

産総研シンポジウム 窒素循環における課題とその解決にむけて

産業由来の排ガス・廃水からの 希薄窒素回収技術開発

川本徹
国立研究開発法人産業技術総合研究所

2021年11月8日

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP18016) の結果得られたものです。

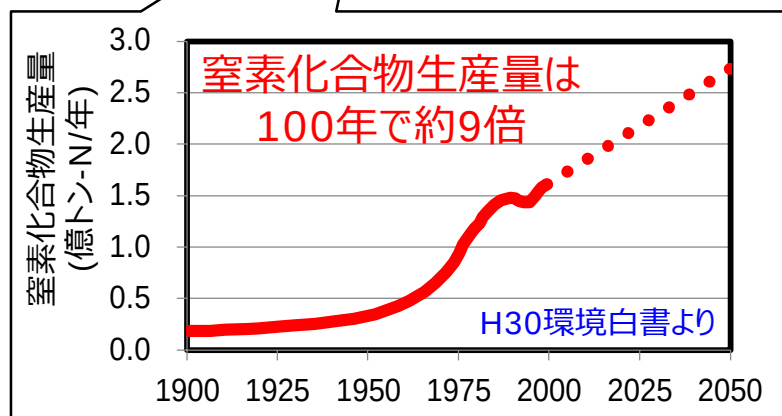
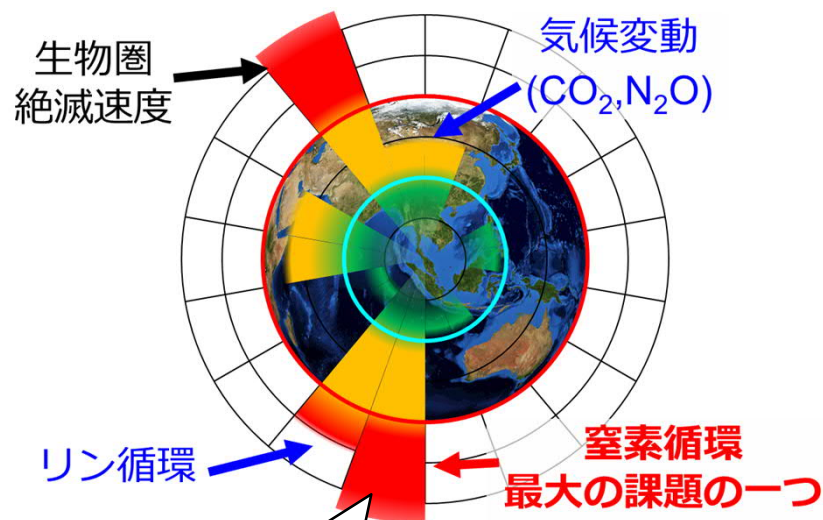
目次

1. 背景

2. ムーンショット型研究開発事業「産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出」
3. 窒素循環技術のためのアンモニア・アンモニウム吸着材

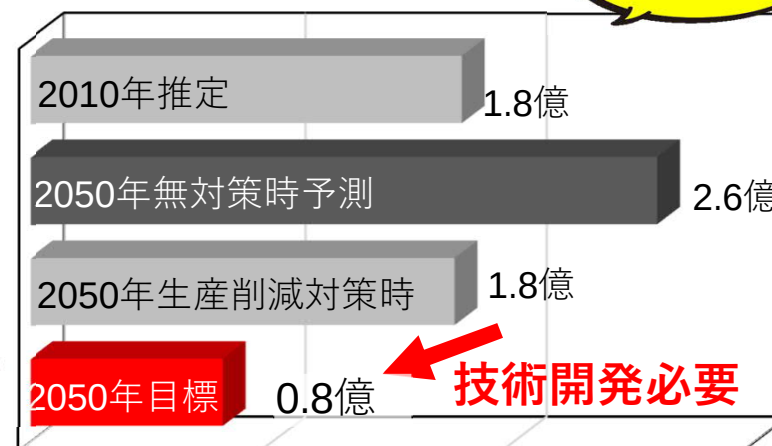
窒素化合物排出は最大の環境問題の一つで、**排出量1億トン-N/年削減**が必要

【プラネタリーバウンダリーの最大の問題の一つ】



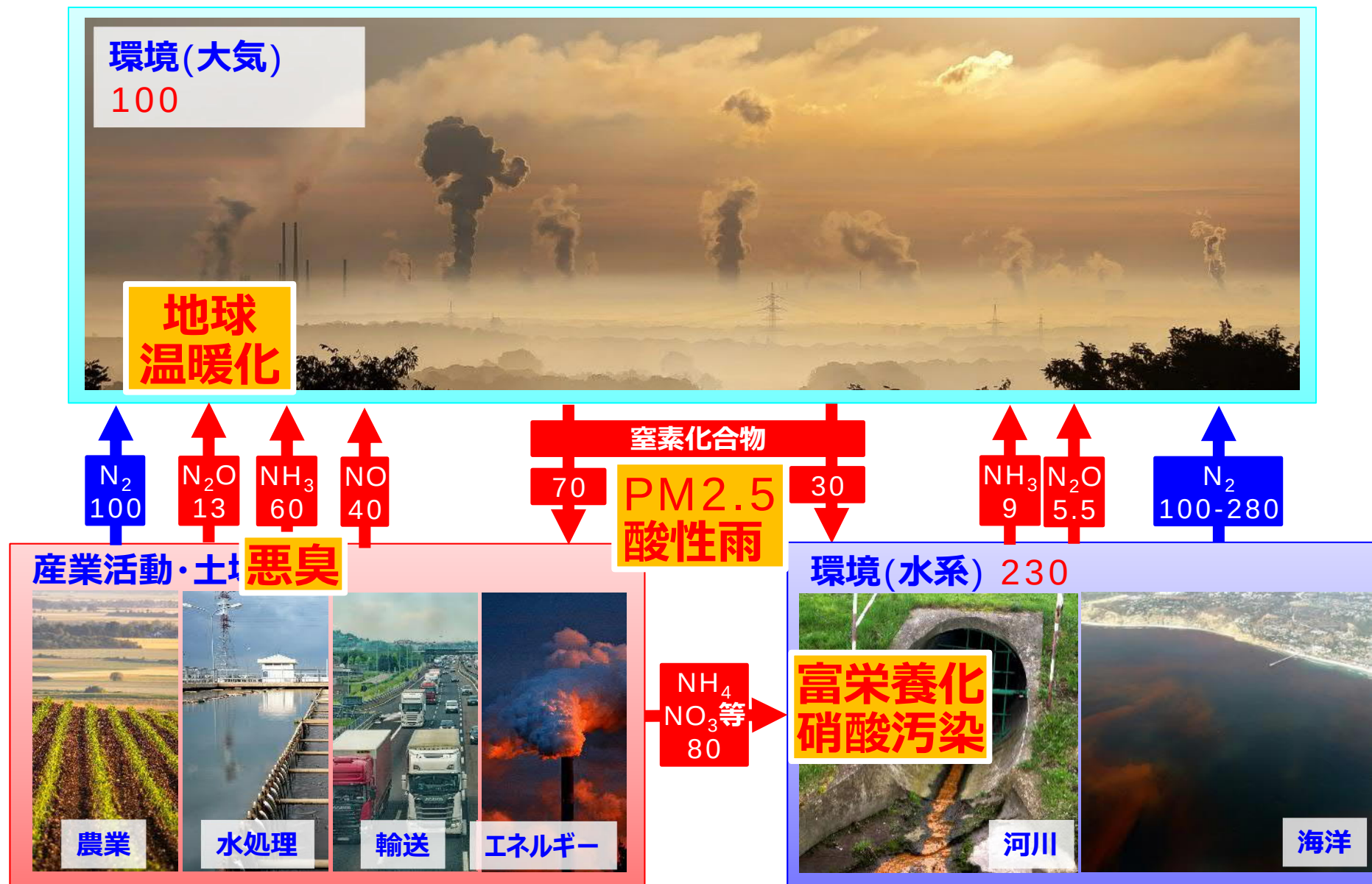
生産量の激増に伴い、環境への排出量も増大

【人為的窒素化合物排出量の目標設定】



1億トン-N/年の削減を実現する 技術開発が必要

産業活動・環境中の活性窒素の フロー・ストック(百万トン/年)



環境(大気)

100

産業活動を維持しながら、窒素化合物を
環境に放出しない技術
→ 窒素循環技術

N_2
100

N_2O
13

NH_3
60

NO
40

窒素化合物

70

PM2.5
酸性雨

30

NH_3
9

N_2O
5.5

N_2
100-280

産業活動・土壌悪臭



農業



水処理



輸送



エネルギー

NH_4
 NO_3 等
80

環境(水系) 230



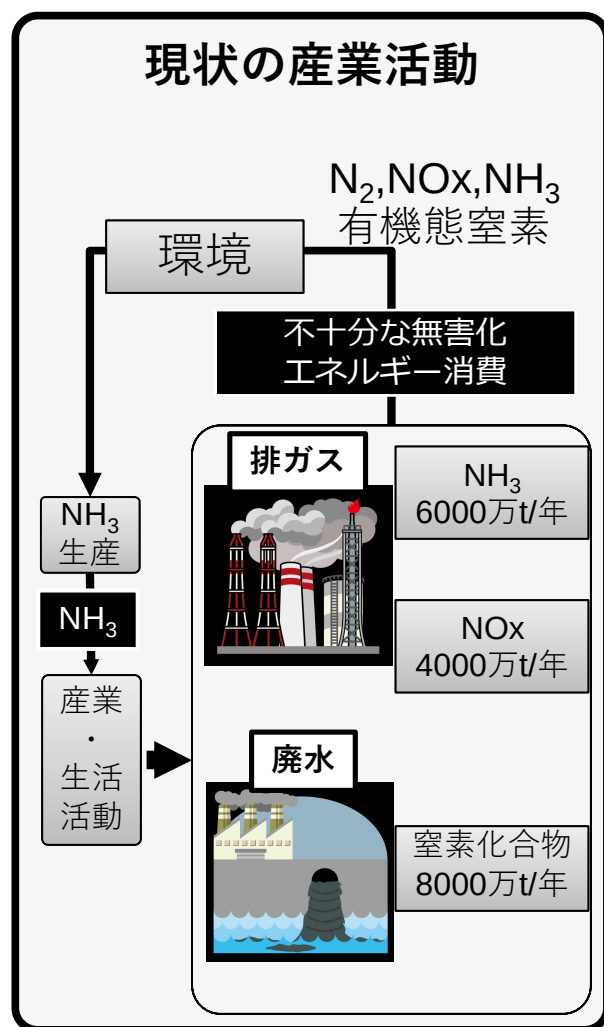
河川



海洋

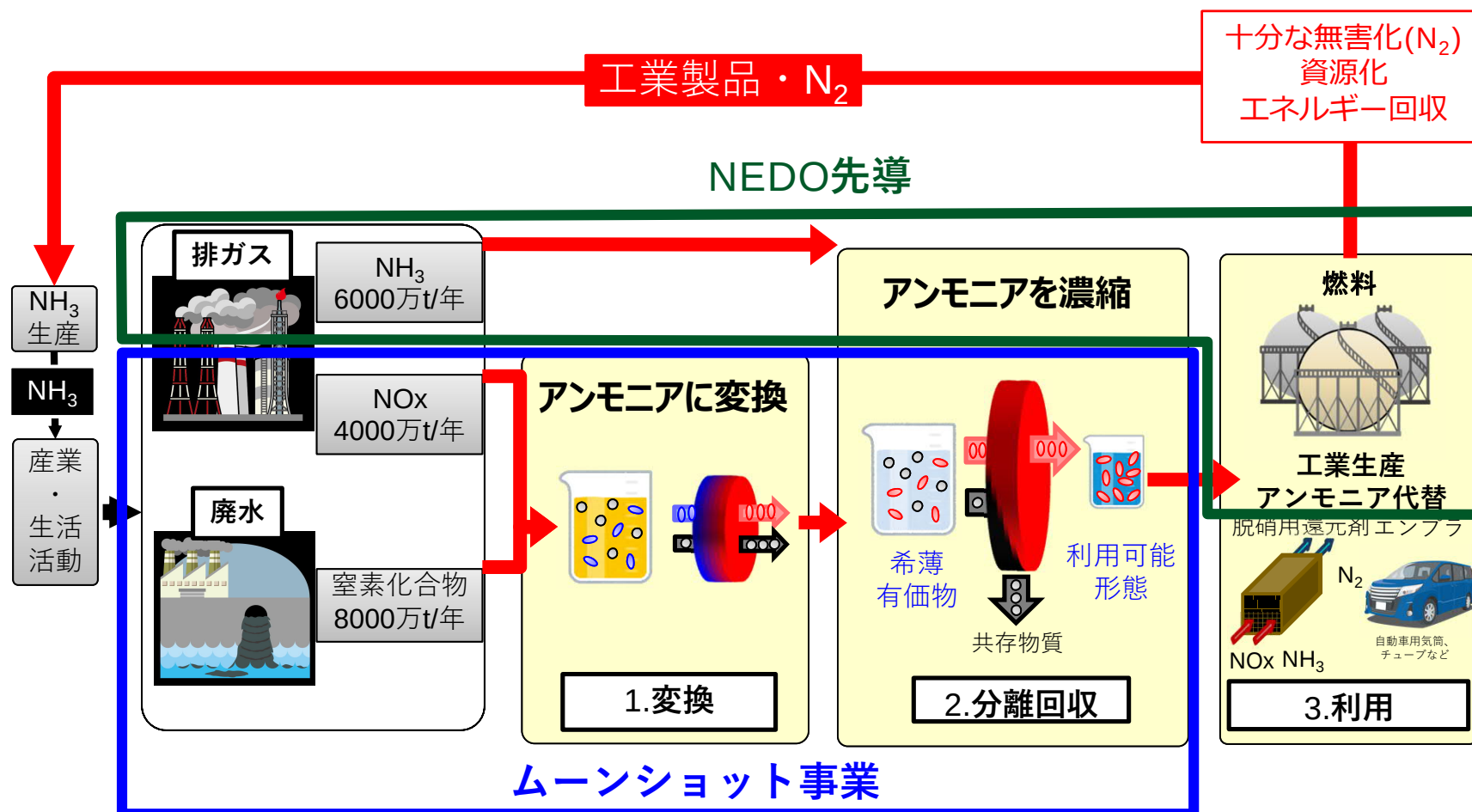
富栄養化
硝酸汚染

目標:年間1億トンの排出削減を実現する窒素循環システム



目標:年間1億トンの排出削減を実現する窒素循環システム

新たに構築する窒素循環システム



目次

1. 背景
2. **ムーンショット型研究開発事業「産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出」**
3. 窒素循環技術のためのアンモニア・アンモニウム吸着材

ムーンショット型研究開発事業目標4(NEDO)

2050年までに、地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現

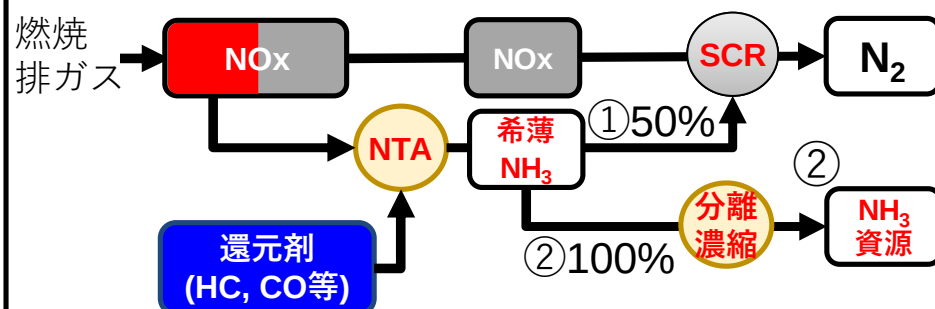
「産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出」



PM：川本徹、実施期間：2020年10月～2030年3月(2023年3月ステージゲート)

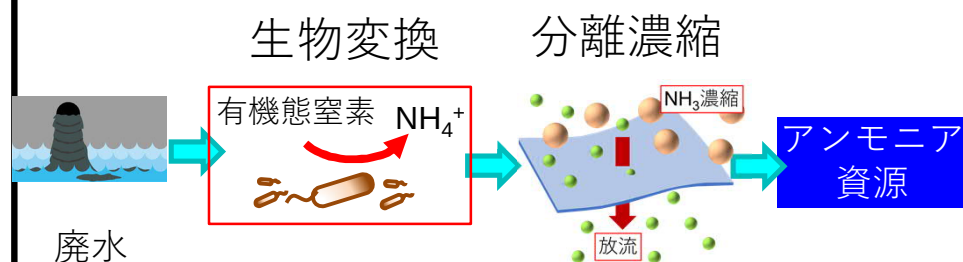
【項目1：排ガスの資源化】

排ガス中NO_xをアンモニアに変換(NTA技術)、脱硝剤と利用し完全浄化。100%変換で工業原料などの資源化

①変換率50% →SCRのNH₃不要。NO_xを完全浄化②変換率100%→分離濃縮し、NH₃資源へ

【項目2：廃水の資源化】

超省エネで廃水中窒素化合物を排出することなくアンモニア資源として回収

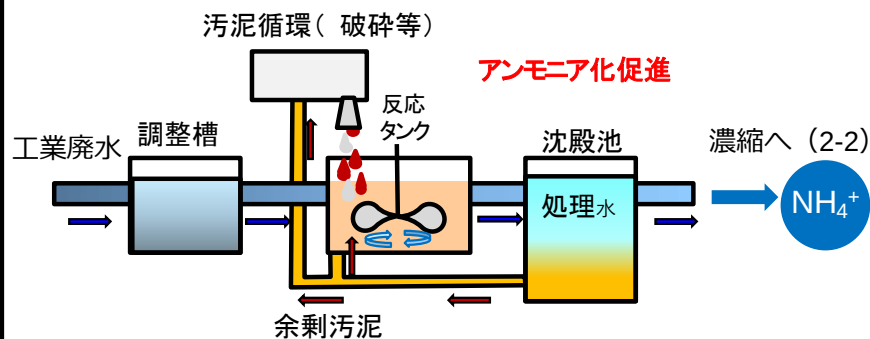


プラント設計、ライフサイクルアセスメント(LCA)、環境影響評価を行い、
窒素・温室効果ガス削減効果を発揮するパイロットプラントを構築

【必要技術と開発課題】

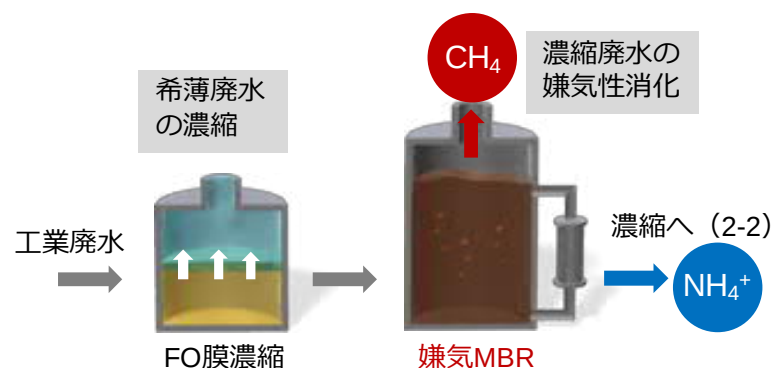
課題：多様な施設・廃水に適用できる好気・嫌気の効率的 NH_4^+ 変換バイオプロセスの構築

●微好気 NH_4^+ 変換プロセス（レトロフィット、低濃度廃水）



- ・窒素化合物を NH_4^+ に変換
- ・余剰汚泥も窒素源として利用

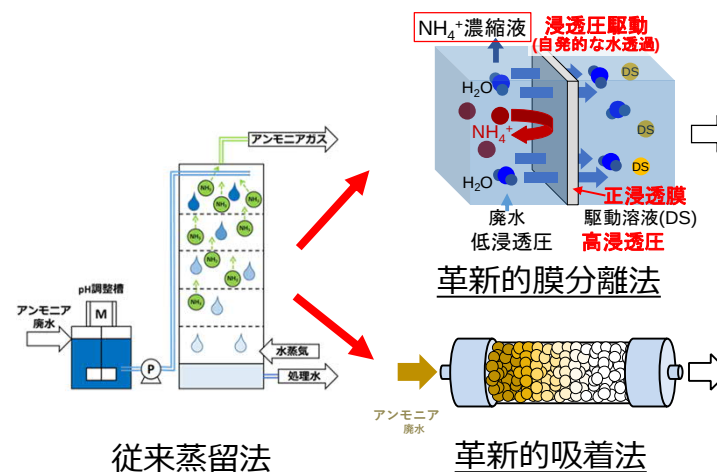
●高濃度窒素対応型嫌気MBR（新設、高濃度廃水）



- ・高窒素濃度障害への耐性賦与
- ・高い省エネ性とコンパクトな装置

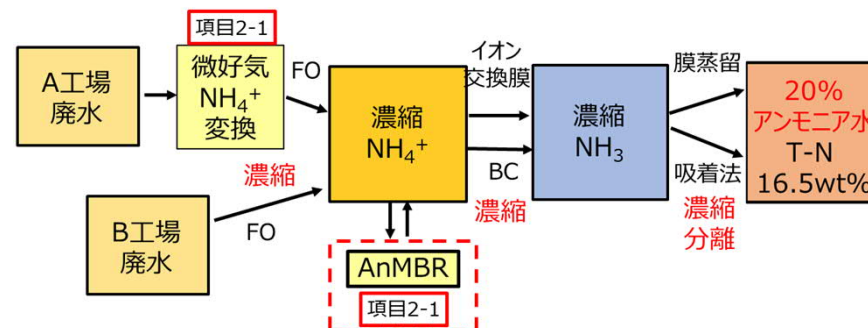
【必要技術と開発課題】

課題：①様々な NH_4^+ ・夾雑物濃度の廃水に適用可能な膜分離/吸着分離の新規開発、②超省エネ分離濃縮プロセス構築



省エネ、高効率で高濃度アンモニアとして回収
(従来蒸留法の1/100以下の消費エネルギー)

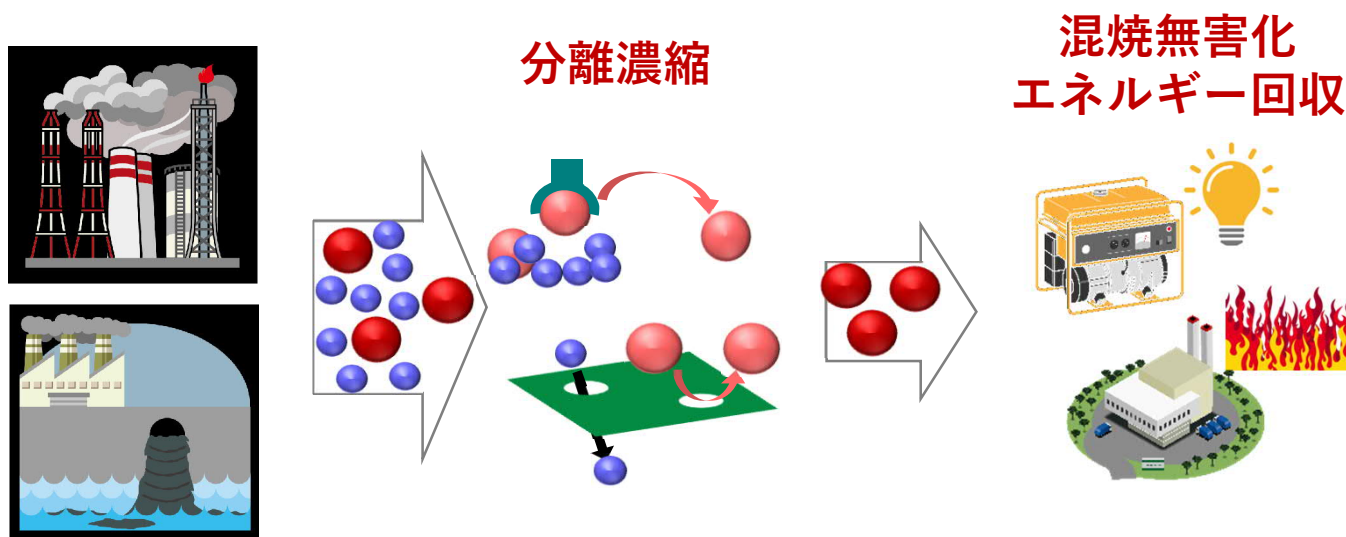
2024年ベンチ・2029年パイロット実装イメージ



NEDO先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム
「排ガス・廃水中希薄有害物質の無害化・利用技術開発」



PL：高橋顕主任研究員、実施期間：2021年5月～2023年3月



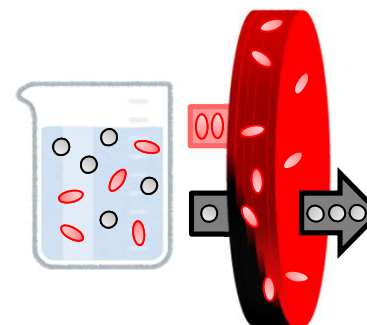
窒素化合物(アンモニア、尿素)、水溶性VOC(メタノール)、有機廃水
を分離濃縮し、混焼無害化・エネルギー回収

目次

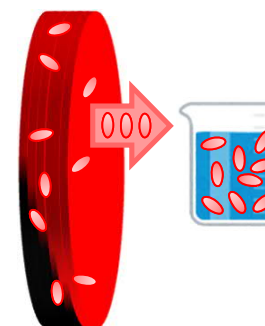
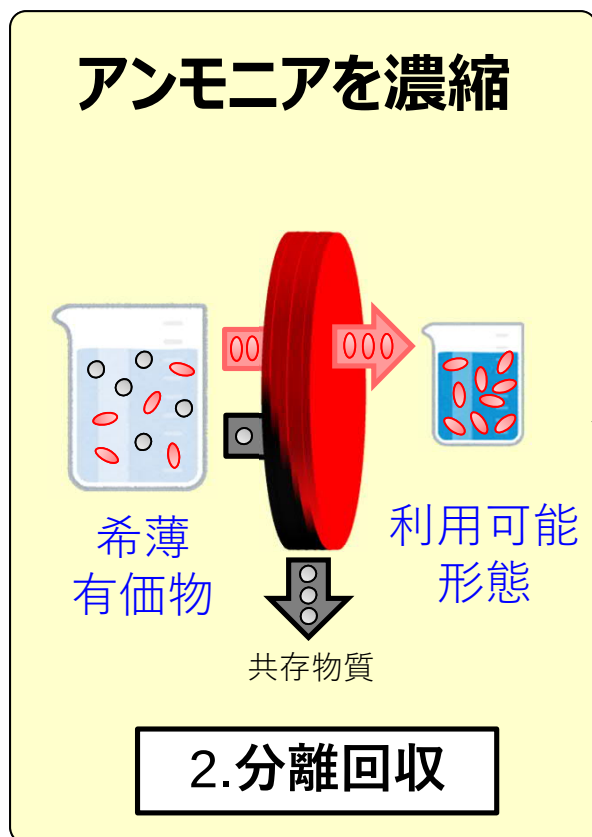
1. 背景
2. ムーンショット型研究開発事業「産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出」
3. 窒素循環技術のためのアンモニア・アンモニウム吸着材

窒素循環システムに必要な吸着材の性能

◆1. 吸着工程◆

対象分子のみを吸着→**高い選択性**

◆2. 脱離工程◆

高濃度に脱離
→**純物質・高濃度溶液、固体など**実際は
2段階工程

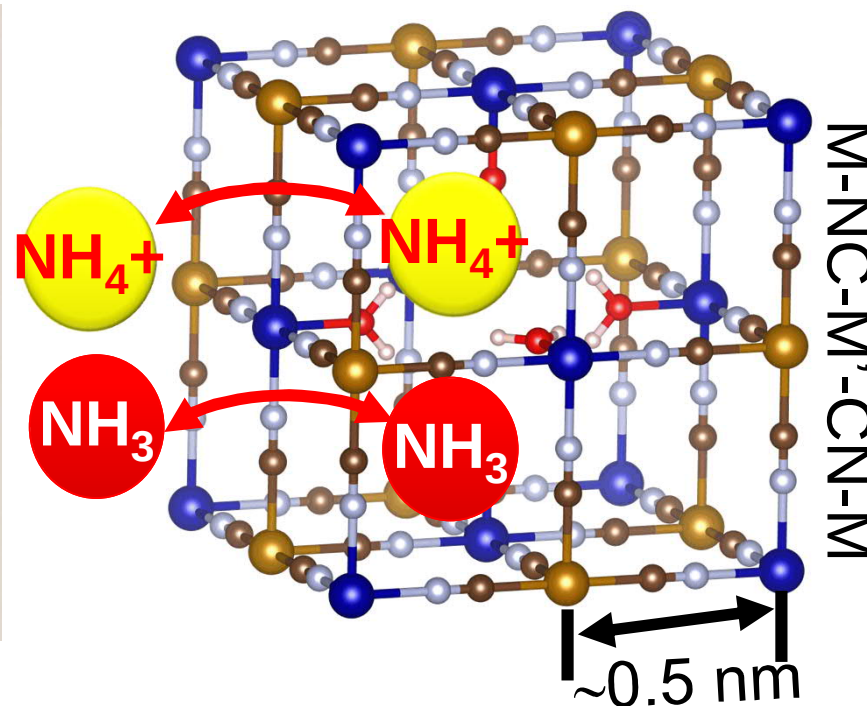
コア材料：プルシアンブルー型錯体

 $A_yM[M'(CN)_6]_x \cdot zH_2O$. $M=M'=Fe$ がプルシアンブルー(PB)

1704年に発明、顔料として長く利用

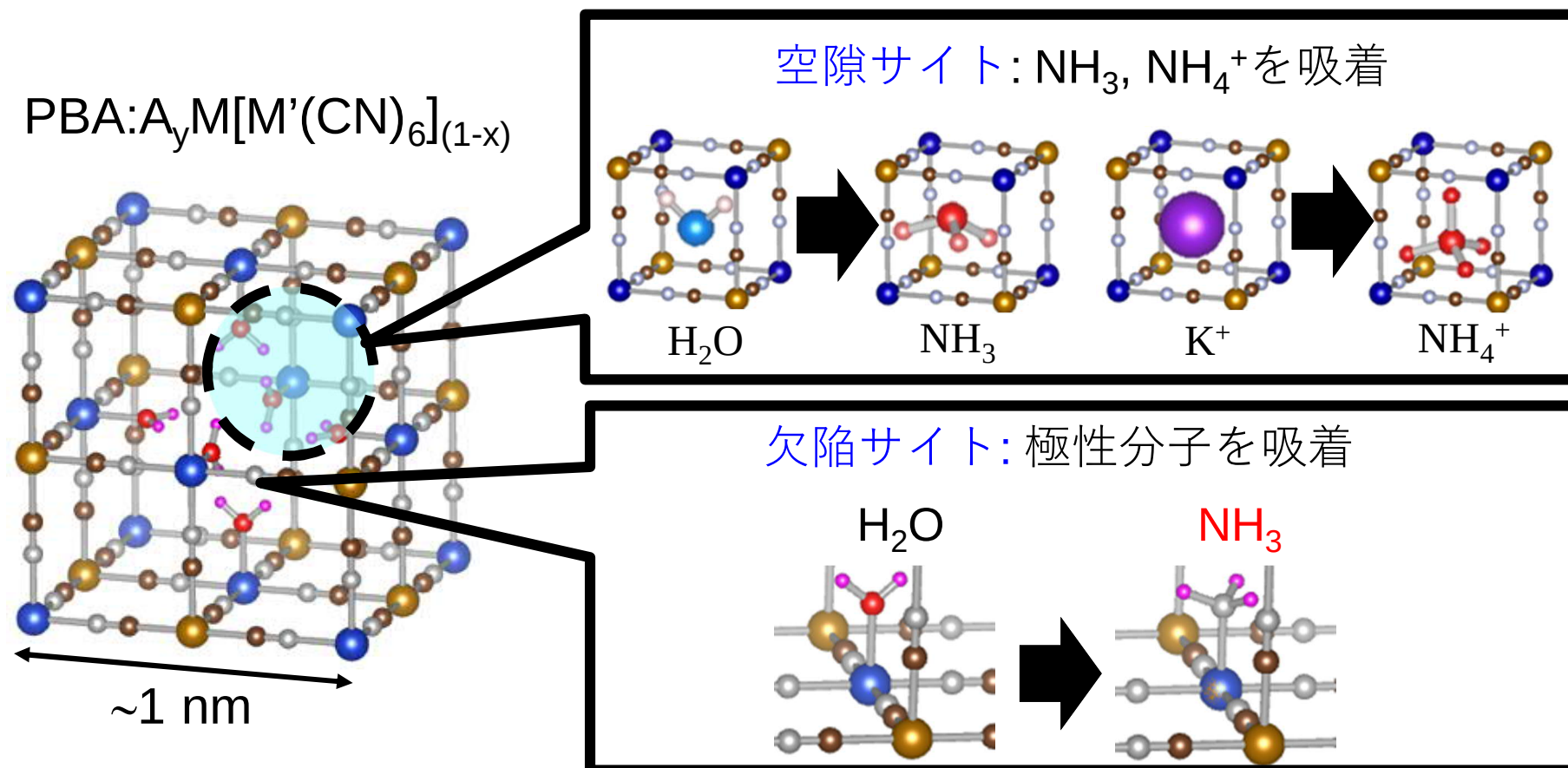
*Kraft, Bull. Hist. Chem 2008.*0.5nmの空隙ネットワーク、
多様な構造制御が可能

葛飾北斎 凱風快晴 (1830)



- PB型錯体が高機能な大気中 NH_3 、水中 NH_4^+ の吸着材であることを発見
- 金属置換・欠陥導入などによる機能向上・付加
- 吸着材を活用した窒素循環技術の開発

PB型錯体の吸着サイト



例: $Cu_4[Fe(CN)_6]_2$ ($1\text{ nm} \times 1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$)

8 欠陥サイト + 2×6 空隙サイト = 20 sites / nm^3 (=29.5 mmol/g)

プルシアンブルーの構造最適化によるNH₃吸着能向上

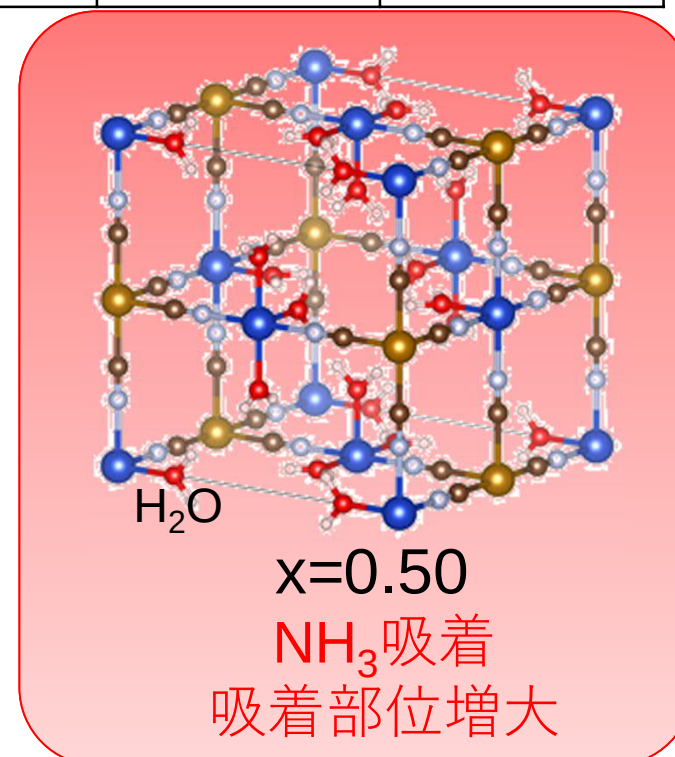
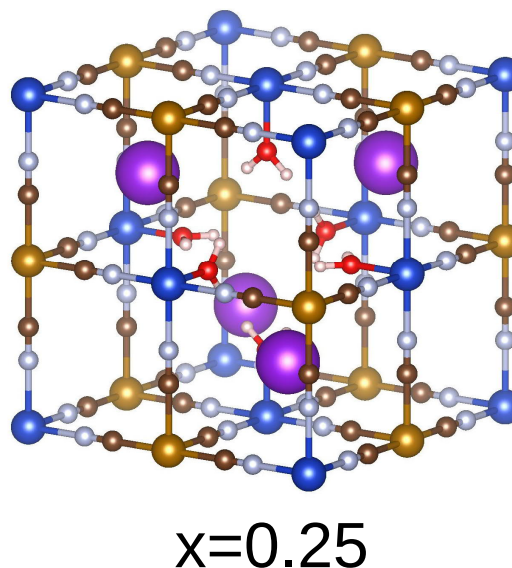
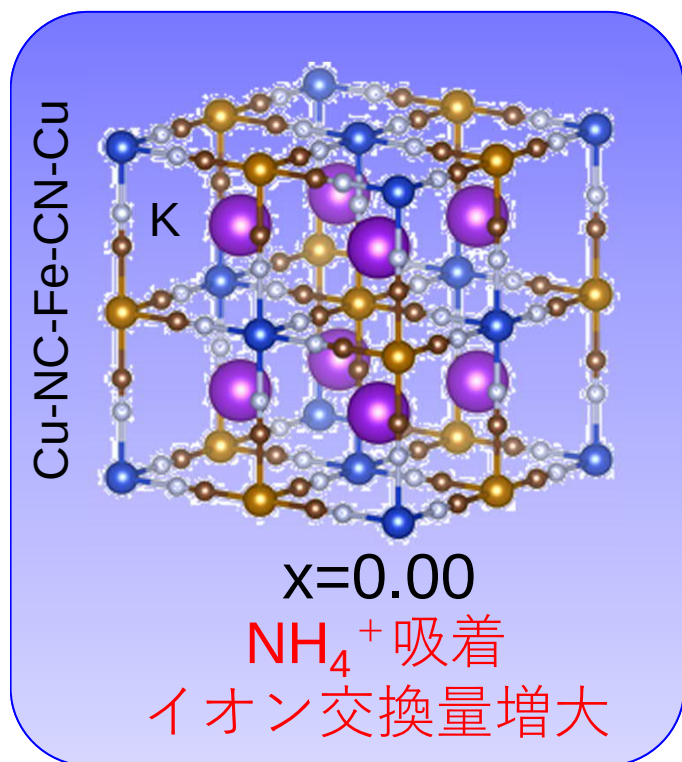
◆構造柔軟性◆

50%の欠陥導入・多様な金属置換

例：カリウム銅置換PB型錯体



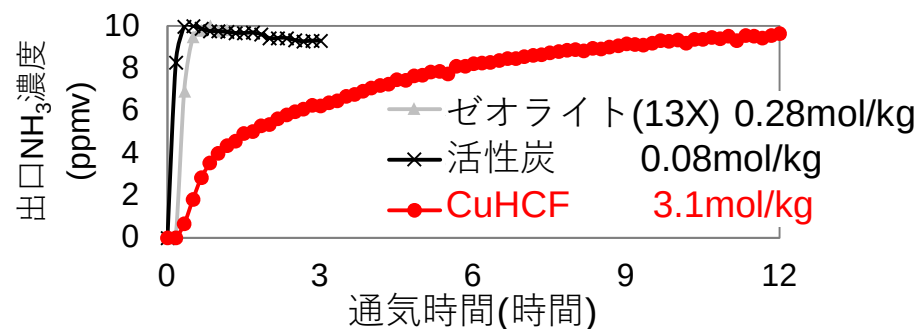
欠陥導入量(x)	NH ₃ 吸着 (分子/格子)	NH ₄ ⁺ 吸着 (分子/格子)
0.000	0	8
0.250	10	4
0.500	20	0



吸着の選択性：共存物質効果

◆気体NH₃吸着◆

10ppm-NH₃ 通気時出口濃度



水・CO₂共存の影響
 (CuHCFの5000ppm-NH₃通気時吸着量)

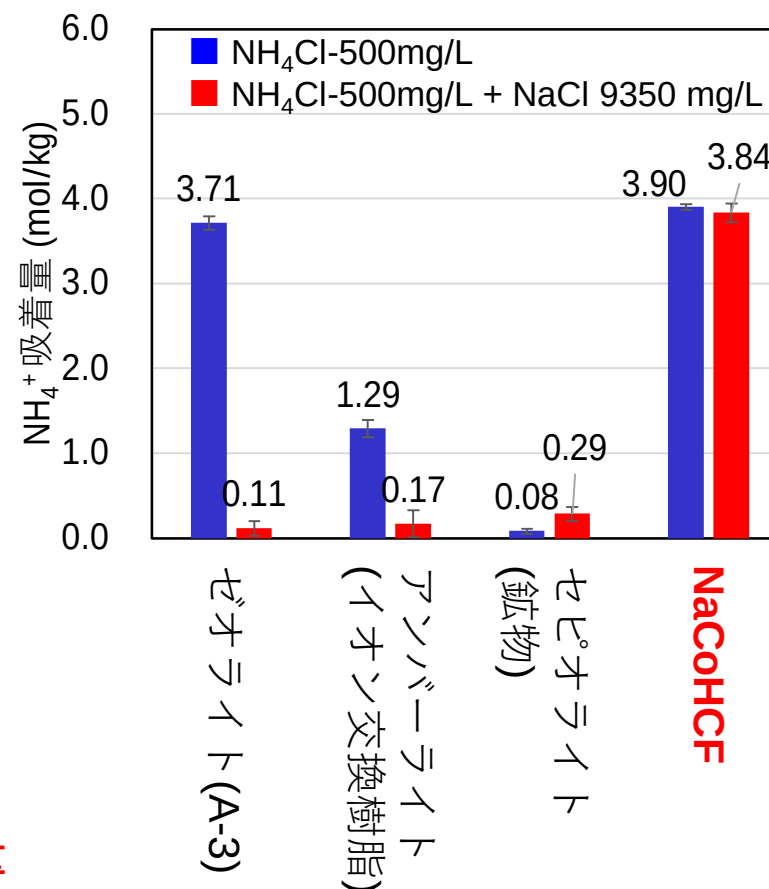
**ゼオライト・活性炭の10倍以上の吸着量
 吸着量は水・CO₂共存下でも維持**

Takahashi, *ACS Appl. Mater. Int.* 12, 15115 (2020).

Takahashi, *ACS Sus. Chem. Eng.*, in submission.

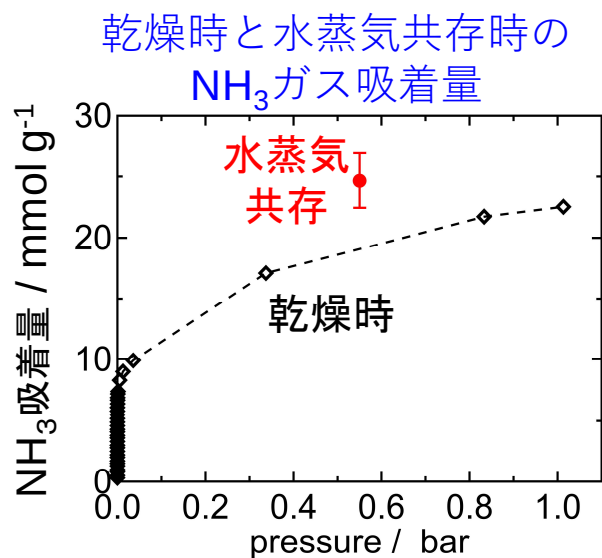
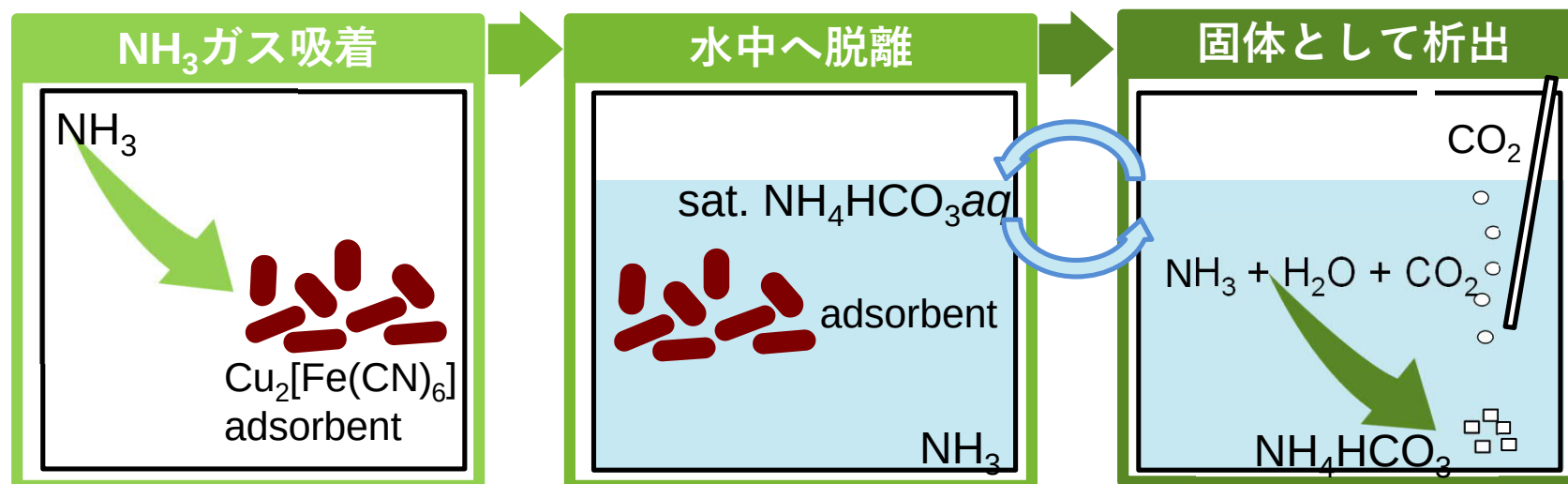
◆水中NH₄⁺吸着◆

海水レベルのNaCl水溶液中のNH₄⁺吸着量

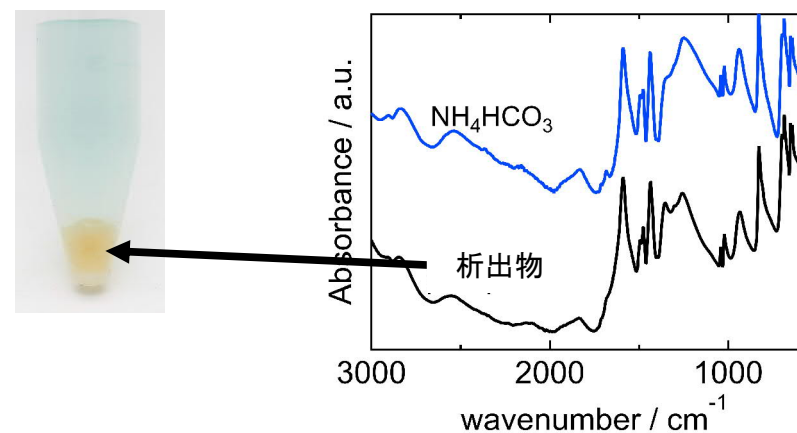


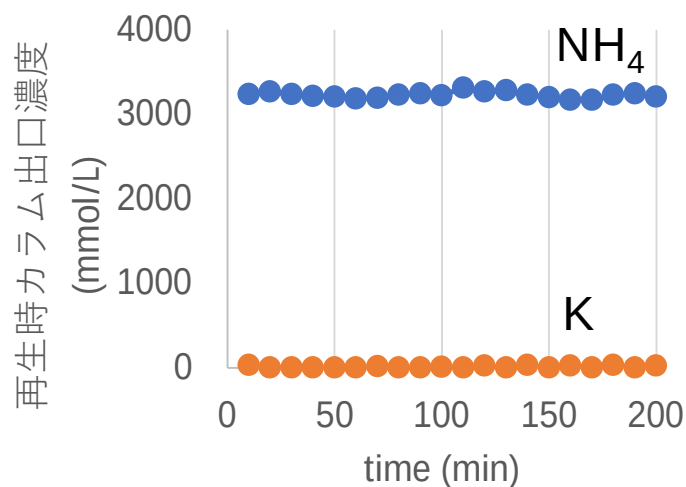
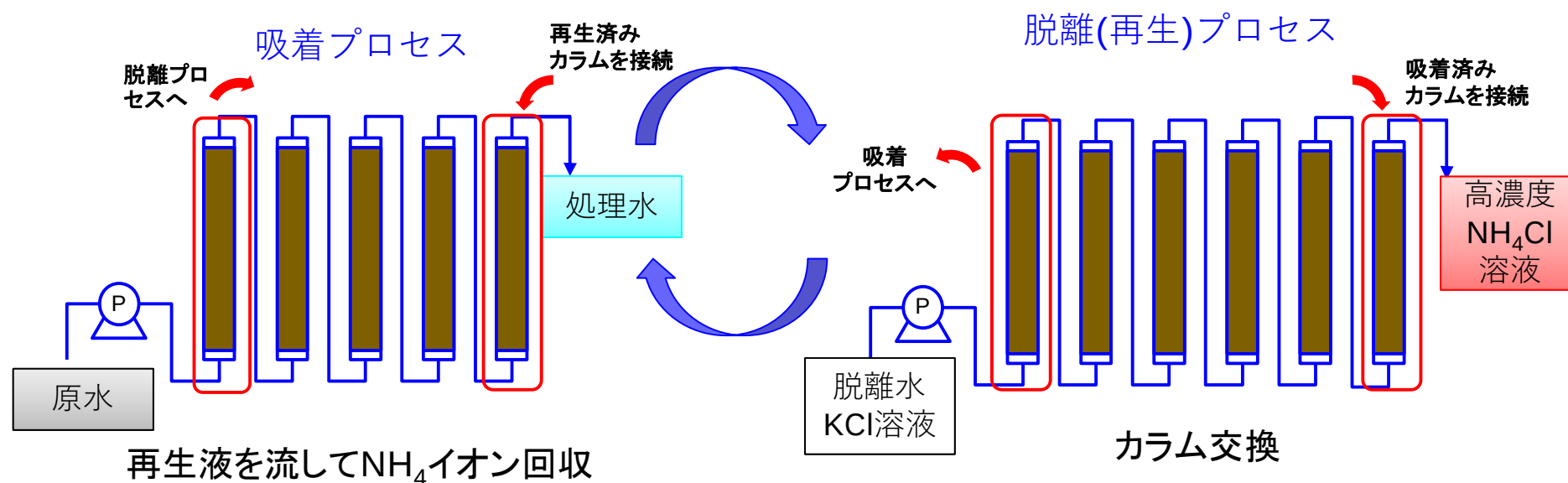
唯一塩水からでもNH₄を回収

Jiang, *RSC Adv.* 8, 34573 (2018).

高濃縮脱離：NH₃ガス回収

析出物の赤外分光スペクトル

*Usuda, Environ. Pollut. 288, 117763 (2021).***吸着したNH₃を重炭安固体として析出**

高濃縮脱離：水中 NH_4^+ 

- 再生プロセス出口ではほぼ NH_4Cl 溶液を回収
- NH_4Cl 濃度は 3200mol/L ($\sim 17.1\%$)

Tanaka, Environ. Pollut. 284, 117495 (2021).

まとめ

◆背景◆

- ・ 窒素化合物排出は回復が最も困難なレベルに達している環境汚染の一つ
- ・ 産業活動を維持しながら、窒素化合物を環境に放出しない技術として開発が必要

◆ムーンショット型研究開発事業◆

- ・ 排ガス中NO_x、廃水中窒素のアンモニア変換とその分離回収技術の確立を目標とし、2020年から16機関で研究開発を開始。
- ・ 排ガス中NO_xをアンモニアに変換、濃縮し、脱硝還元剤や原料・燃料へ
- ・ 排水中窒素化合物をアンモニアに変換、濃縮し、原料・燃料へ
- ・ プラント設計、LCA、環境影響評価も活用し、経済合理性も検討

◆NH₃ガス・水中NH₄⁺吸着材◆

- ・ 300年前から顔料として使用されているプルシアンブルーを活用
- ・ 資源循環のための吸着材は①高選択吸着、②高濃度脱離、が必要。その要件を満たすため、金属置換・欠陥導入により吸着性能を最適化
- ・ 【選択的吸着】
 - ・ NH₃ガス：ゼオライト、活性炭を超える吸着量を水・CO₂共存下でも維持
 - ・ 水中NH₄⁺：海水レベルの塩水でも吸着量を維持
- ・ 【高濃度脱離】
 - ・ NH₃ガス：重炭酸固体として回収、
 - ・ 水中NH₄⁺：高濃度塩化アンモニウム水溶液として回収