

## 超音波キャビテーションを活用した製塩脱 K 苦汁からの 炭酸塩の製造と蛍光体化

亀井 真之介, 松本 真和

日本大学生産工学部

### 概要

製塩プロセスの効率化を図るためには、苦汁中の K を冷却晶析によって KCl として回収した後の脱 K 苦汁中に残存する Ca・Mg の新規回収・高品位化法を開発する必要がある。本研究は、超音波キャビテーションを用いた脱 K 苦汁からの有用炭酸塩化合物として期待される CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ドロマイト) の製造手法の確立である。ドロマイトの結晶構造は複塩構造を有し、一般的に複塩物質は、単塩や固溶体と比較して物理的性質や化学的性質が高いことが知られている。このため脱 K 苦汁から合成したドロマイトの応用利用として蛍光材料への機能性付与が簡便に行えるのではないかと考え、蛍光体化への検討も行った。

本研究で得られた結果を下記にまとめる。

- 1) 超音波キャビテーションを活用しても脱 K 苦汁単味からでは、ドロマイトの単相合成は行えなかった。
- 2) 脱 K 苦汁に CaCl<sub>2</sub> を添加し、溶液中の Ca/Mg モル比を 0.5 に調整することにより、ドロマイトの単相合成を行うことが可能であった。
- 3) 脱 K 苦汁から合成されたドロマイトを発光イオン溶液に浸漬させることにより、試薬から合成されたドロマイトと同等の発光強度を示す緑色発光および赤色発光ドロマイト蛍光体を合成することができた。
- 4) 配合混合比を変化させることにより、さまざまな発光色の制御が可能であった。

Ca/Mg モル比を 0.5 に調整にさせた脱 K 苦汁中を用いて超音波キャビテーションを 20 分照射させるだけでドロマイトのナノ粒子が簡便に合成できることを見出した。また、浸漬処理を行うことにより、緑色発光または赤色発光を示すドロマイトの蛍光体化が簡便に行えた。緑色発光蛍光体と赤色発光蛍光体の配合混合比を変化させることで、緑、黄緑、黄色、オレンジ、赤色といった多くの発光色を制御させたドロマイト蛍光体を作製することが可能であった。これらはガイド灯やインテリア灯としての活用に期待ができると考える。

### 1. 緒言

海水中に溶存する成分としては、塩化物、硫酸、重炭酸、臭化物、ホウ酸、フッ化物といった陰イオンと、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ストロンチウムといった陽イオンが存在しており、全塩分の 99.9%以上がこれらで構成されている<sup>1)</sup>。海水中の陽イオンの多くは有用な機能性セラミックス材料の構成元素として使用されており、海水資源を原料として利用することで、機能性セラミックス

を合成できる可能性がある。例えば、カルシウム系材料は、石灰石(炭酸カルシウム)を主体として大量生産、大量消費型の製鉄、セメント、セッコウ(硫酸カルシウム)、石灰(酸化カルシウムや水酸化カルシウム)、地球環境浄化をはじめ、生体材料(リン酸カルシウム)など広い工業分野で用いられている<sup>2)</sup>。このため、海水から有用な無機材料の合成が可能ではないかと考えた。一方で、無機材料に代表される機能性セラミックス材料は、例えば水熱反応を利

用した合成では、高温、高圧、長時間反応などの反応条件が必要である。水や液体に周波数 20kHz 以上の超音波を照射して生じるキャビテーションを活用すると、溶液内は超音波照射により発生した微小気泡の圧壊により、瞬間的に高温、高圧、高速流動といった極限状態の化学反応場(ホットスポット)を形成する<sup>3)</sup>。このホットスポットを利用することにより、簡便にかつ短時間で機能セラミックス材料の合成が行えることが期待できる。これまでに超音波照射合成により単純酸化物や複合酸化物の合成が報告されている<sup>4,5)</sup>ことから、海水を原料資源と捉え、超音波照射を用いることにより機能性材料の合成が可能ではないかと考えた。我々は、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )に着目した。ドロマイトは炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )と炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )が 1:1 のモル比で組み合わせられた複塩で、カルサイト構造を示す菱面体中心の Ca が Mg に置き換わった構造を有している(Fig.1)。しかしながら、世界各地で産出される天然ドロマイトは、化学組成が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ではなく、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などをわずかながら含有しており、Ca/Mg モル比も 1 でないことが多い。一般に複塩構造を示す物質は、単塩や固溶体と比較して物理的性質や化学的性質が高いことが知られている。ドロマイトは単塩であるカルサイトと比較すると、密度、硬度、屈折率が高い。我々は溶媒に純水を用いて試薬からのドロマイトの超音波照射合成が行えることをすでに見出している<sup>6)</sup>。また、超音波照射合成したドロマイトを母体結晶にした蛍光体化への転換方法とその蛍光特性について報告をしている<sup>7)</sup>。そこで、本研究では超音波キャビテーションを用いた脱 K 苦汁からのドロマイトの製造手法の確立および無機蛍光体材料化への検討を行った。

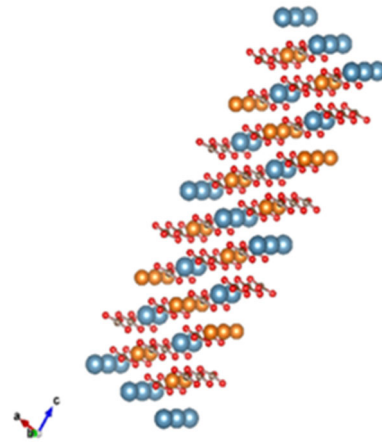
## 2. 研究方法

### 2.1 製塩脱 K 苦汁

製塩脱 K 苦汁は、製塩企業より提供を受けた脱 K 苦汁を用いた。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、 $\text{MgCl}_2$ 、NaCl、 $\text{CaCl}_2$  がそれぞれ 2,100、1,100、670  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  である。

### 2.2 脱 K 苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成

脱 K 苦汁 100 ml に  $1.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に調製した炭酸ナトリウム水溶液および  $0.8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に調製した炭酸水素ナトリ

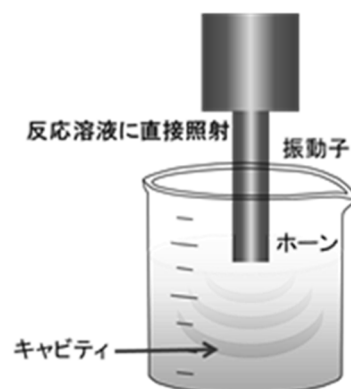


**Fig.1** Local crystal structure of dolomite.(Blue circle: Ca, Orange circle: Mg, Red circle: O, Brown circle: C)

ウム水溶液を添加し、3 mm ホーンチップのホモジナイザーを用いた直接超音波照射を行った(Fig.2)。反応温度はウォーターバスを用いて、室温~65°C に保ち、20 kHz、40 W の照射条件下で 20 分間行った。その後、ろ過、洗浄を行い、40°C の乾燥を行い生成物を得た。また、試薬を用いたドロマイトの超音波照射合成における最適合成条件<sup>6)</sup>を基に、塩化カルシウムを用いて脱 K 苦汁中の Ca/Mg モル比を 0.5 に調整して同様の合成を行った。

### 2.3 浸漬法によるドロマイト蛍光体の合成

合成して得られたドロマイトの蛍光体化については浸漬法を用いて、緑色発光蛍光体および赤色発光蛍光体化への処理を行った。緑色発光蛍光体の合成は、それぞれ  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に調製した塩化テルビウム六水和物および



**Fig.2** Schematic diagram of formation of dolomites with ultrasonic irradiation.

塩化セリウム七水和物混合溶液に合成ドロマイトを 1 mass%添加し、室温下で 2 時間浸漬させた。その後、ろ過、洗浄、40°C の乾燥を行い生成物を得た。赤色発光蛍光体の合成は、0.1 または 0.2 mol・dm<sup>-3</sup> に調製した塩化ユウロピウム六水和物溶液を用いて同様に浸漬処理をさせた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 脱 K 苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成

脱 K 苦汁を用いたドロマイトの超音波照射合成の生成物の XRD 図形を Fig.3 に示す。リファレンスとなるドロマイトの回折パターンと比較したところ、脱 K 苦汁をそのまま用いて合成を行うと 2θ=30°付近の最強回折ピーク位置がわずかながら異なることが観察された。また、2θ=13°, 27°付近にもドロマイトの回折ピークではない副生成物相の確認もされた。これより、脱 K 苦汁を直接用いてのドロマイトの合成はできなかった。そこで、試薬からの合成条件を基に、脱 K 苦汁中の Ca/Mg モル比を 0.5 に変更して合成を行った。Ca 濃度調整脱 K 苦汁を用いた生成物は、リファレンスとなるドロマイトの最強回折ピークをはじめほとんどの回折パターンと良く一致した (Fig.4)。また、シェラー式を用いて合成したドロマイトの結晶子径を算出したところ 17 nm であった。

また、Ca/Mg モル比を 0.5 に調整したドロマイトの赤外吸収スペクトルを Fig.5 に示す。ドロマイトは炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) と似た吸収スペクトル波形を示すが、ドロマイト特有の吸収帯<sup>8)</sup>である 729 cm<sup>-1</sup> および 1815 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークがそれぞれ観察された。赤外吸収スペクトル測定からもドロマイト合成の定性が行えた。

超音波キャビテーションを活用したドロマイトの生成メカニズムとしては、溶解度積が大きく関係していると推測している。海水中の代表的なカルシウムおよびマグネシウム化合物の 18~25°C での溶解度積 K<sub>sp</sub> は、CaCO<sub>3</sub> (アラゴナイト) 6.9×10<sup>-9</sup>, CaCO<sub>3</sub> (カルサイト) 4.8×10<sup>-9</sup>, CaCO<sub>3</sub> (バテライト) 2.4mg/100ml, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 2.26×10<sup>-9</sup>, MgCO<sub>3</sub> 3.5×10<sup>-8</sup>, ドロマイト 16.90 である<sup>9)</sup>。脱 K 苦汁に炭酸源を添加した直後には反応溶液中で炭酸カルシウムが迅速に形成されると考える。このときの炭酸カルシウムは、種々の陽イオンを結晶構造内に取り込んでいると推定され、超音波キャビテーションが与えられることにより急速に結晶化される。脱 K 苦汁の直接使用において、Ca/Mg モル比はお

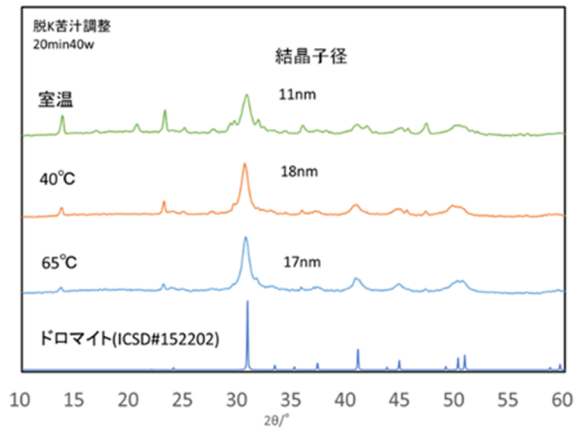


Fig.3 XRD patterns of samples prepared by sonochemical synthesis using removed-K bittertern.

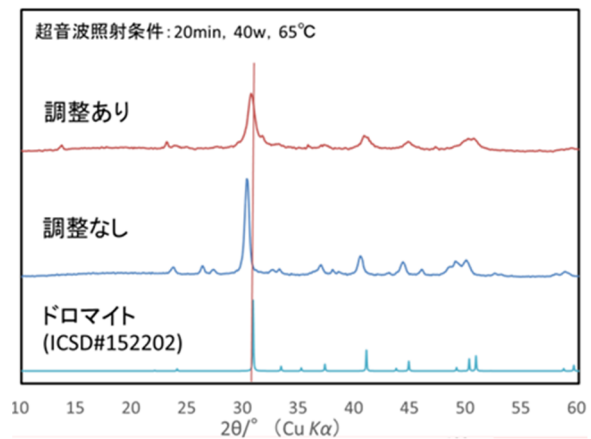


Fig.4 XRD patterns of sample adjusted to Ca/Mg molar ratio 0.5.

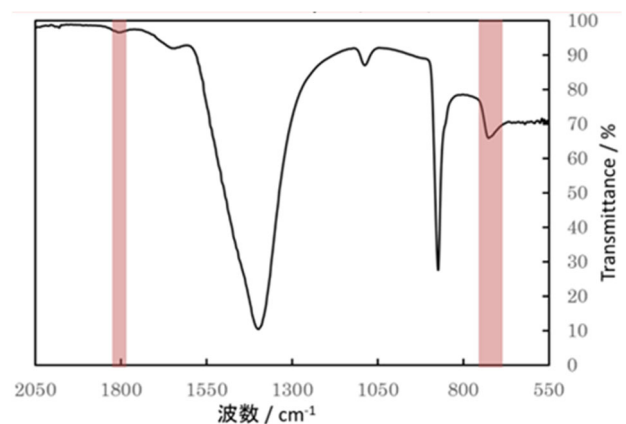


Fig.5 IR spectrum of sample adjusted to Ca/Mg molar ratio 0.5.

よそ 0.32 である。溶存している陽イオン種が多い場合はアラゴナイト型が形成されやすい。反応時間 20 分でドロマイトが得られなかったのは、アラゴナイト生成量が多くドロマイト化までの反応が進まなかったためと推察している。塩化カルシウムを添加し Ca/Mg モル比を 0.5 に調整した場合は、反応溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン量が増大しカルサイト型の形成を支配的に促せたため反応時間 20 分でドロマイトの合成が行えたと考えている。

これらより、塩化カルシウムを脱 K 苦汁へ添加し Ca/Mg モル比を 0.5 と調整した後、超音波キャビテーションを活用することにより容易にドロマイトのナノ粒子を合成することが可能であった。

### 3.2 浸漬法によるドロマイト蛍光体の合成

脱 K 苦汁から合成したドロマイトを用いて蛍光体化の検討を行った。浸漬処理により得られた  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Tb}^{3+}$  共固溶ドロマイト蛍光体の励起発光スペクトル測定を Fig.6 (左) に示す。一般的に母体結晶中に  $\text{Ce}^{3+}$  イオンが固溶されると、近紫外領域に発光バンドを有するようになる<sup>10)</sup>。 $\text{Tb}^{3+}$  イオンは近紫外領域に励起バンドを有することから、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンの発光バンドと  $\text{Tb}^{3+}$  イオンの励起バンドが重なり、電子のエネルギー伝達(共鳴伝達)が生じる。このため、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンのみの単固溶よりも、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンと  $\text{Tb}^{3+}$  イオンを共固溶させた蛍光体の方が発光強度をはじめとする蛍光特性は向上する。得られた発光バンドは 4 つ観測され、それぞれ  $\text{Tb}^{3+}$  イオンの発光遷移に帰属される  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$  (490 nm),  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  (543 nm),  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$  (585 nm) および  $^5\text{D}_4 -$

$^7\text{F}_3$  (622 nm) であった。紫外線 (254 nm) 下で比視感度の高い緑色発光を示す蛍光体が簡便に合成できた。また、浸漬後の XRD 測定結果を Fig.6 (右) に示す。調製した浸漬溶液濃度が高かったためか、ドロマイトの結晶性は大きく低下した。しかしながら、新たな副生成物や分解物といった相は観察されなかった。試薬および純水を用いて合成したドロマイトを用いて、同様に浸漬処理を行いそれぞれの蛍光体の発光強度比較を行ったところ、ほぼ同じ発光強度を示した。これらより、脱 K 苦汁からでも高純度のドロマイトが合成できていることが示唆された。

同様に、浸漬処理により得られた  $\text{Eu}^{3+}$  固溶ドロマイト蛍光体の励起発光スペクトル測定を行ったところ、こちらも  $\text{Eu}^{3+}$  イオンに帰属される発光バンドが観察された (Fig.7 (左))。  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  (590 nm),  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  (614 nm),  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$  (650 nm) および  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  (697 nm) に  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの発光遷移が観察された。こちらも紫外線 (254 nm) 下で赤色発光を示す蛍光体が簡便に合成できた。こちらも浸漬後のドロマイトの結晶性は大きく低下した (Fig.7 (右))。しかしながら、新たな副生成物や分解物といった相は観察されなかった。

合成した緑および赤色に発光するドロマイト蛍光体の配合混合比を変化させることで、緑、黄緑、黄色、オレンジ、赤色といった多くの発光色を制御させたドロマイト蛍光体を作製することが可能であった。これらは、ガイド灯やインテリア灯としての活用ができると考えている。

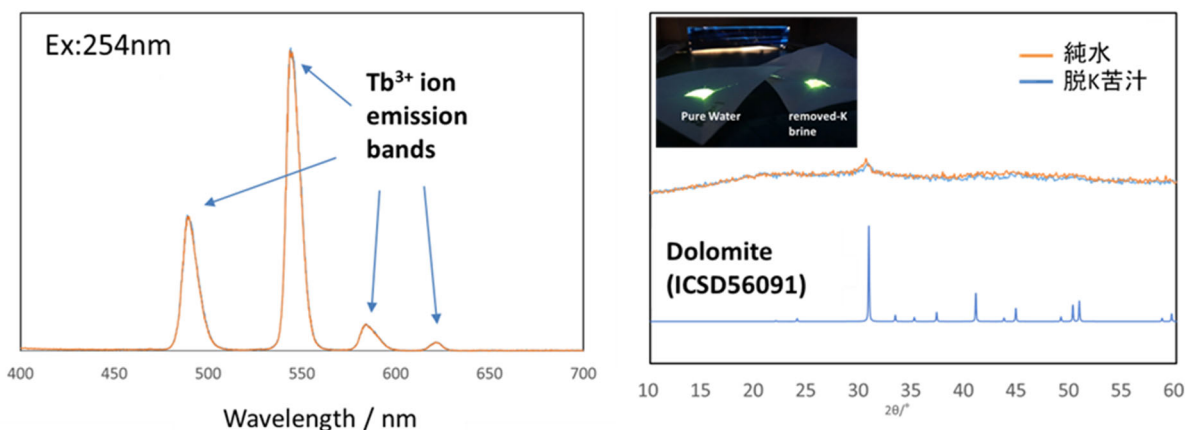


Fig.6 Emission spectrum (left) and XRD patterns (right) of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped dolomite.

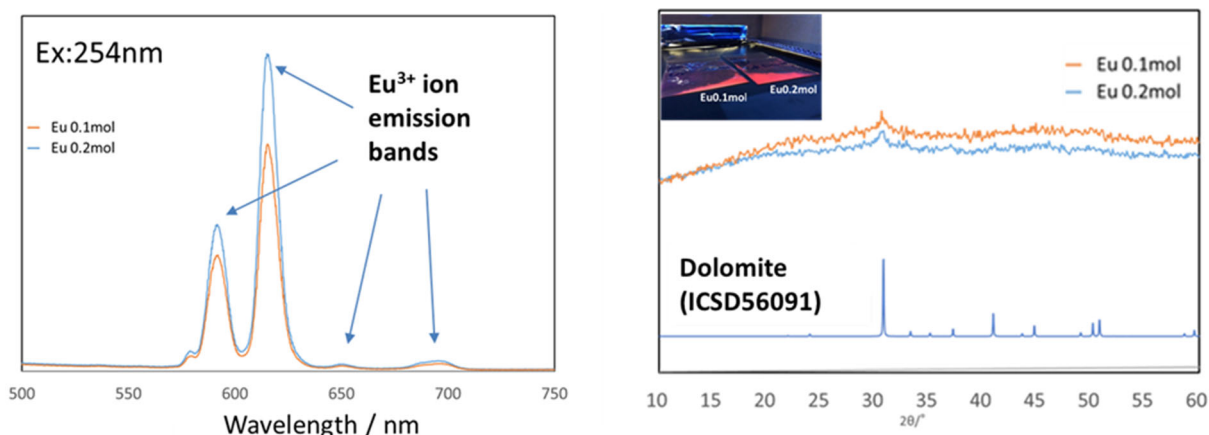


Fig.7 Emission spectra (left) and XRD patterns (right) of  $\text{Eu}^{3+}$  doped dolomite.

#### 4. 結言

超音波照射から生じるキャビテーションを活用することで、製塩脱 K 苦汁から機能性材料として期待されるドロマイトの合成および蛍光体化の検討を行った。以下の知見が得られた。

- 1) 超音波キャビテーションを活用しても脱 K 苦汁単味では、ドロマイトの単相合成は行えなかった。
- 2) 脱 K 苦汁に  $\text{CaCl}_2$  を添加し、溶液中の Ca/Mg モル比を 0.5 に調整することにより、ドロマイトの単相合成を行うことが可能であった。
- 3) 脱 K 苦汁から合成されたドロマイトを発光イオン溶液に浸漬させることにより、試薬から合成されたドロマイトと同等の発光強度を示す緑色発光および赤色発光ドロマイト蛍光体を合成することができた。
- 4) 配合混合比を変化させることにより、さまざまな発光色の制御が可能であった。

#### 5. 文献

- 1) 塩事業センター編, 海水と製塩 -データブッカー-, 公益財団法人塩事業センター, (2006) p.2.
- 2) 安江 任, カルシウム系素材の材料設計, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.13, No.324 (2006) p.309-320.

- 3) Kenneth S. Suslick, David A. Hammerton, Raymond E. Cline, Jr, J. Am. Chem. Soc., 108, 5641-5642 (1986).
- 4) Yanqin Wang, Xianghai Tang, Lunxiang Yin, Weiping Huang, Yaron Rosenfeld Hacohen, Aharon Gedanke, Aharon Gedanken, Adv. Mater., 12, No.16, 1183-1186 (2000).
- 5) R.B. Basavaraj, H. Nagabhushana, B. Daruka Prasad, G.R. Vijayakumar, Ultrasonics Sonochemistry, 34, 700-712 (2017).
- 6) 亀井真之介, 古川茂樹, 無機マテリアル学会第 129 回学術講演会講演要旨集, (7), p.14-15 (2014).
- 7) 亀井真之介, 古川茂樹, 第 32 回希土類討論会要旨集, 2A-13, p.140-141 (2015).
- 8) 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, (1995) p.286.
- 9) 守吉佑介ら, 無機材料必須 300 -原理・物性・応用-, 三共出版, (2008) p.480, 497-499, 502, 503.
- 10) Xin-min Zhang, Wen-lan Li, Kyoung Hyuk Jang, Hyo Jin Seo, Current Applied Physics, 12, 299-302 (2012).

## Production of Carbonates from Removed-K Bittern by Ultrasonic Cavitation Strategy and Application for Phosphor Material

Shinnosuke Kamei, Masakazu Matsumoto

College Industrial Technology, Nihon University

### Summary

The objective of this research is to study the production of carbonates from removed-K bittern by ultrasonic cavitation strategy. We focused on dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Dolomite is a double salt in which calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and magnesium carbonate ( $\text{MgCO}_3$ ) are regularly combined at a molar ratio of 1:1. By using ultrasonic irradiation, it is advantageous that the particle diameter obtained becomes nano-sized. Therefore, the synthesis of nanomaterial from seawater becomes possible. We reported a new synthetic approach to obtain dolomite and report the synthesis of dolomite phosphor as an application material.

The results obtained in this study are summarized below.

- 1) The use of removed-K bittern only did not result in the single phase of dolomite.
- 2) By adding  $\text{CaCl}_2$  and adjusting to 0.5 of the Ca/Mg molar ratio, dolomite could be synthesized.
- 3) By immersing dolomite synthesized from removed-K bittern, the phosphor equivalent to dolomite synthesized from a reagent could be prepared.
- 4) By changing the mixing ratio, it was possible to synthesize dolomite phosphors with various emission.