

特集

持続可能な窒素利用に
寄与する化学工学

排ガス・廃水中窒素の資源化技術開発

首藤 雄大・南 公隆・川本 徹

Recovery of Nitrogen Compound from Exhaust Gas and Wastewater

1. はじめに

環境中に排出される窒素化合物（窒素廃棄物）の削減についての議論が近年大きく進んでいる。窒素廃棄物削減を目指す必要性を訴えるのは「プラネタリーバウンダリー」の議論である。これは、様々な環境汚染の限界量と現状を比較した議論である。図1に示す通り、様々な課題のなかでも、窒素はその深刻度が大きいとされている。

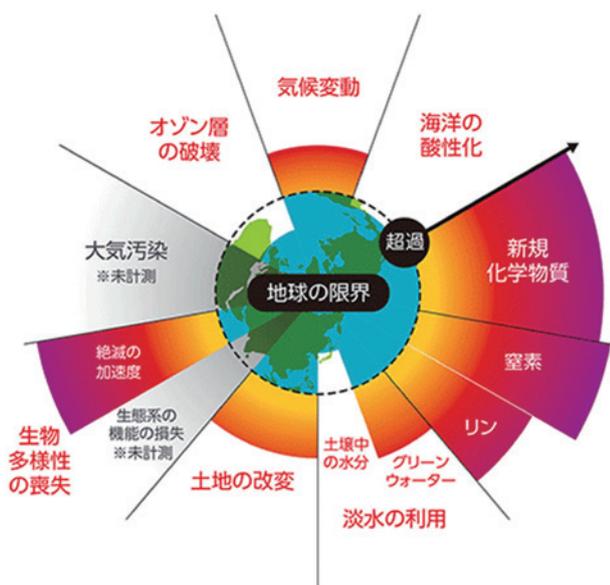


図1 プラネタリーバウンダリーの外観図。地球の限界からの超過量が大きいほど扇の半径が大きく描かれている。
(出典：環境省「令和5年版環境・循環型社会・生物多様性白書 第1章」<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r05/html/hj23010101.html>)

これらの議論を受け、2022年3月の国連環境総会では、①2030年までに環境中に排出される窒素化合物（窒素廃棄物）を顕著に減少させること、②そのための国家行動計画を情報共有すること、を各国に奨励する決議を行った¹⁾。これを受け、日本では2024年9月に「持続可能な窒素管理に関する行動計画（以下、行動計画）」を策定、実際の行動に移るフェーズに移行している²⁾。

2. 排ガス・廃水中窒素廃棄物の資源化技術

窒素廃棄物削減に向けて期待されている技術に、窒素廃棄物の資源化技術がある。行動計画でも、排水処理のアンモニア回収や、家畜排せつ物のエネルギー利用など、窒素廃棄物を資源として活用する取り組みを進めることが示されている。我々が利用する窒素化合物の多くは、ハーバーボッシュ法によって生産されるアンモニア（NH₃）であるが、その国内生産量は年80万トン程度である³⁾。一方、窒素廃棄物の排出量は約年200万トンと推定されており⁴⁾、資源としてのポテンシャルは大きい。例えば、下水中の窒素廃棄物は年48万トンとの推定もあり⁵⁾、これらを資源化できれば大きな窒素源として利用できるとともに、有価物として扱うことで廃棄量の削減も期待される。

現在、様々な窒素廃棄物の資源化技術が開発されてい

Yuta SHUDO
2021年 熊本大学大学院自然科学研究科 博士課程修了, 博士(理学)
現在 国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 研究員
連絡先；〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1
E-mail Yuta.shudou@aist.go.jp

2024年12月20日受理

Kimitaka MINAMI (正会員)
2005年 東北大学大学院工学研究科 化学工学専攻博士課程後期修了
現在 国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 主任研究員
連絡先；〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1
E-mail kimitaka-minami@aist.go.jp

Tohru KAWAMOTO
1997年 大阪大学大学院基礎工学研究科 博士課程修了, 博士(理学)
現在 国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 首席研究員 株式会社ナノブルー 取締役
連絡先；〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1
E-mail tohru.kawamoto@aist.go.jp

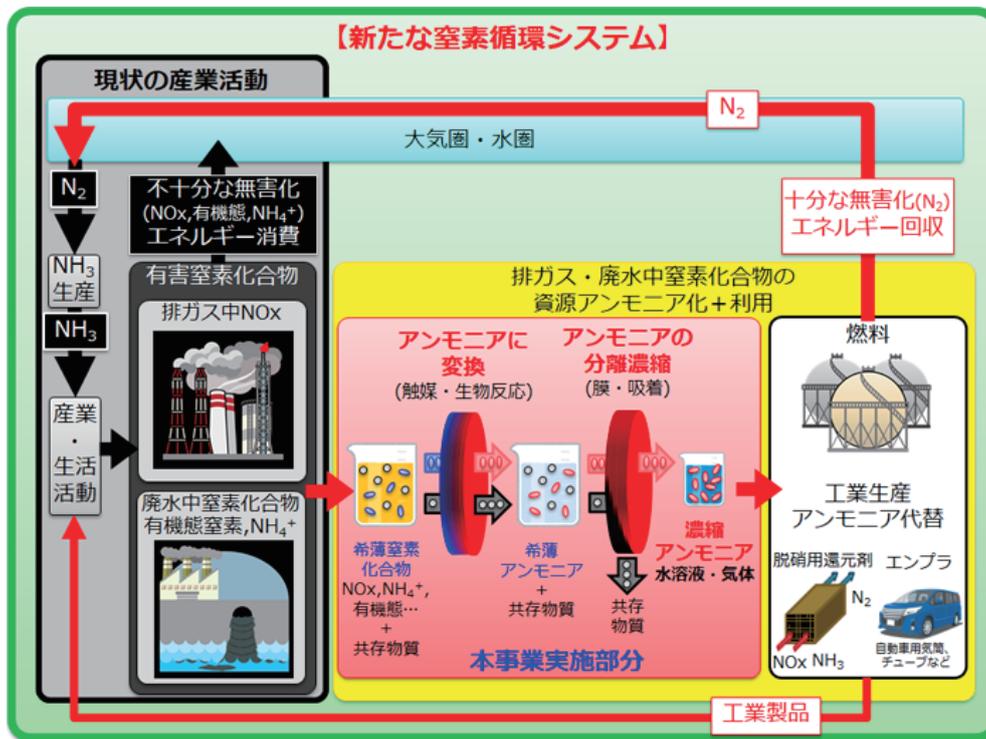


図2 筆者らがムーンショット事業で目指す新たな窒素循環システムの概要⁶⁾

る。例えば、筆者らは内閣府が進めるムーンショット型研究開発事業で排ガス・廃水中の窒素廃棄物の資源化技術を開発している(図2)。本事業では、排ガス中NOxや廃水中アンモニウムイオン、有機態窒素などをアンモニアに変換、そのアンモニアを分離濃縮することで資源化することを目指している。

この資源化に必要な技術は、大きく分けて変換技術と分離・濃縮技術である。変換技術として、触媒や生物反応技術を活用しており、分離・濃縮技術としては膜・吸着技術を利用している。本稿では、特に、筆者らが開発を進める、大気中アンモニア、水中アンモニウムイオンを分離濃縮、資源化する技術を紹介する。

これらの技術は、畜産から排出されるアンモニアガスや、下水中アンモニウムイオンの回収に活用できるとともに、触媒などの変換技術と組み合わせることで、排ガス中NOxや廃水中有機態窒素などもアンモニアとして回収できる技術である。

3. 吸着材を利用した排ガスからのアンモニア回収技術

筆者らが開発を進めている大気中のアンモニアを分離・濃縮する技術として、コアとなる材料がプルシアンブルー型錯体(Metal hexacyanoferrate: MHCF)の吸着材である。MHCFは、図3に示すように、金属イオン(M, Fe)にシアノ基(CN)が架橋したジャングルジム構造を有しており、

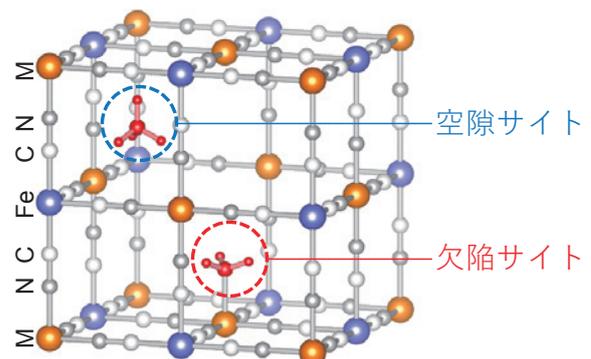


図3 プルシアンブルー型錯体(MHCF)の結晶構造と吸着サイト

その中の空隙サイトと欠陥サイトにアンモニアやアンモニウムイオンなどの小さな分子やイオンを吸着することが知られている⁷⁻¹⁰⁾。特に欠陥サイトはMHCFのジャングルジム構造の欠陥周りに存在する配位不飽和サイトであり、アンモニアなどの極性分子を吸着するのに適している。金属イオン(M)は、様々な遷移金属で置換することが可能で、筆者らは、その吸着力や耐久性、脱離特性を評価することで、大気中からアンモニアを分離・濃縮するのにニッケル置換体(NiMHCF)が適していることを明らかにした^{9,10)}。

プルシアンブルー型錯体は、その構造と吸着サイトの特性から、アンモニアに対する大きな吸着容量と高い選択性を有しており、畜産から排出される水蒸気や二酸化炭素などを多く含む排ガスからでも、アンモニアを選択的に吸着できる。さらに、吸着材に濃縮されたアンモニアは、水や希酸で容易に脱離できる。筆者らはこの脱離特性のうち高

濃度の炭酸水素アンモニウム（重炭安）水溶液中においても吸着材からアンモニアが脱離することを確認し、**図4**に示すような重炭安固体の回収システムを確立した¹⁰⁾。

大気中のアンモニアを選択的に吸着材が吸着し、吸着材1 gに対しアンモニアが2～5 mmolに濃縮される。そこに、たとえば5°Cにおいて飽和濃度となる重炭安水溶液で吸着材を洗浄することで、吸着材からアンモニアが脱離し、そこに二酸化炭素を導入することで、高濃度の重炭安水溶液を得ることができる。吸着材にアンモニアを吸着させ重炭安水で洗浄したときの洗浄液中のアンモニウムイオン濃度の変化を**図5**に示す。

得られた高濃度重炭安水溶液を5°Cに冷却すれば、大気中から回収したアンモニアは重炭安固体として析出し、液は再び洗浄液として使用できる。得られた重炭安固体は、アンモニア含有率としては22 wt%ほどになり、同じ含有率のアンモニア水に比べ、劇物にはならないため、管理が容易になる。重炭安固体は、化成品や肥料としての利用が考えられる。さらに重炭安固体は40～60°Cほどで、モル比NH₃:CO₂:H₂O = 1:1:1のガスに分解するため、そこからアンモニアを得ることも考えられる。

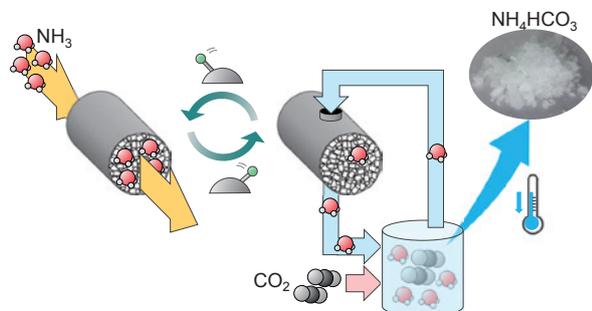


図4 大気中のアンモニア濃縮および固体回収システム⁴⁾

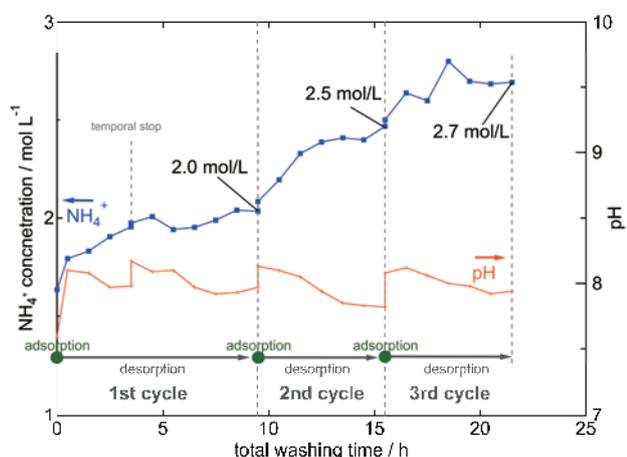
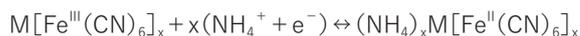


図5 プルシアンブルー型錯体からの重炭安水中へのアンモニア脱離結果⁴⁾

4. 吸着材を利用した廃水のアンモニア回収技術

廃水中のアンモニウムイオンを分離濃縮、資源化する技術は、水質浄化や環境保全の観点から重要な課題である。従来の排水処理技術として利用されるアンモニアストリッピングは、高濃度のアンモニウムイオンを有価物として回収する手法の一つである。しかし、この方法ではpH調整剤の使用やスケーリング対策が必要であり、初期投資と維持コストが高いという課題が存在する。また、エネルギー消費が大きいため、経済性や環境負荷の低減が求められている。これらの課題を解決するために、低コストかつ効率的な技術開発が求められている。

筆者らが着目したのは、MHCFの酸化還元特性を活用した電気化学吸着技術である。MHCFに含まれるヘキサシアノ鉄が酸化還元する際にアンモニウムイオンを選択的に吸脱着する反応を利用するものである(**図6**)。具体的には、以下の化学反応に基づくものである。



上記の反応によって**図3**に示す空隙サイトにてアンモニウムイオンが吸脱着される。アンモニウムイオンは水和エネルギーが小さく、ナトリウムイオンなどの他のカチオンが共存する環境下でも選択的に吸着される。この特性により、濃度の高いナトリウムイオン溶液中であっても、小さい電流で緩やかに反応させることで効果的にアンモニウムイオンを回収できる。また、本技術ではpH調整剤や加熱などの試薬や高コストなエネルギーは不要であり、経済的かつ環境負荷の低い方法として期待される。実際に塩化アンモニウム水溶液を電解液として電気化学的にアンモニウムイオンを吸着した結果を**図7**に示す。一定の電流を流し、電位が緩やかに上がるにつれて液中のアンモニウムイオン濃度が下がり、電極に吸着されていることが分かる。

次に筆者らは、実際に電気化学吸着技術によるアンモニ

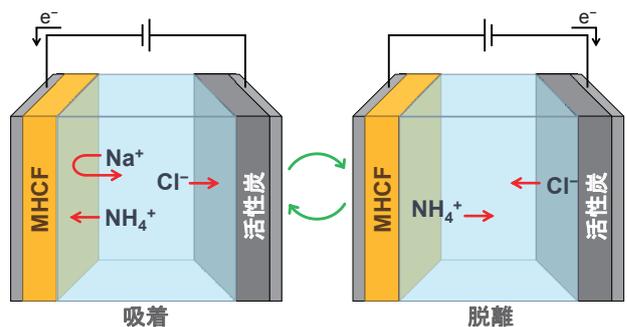


図6 電気化学によるアンモニウムイオン回収技術の概要

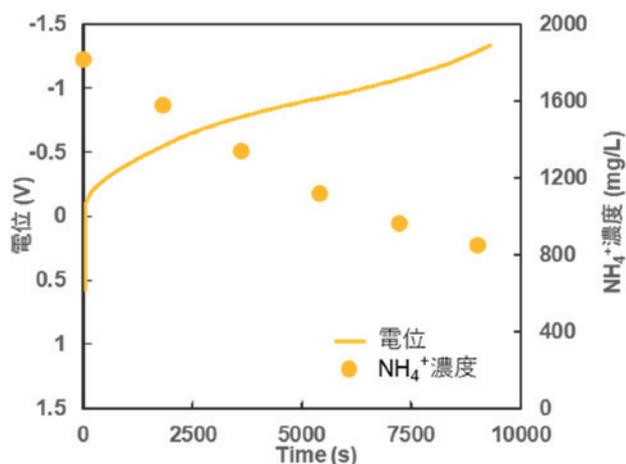


図7 クロノポテンシオメトリーカーブとアンモニウムイオン濃度

ウムイオン除去の選択性を検証した。特にナトリウムイオンが高濃度で存在する環境下でのアンモニウムイオンの分離を検証した。3600 mg NH_4^+ /L および 33000 mg Na^+ /L を溶かした溶液を用い、MHCf 電極でアンモニウムイオンを選択的に吸着した結果、溶液中のナトリウムイオン濃度は変化せず、アンモニウムイオン濃度のみが減少した。このことから、アンモニウムイオンの高い選択的吸着性が確認された。また、電極に吸着したアンモニウムイオンを別の溶液に移動させ、逆向きの電流を流すことで脱離・単離することにも成功した¹¹⁾。

さらにアンモニウムイオンの濃度を、水質汚濁防止法に基づいたアンモニア態窒素の一般排水基準値(321 mg NH_4^+ /L)以下にまで低減できたことを図8に示す。同様の溶液を使用し、同じ液に対して3回吸着を繰り返し実施した結果、アンモニウムイオン濃度は最終的に195 mg NH_4^+ /Lまで低下した。この過程においてもナトリウムイオン濃度には

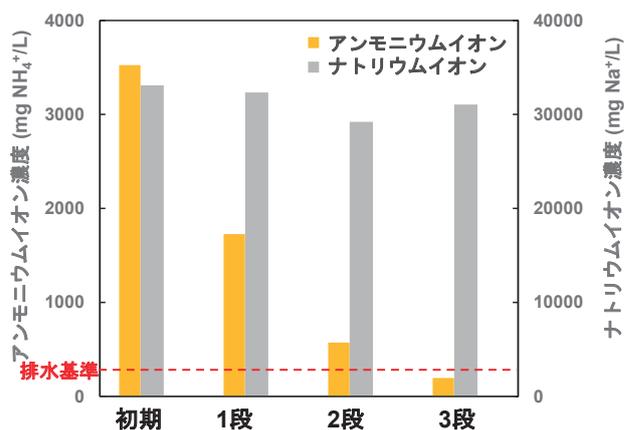


図8 アンモニウムイオン選択吸着試験

影響がなく、ナトリウムとアンモニウムイオンの濃度比が150倍ある条件下でも高い選択性を発揮した。その後別の液に入れ替えて逆電流を流すことでアンモニウムイオンを脱離し回収することができた。この結果は、本技術が従来技術と比較して経済的かつ環境負荷が低い方法であり、実用化に向けた可能性を示している。

参考文献

- 1) 第5回国連環境総会再開セッション (UNEA5.2) の結果について、環境省、2022年、<https://www.env.go.jp/press/110635.html>(2024/12/2確認)
- 2) 「持続可能な窒素管理に関する行動計画」の策定について、環境省、2024年、https://www.env.go.jp/press/press_03772.html(2024/12/2確認)
- 3) 化学工業日報、2022年12月、https://chemicaldaily.com/single?news_code=OK0000022121300101_02&serialization_id=381(2024/12/2確認)
- 4) 農研機構プレスリリース、2021年8月、https://www.naro.go.jp/publicity_report/press/laboratory/niaes/143545.html(2024/12/2確認)
- 5) 小島 啓輔他：下水道協会誌、58, 78-87(2021)。
- 6) 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出HP、<https://www.n-cycle.jp/>(2024/12/2確認)
- 7) Takahashi, A. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6376-6379(2016).
- 8) Takahashi, et al. : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 15115-15119(2020).
- 9) Usuda, H., et al. : *Molecules*, **27**, 8840(2022).
- 10) Usuda, H., et al. : *ACS Sus. Chem. Eng.*, **12**, 2183(2024).
- 11) Shudo, Y., et al. : *Chem. Lett.*, **53**, upae187(2024).