

にがりから生成したホウ素含有難燃性粉体の難燃特性の評価

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炭酸イオンで処理することで低ハロゲン含有量の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。

AlCl_3 をにがり中の 2 価の陽イオン($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$)に対して($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$)/ Al^{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 40 °C で攪拌している 0.4 M NaBO_3 溶液に滴下し、10 M NaOH の滴下により溶液の pH を 9.5 に保ちながら 1 時間攪拌することで合成を行った。合成した粉体を 20-60°C に加熱した 0-1000 mM Na_2CO_3 溶液に添加し 1 時間の攪拌後、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合成できた。低温で低濃度の Na_2CO_3 溶液で処理することでハロゲン含有量を減少させた難燃性粉体を調製することが可能であった。

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でき、炭酸イオンで処理することでハロゲン含有量を減少させた難燃性粉体が得られ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^{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、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-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⁷⁾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。そのような中で申請者は、前年度までのソルトサイエンス研究助成により、にがりからホウ素を含む難燃性粉体を創製することに成功している(助成番号 2024, 2119)。しかしながら、得られた難燃性粉体はにがり由来のハロゲンである塩化物イオンを含有するため、含まれる塩化物イオンを減少させる処理が必要となる。

本研究では、にがりから合成した難燃性ホウ素含有層状複水酸化物粉末の難燃特性を検討する。にがりから合成したホウ素含有量難燃性粉体を炭酸イオンで処理することでハロゲン含有量の減少した難燃性粉体を調製し、得られた生成物の難燃性との関連を明らかにすることで、ハロゲンを含まない高い難燃性をもつ難燃性粉体の開発を目指す。

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 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(**Fig. 1**)。蒸留水で 1/2 に希釈したにがり(100 mL)に AlCl₃·6H₂O をにがり中の 2 価の陽イオン(Mg²⁺ + Ca²⁺)に対して(Mg²⁺ + Ca²⁺)/Al³⁺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、40°C に設定したホットスターラーで攪拌している 100 mM 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、10 M NaOH 溶液を用いてホウ素溶液の pH を 9.5 の一定に保ち 1 時間攪拌した。比較として、100 mM NaCl 溶液(100 mL)と 100 mM Na₂CO₃ 溶液(100 mL)を用いて同様の条件でにがりから Cl 型層状複水酸化物と CO₃ 型層状複水酸化物を合成した。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、窒素ガスをホウ素溶液、NaCl 溶液、Na₂CO₃ 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鉱物組成を粉末 X 線回折装置(MiniFlex600, Rigaku)により、熱物性を示差熱重量分析装置(STA6000, Perkin Elmer)で測定を行った。

各条件で得られた生成物中の Mg, Ca, Al, 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 濃度を原子吸光光度計(AAnalyst200, Perkin Elmer)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⁸⁾で測定し、生成物中の含有量を計算した。

ホウ素含有層状複水酸化物に含まれるハロゲンの Cl を減少させるため炭酸イオンによる処理を行った(**Fig. 2**)。0-1000 mM Na₂CO₃ 溶液(100 mL)を 20, 40, 60°C に設定

したホットスターラーで攪拌し、ホウ素含有層状複水酸化物(1 g)を添加し1時間攪拌した。攪拌後、濾過・乾燥し処理物を回収した。各条件で得られた処理物の鉱物組成を粉末X線回折装置により、熱物性を示差熱重量分析装置で測定を行った。処理物の Mg, Ca, Al, Cl, B の含有量は上記と同様の方法で調べた。

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。

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

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

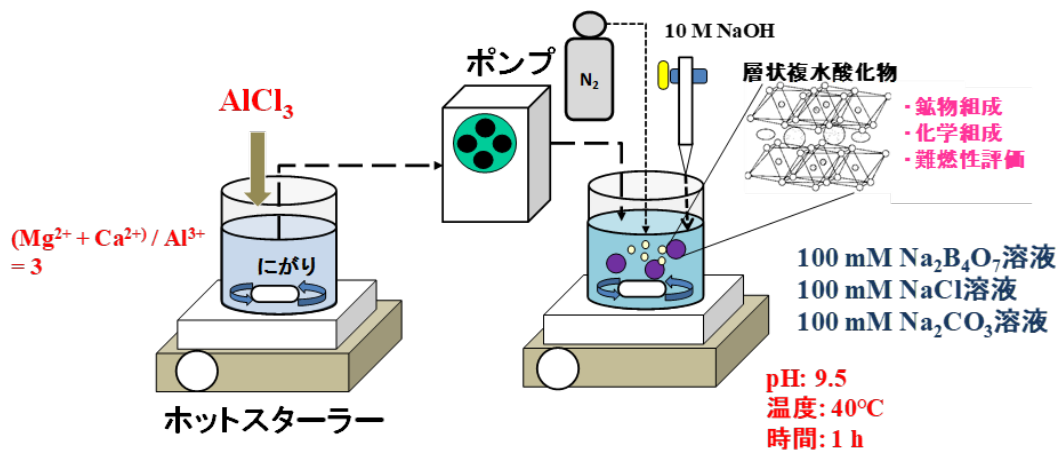


Fig. 1 Experimental procedure for LDH synthesis

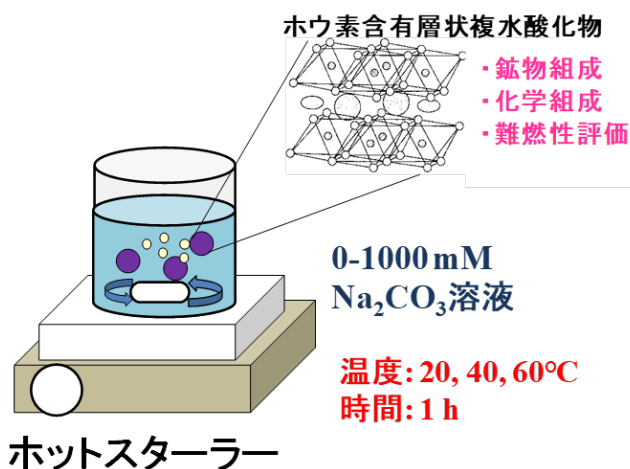


Fig. 2 Experimental procedure for Na₂CO₃ treatment

3. 研究結果と考察

まず、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液、 NaCl 溶液、 Na_2CO_3 溶液において合成した生成物について検討した。

各溶液で合成した生成物の粉末 X 線回折パターンを **Fig. 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、ホウ素溶液で合成した LDH のピークが最もブロードな傾向が見られた。ホウ酸イオンで最も層間が広がっていると考えられる。

各溶液で得られた生成物の化学組成を **Table. 2** に示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液で合成した生成物 (B-LDH) は、B を 1.54 mmol/g と最も含んでいる生成物であるが、にがりから合成しているためハロゲンである Cl を 0.77 mmol/g 含んでいた。 NaCl 溶液で合成した生成物 (Cl-LDH) は B を含まず主に Cl が 1.92 mmol/g 含まれていた。 Na_2CO_3 溶液で合成した生成物 (CO_3 -LDH) も B を含まず主に Cl が 1.50 mmol/g 含まれており、炭酸イオンの含有量は少ないと推定される (推定: 0.21 mmol/g)。 N_2 でバブリングをしながら合成したため Na_2CO_3 溶液中での合成でもにがり中の Cl が多く含まれる生成物が得られていると考えられる。これらのことから、にがりを用いて合成した層状複水酸化物ではすべての生成物においてハロゲンである Cl が含まれることがわかった。

次に各生成物の難燃性を評価した。各溶液で得られた生成物の TG-DTA 曲線を **Fig. 4** に示す。TG から B-LDH の重量減少は Cl-LDH と CO_3 -LDH よりも高温側で起こっており、それに伴う DTA の発熱ピークも高温側で起こることが確認された。

各溶液で得られた生成物を含む PVA の TG-DTA を **Fig. 5** 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おり、生成物を含む PVA で約 15% 残存し、発熱ピークも高くなった。にがりから合成した LDH はいずれも難燃性粉体の性質を持つと考えられる。

Table. 2 Chemical compositions of the products synthesized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution, NaCl solution and Na_2CO_3 solution.

	Content (mmol/g)				
	Mg	Ca	Al	Cl	B
B-LDH	7.87	0.13	3.56	0.77	1.54
Cl-LDH	8.23	0.13	3.67	1.92	N.D.
CO_3 -LDH	7.75	0.35	3.52	1.50	N.D.
				N.D.: Not detected	

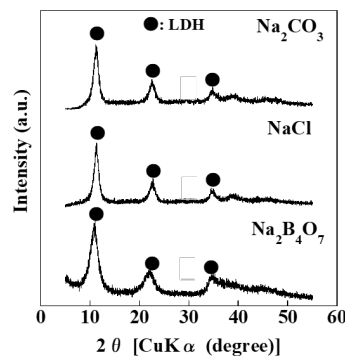


Fig. 3 XRD patterns of the products synthesized from bitter in (a) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution, (b) NaCl solution and (c) Na_2CO_3 solution.

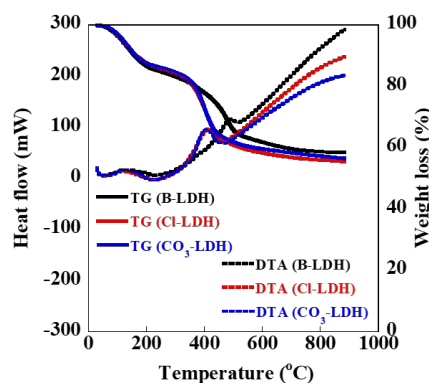


Fig. 4 TG and DTA for the products synthesized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution, NaCl solution and Na_2CO_3 solution.

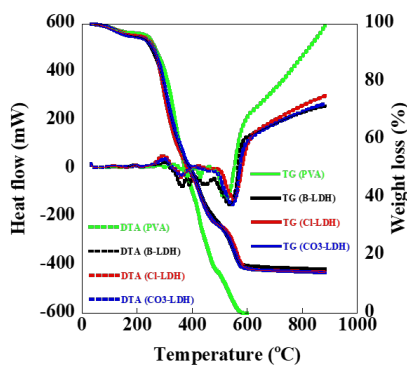


Fig. 5 TG and DTA for PVA and PVA with the products synthesized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution, NaCl solution and Na_2CO_3 solution.

次に、にがりを原料として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液において合成した生成物中の Cl を炭酸イオンで減少させる処理について検討した。各濃度の Na_2CO_3 溶液で合成した生成物の粉末 X 線回折パターンを **Fig. 6** 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、 Na_2CO_3 溶液で処理した LDH のピークが高い傾向が見られた。

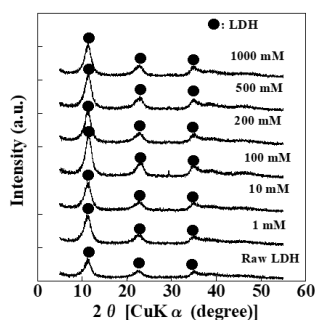


Fig. 6 XRD patterns of the products synthesized from bittern in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution after treatment with 0-1000 mM Na_2CO_3 solution.

各 Na_2CO_3 濃度で得られた生成物の化学組成を **Table. 3** に示す。得られた処理後の生成物の Mg, Ca, Al の含有量は大きくは変わらなかった。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液で合成した生成物は, Cl を 0.86 mmol/g と B を 1.58 mmol/g 含んでいる生成物であるが, Na_2CO_3 溶液で処理することで Cl 含有量が減少し, B 含有量は大きく変わらなかった。

各 Na_2CO_3 濃度の溶液で処理した生成物の TG-DTA 曲線を **Fig. 7** に示す。 Na_2CO_3 溶液で処理した生成物では加熱による重量減少が緩やかになり, 100 mM 以上の Na_2CO_3 溶液で処理した生成物は 10 mM 以下の Na_2CO_3 溶液で処理した生成物より低温から重量減少し吸熱ピークが無くなった。

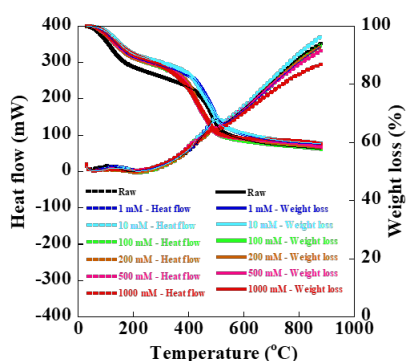


Fig. 7 TG and DTA for the products synthesized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution after the treatment with 0-1000 mM Na_2CO_3 solution.

所定温度の各 Na_2CO_3 濃度で処理した生成物の化学組成を **Table. 4** に示す。得られた処理後の生成物の Mg, Ca, Al の含有量は大きくは変わらなかった。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液で合成した生成物は, Cl を 0.72 mmol/g と B を 1.89 mmol/g 含んでいる生成物であるが, Na_2CO_3 溶液で処理することで Cl 含有量と B 含有量とも減少し, 温度が高いほど減少した。減少量は B より Cl が大きかった。

所定温度の各 Na_2CO_3 濃度で処理した生成物の TG-DTA 曲線を **Fig. 8** に示す。 Na_2CO_3 溶液で処理する温度が高い生成物ほど重量減少が低温側で起こり, 200°C の水の蒸発によると考えられる吸熱ピークが大きくなり, 400°C 付近の層間にある物質の脱離によると考えられる吸熱ピークが低温側になった。高い温度で処理すると水分子を多く層間に含み塩化物イオンの含有量も減少しているが難燃性の要因の一つであるホウ素の含有量も同様に減少するため, 粉体の難燃性が減少していると考えられる。なお, 処理に用いた Na_2CO_3 溶液の濃度による大きな違いは見られなかった。

PVA と所定温度の各 Na_2CO_3 濃度で処理した生成物を含む PVA の TG-DTA を **Fig. 9** 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低温になっており, 生成物を含む PVA で約 10-20% 残存した。処理した温度が低い生成物で残存率が高い傾向が見られた。

以上のことより, にがりからハロゲン含有量の少ないホウ素含有難燃性粉体を得るには, 低温の低濃度の炭酸イオン溶液でにがりから合成したホウ素含有層状複水酸化物を処理することが有効と考えられる。

Table. 3 Chemical compositions of the products synthesized in Na₂B₄O₇ solution after the treatment with 0-1000 mM Na₂CO₃ solution.

Na ₂ CO ₃ concentration (mmol/L)	Content (mmol/g)				
	Mg	Ca	Al	Cl	B
0	7.13	0.04	3.44	0.86	1.57
1	7.11	0.08	2.74	0.38	1.53
10	6.54	0.05	3.06	0.46	1.30
100	7.65	0.12	2.71	0.29	1.39
200	7.95	0.14	2.90	0.30	1.87
500	10.12	0.17	3.80	0.41	2.22
1000	8.05	0.13	3.14	0.33	1.66

Table. 4 Chemical compositions of the products synthesized in Na₂B₄O₇ solution after the treatment with 0-1000 mM Na₂CO₃ solution at 20, 40 and 60°C

Na ₂ CO ₃ concentration (mM)	Temperature (°C)	Content (mmol/g)				
		Mg	Ca	Al	Cl	B
Raw B-LDH		8.11	0.09	3.40	0.72	1.89
10	20	8.42	0.12	3.37	0.17	1.03
	40	7.52	0.11	3.24	0.10	0.80
	60	7.72	0.11	3.34	0.12	0.65
100	20	8.10	0.12	3.20	0.13	0.73
	40	7.67	0.13	3.12	0.02	0.27
	60	7.93	0.13	3.07	0.00	0.12
1000	20	7.03	0.08	3.28	0.15	0.62
	40	7.34	0.10	3.13	0.00	0.23
	60	6.47	0.10	2.91	0.00	0.06

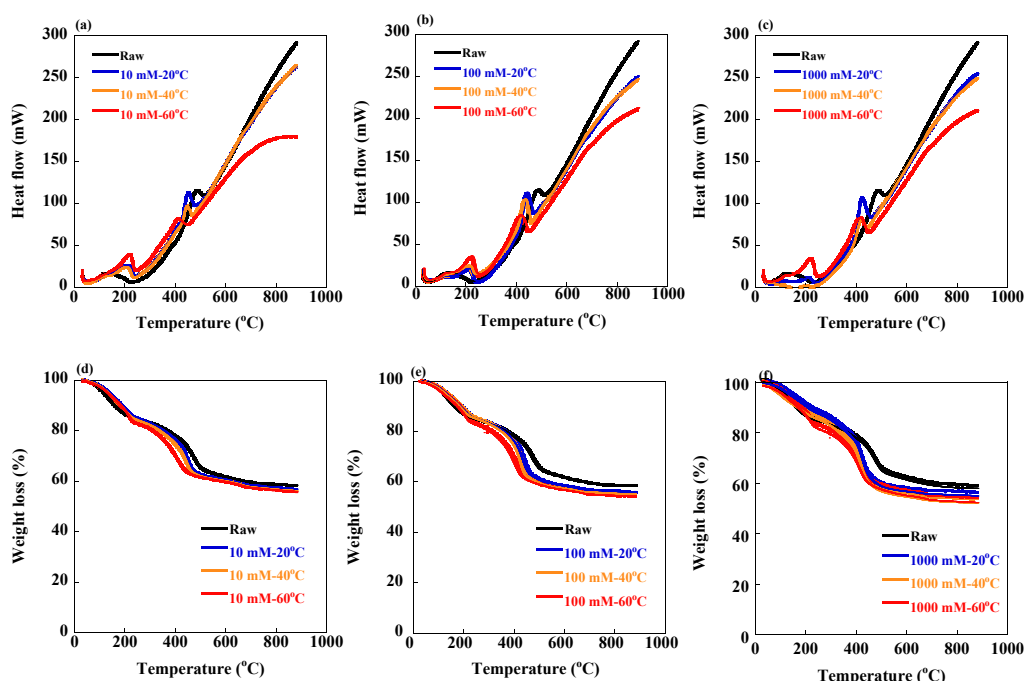


Fig. 8 TG and DTA for the products synthesized in Na₂B₄O₇ solution after the treatment with 0-1000 mM Na₂CO₃ solution at 20, 40 and 60°C.: (a) DTA-20°C, (b) DTA-40°C, (c) DTA-60°C, (d) TG-20°C, (e) TG-40°C, (f) TG-60°C

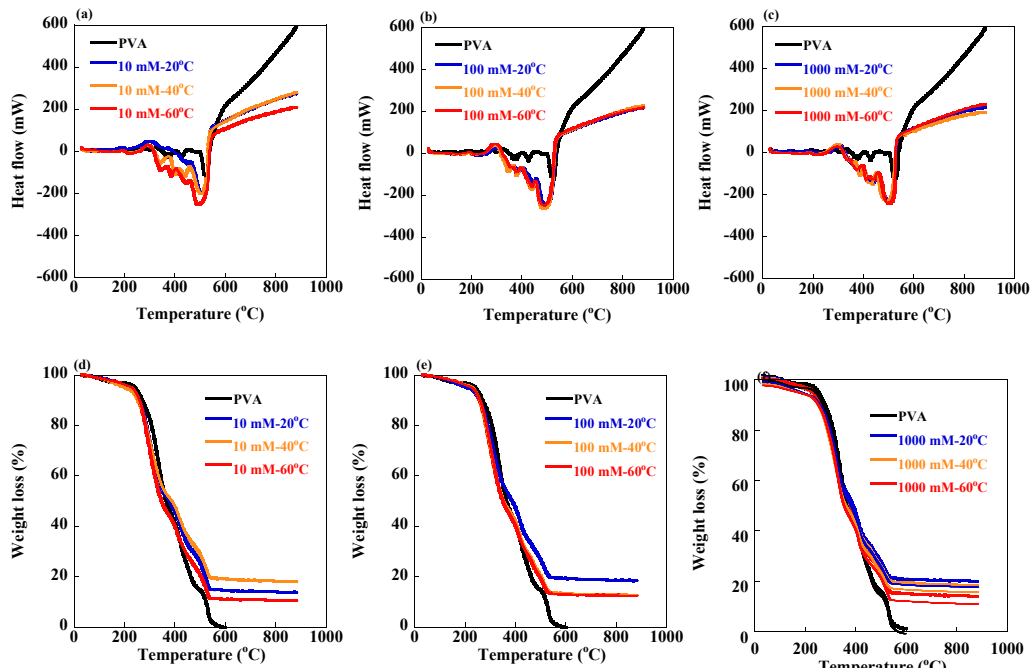


Fig. 9 TG and DTA for PVA and PVA with the products synthesized in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution after the treatment with 0-1000 mM Na_2CO_3 solution at 20, 40 and 60°C: (a) DTA-20°C, (b) DTA-40°C, (c) DTA-60°C, (d) TG-20°C, (e) TG-40°C, (f) TG-60°C

4. 結言

にがりを原料としたホウ素含有難燃性粉体中のハロゲンを減少させた処理物の難燃性評価を試みた。その結果、粉体が難燃性を持つようにホウ素含有難燃性粉体のホウ素含有量を減らさずにハロゲンである塩化物イオンを減少させるには、低温で低濃度の炭酸イオンで処理することが有効であ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

Estimation of Flame Retardant Properties for Boron-Including Powder from Bittern

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 flame retardant powder including borate-intercalated LDH from bittern by addition of cheap agent, AlCl_3 , and prepare a retardant powder with low Cl content after treatment with Na_2CO_3 solution.

Boron-type LDH can be synthesized from bittern with addition of AlCl_3 , and the products with low Cl content can be prepared after treatment with 10 mM Na_2CO_3 solution at 20°C, indicating high flame retardant ability in polyvinyl alcohol (PVA).