CO2ファインバブルと超音波の併用による製塩脱K苦汁からの

炭酸塩ナノ粒子の製造と無機蛍光体への転換

	日大生産	俊霖	日ナ	て生産工	亀井真之介	
塩事業セ・	海水総研	正岡功士	神奈工	大・点	同バイオ	- 和田善成
			日大生	産工	古川茂檍	1 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る無機蛍 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)? ナノ粒子の製造には,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、 気-液界面近傍に局所的な高過飽和場を創成で きるCO2ファインバブルを脱K苦汁に導入し, さらに超音波(US)を照射することで炭酸塩ナ ノ粒子の製造を試みた。ファインバブルが滞留 する液相に超音波を照射すれば、気-液界面へ の圧力振動の付与にともなう物質移動の促進 と局所温度の増加により、微細な気-液界面近 傍での局所過飽和の増大が期待できる。本稿で は、CO2ファインバブル水を脱K苦汁に添加す る系において、US照射の有無が炭酸塩の結晶 品質(Mg/Ca比および平均粒径(dp))に及ぼす 影響について報告する。さらに、脱K苦汁から 得られた炭酸塩ナノ粒子を出発原料とした無 機蛍光体の合成において, 母体炭酸塩の Mg/Ca比およびdpが無機蛍光体の発光特性に 及ぼす影響について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 製塩脱K苦汁

製塩企業より提供を受けた脱K苦汁²⁾ (pH: 6.8) を用いた。主要3成分の濃度は, MgCl₂, NaCl, CaCl₂がそれぞれ1.8, 1.2, 0.5 mol/Lである。

2.2 CO2ファインバブル水の調製

撹拌(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を用いてCO₂ ファインバブルを発生させた²⁾。CO₂モル供給 速度が22.3 mmol/(L·min)の条件下において,イ オン交換水300 mLにCO₂ファインバブルを90 min連続供給し,平均気泡径(d_{bbl})が40 µm,変 動係数が0.45のCO₂ファインバブルを保持する 水を得た. CO₂ファインバブル水のpHは,8.0 mol/LのNaOH水溶液の滴下により11.0に調整 した。気泡径分布はレーザー回折式粒度分布測 定装置(SALD-2300, Shimadzu社製)により測定 した。

2.3 炭酸塩の反応晶析

超音波ホモジナイザー (UH-300; SMT Co., Ltd.)を組み込んだ反応晶析装置を用いた。脱K 苦汁20 mLを仕込んだ反応セル(内容積は45 mL)内 にCO₂ファインバブル水20 mLを速やかに添加す ると同時にUSを照射し,炭酸塩の反応晶析を行っ た.USの周波数は20 kHz,照射断面積は3.1 cm², 照射出力(P_W)は240 Wで一定とした。反応時間(t_i) は0 - 60 minである。比較として,超音波を照射し ない場合についても検討した。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。得ら れた固相生成物はXRD (MiniFlex II: Rigaku Co.Ltd.) により同定し,粒径分布は上述のレーザー式装 置で測定した。

2.4 炭酸塩の無機蛍光体への転換

反応温度298 Kにおいて,2.3項の操作で得ら れた0.5 gの炭酸塩を10 mLの塩化テルビウム (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 0.1 mol/L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。得られた生成物 に分光蛍光光度計(RF-5300PC; SHIMADZU)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。

Synthesis of Carbonate Nanoparticles from Removed-K Brine Using CO₂ Fine Bubbles and Ultrasonic and Conversion to Inorganic Phosphor

Shunrin CHIN Shinnosuke KAMEI Koji MASAOKA Yoshinari WADA Shigeki FURUKAWA and Masakazu MATSUMOTO

3. 実験結果および検討

3.1 超音波の併用がCaMg(CO₃)₂の収量および Mg/Caに及ぼす影響

ドロマイト収量($W_{dolomite}$)およびCaMg(CO₃)₂ 中のMg/Ca比の時間変化をFig. 1に示す。USを 併用しない場合, t_r によらず, Mg/Ca比が0.46の CaMg(CO₃)₂が得られた。USを併用した場合で の $W_{dolomite}$ は併用しない場合に比べて約1.3倍に 増加し, Mg/Ca比は0.97まで増大した。



Fig. 1 Time changes in W_i (i = total, CaMg(CO₃)₂), and Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂

得られたCaMg(CO₃)₂の粒径分布の比較をFig. 2 に示す。USを併用しない場合では約330 nmに ピークを有する粒径分布が得られた。USを併 用すると、CaMg(CO₃)₂の粒径分布が低粒子径 側に移行し、約120 nmにピークを有することが わかる。以上の結果より、得られたCaMg(CO₃)₂ のMg/Ca比の増大と微粒化は、USの併用による CO₂物質移動の促進、および微細な気-液界面 近傍に濃縮されたCa²⁺、Mg²⁺とCO₃²⁻の液-固相 反応の促進に起因すると推察される。



Fig. 2 Comparison of particle size distribution of CaMg(CO₃)₂

3.2 CaMg(CO₃)₂の結晶品質と無機蛍光体の発 光強度の関係

3.1項で得られたMg/Ca比およびdpの異なる CaMg(CO₃)₂をTbCl₃およびCeCl₃水溶液に60 min浸漬させた結果, US照射の有無よらず, 254 nmの紫外線照射下で489, 544, 584, 621 nmに ピークが確認され、緑色の発光を示すことを目 視で確認した。CaMg(CO₃)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CaMg(CO₃)2のdpで整理した結果をFig. 3に示 す. 比較として, *d*_{bbl}が40または2000 µmのCO₂ 気泡を脱K苦汁(pHが6.8, Tsが298 K)に連続供 給する系で得られたCaMg(CO₃)₂の結果^{2,3)}も示 す. 無機蛍光体の発光ピーク強度は、 dpが2.6 μm以上では, Mg/Ca比が約0.50で極大値を示し た. また, dpが0.1-0.3 µmで得られた無機蛍光 体の発光ピーク強度は、dpが2.6-8.2 μmに比べ 約3倍に増大した.したがって,脱K苦汁に多数 のCO2ファインバブルを滞留させ、USを照射す ることで, 製造したCaMg(CO₃)₂ナノ粒子は, 発 光特性に優れる無機蛍光体の母体結晶として 有用であることがわかる.



Fig. 3 Relationship between Mg/Ca ratio and emission peak intensity at various d_p values

参考文献

- T. Oomori and Y. Kitano, *Geochim. J.*, 21 (1987) p.59 – 65
- M. Matsumoto *et al.*, J. Cryst. Growth, 469 (2017) pp.36-41
- M. Matsumoto *et al.*, J. Chem. Eng. Jpn., 53 (2020) p.555–561