

CO₂ 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 ー ドロマイトの製造と無機蛍光体への転換 ー

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は、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CO₂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(CO₃)₂)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た無機蛍光体に転換できる可能性がある。一般に、CaMg(CO₃)₂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¹⁾、1.0のMg/Ca比を有するCaMg(CO₃)₂の製造には、高いCa²⁺、Mg²⁺およびCO₃²⁻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(CO₃)₂の反応晶析を行った。さらに、得られたCaMg(CO₃)₂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、CO₂ファインバブル供給によって得られたCaMg(CO₃)₂のMg/Ca比とCaMg(CO₃)₂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 CO₂ ファインバブルを用いたCaMg(CO₃)₂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MgCl₂、NaCl、CaCl₂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。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。CO₂ファインバブルは、攪拌(1500 min⁻¹)で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²⁾を用いて発生させた。CO₂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(CO₃)₂中のMg/Ca比はカルサイト(2θ = 29.4°)からCaMg(CO₃)₂(2θ = 30.7°)へのピークシフトより算出した³⁾。

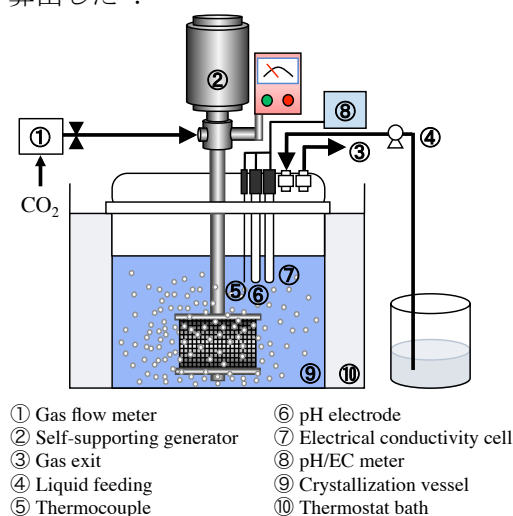


Fig. 1 Experimental apparatus

2.2 CaMg(CO₃)₂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(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24 h浸漬させた。TbCl₃およびCeCl₃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 CO₂ファインバブルを用いたCaMg(CO₃)₂の反応晶析におけるCaMg(CO₃)₂の収量およびMg/Ca比の時間変化

d_{bbi} が40 μm のCO₂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 , $i = \text{total, CaMg(CO}_3)_2, \text{NaCl, aragonite}$)およびCaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。 t_r が30および60 minではCaMg(CO₃)₂が主生成物として得られ、NaClおよびアラゴナイト型CaCO₃が副生成物として得られた。NaClの生成は、NaClおよびKClがほぼ飽和である脱K苦汁へのNaOHの滴下による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Mg²⁺に起因すると考えられる⁴⁾。CaMg(CO₃)₂中のMg/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。CaMg(CO₃)₂の生成量およびMg/Ca比の増加は、気-液界面積の増大によるCO₂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Mg²⁺およびCa²⁺の濃縮に起因すると推察される。

3.2 CaMg(CO₃)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Mg/Ca比の異なるCaMg(CO₃)₂を298 KにおいてTbCl₃およびCeCl₃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CaMg(CO₃)₂の蛍光スペクトルを示す。いずれのMg/Ca比を有するCaMg(CO₃)₂においても489, 544, 584, 621 nmにピークが確認され、Mg/Ca比の増加によってピーク強度が増大した。これは、CaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比の増加によってMg²⁺と発光中心となるTb³⁺および増感剤であるCe³⁺が置換・配位されたことに起因すると推察される。

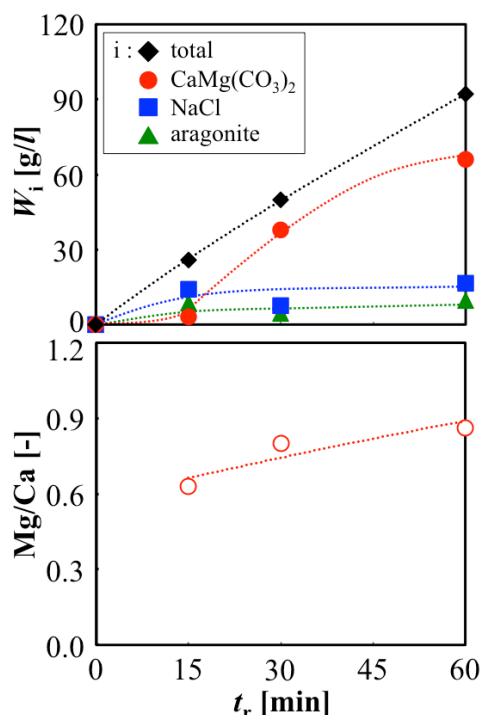


Fig. 2 Time changes in W_i ($i = \text{total, CaMg(CO}_3)_2, \text{NaCl, aragonite}$) and Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂

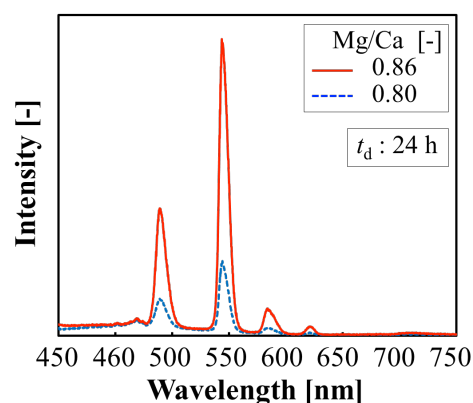


Fig. 3 Comparison of fluorescence spectra of CaMg(CO₃)₂ phosphor at excitation wavelength of 254 nm

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)