

製塩苦汁から製造したドロマイトの無機蛍光体への転換

— ドロマイトの Mg/Ca 比が蛍光強度に及ぼす影響 —

日大生産工(院) ○木村太一, 日大生産工(研究員) 和田善成
日大生産工 亀井真之介, 塩事業セ・海水総研 正岡功士, 日大生産工 日秋俊彦, 松本真和

1. 緒言

日本の製塩プロセスでは, 海水を電気透析で濃縮し, NaClを蒸発晶析させた後, 冷却晶析によりKClを回収し, Ca・Mgなどの資源が高濃度に溶存する脱K苦汁を排出している. 製塩プロセスの高効率化を図るためには, 脱K苦汁中に溶存するCa・Mgの新規回収・高品位化法の開発が必要である. Ca・Mgの効率的な分離・回収法としては, CO₂との反応晶析により炭酸塩を生成する手法が考えられる. 特にCaCO₃とMgCO₃の複塩であるドロマイト(CaMg(CO₃)₂)は, CaCO₃の結晶多形の一つであるカルサイト構造中のCaがMgに置換された構造を有しており, 構造中のMg/Ca比および粒径を制御すれば, 発光強度や量子効率に優れる無機蛍光体に転換できる可能性がある¹⁾. CaMg(CO₃)₂の構造中のMg/Ca比は, バルク溶液中のイオン濃度積の増加にともない増大傾向を示すことから²⁾, 高いMg/Ca比を有するCaMg(CO₃)₂微粒子を製造するためには, 高いCa²⁺, Mg²⁺およびCO₃²⁻イオン濃度が必要となる. 本研究では, 局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルの気液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として利用し, 脱K苦汁からのCaMg(CO₃)₂の反応晶析を行った. また, 得られたMg/Ca比の異なるCaMg(CO₃)₂に発光中心であるTb³⁺イオンおよび増感剤となるCe³⁺イオンを固溶置換させることで無機蛍光体への転換を試みた. 本稿では, 脱K苦汁へのCO₂ファインバブル供給により得られたCaMg(CO₃)₂のMg/Ca比および粒径が, 無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響について述べる.

2. 実験操作および方法

2.1 CO₂ファインバブルを用いた脱K苦汁からのCaMg(CO₃)₂の製造

脱K苦汁は製塩企業より提供を受けた. 主要成分の濃度はMgCl₂, NaCl, CaCl₂がそれぞれ2.1, 0.8, 0.7 mol/Lである. Fig. 1に実験装置の概要を

示す. 水溶液pHが6.8, 反応温度(T_r)が298 Kの条件下で, 脱K苦汁に平均気泡径(d_{bbi})が40 μmのCO₂ファインバブルを連続供給し, CaMg(CO₃)₂を反応晶析させた. CO₂ファインバブルは, 攪拌(1500 min⁻¹)により生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置³⁾を用いて発生させた. 反応時間(t_r)は0–60 minとし, CO₂モル供給速度(F_{CO2})は5.95–23.8 mmol/(L・min)とした. 晶析中のpHは8.0 mol/LのNaOH水溶液の滴下により一定に保った. 所定時間経過後, 結晶懸濁液を吸引ろ過し, 373 Kで乾燥させた. 固相生成物はXRDにより同定し, CaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比はカルサイト型CaCO₃(2θ=29.4°)からCaMg(CO₃)₂(2θ=30.96°)へのピークシフトより算出した³⁾. また, 平均粒径(d_p)は, SEMを用いた画像解析法により求めた.

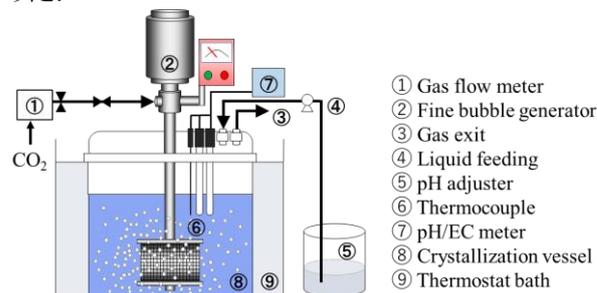


Fig. 1 Experimental apparatus

2.2 CaMg(CO₃)₂の無機蛍光体への転換

浸漬温度が298 Kにおいて, 2.1項で得られた0.50 gのCaMg(CO₃)₂を塩化テルビウム(TbCl₃)と塩化セリウム(CeCl₃)の混合溶液に60 min浸漬させた. TbCl₃およびCeCl₃の濃度はそれぞれ0.10 mol/Lである. 比較として, 市販のカルサイト型CaCO₃(和光純薬工業製, 純度: 99.5%, d_p: 4.4 μm), およびMg/Ca比が1.0のCaMg(CO₃)₂(吉澤石灰工業製, d_p: 1.5 μm)についても同様に浸漬させた. 所定時間経過後, 結晶懸濁液を吸引ろ過し, 313 Kで減圧乾燥させた. 生成物に分光蛍光光度計を用いて254 nmの

Conversion of Synthesized Dolomite from Concentrated Brine to Inorganic Phosphor
— Effects of Mg/Ca Ratio in Dolomite on Fluorescence Intensity —

Taichi KIMURA, Yoshinari WADA, Shinnosuke KAMEI, Koji MASAOKA,
Toshihiko HIAKI and Masakazu MATSUMOTO

紫外線を励起光として照射し、発光スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3.1 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 製造におけるMg/Ca比および d_p の時間変化

d_{bb1} が40 μm の CO_2 ファインバブルを脱K苦汁に連続供給した結果、いずれの t_r および F_{CO_2} においても $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が主生成物として得られた。 F_{CO_2} が11.9 mmol/(L·min)における $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のMg/Ca比と d_p の時間変化をFig. 2に示す。Mg/Ca比および d_p は t_r の増加にともない増大し、 t_r が15および60 minにおける d_p はそれぞれ2.7および6.1 μm であった。Fig. 3に t_r が60 minにおける F_{CO_2} と $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のMg/Ca比および d_p の関係を示す。Mg/Ca比は F_{CO_2} の増加にともない増大した。 F_{CO_2} が5.95 – 17.9 mmol/(L·min)での d_p は6.0 μm でほぼ一定であり、 F_{CO_2} を23.8 mmol/(L·min)まで高めると8.2 μm まで増加した。

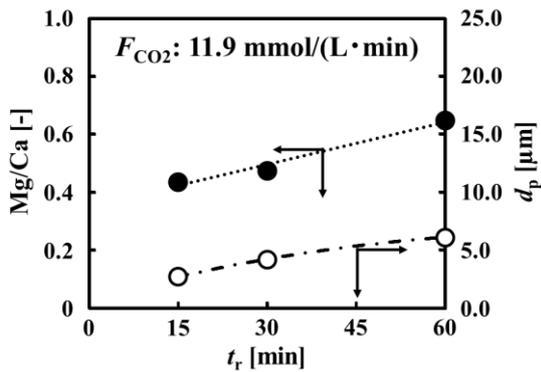


Fig. 2 Time change of Mg/Ca ratio and d_p

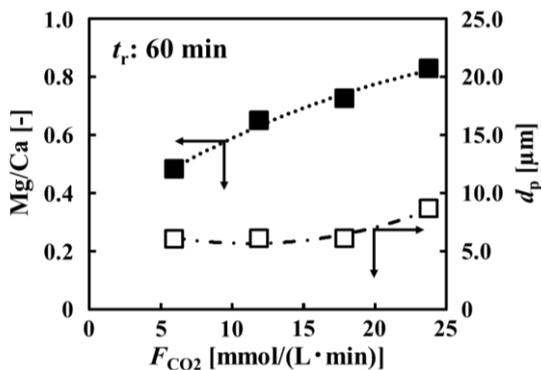


Fig. 3 Effects of F_{CO_2} on Mg/Ca ratio and d_p

3.2 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のMg/Ca比および d_p が無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響

3.1項で述べた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、市販のカルサイト型 CaCO_3 またはMg/Ca比が1.0の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

を298 Kの TbCl_3 および CeCl_3 混合溶液に60 min浸漬させた。母結晶のMg/Ca比および d_p によらず、励起波長が254 nmにおいて緑色の発光を示すことを目視で確認した。また、発光スペクトルでは489, 544, 584, 621 nmにピークが得られた。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のMg/Ca比と544 nmにおける発光スペクトルのピーク強度の関係を d_p で整理した結果をFig. 4に示す。発光スペクトルのピーク強度はMg/Ca比が0.48で極大を示した。また、 d_p によらずピーク強度のMg/Ca比に対する依存性がほぼ変わらないことから、 d_p が2.6 – 8.2 μm の範囲ではピーク強度への d_p の影響は些少であることがわかる。Mg/Ca比が0.00 – 0.48でのピーク強度の増加は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の増加によって、 Mg^{2+} と発光中心となる Tb^{3+} および増感剤である Ce^{3+} の置換・配位が進行したことに起因すると考えられる。また、Mg/Caが0.48以上でのピーク強度の減少は、一般に $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度はMg/Ca比に対して極大を示すことから⁴⁾、 TbCl_3 および CeCl_3 混合溶液中での $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 表面の溶解性の低下に起因すると示唆される。

F_{CO_2} [mmol/(L·min)]	t_r [min]	15	30	60
	d_p [μm]			
5.95	2.6	3.9	6.0	
11.9	2.7	4.2	6.1	
17.9	2.9	4.3	6.1	
23.8	3.8	5.8	8.2	

Commercial reagent

● Calcite (d_p : 4.4 μm) ■ Dolomite (d_p : 1.5 μm)

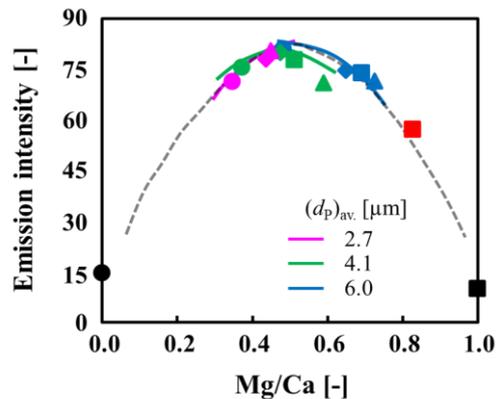


Fig. 4 Relationship between Mg/Ca ratio and emission peak intensity at 544 nm

参考文献

- 1) S. Sadhu *et al.*, *J. Lumin.*, **126**, 387–392 (2007)
- 2) T. Oomori *et al.*, *Geochem. J.*, **17**, 147–152 (1983)
- 3) 木村ら, 化学工学会第84年会要旨集, **PC213** (2019)
- 4) J. B. Ries, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **403**, 54–64 (2011)