

にがりからの高性能ホウ素含有難燃性粉体の合成プロセスの構築

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(AlCl_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プロセスが明らかにできたのでその結果を報告する。

AlCl_3 または 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 3 になるように添加し、混合溶液を作成した。混合溶液を 20~80°C で攪拌している 0~1 M NaBO_3 溶液に滴下し、4 M NaOH の滴下により溶液の pH を 6.5~12.5 に保ちながら 0~2 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 AlCl_3 をモル比 3 で添加し、合成する際の反応溶液の pH を 9.5 にして 40°C で合成することで、1 時間以内で PVA に対して難燃性を持つホウ素含有層状複水酸化物を含む難燃性粉体が合成できた。

以上のことより、安価な AlCl_3 を用いて、にがりから難燃性粉体を生成するプロセスが明らかとなった。

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^{1,2)}。

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³⁾。

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^{4,5)}。また、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(助成番号 2024)。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-H₂O 系となり SO₄²⁻がなくなり Ca²⁺が加わった系⁶⁾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³⁾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、にがりからホウ素をインタカレーションした難燃性の高いホウ素含有層状複水酸化物の合成プロセスの構築を行う。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はほぼ等しい海水である^{3,7)}。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, Mg²⁺: 5432 mmol/L, Ca²⁺: 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 AlCl₃·6H₂O または FeCl₃·6H₂O をにがり中の 2 価の陽イオン(Mg²⁺ + Ca²⁺)に対して(Mg²⁺ + Ca²⁺)/(Al³⁺, Fe³⁺)のモル比が 3 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、20 ~ 80°C に設定したホットスターラーで攪拌

している 0 ~ 1 M Na₂B₄O₇·10H₂O 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 0 ~ 120 min 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、窒素ガスをホウ酸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、生成物の鉱物組成を粉末 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(AAnalyst200, Perkin Elmer)を用いて、ホウ素濃度をクルクミン法⁸⁾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 CH₃COOH 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。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。測定は大気雰囲気です温速度 10°C/min で行った。

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

	Concentration (mmol/L)							pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	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	

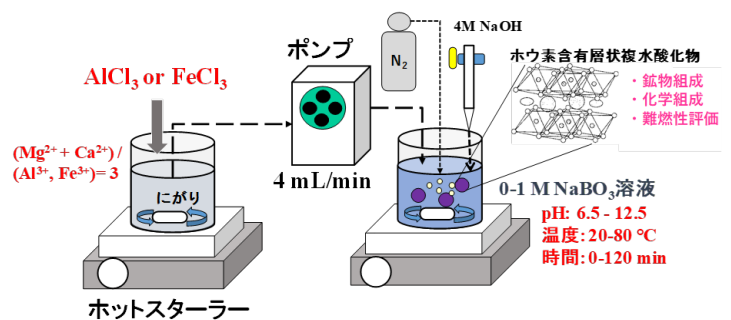


Figure 1. Experimental procedure

3. 研究結果および考察

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

各ホウ酸濃度で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度とホウ素除去率・収率を **Figure 2** に示す。なお, 温度 40°C で 1 時間加熱し合成した。ホウ素濃度に関わらず 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 はホウ素濃度が 400 mM まで同様に残るが 1000 mM では 3 倍の量が溶液に残った。ホウ素は濃度が増加するにつれて残存量も増加するが, 除去率は約 70% で一定であった。収率は 12 ~ 16 g の間であった。

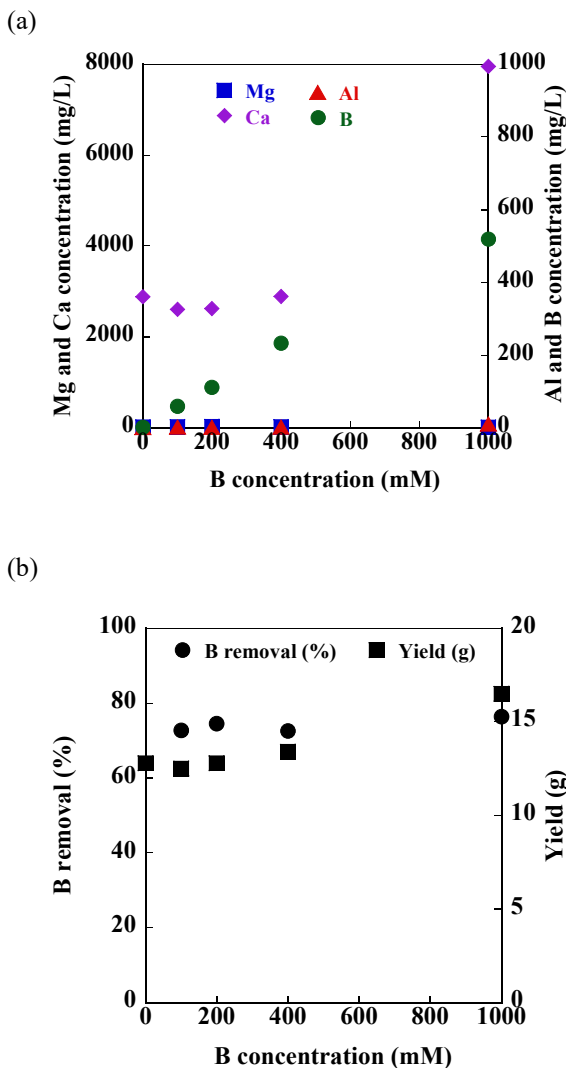


Figure 2. (a) Concentrations of Mg, Ca, Al and B in the solution after synthesis, and (b) B removal and product yields, in the solution with various B content.

各ホウ素濃度で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンと生成物の各元素含有量を **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, ホウ素濃度が増加するにつれてピークの減少が確認された。一方, 化学組成は, Mg, Al, Cl 含有量が徐々に減少し, B 含有量が増加することが確認された。反応液のホウ素濃度が増加すると Mg, Al からなる層状複水酸化物の構造に B が取り込まれる量が増え, 結晶構造が崩れると考えられる。

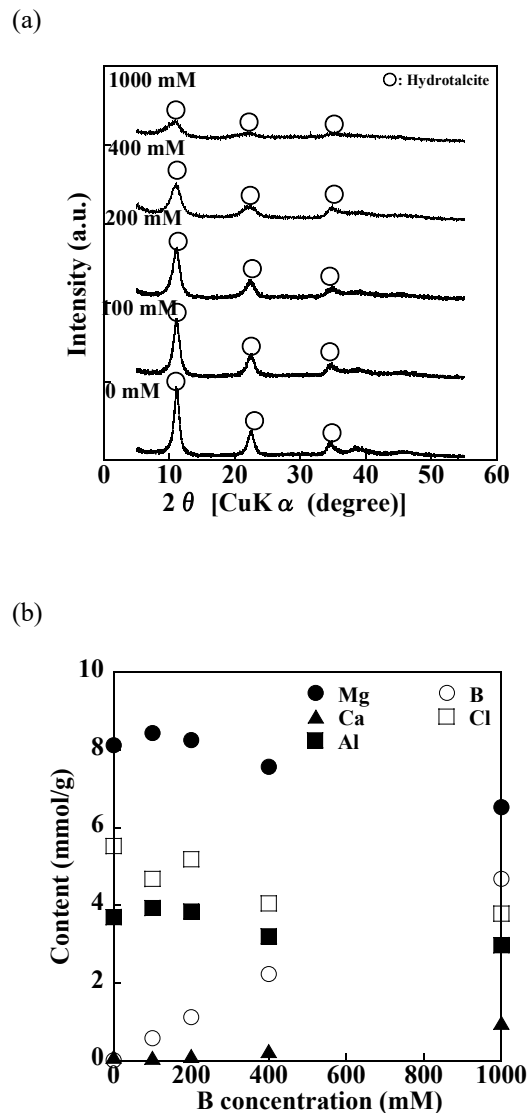


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) chemical contents of the products synthesized from bittern in the solution with various B contents.

各温度で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度とホウ素除去率・収率を **Figure 4** に示す。なお、ホウ素濃度は 100 mM で 1 時間の加熱で合成した。温度に関わらず Mg と Al は溶液中にはほとんど残らず生成物になり、Ca はほぼ同様に溶液中に残り、B は 20°C と 40°C に比べて 60°C と 80°C で液中に残る量が増加した。そのため、B 除去率は 20°C と 40°C に比べて 60°C と 80°C で減少すると考えられる。収率は約 12 g で一定になった。

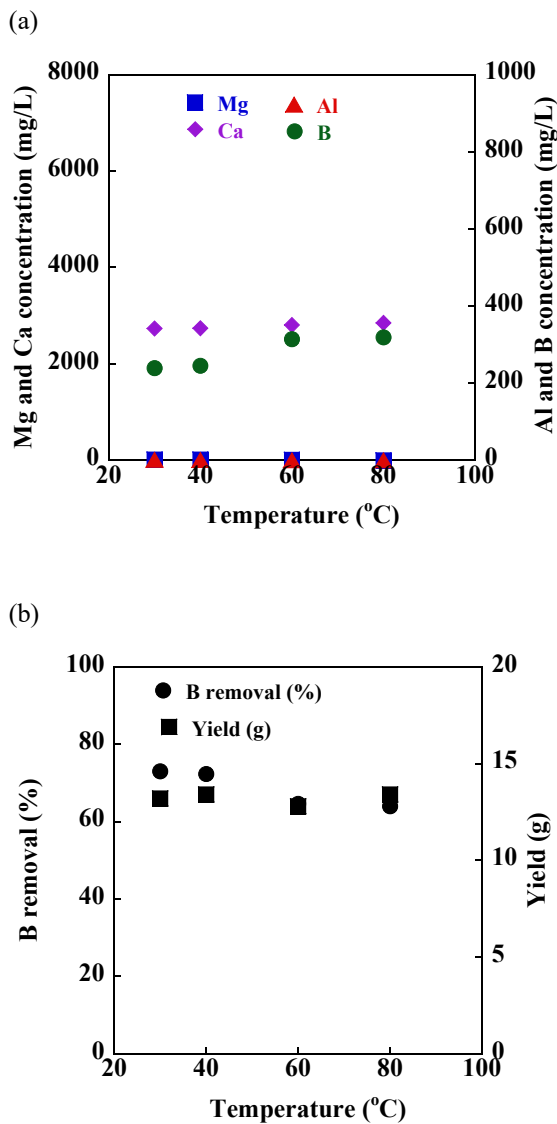


Figure 4. (a) Concentrations of Mg, Ca, Al and B in the solution after synthesis, and (b) B removal and product yields, at various temperatures.

各温度で得られた生成物の粉末X線回折パターンと生成物の化学組成を **Figure 5** 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、Mg, Ca, Al, B の含有量はほぼ一定であったが、Cl 含有量は温度の上昇とともに増加する傾向が見られた。温度が上昇すると Cl が層間に取り込まれやすくなると考えられる。

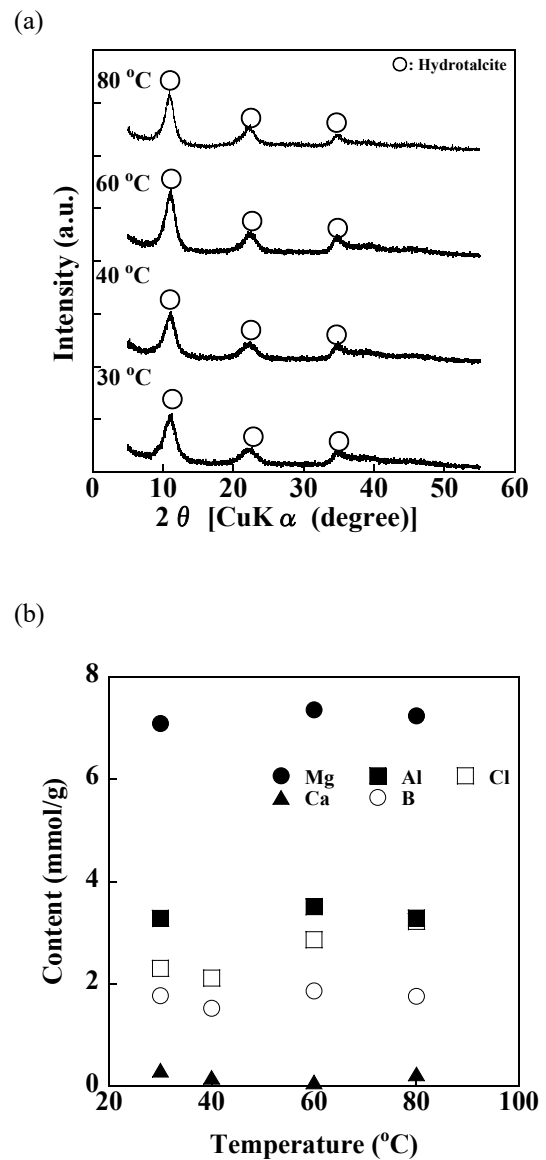


Figure 5. (a) XRD patterns and (b) chemical composition of the products synthesized from bittern at various temperatures.

各加熱時間で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度とホウ素除去率・収率を **Figure 6** に示す。なお、ホウ素濃度は 100mM, 加熱温度は 40°C で処理をしている。処理時間が 0 ~ 120 min では時間に関わらず反応液中の Mg と Al は残らず、Ca と B は一定量が残存した。B の除去率も約 70% で一定であり、収率も一定であった。合成反応は迅速に起こると考えられる。

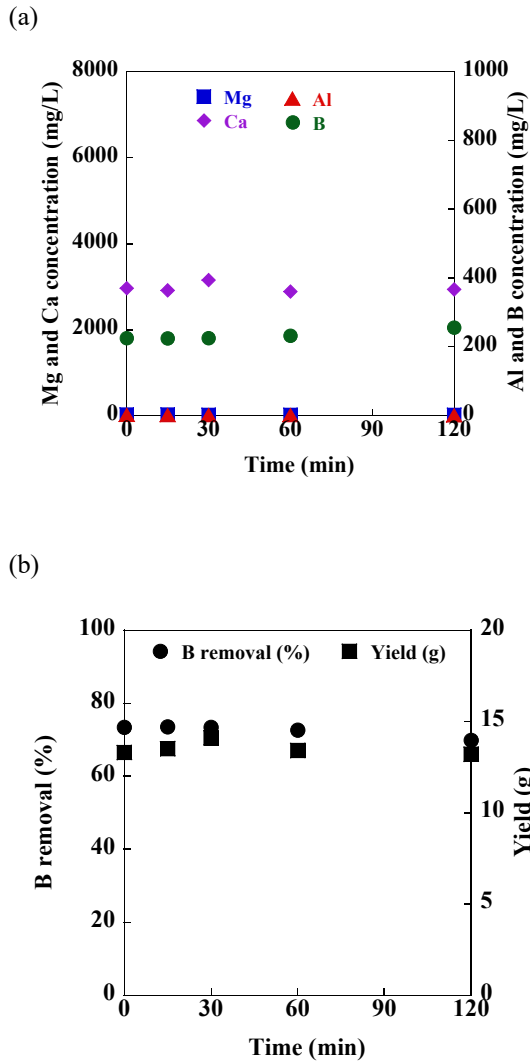


Figure 6. (a) Concentrations of Mg, Ca, Al and B in the solution after synthesis, and (b) B removal and product yields during the synthesis.

各加熱時間で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンと生成物の化学組成を **Figure 7** に示す。加熱時間に関わらず層状複水酸化物(LDH)のピークが確認され、化学組成もほぼ一定であった。ホウ素をインタカレートした層状複水酸化物は迅速に生成されると考えられる。

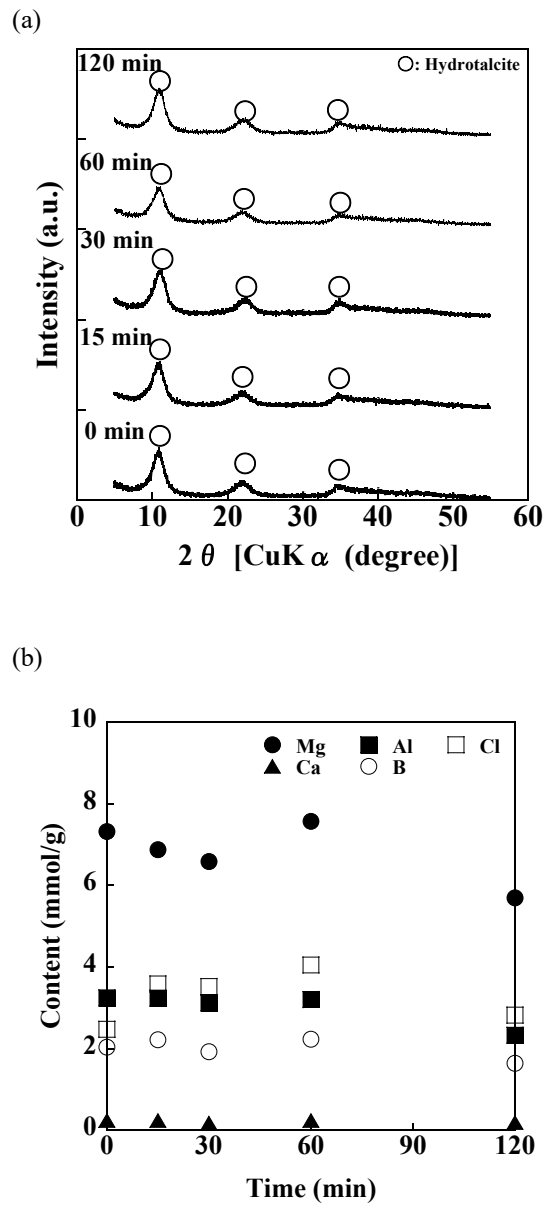


Figure 7. (a) XRD patterns and (b) chemical composition of the products synthesized from bittern during the synthesis.

次に、 $M^{2+}/M^{3+} = 3$ の条件で M^{3+} : Al, Fe, Al + Fe (1:1) の合成を比較した。なお、ホウ素濃度が 100 mM の溶液で反応温度 40°C, 反応時間 1 時間で合成を行った。

各 pH で生成物を合成した後の合成液中の元素濃度を **Figure 8** に示す。すべてにおいて Al, Fe は反応液にほとんど残らなかった。Mg は pH の増加につれて減少し 9.5 以上ではほとんど残らなかった。Ca は pH 6.5 ~ 10.5 まで一定量残り、それ以上で減少した。B は pH の増加につれて、pH 6.5 ~ 8.5 で減少し pH 9.5 ~ 12.5 で増加した。M³⁺に関わらずホウ素は pH 8.5 ~ 9.5 で液中濃度が最も減少する傾向が見られた。

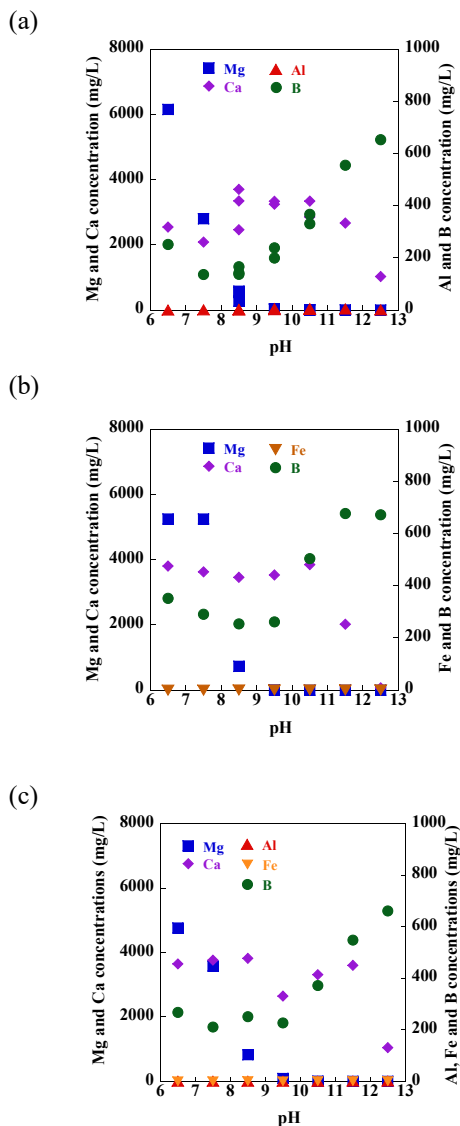


Figure 8. Concentrations of Mg, Ca, Al, Fe and B in the solution after synthesis at various pHs. (a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

各 pH で合成した生成物の XRD パターンを **Figure 9** に示す。すべてにおいて pH 8.5 以上で層状複水酸化物のピークが確認され、pH 8.5 ~ 11.5 では Mg 系層状複水酸化物であるハイドロタルサイト、pH 12.5 ではハイドロタルサイトと Ca 系層状複水酸化物であるハイドロカルマイトのピークが確認された。

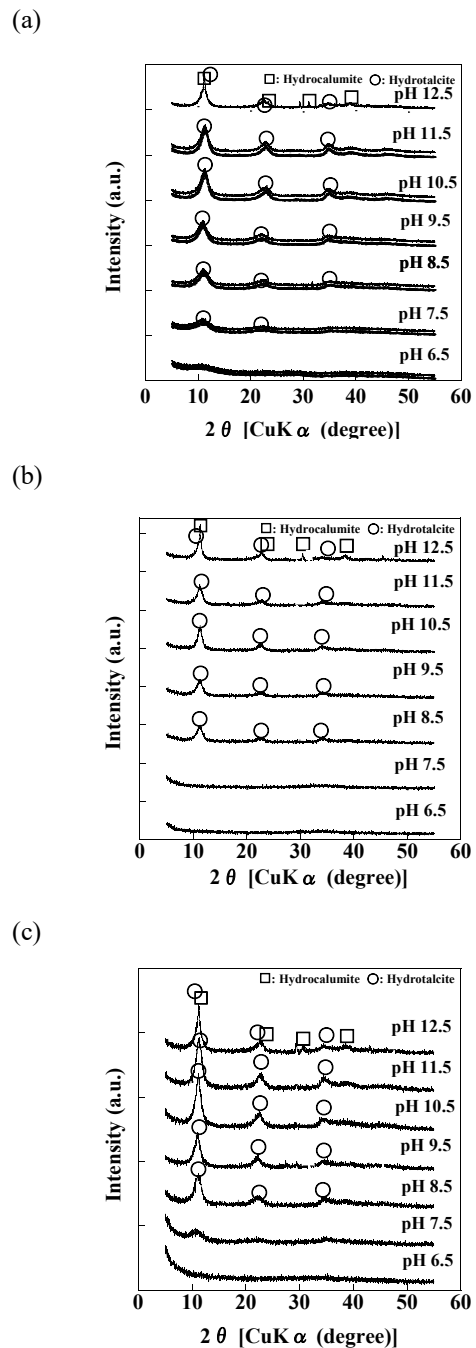


Figure 9. XRD patterns of the products synthesized from bittern in the solution at various pHs. (a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

各 pH におけるホウ素除去率と生成物の収率を **Figure 10** に示す。B 除去率は pH 6.5 ~ 9.5 ではほぼ一定で Al では 90%以上, Fe では 60 ~ 70%, Al + Fe では 70 ~ 80%を示し, pH 9.5 以上では除去率は減少した。収率は pH の増加につれて pH 9.5 までは増加しその後一定もしくはわずかに増加傾向が見られた。Al, Fe に関わらず pH 8.5 ~ 9.5 で最もホウ素が除去でき生成物も多く得られると考えられる。

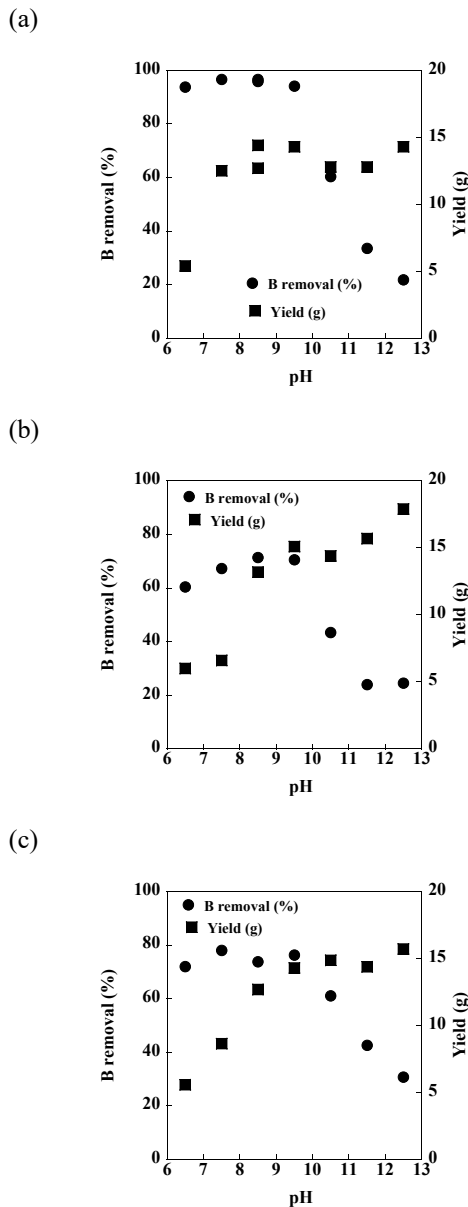


Figure 10. B removal and product yields at various temperatures.
(a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

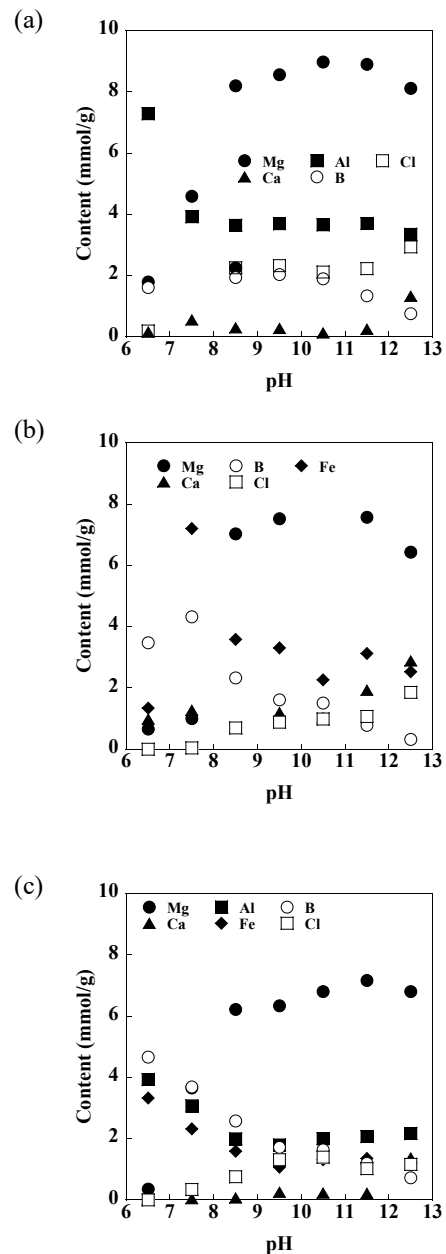


Figure 11. Chemical composition of the products synthesized from bitter at various pHs.
(a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

各 pH で得られた生成物の化学組成を **Figure 11** に示す。すべてにおいて Al, Fe は pH の増加につれて含有量が減少し, pH 8.5 以上では一定になった。Mg 含有量はすべてにおいて pH 6.5 ~ 7.5 で増加し 9.5 以上では 6 ~ 8 mmol/g でほぼ一定になった。Ca は Al, Al + Fe では pH 6.5 ~ 11.5 までほぼ含まれず pH 12.5 で含有量が増加し, Fe では pH 6.5 ~ 10.5 まで 1 mmol/g 程度の少量含まれるが, それ以上で増加した。B は Al では pH 6.5 ~ 10.5 まで 2 mmol/g 程度で一定であり, それ以上

では減少するが、Fe と Al + Fe では pH の減少につれて減少した。Cl は pH の増加につれて含有量は増加した。ホウ素含有量が多く Cl 含有量が少ない層状複水酸化物は pH 8.5 ~ 9.5 であった。

次に各生成物の難燃性を評価した。PVA と PVA に各 pH で生成した生成物の混合物の TG 曲線を **Figure 12** に示す。PVA の重量減少挙動と生成物を添加した 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、生成物を添加した PVA では 15 ~ 20% 残存した。

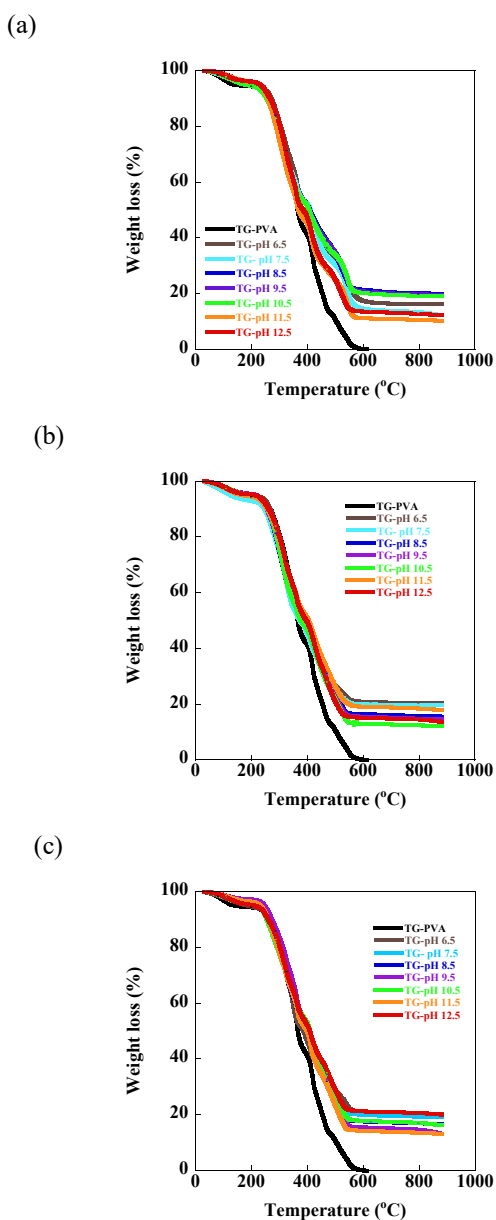


Figure 12. TG curves for PVA and PVA with the products synthesized from bitterm at various pHs. (a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

PVA と PVA に各 pH で生成した生成物の混合物の DTA 曲線を **Figure 13** に示す。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、生成物を添加した PVA では 550°C より高い温度で発熱反応を示した。発熱ピークが高くなったことから生成物が難燃材として寄与していると考えられる。

化学組成、TG および DTA 曲線の結果から pH 8.5 ~ 9.5 で Al 添加により得られた生成物が最も良い難燃材と考えられる。

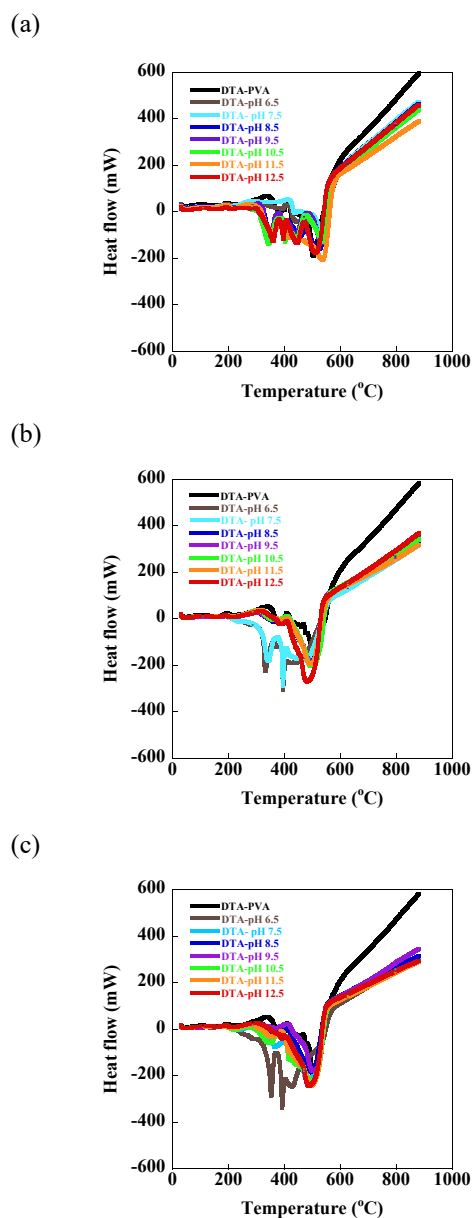


Figure 13. DTA curves for PVA and PVA with the products synthesized from bitterm at various pHs (a) Al, (b) Fe, (c) Al + Fe

PVA と Al 添加により得られた生成物を含む PVA の TG-DTA を **Figure 14** に示す。PVA の重量減少挙動に比べて生成物を添加した PVA では、添加する生成物の B 含有量が増えるにつれて重量減少挙動は緩やかになり、難燃性を示す残存率は 15~20%まで増加した。DTA では PVA の 550°C 付近の燃焼による発熱ピークが生成物を添加した PVA では添加する生成物の B 含有量が増えるにつれて 550°C より高い温度になった。

以上のことより、Al 添加で pH9.5 付近で得られた生成物がホウ素を多く取り込み難燃性を示すと考えられる。

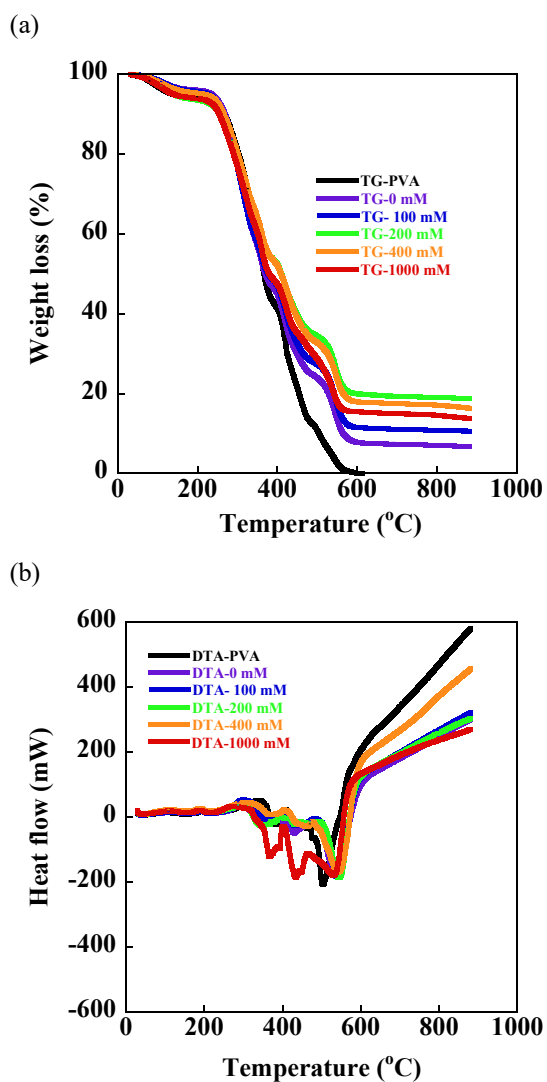


Figure 14. (a) TG and (b) DTA for PVA and PVA with the products synthesized at pH 9.5 in the solution with various B content.

4. 結語

にがり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、合成時の温度を 40°C で pH を 9.5 にすることでホウ素を含有した Mg-Al 系層状複水酸化物を含む生成物が得られ高い難燃性を持つ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

No. 2119

The Process for Preparation of Boron-type Frame Retardant Powder from Bittern with High Ability

Takaaki Wajima

Chiba University

Summary

Halogen-free flame retardants have been widely used in the frame 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, AlCl_3 or FeCl_3 in the borate solution at various pHs, temperatures and reaction times.

The product including boron-type LDH with high frame retardant ability can be synthesized from bittern with addition of AlCl_3 in the borate solution at 40°C and pH 9.5 within 1 h.