

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蛍光体への転換

松本 真和, 亀井 真之介

日本大学生産工学部

概要 製塩プロセスでは、膨大なエネルギーを投じて原料である海水を濃縮した後、NaCl を蒸発晶析させ、苦汁を排出している。製塩プロセスの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 Ca・Mg の新規回収・高品位化法を開発する必要がある。脱 K 苦汁の溶存 Ca または Mg の効果的な分離・回収法としては、水溶液 pH と各塩の溶解度の関係より、pH が 8.0 以下で CO₂ との反応晶析によって CaCO₃ または CaMg(CO₃)₂ を得る手法が考えられる。CaCO₃ は安定型カルサイト、準安定型アラゴナイトおよび不安定型バテライトの 3 つの多形を持ち、均一多形を有する CaCO₃ の微粒化が達成できれば各産業での用途に応じた高機能化が図れる。また、CaMg(CO₃)₂ はカルサイト構造中の Ca が Mg に置換された構造を持っており、結晶品質 (Mg/Ca 比・粒径) を制御すれば、発光強度に優れた無機蛍光体へ転換できる可能性がある。一般に、多成分水溶液系での炭酸塩の反応晶析では、析出多形や組成が Mg²⁺ などの共存イオンの影響を強く受けるため、原料水溶液中の Ca²⁺ 濃度だけでなく、共存イオン種との組成比も重要となる。また、得られる炭酸塩を微粒化するためには、高過飽和条件下での晶析操作による結晶核化の促進も不可欠である。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 (FB) を Ca/Mg 比を調整した脱 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。FB が滞留する液相に US 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大により微細な気-液界面近傍での局所過飽和の増大が期待できる。Ca/Mg 比を 0.33 - 0.4 に調整した脱 K 苦汁に CO₂ FB 水を添加すると同時に US を照射した場合、アラゴナイトが生成し、US を併用しない場合は Mg/Ca 比が 0.2 - 0.3 のドロマイトが得られた。さらに、脱 K 苦汁中の Ca/Mg 比によらず、US 照射による炭酸塩収量の増大と平均粒径の減少を確認した。また、Ca/Mg 比が 0.33 の脱 K 苦汁を用いて CO₂ 流速を増大させると、Mg/Ca 比が 0.83、平均粒径が 120 nm の CaMg(CO₃)₂ ナノ粒子が得られることを明らかにした。ここで得られたアラゴナイトまたは CaMg(CO₃)₂ に発光中心となる Tb³⁺ イオンおよび増感剤となる Ce³⁺ イオンを固溶置換させた結果、いずれの場合においても緑色発光を示す無機蛍光体を得られ、CaMg(CO₃)₂ 蛍光体の発光強度はアラゴナイト蛍光体に比べ増大する知見を得た。

1. 緒言

製塩プロセスでは、膨大なエネルギーを投じて原料である海水を濃縮し、NaCl を蒸発晶析させた後に苦汁を排出している¹⁻³⁾。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、水溶液 pH と各塩の溶解度の関係より、pH が 8.0 以下で CO₂ との反応晶析によって CaCO₃ または CaMg(CO₃)₂ を得る手法が考えられる。CaCO₃ は安定型カルサイト、準安定型アラゴナイトおよび不安定型バテライトの 3 つの多形を持ち、均一多形を有する CaCO₃ の微粒化が達成できれば各産業での用途に応じた高機能化が図れる⁶⁻⁸⁾。CaMg(CO₃)₂ はカルサイト構造中の菱面

体の中心部に位置する Ca が Mg に置き換わった複塩構造を有する⁹⁻¹²⁾。一般に、複塩は単塩や固溶体に比べて物理的・化学的性質に優れ、結晶構造中の各イオンが規則正しく配列されているため、無機蛍光体の母体結晶として用いることで蛍光体としての汎用性のみならず発光強度・量子効率の向上が図れる。さらに、無機蛍光体の発光強度は、粒径を減少させることで向上できる報告がある¹³⁾。上述の知見より、Mg/Ca 比が高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子を蛍光体材料合成の母体結晶として用いれば、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。したがって、脱 K 苦汁から所望の結晶品質 (Ca/Mg 組成比および粒径) を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を高収率で生成できれば、海水溶存 Ca・Mg の回収および高品位化法の一つになりうるものと考えられる。一般に、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析ではバルク溶液中のイオン濃度積の増加にともない Mg/Ca 比が増大し、粒径が減少することから¹⁴⁾、高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子を製造するためには、高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および CO_3^{2-} イオン濃度が必要となる。

2017–2019 年度の理工学プロジェクト研究¹⁵⁾では、製塩工程液 (ED かん水、濃縮かん水、脱 K 苦汁) に CO_2 気泡を連続供給する系において、晶析条件および CO_2 気泡供給条件を変化させ、結晶品質 (Mg/Ca 比および平均粒径 (d_p)) の異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を合成した。さらに、脱 K 苦汁への CO_2 ファインバブル供給により得られた Mg/Ca 比と d_p の異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に発光中心となる Tb^{3+} イオンおよび増感剤となる Ce^{3+} 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。その結果、脱 K 苦汁より得られた Mg/Ca 比が 0.24 – 0.98、 d_p が 2.6 – 28.0 μm の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を母体結晶として用いた場合、Mg/Ca 比が 0.5、 d_p が 9 μm 以下の結晶品質を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が発光強度の高い緑色蛍光体の合成に適する知見を得ている。ここで、上述のプロジェクト研究で得られた緑色蛍光体は、非常灯や誘導灯などに用いるには十分な発光強度を有しているが、照明、発光ディスプレイやディスプレイのバックライトに活用するためには、現状の約 3 倍以上の発光強度の増大が必要となる。一般に無機蛍光体の量子効率は粒径の減少にともない増大することから、脱 K 苦汁から得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のナノ粒子化を実現すれば、発光特性に優れた無機蛍光体が合成できる。そこで本研究では、製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩ナノ粒子の製造に、微

細な気-液界面近傍で局所的な高過飽和を達成できる CO_2 ファインバブル導入と超音波 (US) 照射を同時に適用した。気泡の微細化は、i) 気-液界面積の増大による物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力の減少による気泡の平均滞留時間の増大、iii) 気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用などの現象・効果を引き起こす¹⁶⁻¹⁹⁾。上述の特徴を有するファインバブルを晶析操作に適用した場合、気相からの CO_2 物質移動の促進、および気泡の負の表面電位に起因する気-液界面近傍での局所的な Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃縮により生じる局所的な高過飽和場を新規な晶析場として活用できる。一方、液相に US を照射した場合には、正弦的な圧力変化の過程で生じる負の圧力によりキャビテーション気泡が形成される。その後、US の音圧振幅により気泡が膨張、収縮し、気泡周囲でのマイクロストリーミングの発生²⁰⁾によって気-液相間の境膜が薄化することで気相の溶解が促進される。さらに、気泡の膨張・収縮が US と同一の周期で繰り返され、急激な断熱収縮による圧壊が生じることで、気泡内部に数千度・数百気圧という局所的なホットスポットが得られる^{21,22)}。 CO_2 ファインバブルを用いた炭酸塩の反応晶析に US 照射を併用した場合、液相内に多量に存在するファインバブルの気-液界面で CO_2 物質移動がさらに促進され、気-液界面近傍に生じる局所高温場で炭酸塩溶解度が低下することで、さらなる局所過飽和の増大が期待できる。

本稿では、 CO_2 ファインバブルを脱 K 苦汁に連続供給する系および CO_2 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反応晶析に及ぼす影響について検討した。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する無機蛍光体合成において、炭酸塩の結晶品質 (Mg/Ca 比および d_p) と無機蛍光体の発光ピーク強度の関係について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 製塩苦汁

製塩苦汁は、製塩企業より提供を受けた脱 K 苦汁 (pH:6.8) を用いた。NaCl の蒸発晶析後に排出された苦汁から冷却晶析法により KCl を分離回収した後の苦汁である。脱 K 苦汁中の主要成分濃度は、 MgCl_2 、NaCl、 CaCl_2 がそれぞれ 1.8、1.2、0.5 mol/L である。また、5.6 mL の脱 K 苦汁に 14.4 mL のイオン交換水を加え、所定量の

CaCl₂を溶解させることで初期の Ca/Mg 比を 0.33 – 2.0 に調整した検討も行った。

2. 2 脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブルを連続供給する系での超音波照射効果の検討

2. 2. 1 実験装置

Fig. 1 に自吸式ファインバブル発生装置および超音波ホモジナイザーを組み込んだ反応晶析装置の概要を示す。平均気泡径 (dbbl) が 40 μm の CO₂ ファインバブルは、モーターの回転 (1500 min⁻¹) によってインペラー背面に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 (Tech Ind.) を用いて発生させた¹⁷⁾。dbbl の測定はデジタルマイクロスコープ (VH-5000, Keyence, Co.) またはレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置 (LA-920, Horiba, Ltd.) を用いて行った。単位液容積当たりの CO₂ モル供給速度 (FCO₂) は 7.14 mmol/(L・min) である。また、20 kHz の超音波は高出力型超音波ホモジナイザー (UH-600, SMT Co., Ltd.) を用いて溶液上部 2 cm から連続照射した。照射出力 (PUS) および照射断面積はそれぞれ 800 W および 3.1 cm² である。

2. 2. 2 炭酸塩の反応晶析

水溶液 pH が 6.8, 反応温度が 298 K の条件下で、脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル供給と US 照射を同時に行い、炭酸塩を反応晶析させた。反応時間 (tr) は 0 - 180 min とし、反応中の 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 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°) へのピークシフトにより算出した^{11, 12)}。粒径分布はレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置 (LA-920, Horiba, Ltd.) を用いて測定し、粒子形態は SEM を用いて観察した。

2. 3 脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系での超音波照射効果の検討

2. 3. 1 脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系での超音波照射効果の検討

Fig. 2 に示す循環加圧溶解型水撃式ファインバブル発生装置 (ΣPM-5, Sigma Tech. Co.) を用いた。装置本体に供給された液相に原料ガスを加圧溶解させ、得られたガス過飽和水が本体からノズルへ流入する際に生じる急激

な圧力低下および水撃作用によってファインバブルを発生させる。FCO₂ を 1.48 mmol/(L・min), 気-液混合圧力を 0.35 MPa に設定し、イオン交換水 3 L を 60 min 循環させることで CO₂ ファインバブル水を得た。CO₂ ファインバブルは 100 - 900 nm および 1 - 100 μm の範囲にピークを有する二峰性の気泡径分布 (体積基準) を有する。また、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 12.0 に調整した。さらに、CO₂ ファインバブルの滞留数を増加させるため、pH が 11.0 で FCO₂ を 22.3 mmol/(L・min) に高めた条件下において、**Fig. 1** に示した自吸式装置を用いて CO₂ ファインバブルを 90 min イオン交換水に供給し、CO₂ ファインバブル水を調製した。

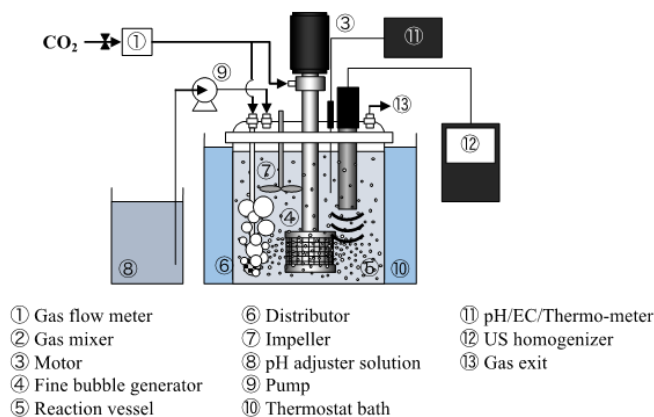


Fig. 1 Crystallization apparatus equipped with Self-supporting type fine bubble generator and US homogenizer

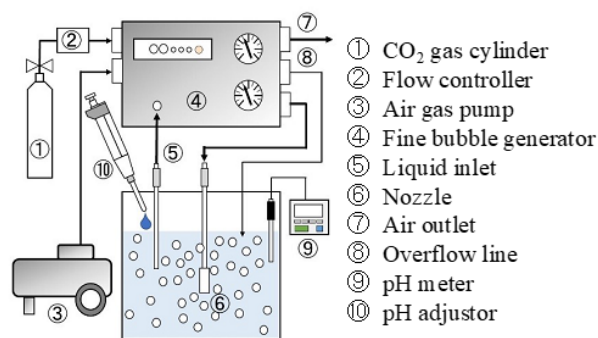


Fig. 2 Pressurized dissolution-type fine bubble generator

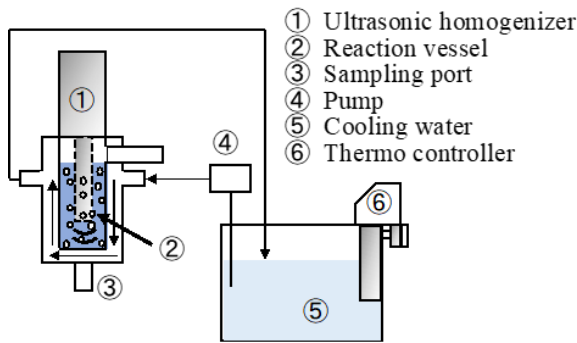


Fig. 3 Crystallization apparatus equipped with US homogenizer

2. 3. 2 炭酸塩の反応晶析

Fig. 3 に示す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 5.6 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, P_{US} は 240 W で一定とした。反応時間 (t_r) は 0 - 60 min である。その際、CO₂ ファインバブル水の添加速度 (60 または 240 mL/min), 脱 K 苦汁中の Ca/Mg 比 (0.33 - 2.0), および CO₂ ファインバブル水の添加順序, CO₂ ファインバブルの滞留数を変化させた場合について検討した。比較として、US を照射しない場合も行った。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の同定, CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の決定, 粒径分布の測定, および粒子形態の観察は 2. 2. 2 項と同様の操作で行った。

2. 4 脱 K 苦汁から得られた炭酸塩を出発原料とした無機蛍光体の合成

脱 K 苦汁から得られた炭酸塩の結晶品質が無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響を検討するために、浸漬温度が 298 K において、得られた 0.50 g の CaMg(CO₃)₂ またはアラゴナイト型 CaCO₃ を塩化テルビウム (TbCl₃) と塩化セリウム (CeCl₃) の混合溶液に浸漬させた。TbCl₃ および CeCl₃ の濃度はそれぞれ 0.10 mol/L であり、浸漬時間 (t_i) は 60 min とした。所定時間経過後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、313 K で真空乾燥させた。得られた生成物に分光蛍光光度計 (F-7000; Hitachi High-Tech Science Co.) を

用いて 254 nm の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 脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブルを連続供給する系での超音波の併用効果

水溶液 pH が 6.8, 反応温度が 298 K の条件下で、脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル供給と US 照射を同時に行い、炭酸塩を反応晶析させた。d_{bbi} が 40 μm の CO₂ ファインバブル供給下において P_{US} が 800 W の US を連続照射した場合に得られた固相生成物の XRD パターンの時間変化を Fig. 4 に示す。比較として、超音波を照射しない (P_{US}: 0 W) 場合についても示す。US 照射の有無および t_r によらず、CaMg(CO₃)₂ および NaCl の生成が確認された。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⁺濃度の増大に起因すると考えられる。また、時間経過にともない CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の増大に起因する 2θ = 29.4° の回折ピーク ((104)面) の高角度側への移行が確認され、US 照射の併用により高角度側への移行が促進されることがわかる。CaMg(CO₃)₂ の生成モル濃度 (W_{dolomite}) および CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 5 に示す。US 照射によらず、W_{dolomite} および Mg/Ca 比は t_r の増加にともない増大した。また、t_r が 120 min において、US を照射しない場合での W_{dolomite} は 0.31 mol/L であり、超音波照射を併用すると 0.53 mol/L まで高まった。さらに、US を照射しない場合に得られた CaMg(CO₃)₂ の Mg/Ca 比は、t_r が 120 min で 0.78 であり、US を照射した場合では 0.97 に達した。Fig. 6 に得られた CaMg(CO₃)₂ の SEM 画像の比較を示す。脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブルを連続供給すると 2 μm 程度の CaMg(CO₃)₂ が得られ、CO₂ ファインバブル供給と同時に P_{US} が 800 W の US を照射することで生成する CaMg(CO₃)₂ が 1 μm 程度まで微粒化した。これは、US の併用による CO₂ 物質移動のさらなる促進、および気-液界面近傍における Mg²⁺ および Ca²⁺ と CO₃²⁻ の液-固相反応の促進に起因すると推察される。

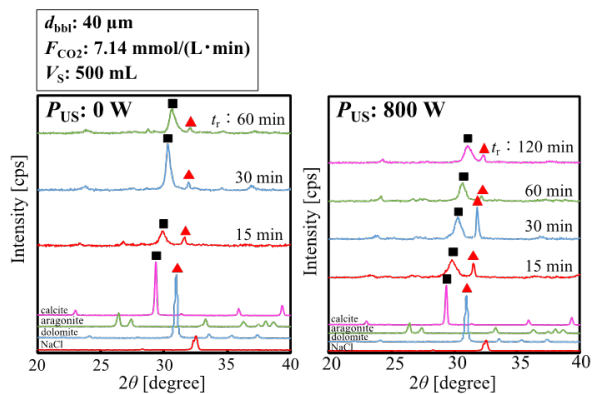


Fig. 4 Comparison of XRD patterns

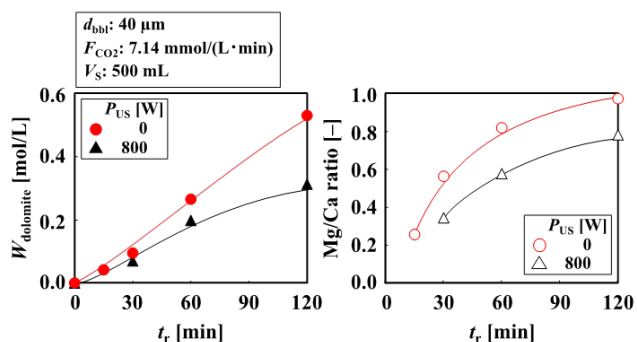


Fig. 5 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

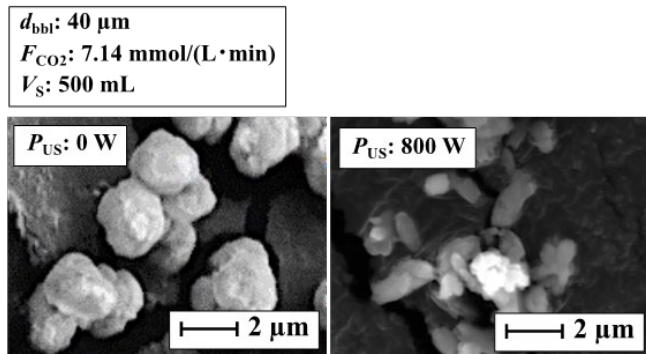


Fig. 6 Comparison of SEM observation

3. 2 脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系での超音波の併用効果

3. 2. 1 CO₂ ファインバブル水の添加速度を変化させた場合

前項の結果より、脱 K 苦汁への CO₂ ファインバブルの連続供給下において US 照射を併用することで生成する CaMg(CO₃)₂ の収量および Mg/Ca 比が増加し、dp が減少する結果を得たが、ナノ粒子化には至らなかった。そこで、US 併用効果の顕在化を目的とし、脱 K 苦汁の溶液体積

の減少による US の単位溶液体積当たりの照射効率の増大を試みた。脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系として、内容積が 45 mL の超音波反応セル内に仕込んだ脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を 60 mL/min で添加し、PUS が 240 W の超音波を照射した。得られた固相生成物の XRD パターンの比較を Fig. 7 に示す。固相生成物は US 照射の有無によらず Mg/Ca 比が 0.3 以下の CaMg(CO₃)₂ であった。Fig. 8 に W_{dolomite} の時間変化を示す。いずれの添加速度においても、US の照射によって W_{dolomite} が顕著に増大した。US を照射した場合での W_{dolomite} は照射しない場合に比べて増大した。

得られた CaMg(CO₃)₂ の粒径分布の時間変化の比較を Fig. 9 に示す。US の照射により CaMg(CO₃)₂ の粒子径分布が低粒子径側に移行し、US を照射した場合にはいずれの t_r においても約 200 nm にピークを有する粒子径分布が得られた。また、Fig. 10 に CaMg(CO₃)₂ の SEM 画像の比較を示す。US 照射の有無によらず、紡錘状の CaMg(CO₃)₂ 粒子が得られ、US の照射により生成する紡錘状粒子の長径短径比がわずかに減少することがわかる。上述の結果より、脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系での US の併用により CaMg(CO₃)₂ のナノ粒子化は達成することができた。しかし、蛍光特性に優れた無機蛍光体を合成するためには、CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比も同時に向上させる必要がある。そこで、脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する系において、単位時間当たりに生成する過飽和を増加させることで CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の向上を図るため、脱 K 苦汁への CO₂ ファインバブル水の添加速度を 240 mL/min に増大させた。 W_{dolomite} の時間変化を Fig. 11 に示す。US の照射によって W_{dolomite} が増大することがわかる。得られた CaMg(CO₃)₂ の粒径分布の時間変化の比較を Fig. 12 に示す。US の照射により CaMg(CO₃)₂ の粒子径分布が低粒子径側に移行し、US を照射した場合にはいずれの t_r においても約 200 nm にピークを有する粒子径分布が得られた。Fig. 13 に CaMg(CO₃)₂ の SEM 画像の比較を示す。US 照射の有無によらず、紡錘状の CaMg(CO₃)₂ 粒子が得られ、US の照射により生成する紡錘状粒子の長径短径比がわずかに減少することがわかる。また、本実験条件下では、CO₂ ファインバブル水の添加速度が CaMg(CO₃)₂ の生成に及ぼす影響は些少であった。

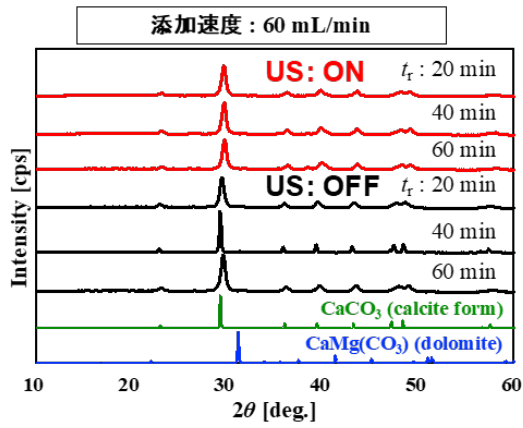


Fig. 7 Comparison of XRD patterns

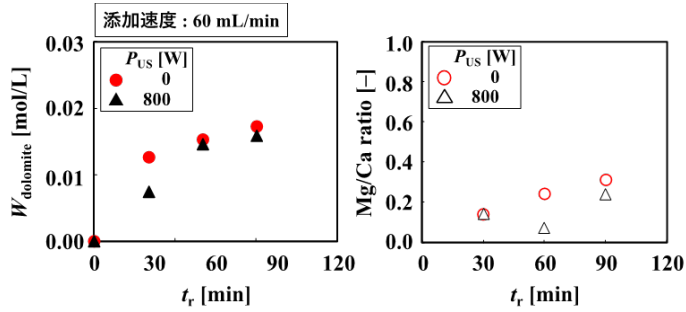


Fig. 8 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

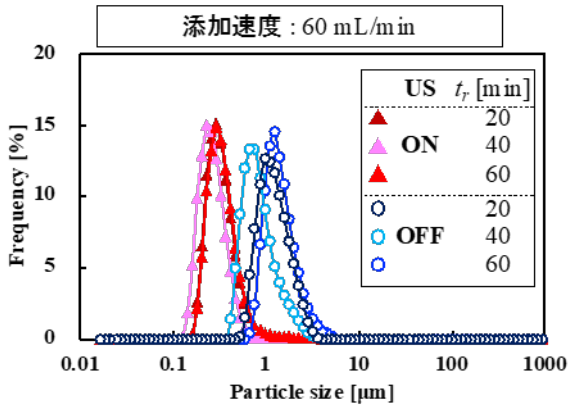


Fig. 9 Time changes in particle size distribution of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

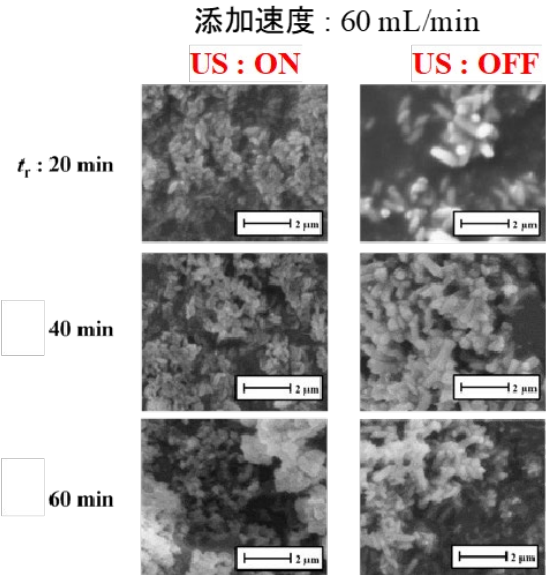


Fig. 10 Comparison of XRD patterns

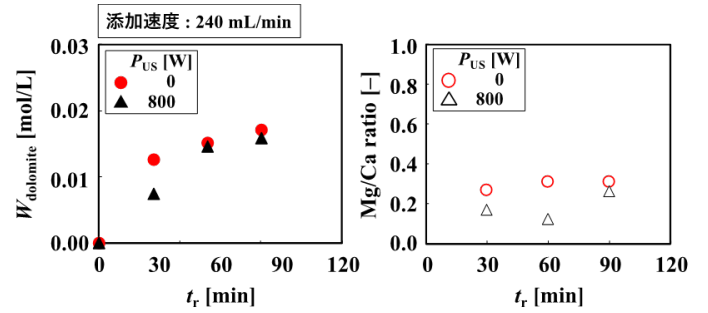


Fig. 11 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

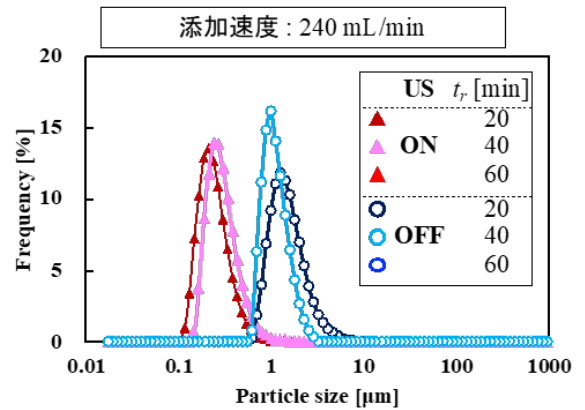


Fig. 12 Time changes in particle size distribution of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

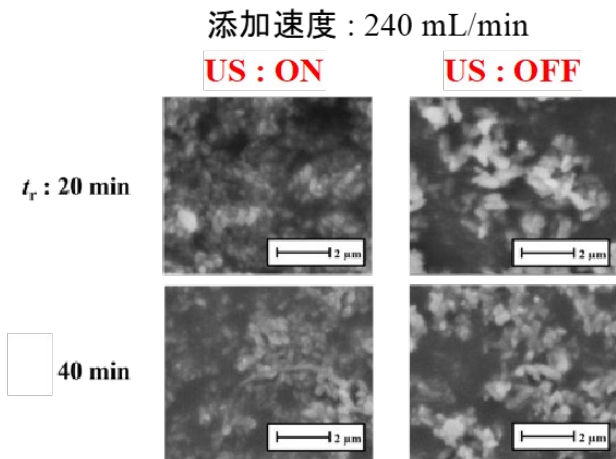


Fig. 13 Comparison of XRD patterns

3. 2. 2 脱 K 苦汁と CO₂ ファインバブル水の添加順序を変化させた場合

CO₂ ファインバブル水の添加時に生じる局所的な過飽和の違いが Mg/Ca 比に及ぼす影響を確認するために、添加順序を変化させた。Fig. 14 に脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加する場合 (Method I) および CO₂ ファインバブル水に脱 K 苦汁を添加する場合 (Method II) における W_{dolomite} および CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の時間変化を示す。いずれの添加順序においても、US の照射により t_r が 20 min での W_{dolomite} が約 1.5 倍に増大した。さらに、本実験条件下では、添加順序によらず US 照射による CaMg(CO₃)₂ の生成促進効果が確認される。Fig. 15 に Mg/Ca 比の時間変化を示す。いずれの添加順序においても Mg/Ca 比は 0.3 以下であり、US 照射によりわずかに Mg/Ca 比が増加することがわかる。

得られた CaMg(CO₃)₂ の粒径分布の比較を Fig. 16 に示す。添加順序によらず、US の照射により CaMg(CO₃)₂ の粒子径分布が低粒子径側に移行した。US を照射した場合には約 200 nm にピークを有する粒子径分布が得られた。本実験条件下では、添加順序も CaCO₃ の粒子径分布に及ぼす影響は些少であった。

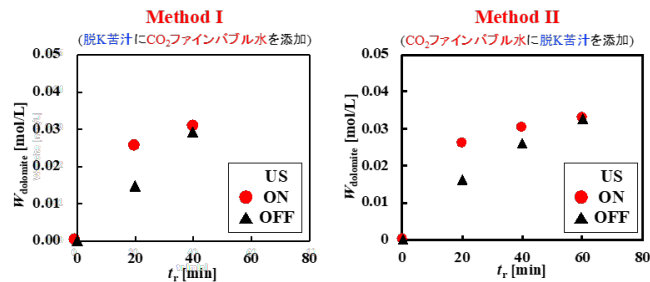


Fig. 14 Time changes in W_{dolomite} .

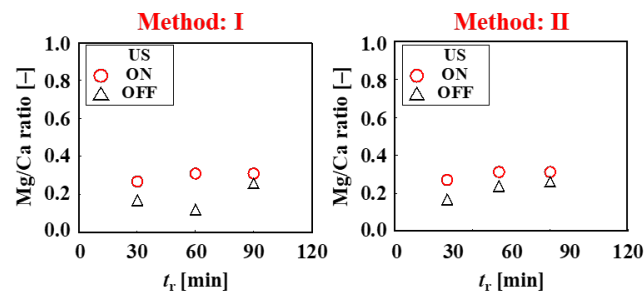


Fig. 15 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

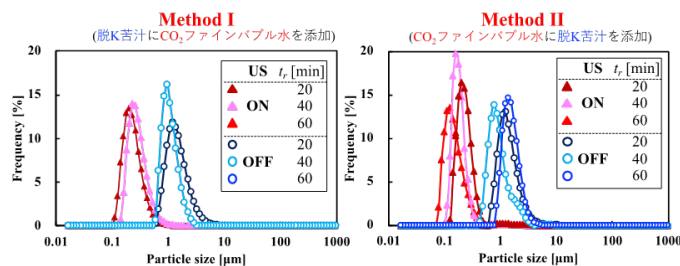


Fig. 16 Time changes in particle size distribution of CaMg(CO₃)₂

3. 2. 3 脱 K 苦汁の Ca/Mg 比を変化させた場合

生成する CaMg(CO₃)₂ の Mg/Ca 比を向上させるため、脱 K 苦汁中の Ca と Mg の組成比 (Ca/Mg 比) を CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比に近似させた場合について検討を行った。Ca/Mg 比を 0.33 – 2.0 に調整した脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブル水を添加すると同時に、 P_{US} が 240 W の US を 10 min 連続照射した場合の炭酸塩収量 (W_i ; total, CaMg(CO₃)₂, aragonite, vaterite) を Ca/Mg 比で整理した結果を Fig. 17 に示す。比較として、US を照射しない場合の結果も示す。いずれの条件下においても、US を照射した場合の W_{total} は照射しない場合に比べて増大した。また、Ca/Mg 比が 0.33 – 0.4 の場合、US を照射しない場合には CaMg(CO₃)₂ が得られ、US を照射すると準安定

型のアラゴナイトが生成した。 W_{total} の増大と析出多形の変化は、滞留する CO_2 ファインバブルへの超音波照射による CO_2 物質移動のさらなる促進、および気-液界面近傍における Ca^{2+} と CO_3^{2-} の液-固相反応の促進に起因すると推察される。また、脱 K 苦汁中の Ca/Mg 比を 0.5 以上に高めると、US 照射によらず、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が主生成物となった。Fig. 18 に得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の時間変化を示す。US の併用によらず、脱 K 苦汁中の Ca/Mg 比の増加にともない生成した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比が低下する傾向を示した。また、Ca/Mg 比が 0.33–0.4 の範囲で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比は 0.37 以下であり、US 照射によりわずかに Mg/Ca 比が増加することがわかる。Ca/Mg 比が 0.5 の脱 K 苦汁から得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒子径分布および SEM 画像の比較を Fig. 19 および 20 にそれぞれ示す。US 照射により $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒子径分布は低粒径側に移行した。US 照射の有無によらず、紡錘状の粒子が観察された。また、US を照射した場合に得られた一次粒子は、照射しない場合に比べ微粒化していることがわかる。上述の結果より、 CO_2 ファインバブルを含む脱 K 苦汁への US 照射は $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の微粒化に有効であることを確認した。

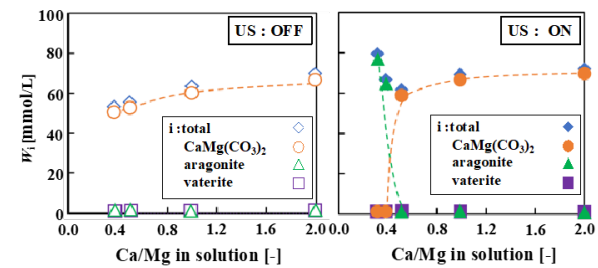


Fig. 17 Effects of Ca/Mg ratio and US irradiation on W_i (i : total, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, aragonite, vaterite)

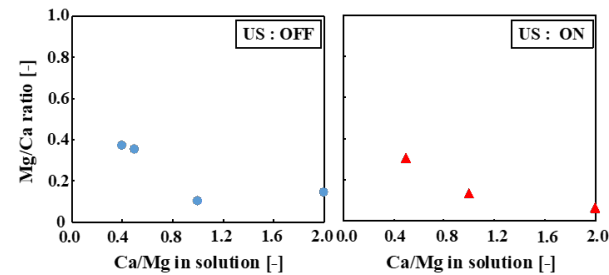


Fig. 18 Effects of Ca/Mg ratio and US irradiation on Mg/Ca ratio in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

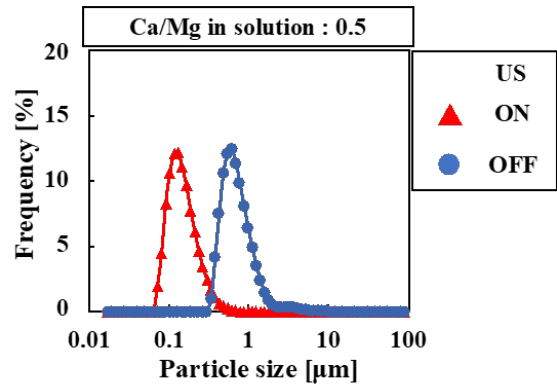


Fig. 19 Comparison of particle size distribution of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

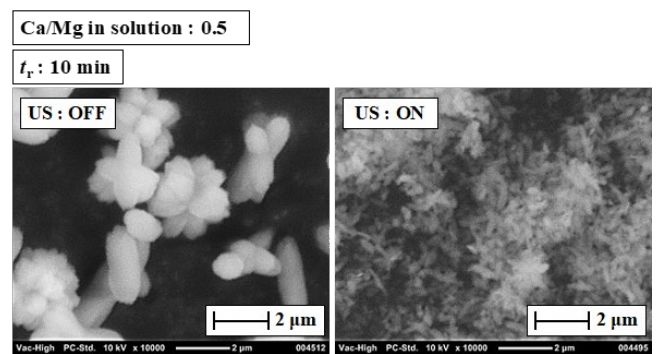


Fig. 20 Comparison of SEM observation

3. 2. 4 F_{CO_2} の増加により CO_2 ファインバブル供給数を変化させた場合

Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を生成することを目的とし、 CO_2 ファインバブル水調製時における CO_2 供給流量を 15 倍に増加させることで、 CO_2 ファインバブルの滞留数を増加させ、局所過飽和場の面積を増大させた。 F_{CO_2} が 22.3 mmol/(L・min) の条件下において調製した CO_2 ファインバブル水を用いた場合の W_{dolomite} および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 21 に示す。US を併用しない場合、Mg/Ca 比が 0.46 の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が主生成物となった。US を併用する場合、併用しない場合に比べて C_{dolomite} が 1.3 倍に増加し、Mg/Ca 比が 0.97 まで増大することが明らかとなった。これは、 F_{CO_2} の増加にともなう CO_2 ファインバブル数の増大により局所過飽和場の面積が増大したことに起因すると考えられる。得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒径分布の比較を Fig. 22 に示す。

US 照射を併用しない場合では約 330 nm にピークを

有する粒子径分布が得られた。US 照射を併用すると $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒子分布径が低粒子径側に移行し、約 120 nm にピークを有する粒子径分布が得られることがわかる。また、Fig. 23 に得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の SEM 画像の比較を示す。US 照射の有無によらず紡錘状の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子が得られた。

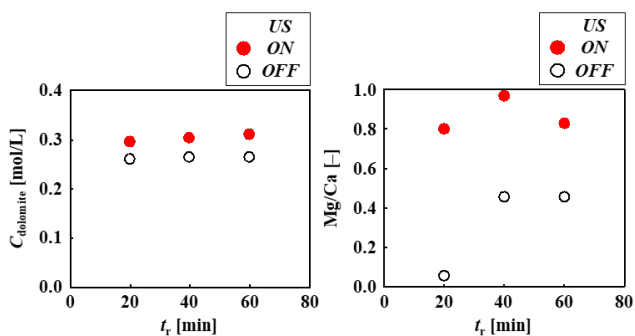


Fig. 21 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

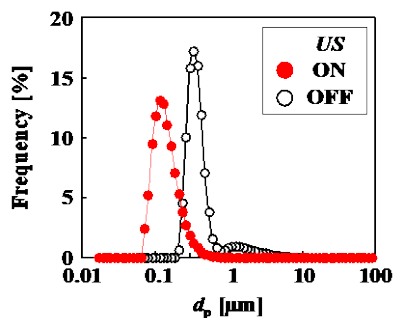


Fig. 22 Comparison of particle size distribution of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

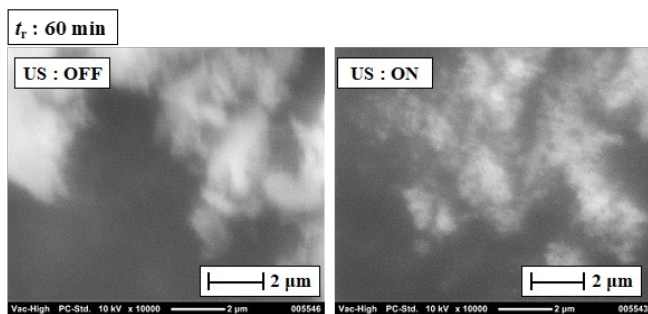


Fig. 23 Comparison of SEM observation

3.3 脱 K 苦汁より得られた炭酸塩を出発原料とした無機蛍光体材料の合成

3.3.1 無機蛍光体の発光スペクトル

3.2 項で得られた各炭酸塩を TbCl_3 および CeCl_3 水溶液に 60 min 浸漬させ、無機蛍光体に転換した。その結果、複塩である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ はアラゴナイトに比べ、高い発光強度を示す無機蛍光体の合成に適していることを確認した。Fig. 24 に Mg/Ca 比がほぼ一定で d_p の異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を母体結晶とした無機蛍光体の発光スペクトルの比較を示す。254 nm の紫外線照射下で 489, 544, 585, 621 nm にピークを有する蛍光スペクトルが得られ、緑色の発光を示すことを目視でも確認した。さらに、母体結晶の d_p の減少にともない発光強度が増大することがわかる。これは複塩が物理的および化学的性質に優れていることに起因すると推察される。

3.3.2 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質と無機蛍光体の発光強度の関係

さらに、3.2 項で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比および d_p が異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を母体結晶とした無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響を検討するために、3.2 項で述べた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、市販のカルサイト型 CaCO_3 および Mg/Ca 比が 1.0 の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を 298 K の TbCl_3 と CeCl_3 の混合溶液に 60 min 浸漬させ、無機蛍光体を合成した。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 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. 25 に示す。比較として、既往研究において d_{bb} が 40 μm (●) または 2000 μm (▲) の CO_2 気泡を pH が 6.8、 T_S が 298 K の脱 K 苦汁に連続供給する系で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結果も示す。無機蛍光体の発光ピーク強度は、 d_p が 2.6 μm 以上の範囲では、Mg/Ca 比が約 0.50 で極大値を示した。また、 d_p が 2.6–8.2 μm の範囲における d_p に対する発光ピーク強度の依存性は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比に対する依存性に比べ些少であるが、 d_p を 10 μm 以下に減少させることで発光ピーク強度が増加した。さらに、 d_p が 0.1–0.3 μm の範囲では、無機蛍光体の発光ピーク強度が 2.6–8.2 μm の範囲に比べ約 3 倍に増大したことがわかる。したがって、脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブル水を添加する系において、ファインバブル滞留数を増大させ、US を照射し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子を製造すれば、照明、発光ディスプレイやディスプレイのバックライトに活用可能な高い発光強度を有する無機蛍光体に転換できることが示唆される。

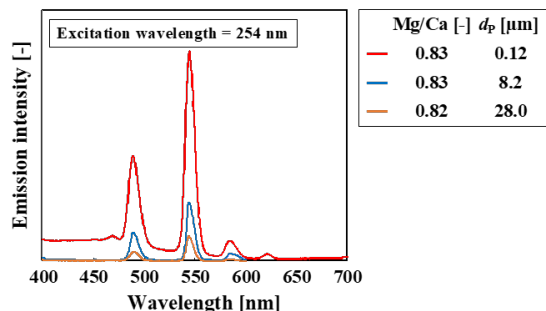


Fig. 24 Comparison of emission spectra of inorganic phosphor

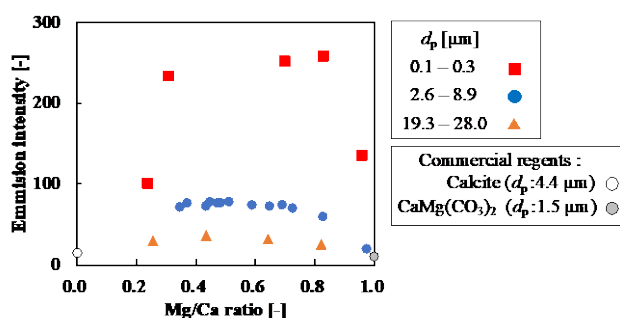


Fig. 25 Relationship between Mg/Ca ratio and emission peak intensity at various d_p values

4. 結言

脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブルを連続供給する系において、US の併用が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析に及ぼす影響を検討した結果、超音波の有無に関わらず、いずれの t_r においても $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ および NaCl の回析ピークが確認された。また、US の併用により t_r に対する W_{dolomite} および Mg/Ca 比の増加が顕著となり、US 照射下では t_r が 120 min で Mg/Ca 比が 0.97、 d_p が 1 μm 程度の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が得られた。

さらなる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の微粒化を目的とし、脱 K 苦汁の溶液体積の減少によって US の単位溶液体積当たりの照射効率の増加を図るため、脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブル水を添加する系において、超音波の併用効果を検討した結果、60 min 間の US 照射により、 Mg/Ca 比が約 0.3 の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の W_{dolomite} が顕著に増大し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の d_p が約 200 nm まで減少した。また、US を照射しない場合では紡錘状の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 粒子が得られ、US を照射することで球状の CaCO_3 微粒子が生成した。

得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子の Mg/Ca 比の向上を図

るため、脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブル水を添加する系において、 CO_2 ファインバブル水の添加速度、添加順序、および脱 K 苦汁の Ca/Mg 比を変化させた結果、いずれも $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子の Mg/Ca 比に及ぼす影響は些少であった。さらに、 CO_2 ファインバブル水の調整時の F_{CO_2} を 22.3 mmol/(L·min) まで増加させることで CO_2 ファインバブルの滞留数を増大させた結果、60 min の US 照射によって、 Mg/Ca 比が 0.83、 d_p が 120 nm の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が得られた。したがって、脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブルを添加する系でのファインバブル滞留数の増大と US 照射の併用は Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子の製造に有効であることがわかった。

得られた Mg/Ca 比および d_p が異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ またはアラゴナイトに発光中心となる Tb^{3+} イオンおよび増感剤となる Ce^{3+} イオンを固溶置換させた結果、いずれの場合においても緑色発光を示す無機蛍光体が得られ、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を母体とした蛍光体の発光強度はアラゴナイトに比べ増大した。さらに、 d_p が 0.1 – 0.3 μm の範囲の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を母体結晶とした場合では、2.6 μm 以上の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に比べ無機蛍光体の発光ピーク強度が約 3 倍に増大する知見を得た。したがって、脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブル水を添加する系におけるファインバブル滞留数の増大と US の併用は、蛍光特性に優れる無機蛍光体に転換可能な $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ナノ粒子を製造できることを明らかにした。

5. 文献

- 1) K. Masaoka, N. Yoshikawa, M. Hasegawa, R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama, J. Chem. Eng. Jpn., 49, 42–47(2016)
- 2) T. Fujita, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 63, 15–20 (2009)
- 3) M. Matsumoto, Y. Wada, Y. Tsuchiya, S. Kamei, K. Masaoka, T. Hiaki, J. Chem. Eng. Jpn., 53(5), 190–197 (2020)
- 4) M. Matsumoto, Y. Wada, K. Onoe, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 68, 323–329 (2014)
- 5) M. Matsumoto, Y. Wada, R. Otsu, N. Kobayashi, M. Okada, J. Cryst. Growth, 539, 125622-1–125622-6 (2020)

- 6) K.D. Crom, Y.W. Chiang, T.V. Gerven, R.M. Santos, *Chem. Eng. Res. Des.*, 104, 180–190 (2015)
- 7) R. Beck, J.P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, 312, 2226–2238(2010)
- 8) R. Chang, S. Kim, S. Lee, S. Choi, M. Kim, Y. Park, *Front. Energy Res.*, 5, 1–12 (2017)
- 9) E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A.F. Fuentes and P. Quintana, *Polyhedron*, 19(22-23), pp.2345-2351 (2000)
- 10) A.N. Copp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75, p.135 (1996)
- 11) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, 76, pp.374-375 (1989)
- 12) E. Usdowski, Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists, Oxford, pp.345-360 (1994)
- 13) S. Sadhu, P. S. Chowdhury and A. Patra, *J. Lumin.*, 126, 387-392 (2007)
- 14) T. Oomiri and Y. Kitano, *Geochem. J.*, 21, pp.59-65 (1987)
- 15) 松本真和, 亀井真之介, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 1 理工学 農学・生物学編, 2021, pp.56-72 (2021)
- 16) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, 1624–1630 (2010)
- 17) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 469, 36–41 (2017)
- 18) M. Matsumoto, M. Ohno, Y. Wada, T. Sato, M. Okada, T. Hiaki, *J. Cryst. Growth*, 469, 91–96 (2017)
- 19) Y. Wada, M. Matsumoto, K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, 373, pp.92-95 (2013)
- 20) P. Riesz, T. Kondo, *Free Radic. Biol. Med.*, 13, 247–270 (1992)
- 21) J. Lee, T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, *J. Phys. Chem. C*, 111(51), 19015–19023 (2007)
- 22) T. Ando, M. Fujita, P. Bauch, A. Foucaud, H. Somiya, T. Kimura, 1(1), S33-S37 (1994)

Synthesis of Carbonate Nano-particles from Concentrated Brine by CO₂ Fine Bubble Injection under Ultrasonic Irradiation, and Conversion to Inorganic Phosphor

Masakazu Matsumoto, Shinnosuke Kamei

College of Industrial Technology, Nihon University

Summary

To develop a utilization system for seawater resources based on the salt production process, a method for recovery and upgrading of Ca and Mg from the concentrated brine discharge of a salt manufacturer in Japan was examined. From a salt solubility viewpoint, the synthesis of carbonate such as CaCO₃ and dolomite (CaMg(CO₃)₂) by reactive crystallization between the dissolved Ca²⁺ and Mg²⁺ ions in concentrated brine and CO₂ can be considered as an effective separation/recovery method. CaCO₃ has three crystal structures (polymorphs): stable calcite, metastable aragonite, and unstable vaterite, and the physicochemical properties (e.g., thermal stability, solubility, and density) depend on the polymorphs. In addition, it is necessary to not only uniform polymorph but also downsizing of particles in order to achieve high functionality in each industrial application. On the other hand, CaMg(CO₃)₂, which is the double salt of CaCO₃ and MgCO₃, has a crystal structure that is derived from the structure of the calcite of CaCO₃ by replacement of Ca²⁺ in the calcite to Mg²⁺, and it is widely used in various industrial fields. Furthermore, if the increase in Mg/Ca ratio and micronization of CaMg(CO₃)₂ can be achieved during the reactive crystallization process, applications as a mother crystal of inorganic phosphor with superior luminescent properties are expected. In this study, we used minute gas–liquid interfaces around CO₂ fine bubbles activated by ultrasonic (US) irradiation as new reaction fields and developed a crystallization technique to produce the carbonate nanoparticles from the concentrated brine. At the minute gas–liquid interfaces, local supersaturation is generated because of the acceleration of CO₂ mass transfer and the accumulation of Ca²⁺ caused by minimizing the bubble diameter, and because of the increment of local temperature caused by the pressure oscillations with US irradiation. When the addition of ion exchanged water containing CO₂ fine bubbles and US irradiation to the concentrated brine with adjusted Ca/Mg ratio, aragonite was obtained at Ca/Mg ratio of 0.33–0.4 and the carbonate yield was increased by US irradiation regardless of Ca/Mg ratio. Additionally, by increasing the residence number of CO₂ fine bubbles, CaMg(CO₃)₂ nanoparticles with a Mg/Ca ratio of 0.83 and an average size of 120 nm were obtained from the concentrated brine. Moreover, the obtained carbonate from the concentrated brine was converted to an inorganic phosphor by immersing it into a TbCl₃/CeCl₃ mixed solution at 298 K for 60 min. Consequently, CaMg(CO₃)₂ was better than aragonite for the synthesis of green inorganic phosphor with a high emission intensity, and the emission intensity of CaMg(CO₃)₂ phosphor increased with decreasing the average size of CaMg(CO₃)₂ as a mother crystal.