100 mL) に混合溶液を送液ポンプにより 4 mL/min で滴下し、4 M NaOH 溶液を用いてホウ素溶液の pH を 6.5 - 12.5 の一定に保ち 1 時間攪拌した。なお、攪拌中は大気中の二酸化炭素の溶解を抑制するため、窒素ガスを NaCl 溶液中に吹込みバブリングさせて合成を行った。攪拌後、ろ過し、60°C の乾燥器で乾燥し生成物を得た。各条件で得られた生成物の重量を生成量として測定し、生成物の鉍物組成を粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku) により測定した。また、ろ液中の Mg, Ca, Al, Fe の濃度を原子吸光光度計 (AAAnalyst200, Perkin Elmer) を用いて、ホウ素濃度をクルクミン法<sup>8)</sup>で測定した。

各条件で得られた生成物中の Mg, Ca, Al, Fe, Cl, B の含有量を以下のようにして調べた。各生成物 50 mg を 1 M CH<sub>3</sub>COOH 溶液 10 mL 添加し、1 時間振盪することで生成物を溶解した。溶液を濾過し、濾液中の Mg, Ca, Al, Fe 濃度を原子吸光光度計で、Cl 濃度を塩化物イオン濃度計 (CL-10Z, KRK) で、B 濃度をクルクミン法で測定し、生成物中の含有量を計算した。

**Table 1** Chemical compositions and pHs of bittern sample and seawater.

	Concentration (mmol/L)							pH
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B	
Bittern	1591	926	5432	1385	16979	N.D.	3.6	5.63
Seawater	422	10	53	10	522	46	0.4	7.59
							N.D.: Not Detected	

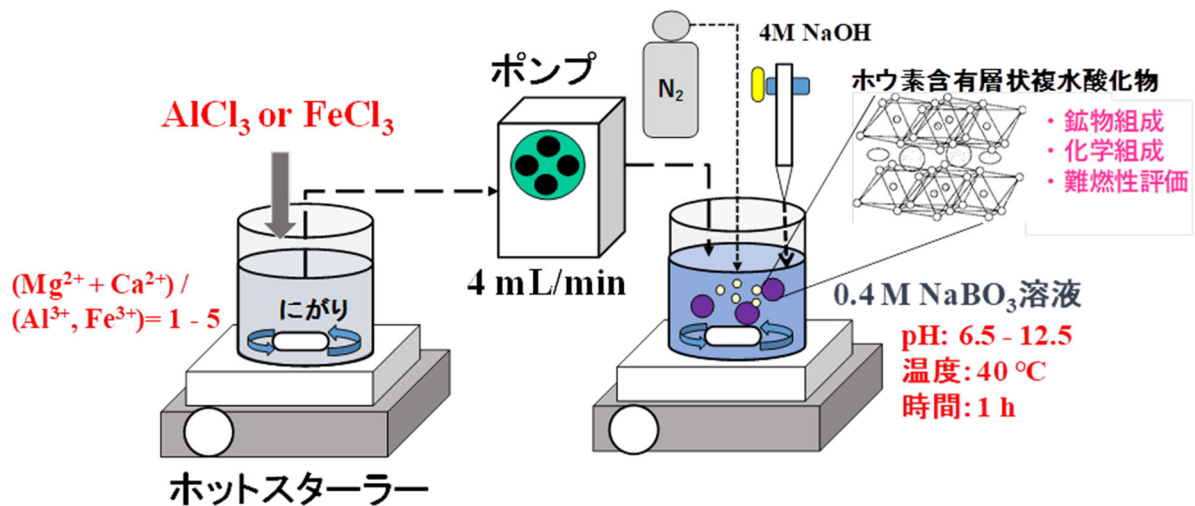


Figure 1 Experimental procedure

各条件で得られた生成物の難燃性を調べた。生成物をポリビニルアルコール(PVA) (0.8 g)と生成物(0.2 g)を水(0.2 mL)とともに混合し、60°C で乾燥させた。乾燥後、粉碎した後に示差熱重量分析装置(STA6000, Perkin Elmer)で測定を行った。測定は大気雰囲気中で昇温速度10°C/minで行った。なお、難燃剤の参考試料として、ホウ酸亜鉛六水和物(Wako)、水酸化アルミニウム(Wako)、ハイドロタルサイト(KW-1000, 協和化学)を用いて同様の測定を行った。

### 3. 研究結果と考察

まず、Alを添加してpH 12.5とpH 9.5において合成した生成物について検討した。

各pHで生成物を合成した後の合成液中の元素濃度をFigure 2に示す。M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>の比やpHに関わらずMgとAlは溶液中にはほとんど残らず生成物になると考えられる。CaはpH 12.5の方がpH 9.5よりも低い濃度であり、pH 9.5

ではにがり中のCaがほとんど反応せずに溶液中に残ると考えられる。ホウ素濃度は、pHが低くM<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>が低い方が減少した。

各pHで得られた生成物の粉末X線回折パターンをFigure 3に示す。すべての生成物において、層状複水酸化物(LDH)のピークが確認され、pH 12.5ではMg系層状複水酸化物であるハイドロタルサイト、Ca系層状複水酸化物であるハイドロカルマイト、不純物としてカルサイトのピークが確認された。一方、pH 9.5ではMg系層状複水酸化物であるハイドロタルサイトのピークのみが確認された。また、M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>が増加するにつれてLDHのピークが高い傾向が見られた。pHの減少によりCaは濾液中に残っており、pHの減少によってCa<sup>2+</sup>は層状複水酸化物の構造に取り込まれずに液相中に残ると考えられる。

次に、Feを添加してpH 12.5とpH 9.5において合成した生成物について検討した。

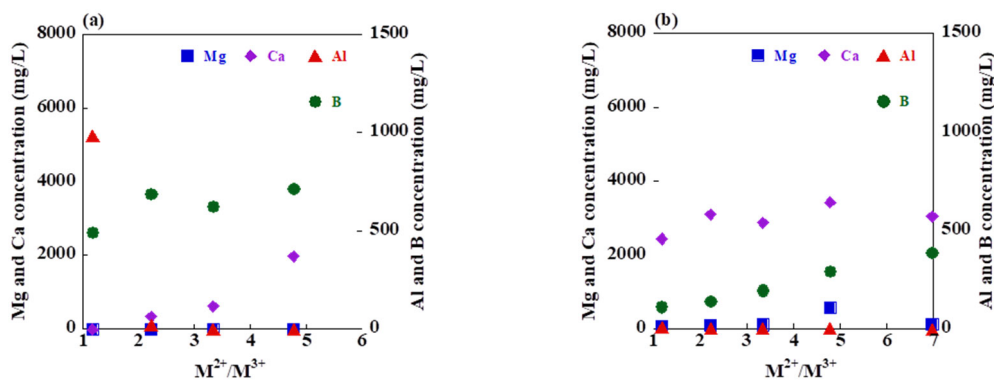


Figure 2 Concentrations of Mg, Ca, Al and B in the solution after synthesis at (a) pH 12.5 and (b) pH 9.5.

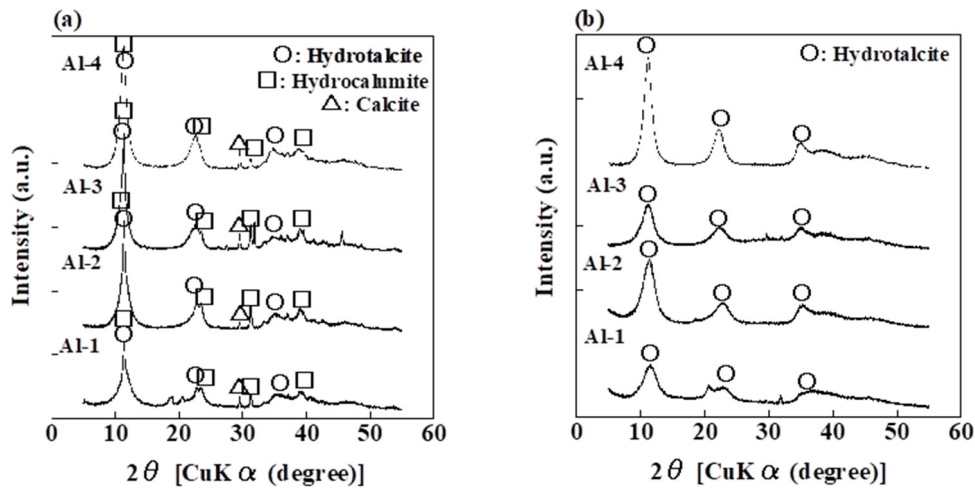


Figure 3 XRD patterns of the products synthesized from bittern in the solution with  $M^{2+}/M^{3+}$  at (a) pH 12.5 and (b) pH 9.5.

各 pH で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度を Figure 4 に示す。Fe においても、 $M^{2+}/M^{3+}$  の比や pH に関わらず Mg と Al は溶液中にはほとんど残らず生成物になると考えられる。Ca は pH 12.5 の方が pH 9.5 よりも低い濃度であり、pH 9.5 ではにがり中の Ca がほとんど反応せずに溶液中に残ると考えられる。ホウ素濃度は、pH が低い方が減少した。

各 pH で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを Figure 5 に示す。Al と同様にすべての生成物において、層状複水酸化物 (LDH) のピークが確認され、pH 12.5 では Mg 系層状複水酸化物であるヒドロタルサイト、Ca 系層状複水酸化物であるヒドロカルマイト、不純物としてカルサイトのピークが確認された。一方、pH 9.5 では Mg 系層状複水酸化物であるヒドロタルサイトのピークのみが確認された。また、 $M^{2+}/M^{3+}$  が増加するにつれて LDH

のピークが高い傾向が見られた。pH の減少によりカルシウム成分は濾液中に残っており、Fe においても pH の減少によって  $Ca^{2+}$  は層状複水酸化物の構造に取り込まれず液相中に残ると考えられる。

合成による反応液からのホウ素除去率を Figure 6 に示す。Al, Fe とも pH 9.5 の方が pH 12.5 よりも高く  $M^{2+}/M^{3+} = 1 - 4$  では約 80% の除去率を示した。 $M^{2+}/M^{3+}$  が増加するとホウ素除去率は減少する傾向が見られた。

各 pH で得られた生成物の化学組成と生成量を Table 2 に示す。Al, Fe の種類や pH に関わらず  $M^{2+}/M^{3+}$  が増加するにつれて生成量は減少した。 $M^{2+}/M^{3+}$  の増加は、にがりの一定の  $M^{2+}$  に対して  $M^{3+}$  の添加量を減らすことになるため、得られる生成量は減少すると考えられる。B 含有量は  $M^{2+}/M^{3+}$  に関わらずほぼ同様であり、Al での生成物が Fe での生成物より高い含有量を示した。

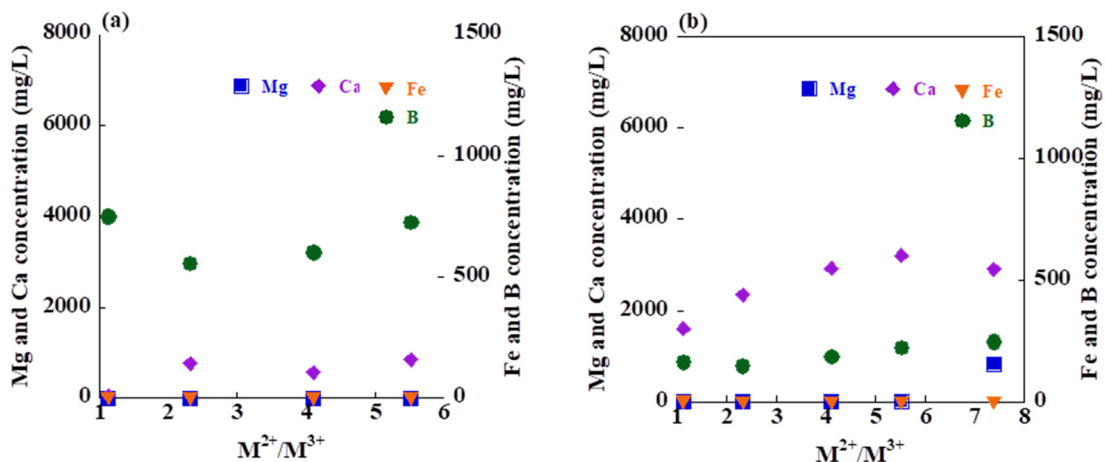
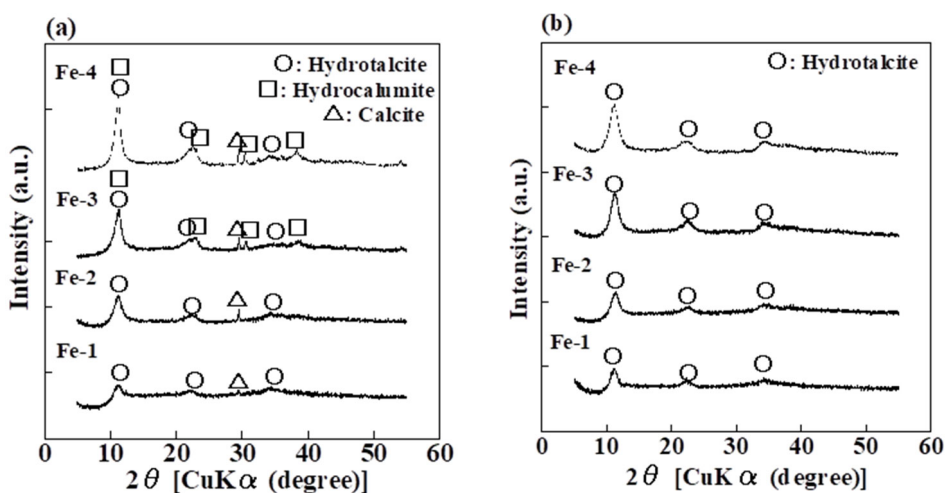


Figure 4 Concentrations of Mg, Ca, Fe and B in the solution after synthesis at (a) pH 12.5 and (b) pH 9.5.



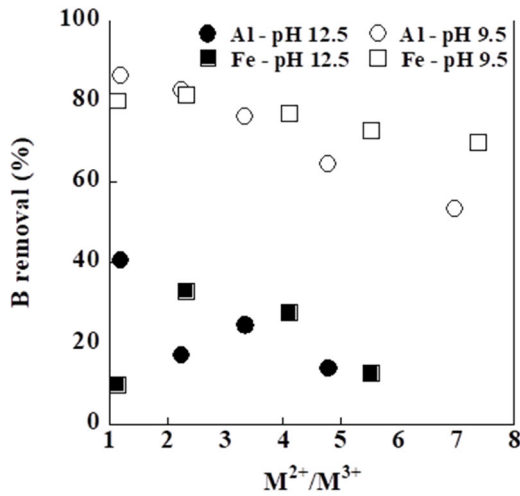
**Figure 5** XRD patterns of the products synthesized from bittern in the solution with  $M^{2+}/M^{3+}$  at (a) pH 12.5 and (b) pH 9.5.

**Table 2** Chemical compositions and yields of the products synthesized in the solution with various  $M^{2+}/M^{3+}$  at pH 12.5 and 9.5.

pH 12.5	Contents (mmol/g)						$M^{2+}/M^{3+}$	Yield (g)
	Mg	Ca	Al	Fe	Cl	B		
Al-1	4.48	0.28	4.14		0.53	1.23	1.15	21.7
Al-2	6.07	0.53	3.55		0.81	1.68	1.86	18.1
Al-3	8.14	0.83	2.71		0.70	1.44	3.31	16.5
Al-4	9.58	0.48	2.33		0.55	1.54	4.32	13.0
Fe-1	5.97	1.48		3.99	0.45	0.33	1.87	27.9
Fe-2	6.75	1.58		3.20	0.66	0.33	2.60	18.8
Fe-3	7.37	1.98		1.59	0.68	0.68	5.88	16.9
Fe-4	7.82	1.94		1.73	0.59	0.68	5.64	15.5

pH 9.5	Contents (mmol/g)						$M^{2+}/M^{3+}$	Yield (g)
	Mg	Ca	Al	Fe	Cl	B		
Al-1	5.89	0.08	4.98		1.30	2.02	1.20	24.9
Al-2	7.26	0.06	3.71		1.82	1.79	1.97	16.9
Al-3	7.42	0.08	2.03		2.09	1.70	3.69	21.0
Al-4	9.89	0.04	2.24		2.18	1.96	4.43	13.0
Al-5	10.84	0.02	2.03		1.73	1.75	5.36	11.1
Fe-1	5.23	0.89		4.20	1.36	0.43	1.46	27.2
Fe-2	7.01	0.78		3.47	1.72	0.47	2.24	18.3
Fe-3	8.42	0.56		2.76	1.57	0.63	3.25	15.2
Fe-4	9.10	0.35		2.26	1.86	0.63	4.18	13.3
Fe-5	9.51	0.22		1.94	2.20	0.37	5.02	11.6

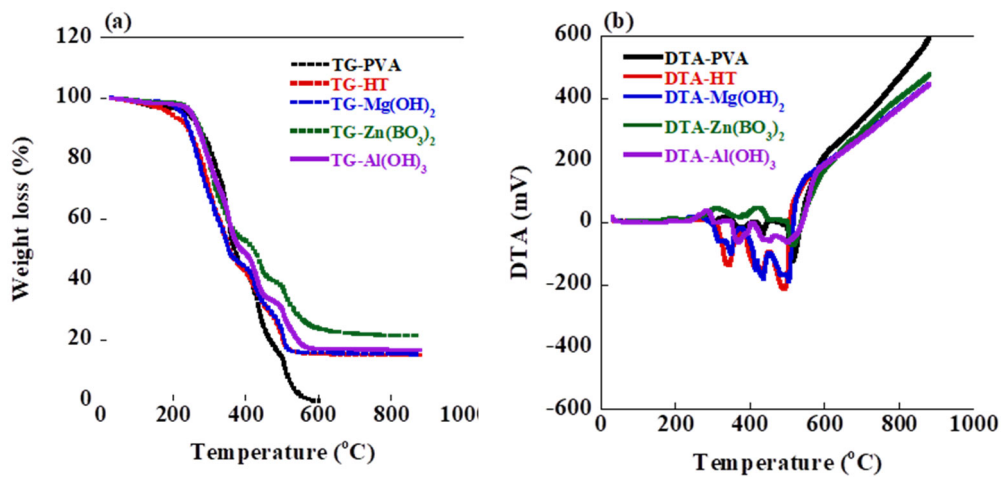
次に各生成物の難燃性を評価した。最初に難燃剤として用いられるホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マ



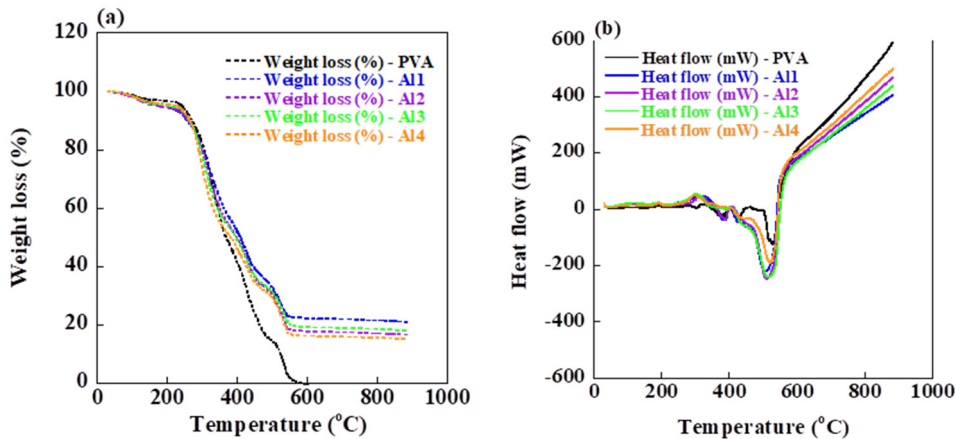
**Figure 6** B removal by the synthesis of the products from bitter in the solution with  $M^{2+}/M^{3+}$  at pH 12.5 and pH 9.5.

グネシウム、ハイドロタルサイトの TG-DTA 曲線を **Figure. 7** 示す。TG から PVA の重量減少挙動と難燃剤を添加した PVA の重量減少挙動は同様であり、難燃性を示す残存率は PVA ではすべて燃焼し、HT,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  では 15-17%,  $Zn(BO)_3$  では 22%残存した。DTA は下向きが発熱を示すが、PVA では 550°C付近で燃焼による発熱反応を示し、 $Al(OH)_3$ ,  $Zn(BO)_3$  では同様の温度付近で、HT,  $Mg(OH)_2$  では 550°Cより低い温度で発熱反応を示した。

pH 12.5 と pH 9.5 で Al 添加により得られた生成物を含む PVA の TG-DTA を **Figure. 8** と **Figure. 9** に示す。pH 12.5 の生成物では約 20%が残存し、発熱反応のピークは PVA のみに比べて低くなった。pH 9.5 の生成物では同様に約 20%が残存し、発熱ピークは PVA のみに比べて高くなった。



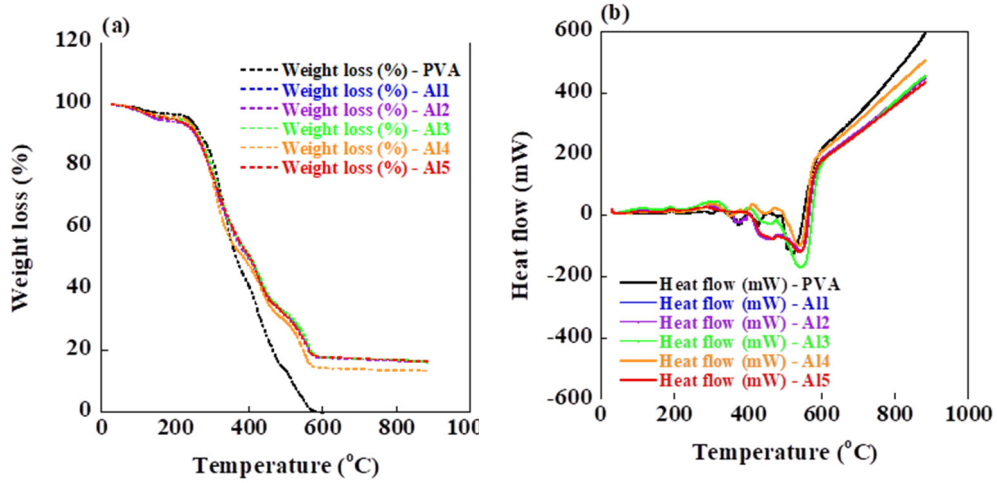
**Figure 7** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with hydroxalcite (HT),  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(BO)_2$  and  $Al(OH)_3$ .



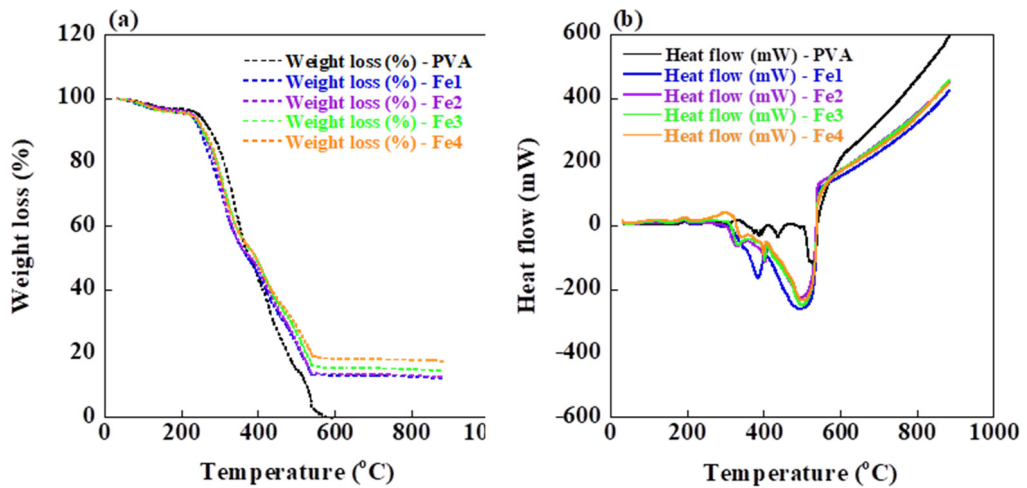
**Figure 8** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at pH 12.5.

pH 12.5 と H9.5 で Fe 添加により得られた生成物を含む PVA の TG-DTA を **Figure. 10** と **11** に示す。pH 12.5 の生成物では約 15%が残存し、発熱反応のピークは PVA の

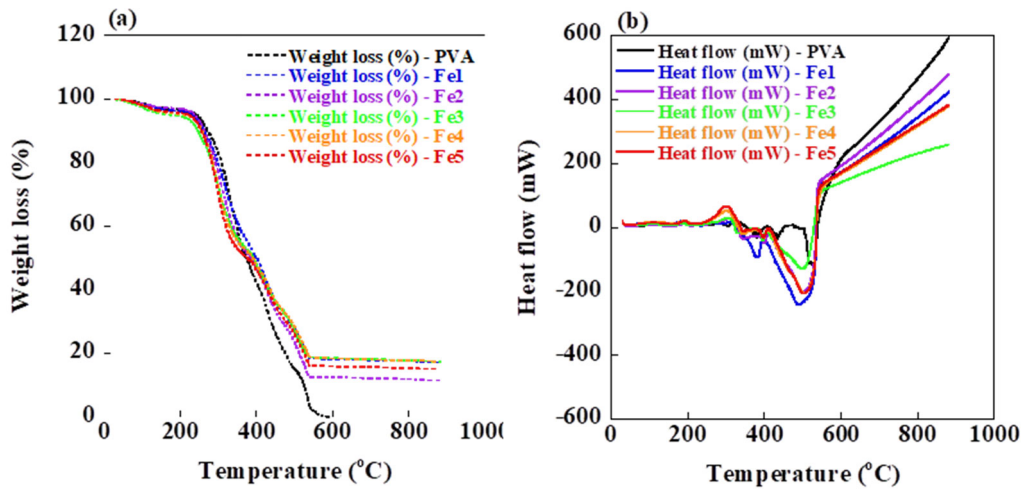
みに比べて低くなった。pH 9.5 の生成物では 17%が残存し、発熱ピークは PVA のみに比べて低くなった。



**Figure 9** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at pH 9.5.



**Figure 10** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at pH 12.5.



**Figure 11** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at pH 9.5.

以上のことより、Al 添加で低い pH で得られた生成物中がホウ素を多く取り込み難燃性を示すと考えられる。

次に、 $M^{2+}/Al = 3$  に調整したにがりから pH 6.5 - 12.5 で合成を行った。

各 pH で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度を Figure 12 に示す。pH に関わらず Al は溶液中にはほとんど残らず生成物になると考えられる。Ca は pH 12.5 で低く pH 6.5-11.5 は約 3,000 mg/L で一定であり、pH 12.5 では生成物に取り込まれるが、pH 11.5 より低い場合はにがり中の Ca がほとんど反応せずに溶液中に残ると考えられる。Mg は pH 9.5 までは溶液中にほとんど残らず、pH 8.5 より低くなるにつれて溶液中の濃度が増加した。pH 8.5 以下では生成物に含まれる量が減少すると考えられる。ホウ素濃度は、pH が 7.5 - 8.5 まで減少につれて低くなり、pH 6.5 は増加した。

各 pH で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを Figure 13 に示す。すべての生成物において、層状複水酸化物 (LDH) のピークが確認され、pH 12.5 では Mg 系層状複水酸化物であるハイドロタルサイト、Ca 系層状複水酸化物であるヒドロカルマイトのピークが確認された。一方、pH 11.5 以下では Mg 系層状複水酸化物であるハイドロタルサイトのピークのみが確認され、pH が減少するにつれて LDH のピークが低い傾向が見られた。

合成による反応液からのホウ素除去率と生成量を Figure 14 に示す。ホウ素の除去率は、pH 12.5 から pH 10.5 まで減少するにつれて増加し、pH 9.5 以下では 90% 以上の除去率でほぼ一定になった。一方、生成物の生成量は pH 7.5-12.5 までほぼ一定で pH 6.5 で減少した。除去率と生成量から pH 7.5-9.5 で合成するのが望ましいと考えられる。

各 pH で得られた生成物の化学組成を Table 3 に示す。pH 12.5 では Ca が多く含まれ pH 11.5 以下ではあまり含まれなかったが、Mg は pH 8.5-12.5 までほぼ一定であり、pH 7.5 以下では減少した。Al は pH 7.5-12.5 ではほぼ一定であり pH 6.5 で増加した。pH 6.5 では  $Al(OH)_3$  が生成しホウ素と反応していると考えられる。pH 8.5 以上が望ましいと考えられる。

各 pH で Al 添加により得られた生成物を含む PVA の TG-DTA を Figure 15 に示す。発熱反応のピークは PVA のみに比べてすべての生成物の添加において高くなって

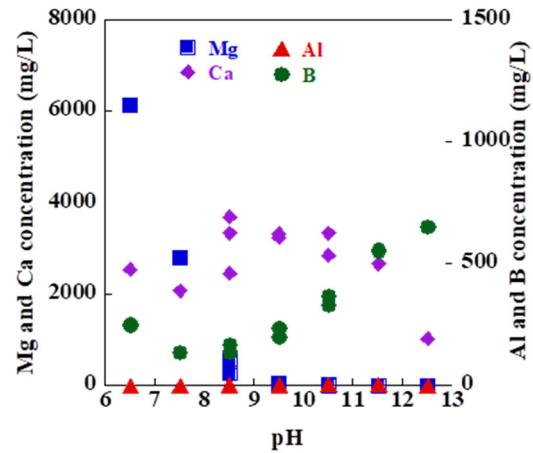


Figure 12 Concentrations of Mg, Ca, Al and B in the solution after synthesis at various pHs.

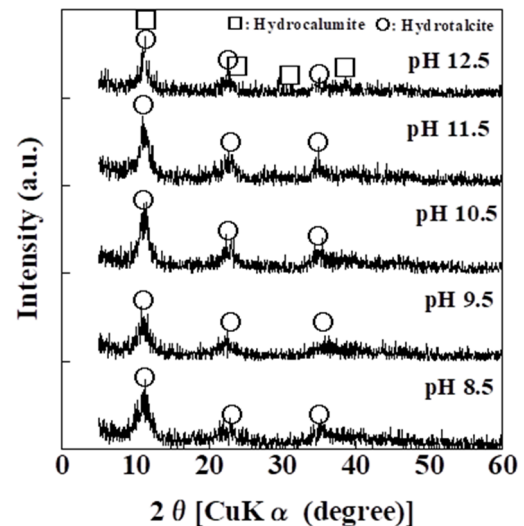


Figure 13 XRD patterns of the products synthesized from biterm in the solution at various pHs.

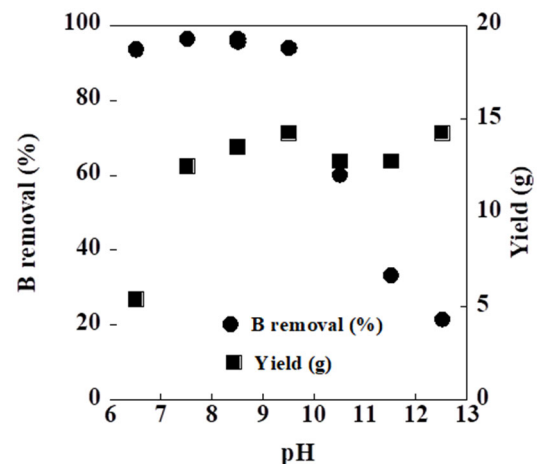
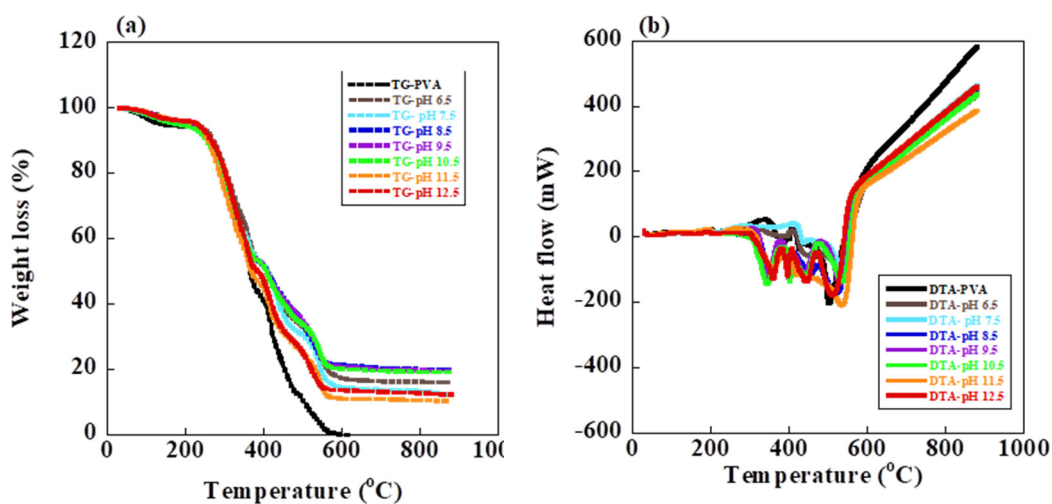


Figure 14 B removal and product yield by the synthesis of the products from biterm in the solution at various pHs.



**Table 3** Chemical compositions of the products synthesized in the solution at various pHs.

	Contents (mmol/g)					$M^{2+}/M^{3+}$
	Mg	Ca	Al	Cl	B	
pH 6.5	1.79	0.16	7.29	1.61	0.20	0.27
pH 7.5	4.59	0.55	3.92	0.80	2.34	1.31
pH 8.5	8.19	0.30	3.42	2.35	2.65	2.49
pH 9.5	8.56	0.28	3.47	2.04	2.76	2.55
pH 10.5	8.97	0.13	3.66	1.90	2.12	2.49
pH 11.5	8.90	0.25	3.70	1.34	2.23	2.47
pH 12.5	8.11	1.33	3.35	0.76	2.94	2.82



**Figure 15** (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at various pHs.

おり、pH 9.5、10.5の生成物で約20%と最も多く残存し、発熱ピークも高くなった。ホウ素除去率や生成量との結果とあわせて、pH 9.5で生成物を合成することが、ホウ素の除去と難燃剤の生成において最も良いと考えられる。

#### 4. 結言

にがりを原料としたホウ素含有難燃剤の創製を試みた。その結果、にがりにAlを添加し、合成時のpHを9.5にすることで高い難燃性を持つMg-Al系層状複水酸化物を含む生成物が得られることが明らかとなった。

#### 5. 文献

1) L. Shi, D. Li, J. Wang, S. Li, D. G. Evans and X. Duan, *Clay Clay Miner.*, 53, pp. 294-300 (2005)

- 2) C. Nyambo and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, 94, pp. 506-512 (2009)
- 3) 日本海水学会・ソルトサイエンス研究財団共編, "海水の科学と工業", 東海大学出版会 (1994)
- 4) T. Wajima, *J. Ion Exch.*, 29(3), pp. 147-152 (2018)
- 5) T. Wajima, *Clay Clay Miner.*, to be published
- 6) 中山道夫, *日本海水学会誌*, 33, pp. 96-97 (1979)
- 7) 中嶋敏光, "海洋深層水の利用", 緑書房(2002)
- 8) 田中隆, 横山隆寿, *電力中央研究所報告*, 279068

## Preparation of Boron-type Frame Retardant Powder from Bittern for Boron Utilization

Takaaki Wajima

Chiba University

### Summary

Halogen-free flame retardants have been widely used in the flame retardation of polymers, and borate-intercalated layered double hydroxide (LDH) are paid attention. On the other hands, bittern is one of the resources from seawater to be desired for a new utilization.

In this study, we attempted to synthesize a new boron type frame retardant powder including borate-intercalated LDH from bittern with addition of cheap agent,  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{FeCl}_3$ .

Boron-type LDH can be synthesized from bittern with addition of  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{FeCl}_3$ , and the products synthesized with  $\text{AlCl}_3$  addition in the solution at pH 9.5 indicate high uptake of boron from the synthesis solution and high flame retardant ability in polyvinyl alcohol (PVA).