

# CO<sub>2</sub>ファインバブルによる製塩苦汁からの Ca・Mgの回収と高品位化 —ドロマイトの製造と無機蛍光体への転換—

日大生産工(院) ○木村 太一, 日大生産工 和田 善成,  
塩事業セ・海水総研 正岡 功士, 日大生産工 亀井 真之介, 日秋 俊彦, 松本 真和

## 1. 緒言

製塩プロセスの高効率化を図るために、苦汁中のKをKClとして回収した後の脱K苦汁中に高濃度で溶存する資源の新規回収・高品位化法を開発する必要がある。脱K苦汁中の溶存Ca, Mgの効果的な分離・回収法としては、溶解度の観点からCO<sub>2</sub>との反応晶析によって炭酸塩を生成する手法が考えられる。特に炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)は、Mg/Ca比を1.0に制御すれば、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。一般に、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の合成ではバルク溶液のイオン濃度積の増加によりMg/Ca比が増大傾向を示すことから<sup>1)</sup>、1.0のMg/Ca比を有するCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の製造には、高いCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>およびCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度が不可欠となる。そこで、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用い、脱K苦汁からのCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の反応晶析を行った。さらに、得られたCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に発光中心となるTbおよび増感剤のCeを固溶させることで、蛍光体の合成を試みた。本稿では、CO<sub>2</sub>ファインバブル供給によって得られたCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のMg/Ca比とCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>より合成した蛍光体の蛍光特性の関係について述べる。

## 2. 実験操作および方法

### 2.1 CO<sub>2</sub>ファインバブルを用いた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の反応晶析

製塩企業より提供を受けた脱K苦汁を用いた。主要成分の濃度はMgCl<sub>2</sub>, NaCl, CaCl<sub>2</sub>が各々1.8, 1.2, 0.5 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、反応温度が298 Kの条件下で、脱K苦汁に平均気泡径( $d_{bb}$ )

が40 μmのCO<sub>2</sub>ファインバブルを連続供給し、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を反応晶析させた。反応時間( $t_r$ )は0 - 60 minである。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。CO<sub>2</sub>ファインバブルは、攪拌(1500 min<sup>-1</sup>)で生じる負圧とインペラの剪断力を利用した自吸式装置<sup>2)</sup>を用いて発生させた。CO<sub>2</sub>モル供給速度は11.9 mmol/(l·min)である。所定時間晶析後、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(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中のMg/Ca比はカルサイト( $2\theta = 29.4^\circ$ )からCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $2\theta = 30.7^\circ$ )へのピークシフトより算出した<sup>3)</sup>。

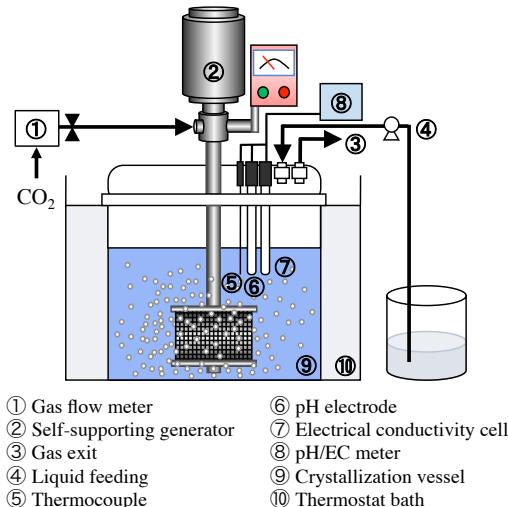


Fig. 1 Experimental apparatus

### 2.2 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の無機蛍光体への転換

反応温度が298 Kにおいて、2.1項で得られた3.0 g のCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を塩化テルビウム(TbCl<sub>3</sub>)と塩化セリウム(CeCl<sub>3</sub>)の混合溶液に24 h浸漬させた。TbCl<sub>3</sub>およびCeCl<sub>3</sub>の濃度は、それぞれ0.0080 mol/l, 0.0032 mol/lである。所定時間経

Recovery and Upgrading of Ca and Mg from Concentrated Seawater  
in Salt Production Process  
– Conversion from Synthesized Dolomite to Phosphor –

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

過後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、373 Kで乾燥させた。得られた生成物に分光蛍光光度計を用いて254 nmの紫外線を励起光として照射し、蛍光スペクトルを測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 $\text{CO}_2$ ファインバブルを用いた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析における $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量および $\text{Mg}/\text{Ca}$ 比の時間変化

$d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  ファインバブルを脱K苦汁に連続供給した場合の生成物収量 ( $W_i$ ,  $i = \text{total}$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ , aragonite) および  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の時間変化を Fig. 2 に示す。 $t_r$  が 30 および 60 min では  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  が主生成物として得られ、 $\text{NaCl}$  およびアラゴナイト型  $\text{CaCO}_3$  が副生成物として得られた。 $\text{NaCl}$  の生成は、 $\text{NaCl}$  および  $\text{KCl}$  がほぼ飽和である脱K苦汁への  $\text{NaOH}$  の滴下による  $\text{Na}^+$  濃度の増加に起因する。また、アラゴナイトの生成は、脱K苦汁中に高濃度で溶存する  $\text{Mg}^{2+}$  に起因すると考えられる<sup>4)</sup>。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比は、 $t_r$  が 30 min において 0.80 であり、 $t_r$  を 60 min まで増加させると 0.86 に達した。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の生成量および  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増加は、気-液界面積の増大による  $\text{CO}_2$  物質移動の促進、および負の表面電位特性による気-液界面近傍での局所的な  $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の濃縮に起因すると推察される。

#### 3.2 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ より合成した無機蛍光体の発光スペクトル

$t_r$  が 30 または 60 min で得られた  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を 298 Kにおいて  $\text{TbCl}_3$  および  $\text{CeCl}_3$  水溶液に 24 h 浸漬させた結果、いずれの条件下においても 254 nm の紫外線照射下で緑色の発光を示すことを目視で確認した。Fig. 3 に励起波長が 254 nm における  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の蛍光スペクトルを示す。いずれの  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  においても 489, 544, 584, 621 nm にピークが確認され、 $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増加によってピーク強度が増大した。これは、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増加によって  $\text{Mg}^{2+}$  と発光中心となる  $\text{Tb}^{3+}$  および増感剤である  $\text{Ce}^{3+}$  が置換・配位されたことに起因すると推察される。

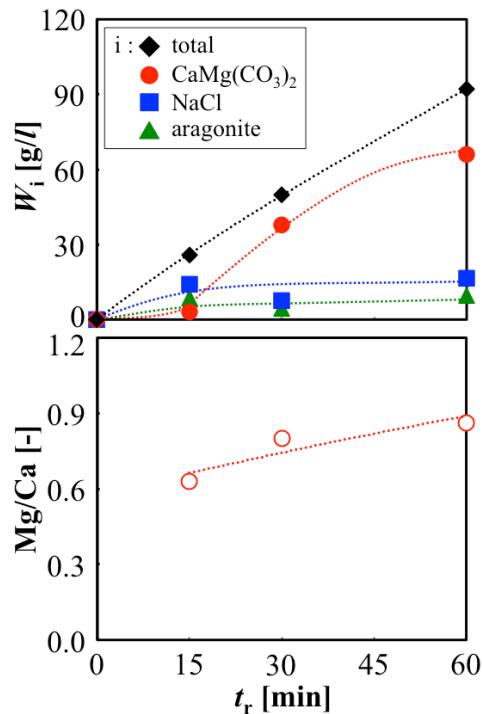


Fig. 2 Time changes in  $W_i$  ( $i = \text{total}$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ , aragonite) and  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

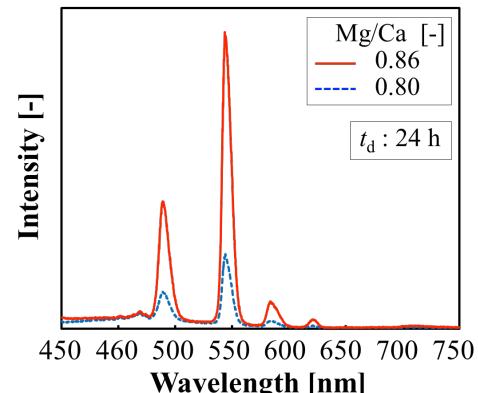


Fig. 3 Comparison of fluorescence spectra of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  phosphor at excitation wavelength of 254 nm

#### 参考文献

- 1) T. Oomori *et al.*, *Geochem. J.*, **21**, 59 - 65 (1987)
- 2) M. Matsumoto *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624 - 1630 (2010)
- 3) 満塩博美, 高知大学学術研究報告, 自然学, **32**, 327 - 334 (1983)
- 4) M. Matsumoto *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 11 - 18 (2010)