

◆背景◆

(a)窒素化合物排出量の目標値

(トン-N/年)

自然浄化による減 3億

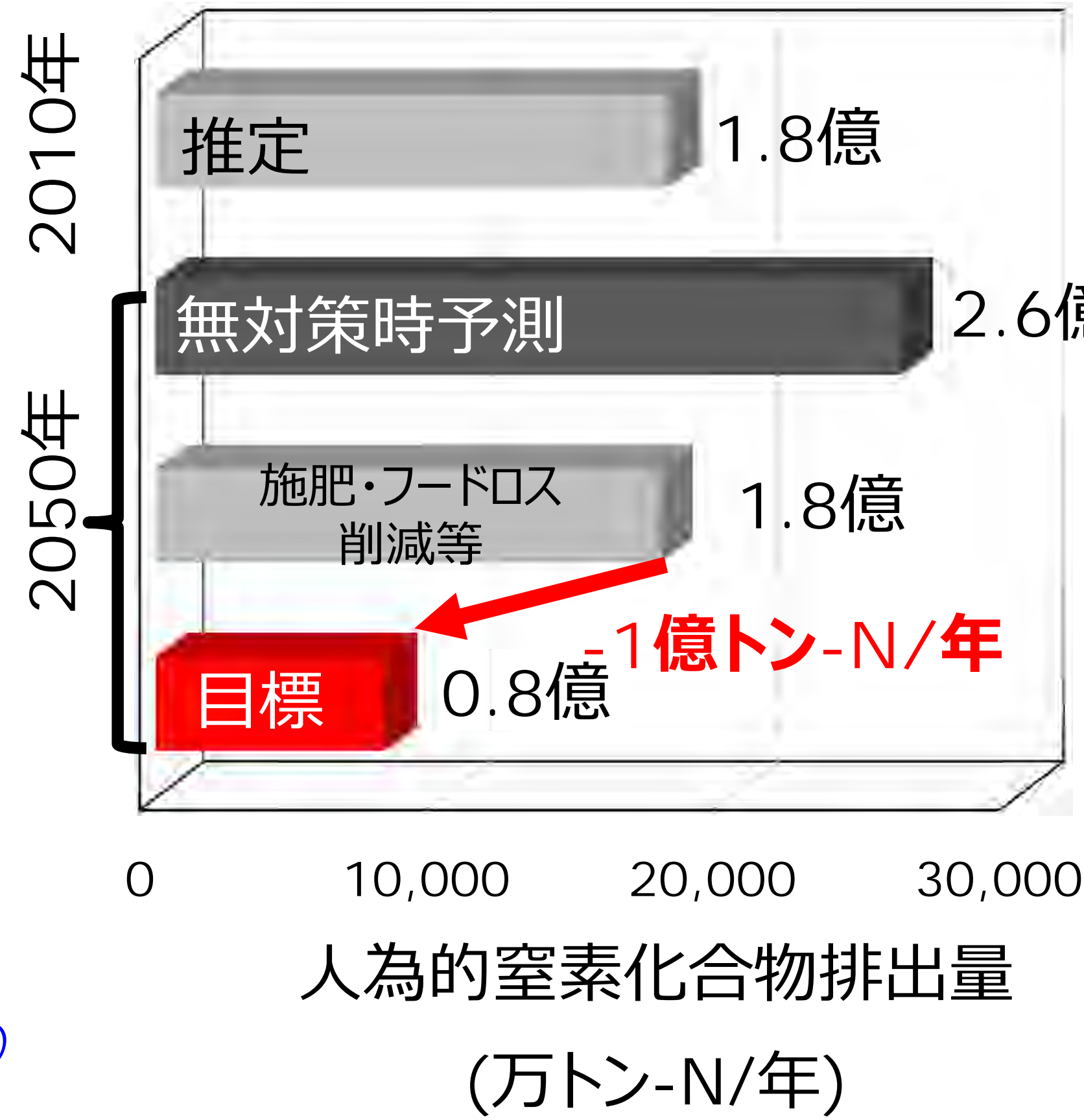
環境中ストック
人為排出=0.8億なら
バランス

自然発生による増 2.2億

人為的排出
目標値 0.8億
2050予測
2.6億

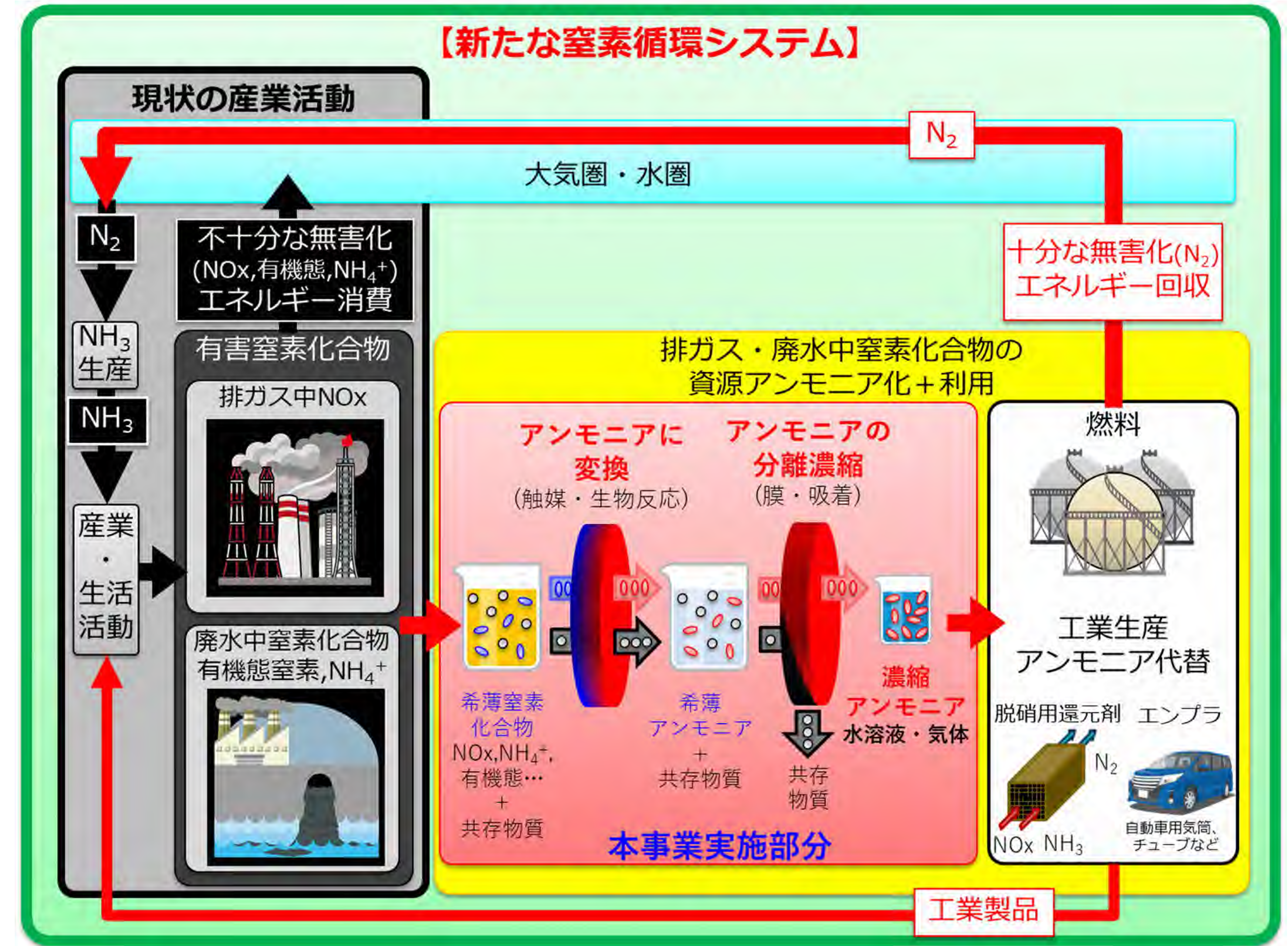
Galloway, Biogeochem. (2004),
Fowler, Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. (2013)
de Vries, Curr. Op. Env. Sus. (2013)

(b)人為的窒素化合物排出量の現状と目標の比較

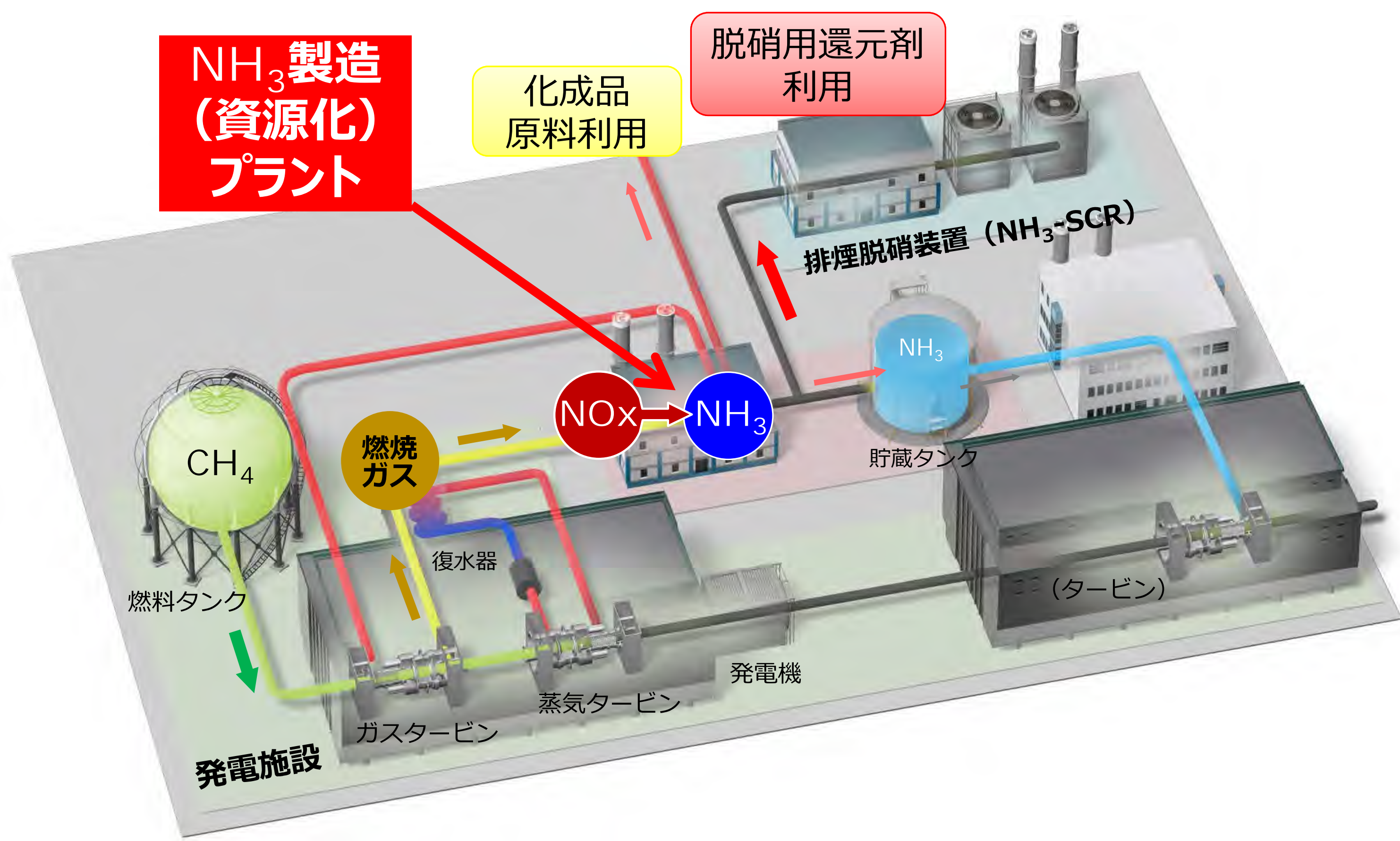


1億トン-N/年の削減上積みが必要

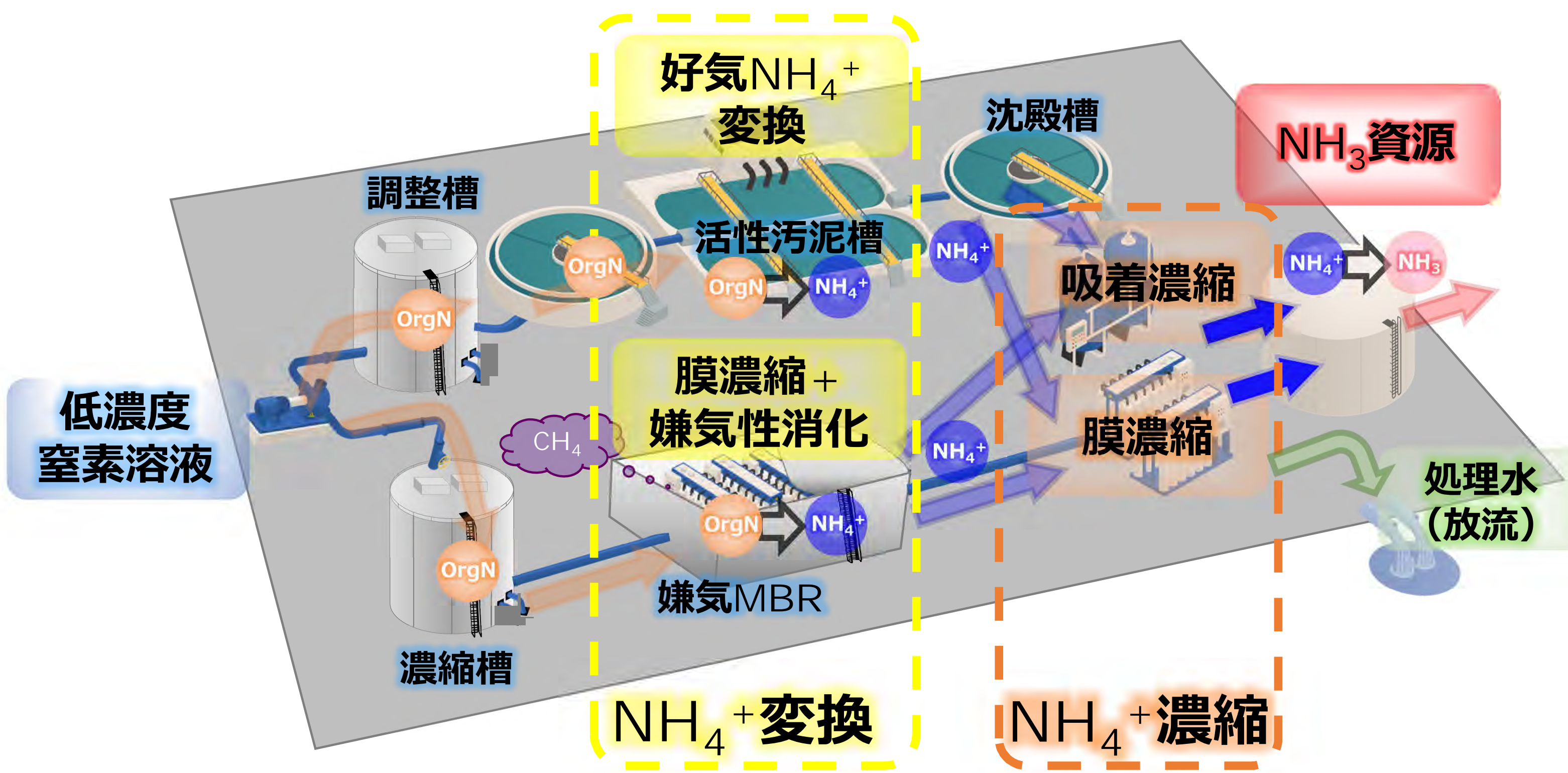
◆1億トン-N削減のための窒素循環システム◆



◆プラントイメージ(NOx資源化)◆



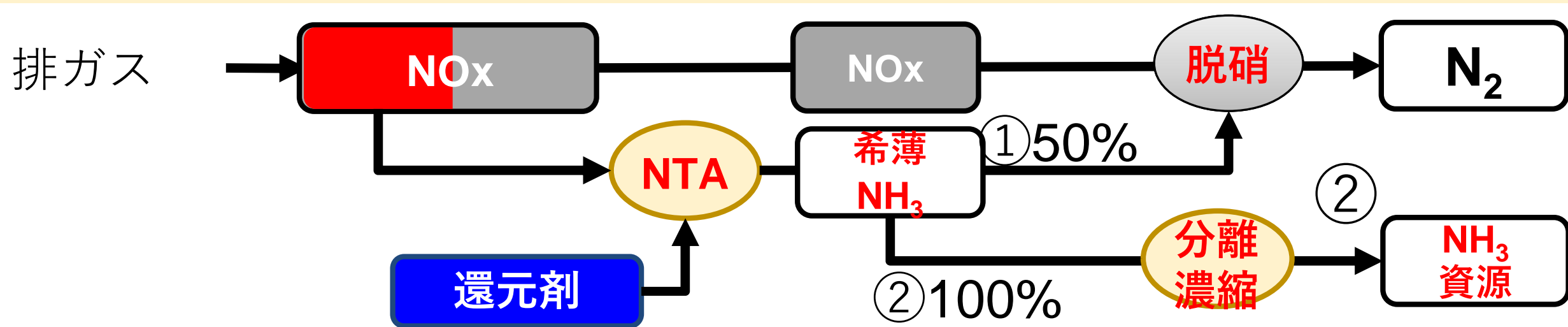
◆プラントイメージ(水相窒素化合物資源化)◆



◆研究項目◆

【項目1. 気相NOx無害化・資源化】

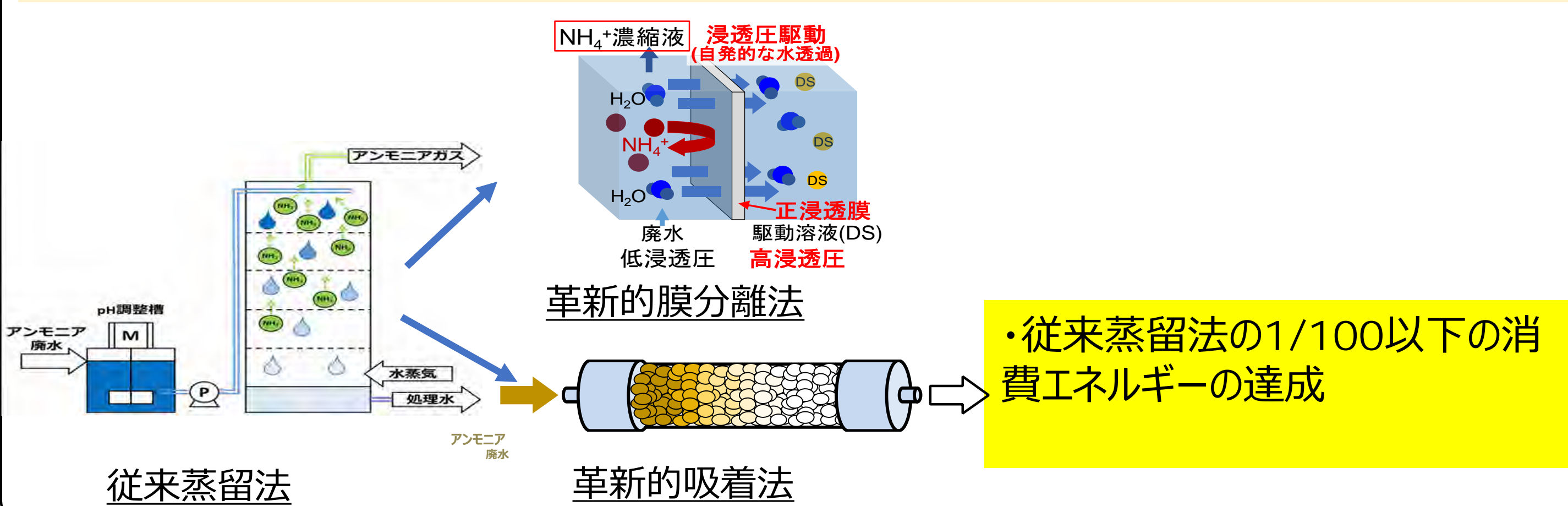
- ①排ガス中低濃度NO_x・NH₃の濃縮
- ②NO_x→NH₃触媒の低温活性向上でエネルギー削減
- ③共存酸素の影響のない手法開発(O₂分離、酸素下でも使用できる触媒)



- ①変換率50% → アンモニアを脱硝材に利用。NO_x完全浄化
- ②変換率100% → 分離濃縮し、アンモニア資源へ

【項目2-2. 水相資源化(濃縮)】

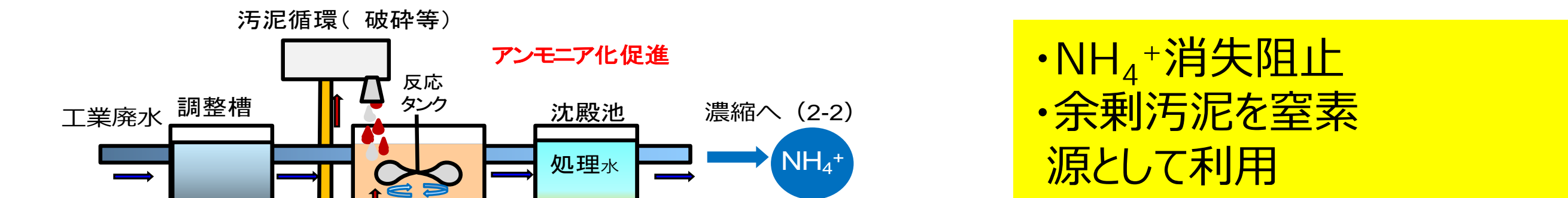
- ①項目2-1からの様々なNH₄⁺・夾雑物濃度の廃水に適用可能な膜分離/吸着分離の新規開発
- ②超省エネ分離濃縮プロセス構築



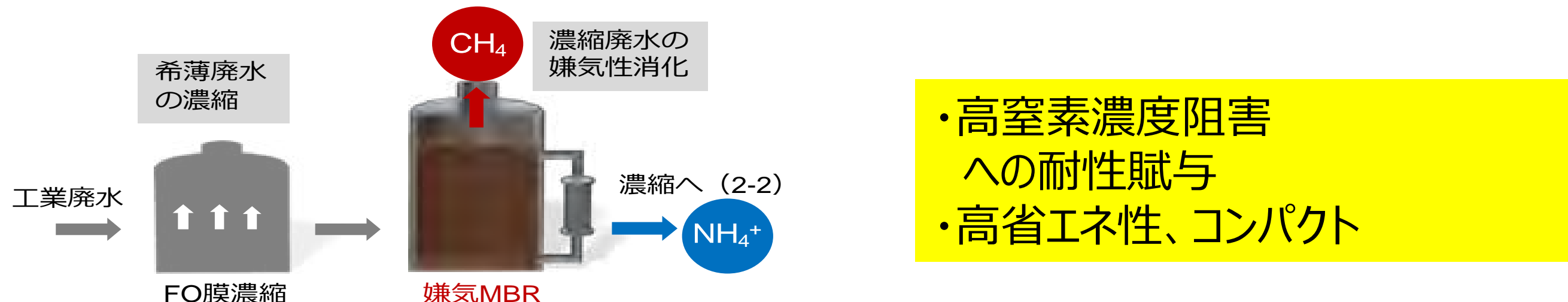
【項目2-1. 水相資源化(変換)】

多様な施設・廃水に適用できる好気・嫌気効率的NH₄⁺変換バイオプロセスの構築

●好気NH₄⁺変換プロセス (レトロフィット、低濃度廃水)

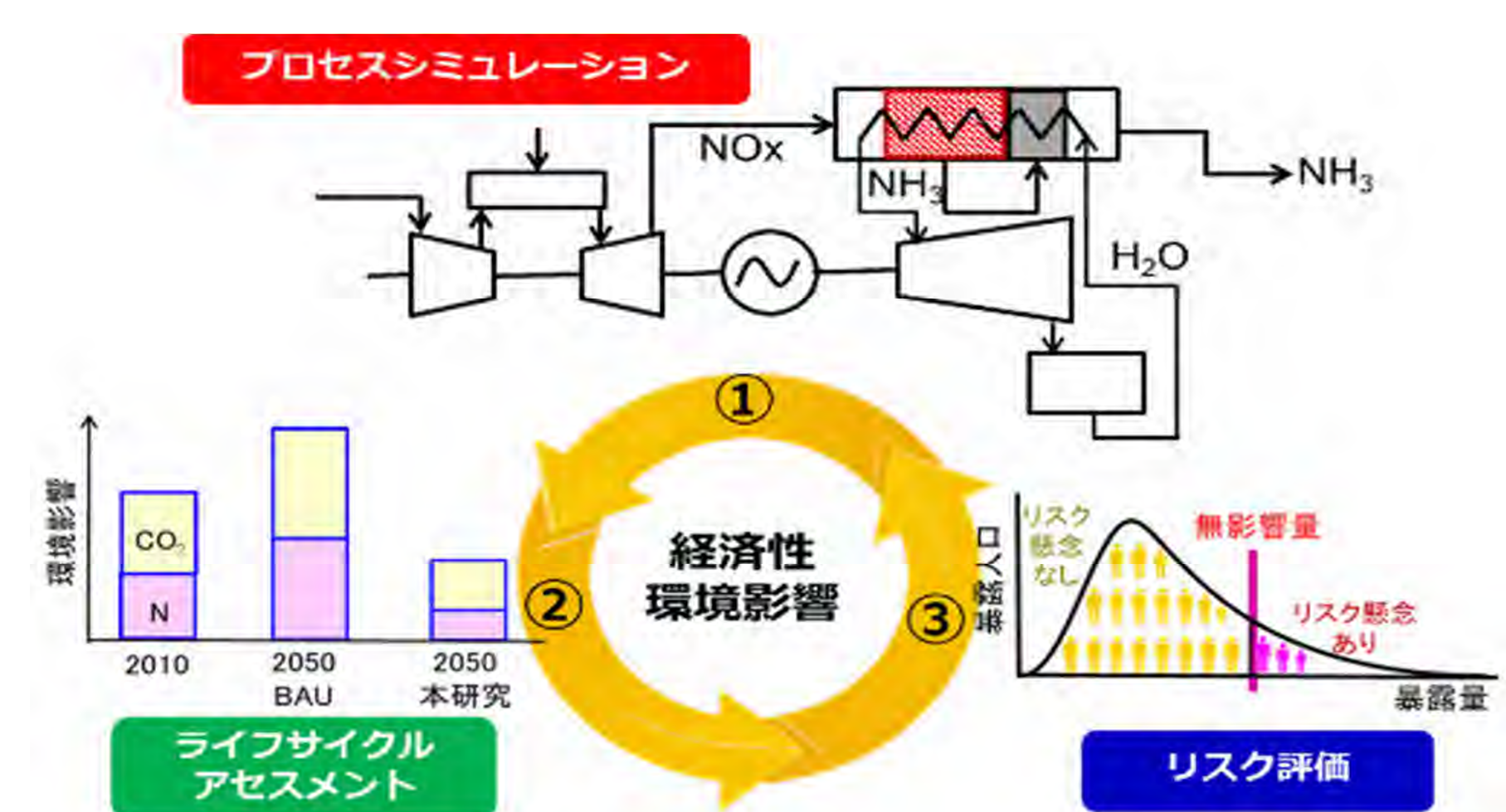


●高濃度窒素対応嫌気膜分離活性汚泥法(MBR) (新設、高濃度廃水)



【項目3. 全体像構築】

- ①全体プロセス設計による実機・パイロット等具現化
- ②LCA・リスク評価技術に立脚した経済性・環境影響評価



番号: A-9-2J

PJ: 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出

テーマ名: 気相NOx資源化-NOx濃縮+NTA変換+資源化応用

担当機関名: 東京大学・産業技術総合研究所・UBE株式会社・株式会社西部技研

問合せ先: 小倉 賢(東大) oguram@iis.u-tokyo.ac.jp



項目1-①,③. 2 step NTA=①NO濃縮・酸素分離(NO吸脱着)+③無酸素下NH₃変換 (NTA)

【技術の概要】過剰酸素共存下NO吸着・濃縮と無酸素下NTA反応をシームレス接続する2 step NTA触媒システム的设计

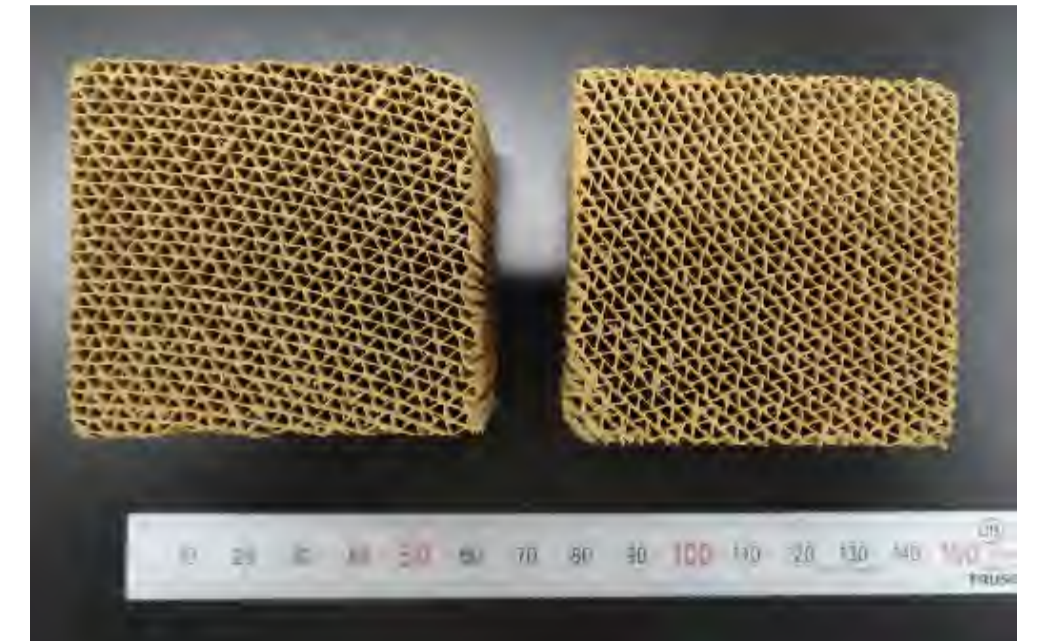
【目標】200℃以下NO90%吸着、NTA触媒スケールアップ、反応器試作

【今後の計画】ハニカムローター用カラム試験器試作と評価

現行2stepNTAシステム: NO→NOad (吸着・濃縮)
NOad+還元剤→NH₃ (NTA)

ハニカムローターの役割:

- ① 燃焼排ガスからのNOx選択吸着 (処理ゾーン)
 - ② 酸素非共存冷却ガスにより産総研・NTA触媒へ濃縮NO供給 (再生ゾーン)
- NTA触媒は後置



ハニカムテストピース
NOx吸着材 (Pdゼオライト) コート済み

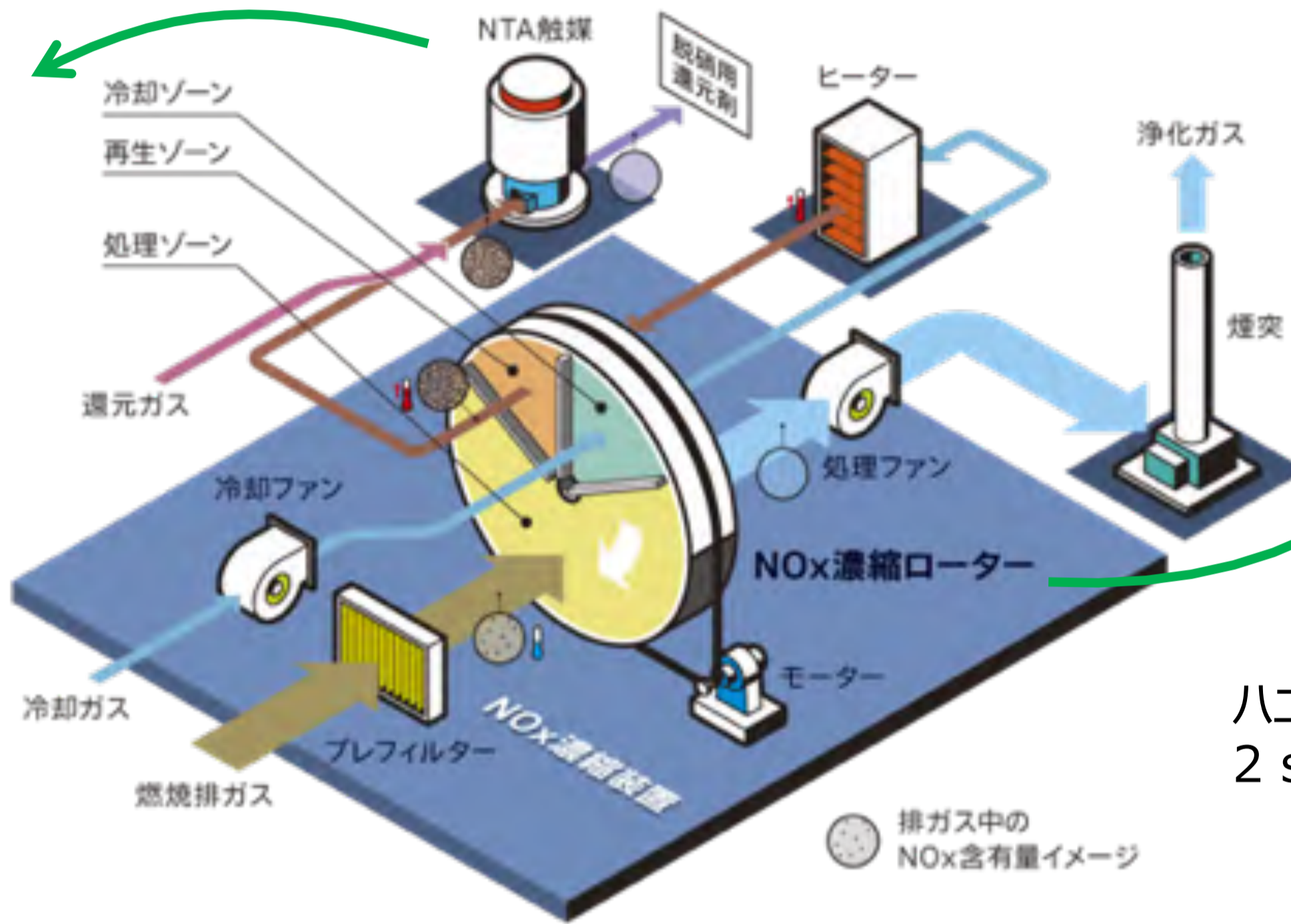
NO→NOad (吸着・濃縮)

排ガスから有価物! ?
NTA =
NOx To Ammonia



NTA大型反応器@産総研福島

+還元剤
NOad→→→NH₃ (NTA)



ハニカムローター型
2 step NTA触媒システム
作図 西部技研

項目1-⑦. 2 step NTAプラント内設置に対するフィージビリティスタディ

工場候補: ラクタム工場脱硝設備

必要要件を確認しFS調査 ⇒ 23年度~のパイロット実施の可否検討

UBEラクタム工場

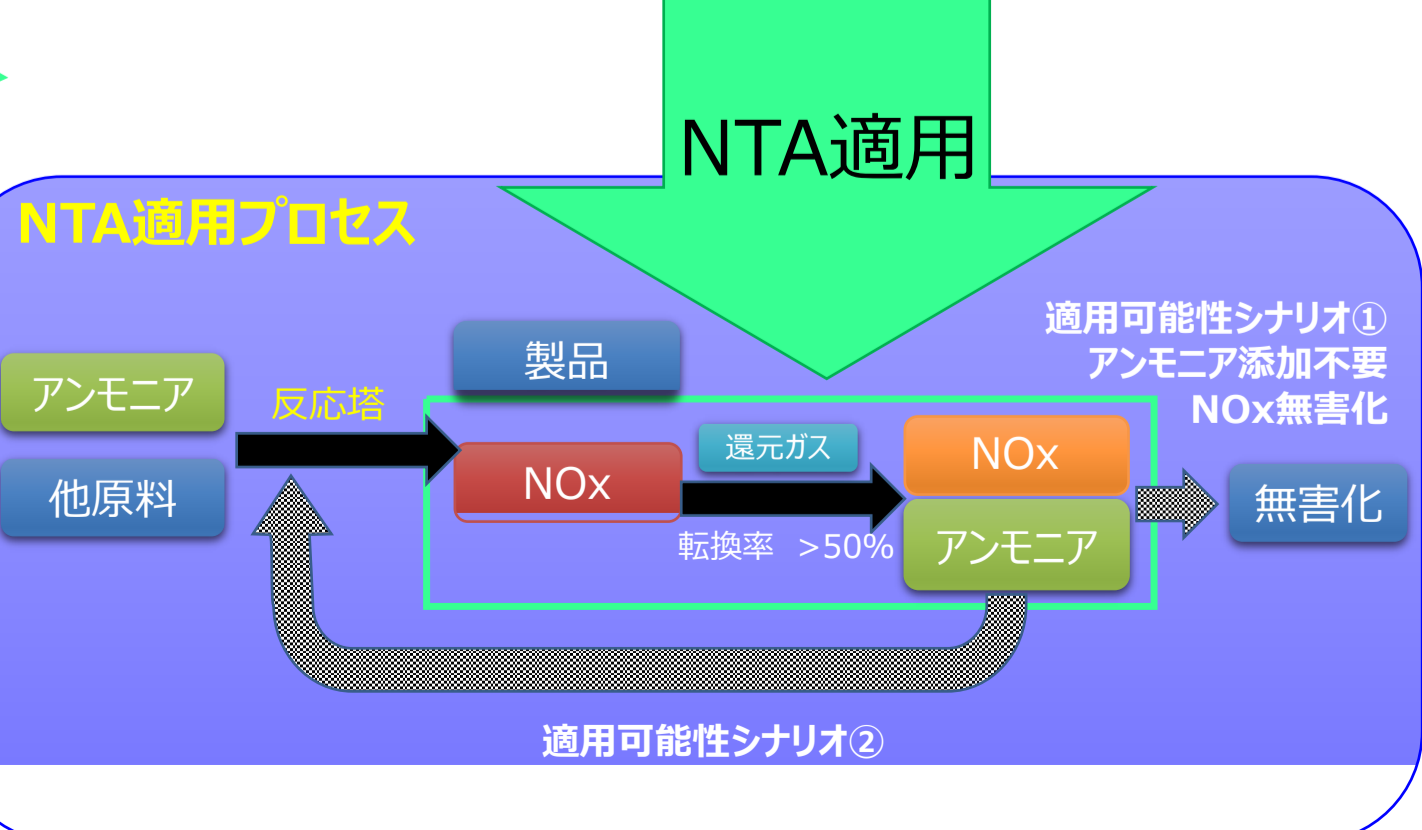
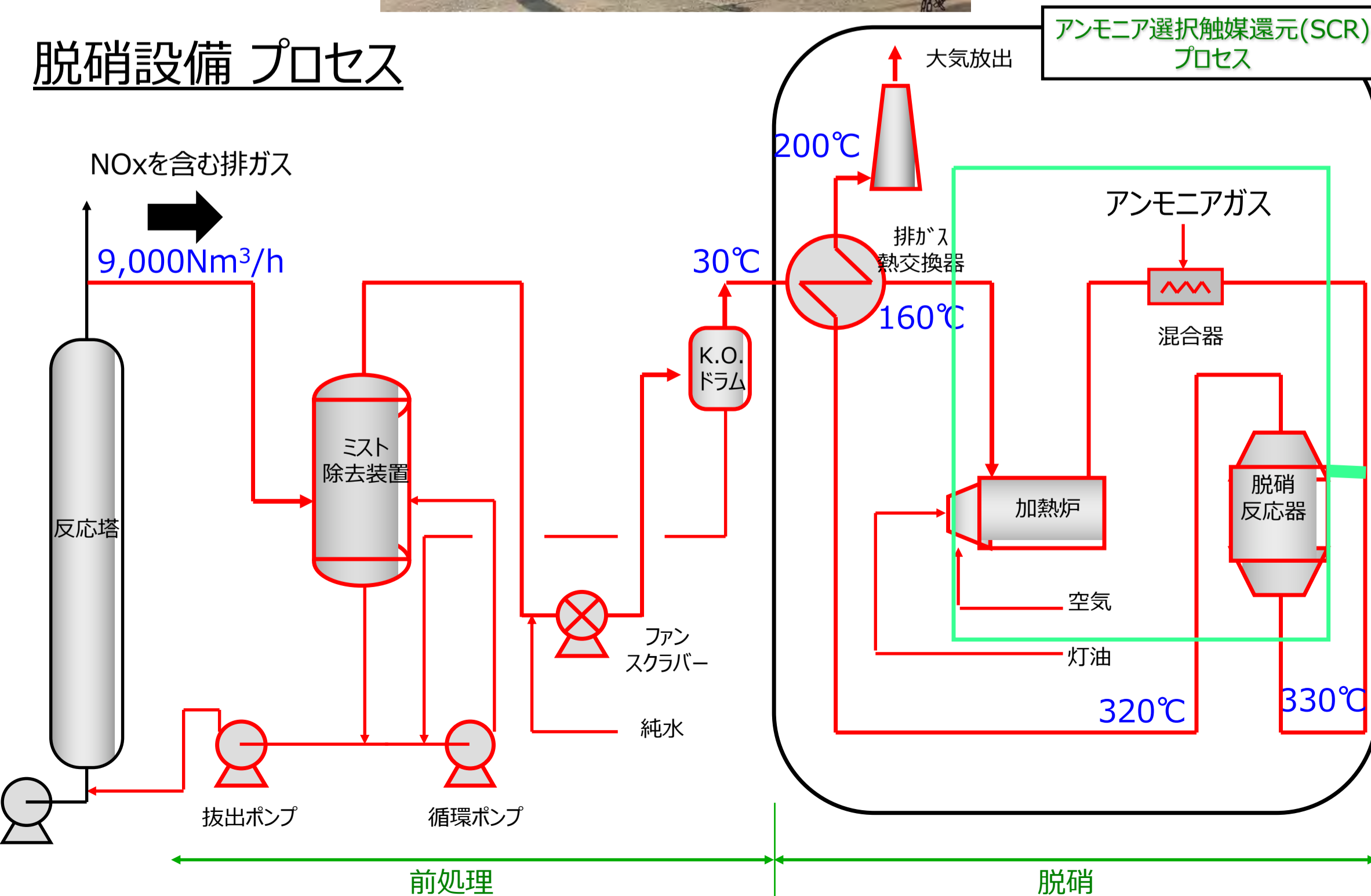
製造設備
脱硝設備



2022年8月9~10日
工場視察実施



脱硝設備 プロセス

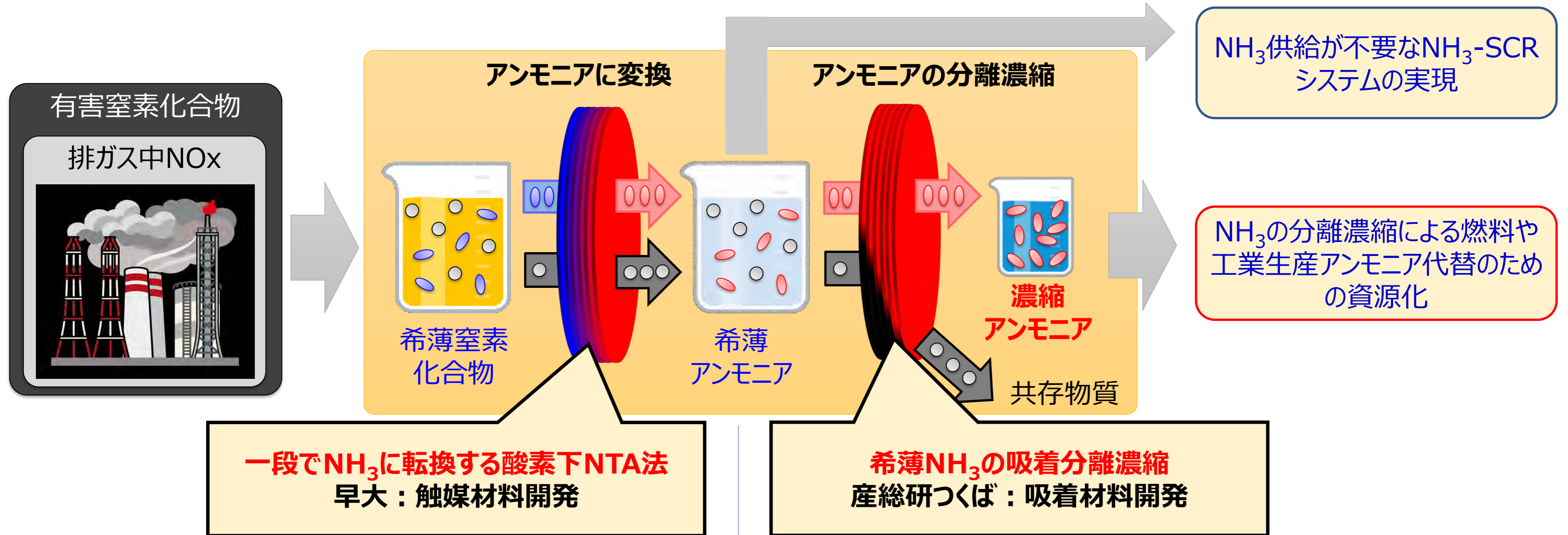


項目 1-④、⑤ 気相NOxの資源化-酸素下でNOxをNH₃に変換、NH₃の吸着濃縮回収資源化

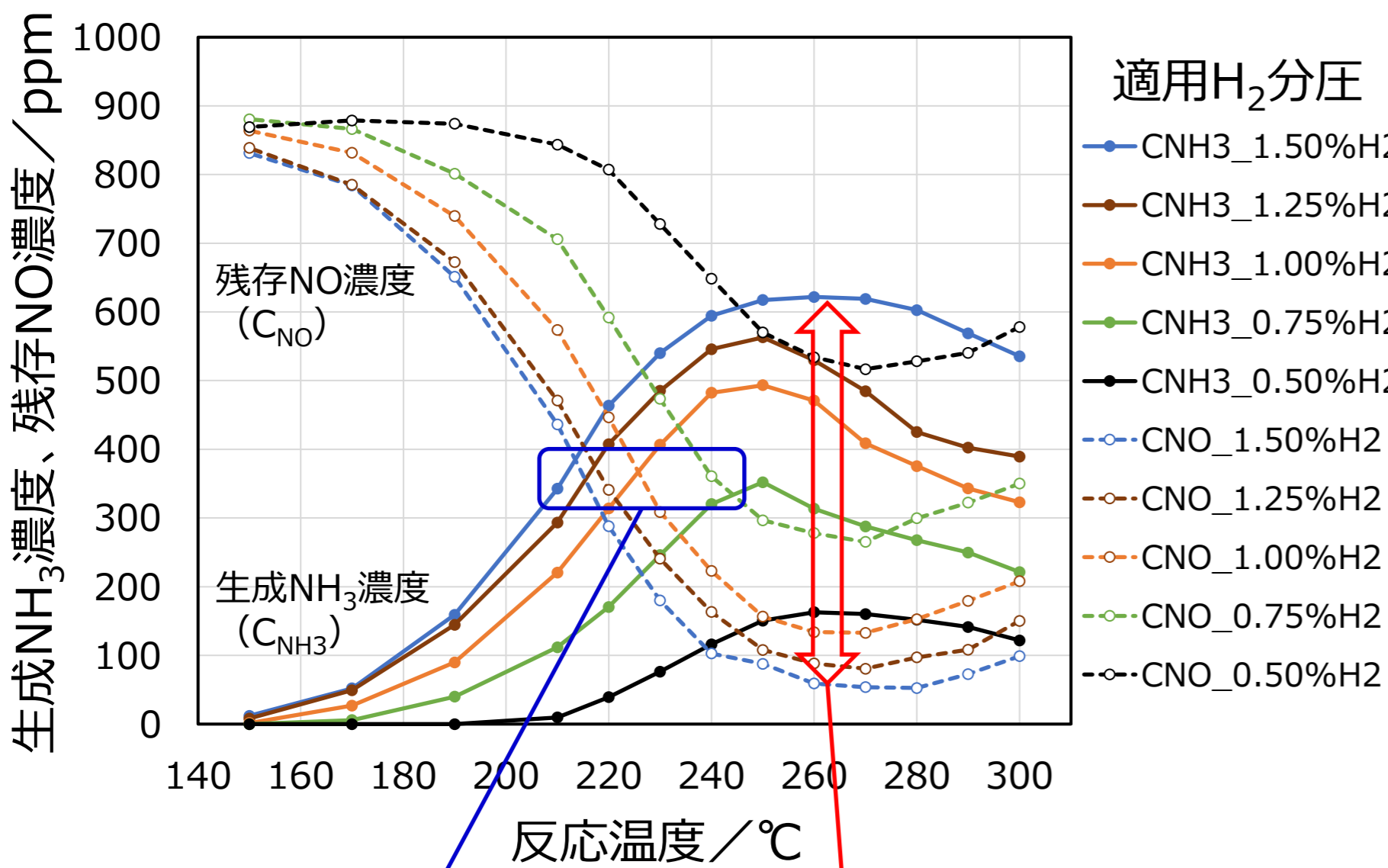
【技術の概要】 窒素化合物NOを濃縮や分離操作なしで(一段で)水素H₂によってアンモニアNH₃に変換する(NTA反応)。生成したNH₃の吸着-濃縮-脱離によって燃料や工業生産アンモニア代替のための資源化を実現する。

【目標】 NH₃供給が不要なNH₃-SCRシステムの実現、およびNH₃の分離濃縮による燃料や工業生産アンモニア代替のための資源化

【今後の計画】 ミニベンチ〜ベンチスケールの活性試験装置および吸着分離濃縮システムの試作と評価



高効率一段NTA触媒(WO₂)を開発し、水素分圧、反応温度によるNTA反応の使い分けを提案



NH₃供給が不要なNH₃-SCRの実現

クロスポイント C_{NO} = C_{NH3}
H₂-NTA + NH₃-SCRでN₂へ
わずかにP_{H2}=0.75%で実現可能

NH₃の吸着濃縮プロセス(右図)に接続し、燃料や工業生産アンモニア代替のための資源化を実現
生成NH₃量が残存NO量よりも多い C_{NH3} >> C_{NO}
NH₃の分離濃縮プロセスへ
濃縮プロセスで利用可能なNH₃量はC_{NH3}-C_{NO}

標準反応条件(常圧固定床流通系反応): 触媒 WO₂(0.3mL)、全ガス流量 100 mL/min (空間速度 SV=30,000 h⁻¹)、ガス濃度 0.1% NO、1.5% H₂、10% O₂、10% H₂O、N₂ バランス

フェロシアン化金属錯体(PBA)を用いたアンモニア濃縮システム

PBA A_xM_y[M'(CN)₆]_z·zH₂O
M=M'=Fe: プルシアンブルー(PB)
M,M'=Fe, Cu, Zn, Ni, Co..., A=Na, K, NH₄...: PBA

2種類の吸着サイトを持つ
空隙サイト: NH₃, NH₄⁺ を吸着
欠陥サイト: 極性分子を吸着
NH₃, H₂O

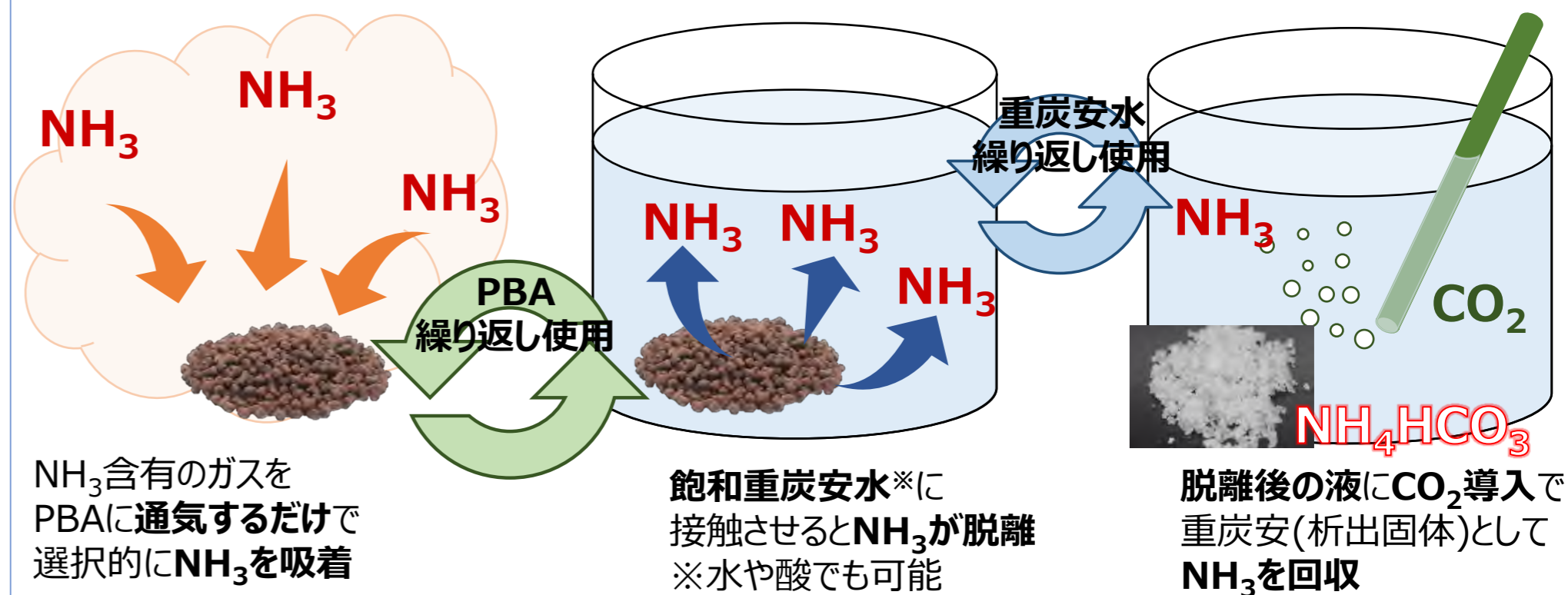
~1 nm

| | |
|---------------|------|
| PBA(産総研) | 1.5 |
| PB(産総研) | 0.26 |
| 吸着イオン交換樹脂(市販) | 0.18 |
| 活性炭(市販) | 0.03 |

従来吸着材の 8.3~50倍

30ppm-NH₃の理論吸着容量 (mmol/g)

PBAが世界最高のNH₃吸着能を示すことを発見



H. Usuda et al., Environ. Pollut. 288 (2021) 117763.

NTA変換したガスをPBAに通気し、NH₃が除去されたガスは排気
PBAと重炭安水(洗浄液)は繰り返し使用
NH₃は、重炭安(NH₄HCO₃)固体として濃縮回収

【想定される用途および効果】 気相窒素化合物の新しい循環反応系を開発し、地球環境への窒素化合物放出量を低減

船舶、ゴミ焼却炉等の小規模NO発生源に適用

生成NH₃を自家消費するNH₃-SCRの実現。水素供給源は炭化水素あるいは水素。既存NH₃-SCR装置に付設可能な小型反応槽。NH₃の貯蔵タンクやローリー移動、毒物劇物取扱責任者が不要。

火力発電所、酸化プロセス、セメントキルン等の大規模NO発生源に適用

生成NH₃の分離濃縮による燃料や工業生産アンモニア代替のための資源化。中規模のNH₃合成工場を需要地に建設し、現地で工業原料、燃料として利用。NO発生にとらわれない操業の実現(エネルギー効率向上)。

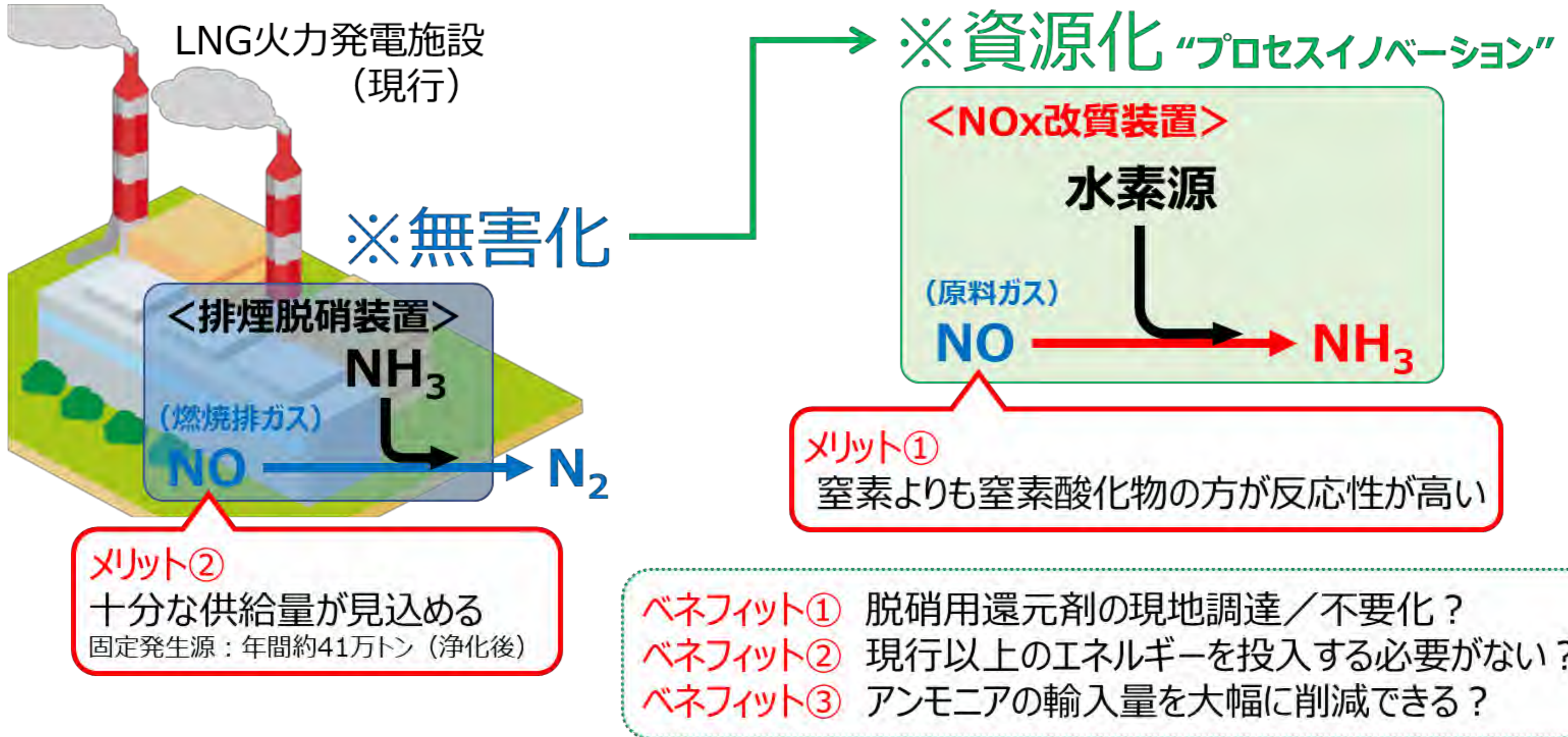
開発項目1-②. 酸化物材料の多孔化技術を駆使した精密ナノ空間設計とNTA用NOx吸蔵場の提供（吸蔵NTA）

【技術の概要】同一温度でNOx吸蔵とNH₃化、反応ガスの切り替えで共存ガスの影響を排除等する選択的NH₃化を設計

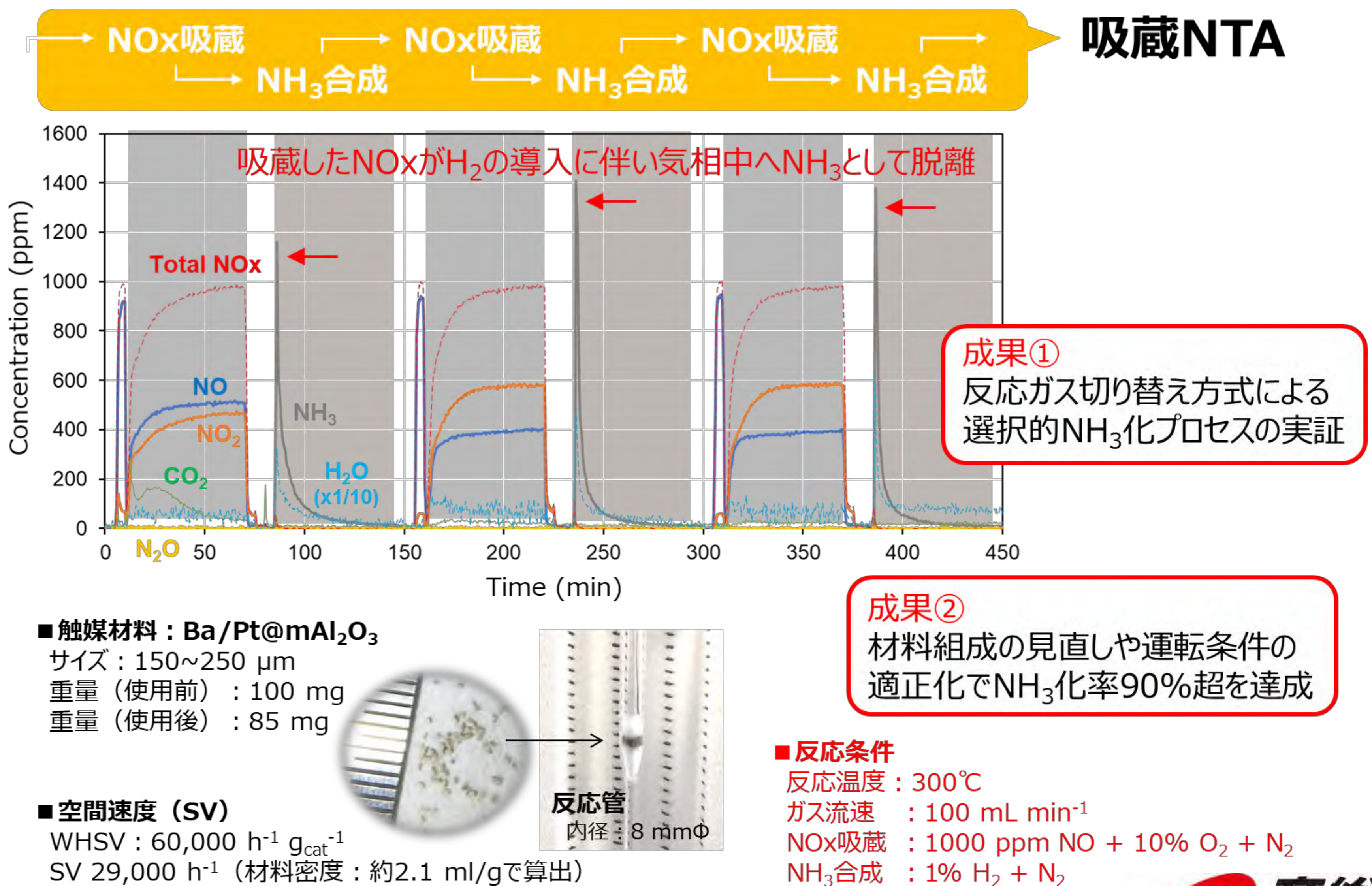
【中間目標1】NTAプロセスを活用した無害化プロセスが設計できる、NOx回収率50%を達成

【今後の計画】触媒調製法の改良とNOx吸蔵性能の改善、NH₃化性能の更なる向上に資する材料設計指針の提案

窒素資源の循環技術：無害化から資源化へのゲームチェンジ



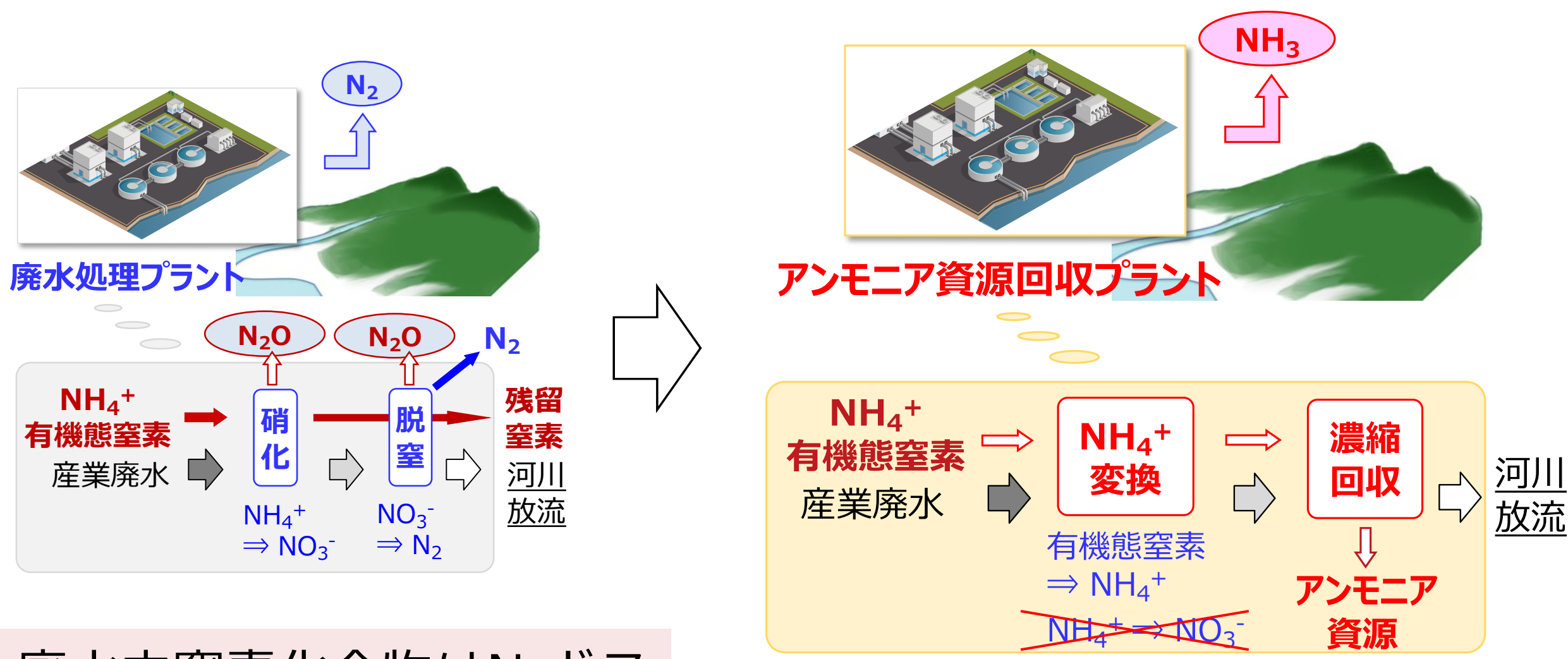
産総研（中部）の取り組み：吸蔵したNOxをその場でアンモニア化する一例



研究開発のポイント (変換技術)

- アンモニアへの効率的変換と超省エネ分離濃縮を連結した一連のシステム
- 環境への窒素化合物排出を完全カットし、高濃縮アンモニア水から資源・エネルギーを回収
- 多様な施設・廃水に適用できる、好気と嫌気のバイオプロセスを開発

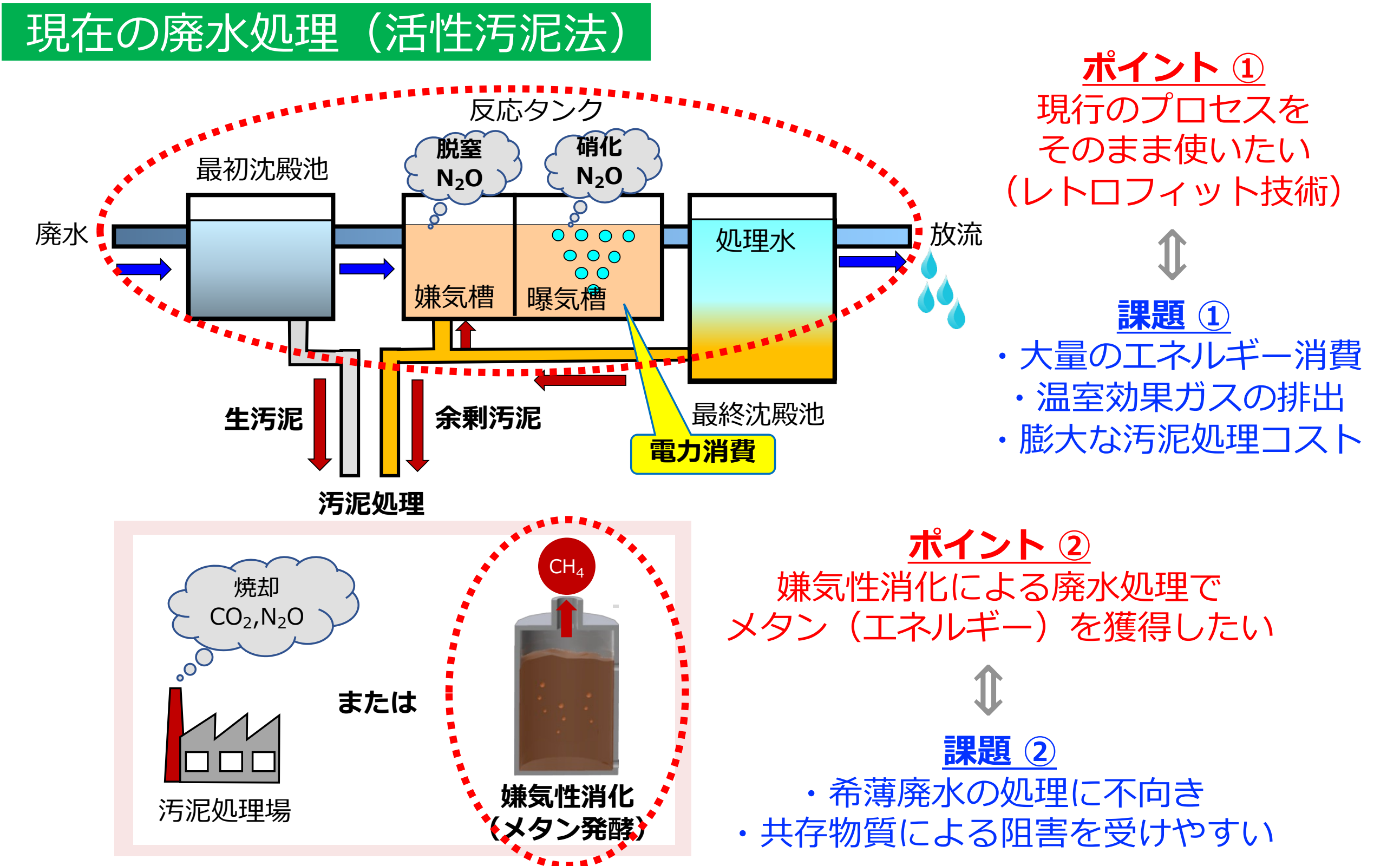
● 現状と将来像 (2050年)



- 廃水中窒素化合物はN₂ガスに変換 (N₂Oも生成)
- 膨大なエネルギーが必要
- 残留窒素は環境へ放出

- 廃水中窒素化合物をアンモニアへと変換、濃縮回収
- アンモニア資源として利用

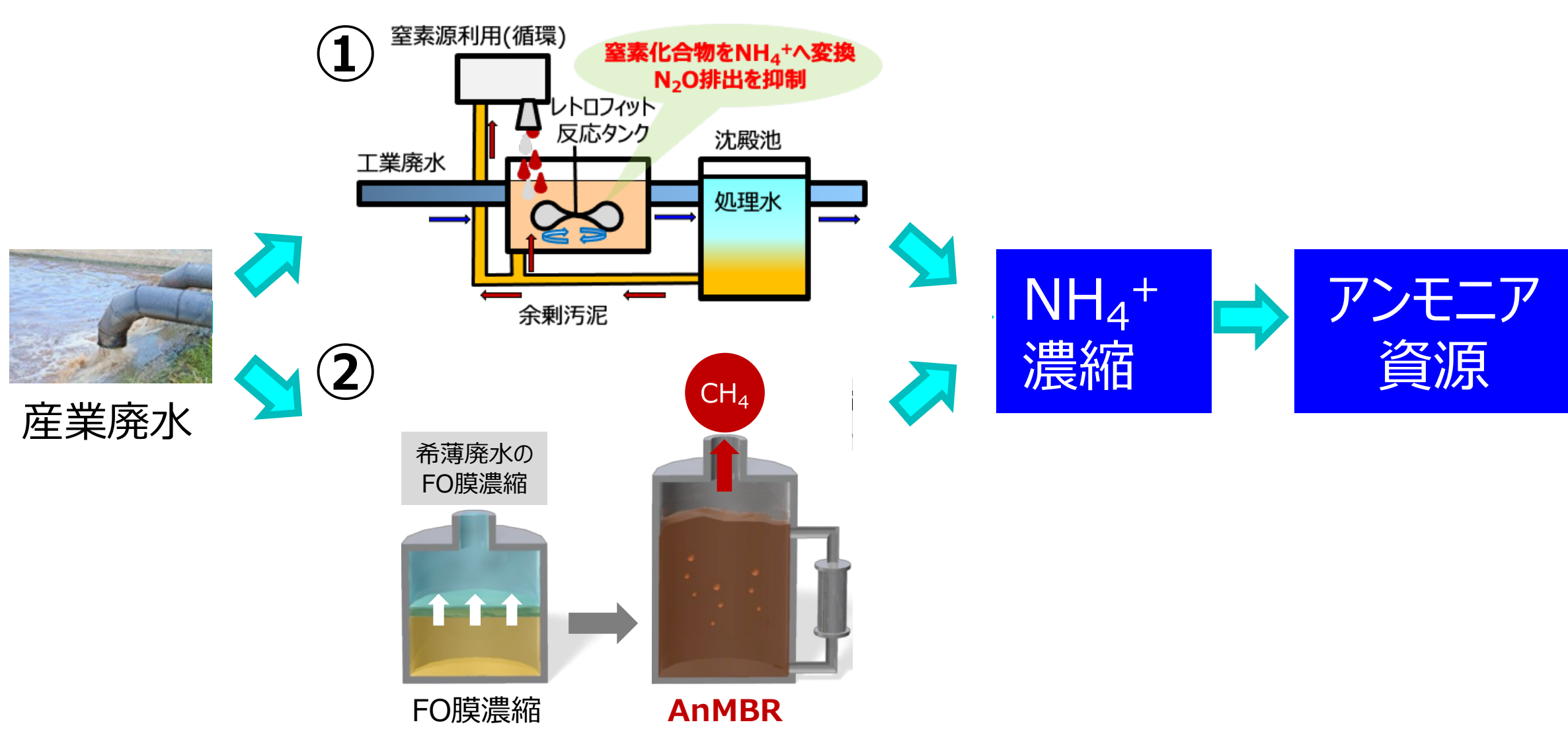
● アンモニア変換技術における2つのポイント



- ポイント① 現行のプロセスをそのまま使いたい (レトロフィット技術)
- 課題①
- 大量のエネルギー消費
 - 温室効果ガスの排出
 - 膨大な污泥処理コスト

- ポイント② 嫌気性消化による廃水処理でメタン (エネルギー) を獲得したい
- 課題②
- 希薄廃水の処理に不向き
 - 共存物質による阻害を受けやすい

● 目標: ①微好気性変換プロセスと②嫌気MBRによる廃水中窒素化合物のアンモニアへの効率的・高速変換

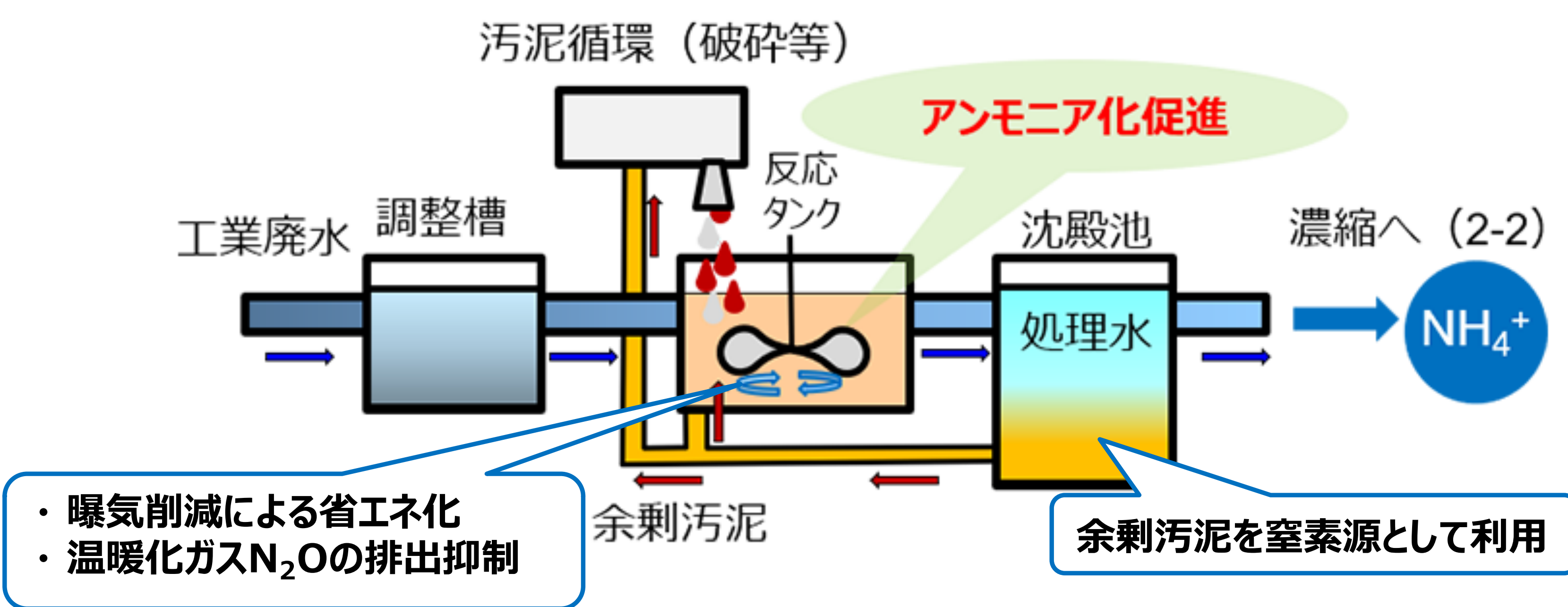


| | ① 微好気性変換プロセス | ② 嫌気MBR |
|---------|--------------------|----------------------------|
| 有機物負荷 | ○ 低負荷対応 | ○ 高負荷対応 |
| 有機物処理性能 | ○ 全量処理 | ○ ほぼ全量処理 (~10%が残存) |
| 窒素回収 | ○ ほぼ全量回収 (硝化抑制) | ○ 全量回収 |
| バイオガス回収 | - | ◎ メタン回収 (エネルギーとして利用) |
| レトロフィット | ◎ 現行プロセスを使用 (迅速展開) | △ プロセス更新が必要だが、スポット適用可能 |
| 対象廃水 | ○ 低濃度 (産業廃水、下水等) | ○ 低~高濃度 (産業廃水、下水等 [+FO濃縮]) |

研究開発のポイント (微好気 [1])

- 現行の活性污泥プロセスをそのまま利用可能 (レトロフィット技術)
- 廃水中の炭素化合物のみを除去し、アンモニア変換を促進 (資源回収)
- 曝気削減による省エネ化、温室効果ガスN₂Oの削減、余剰污泥の窒素源利用

● 微好気性アンモニア変換プロセス



● 実施体制

- 微生物群集制御に基づく運転管理手法 (産総研)
- 窒素化合物動態制御に基づく運転管理手法 (東京農工大学)
- エネルギー・物質収支評価とN₂O排出抑制手法 (京都大学)
- ベンチスケール装置の構築・運転・維持手法 (協和発酵バイオ)



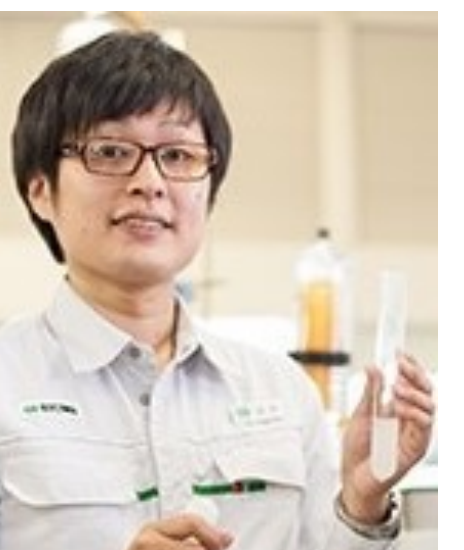
産総研・堀



農工大・寺田



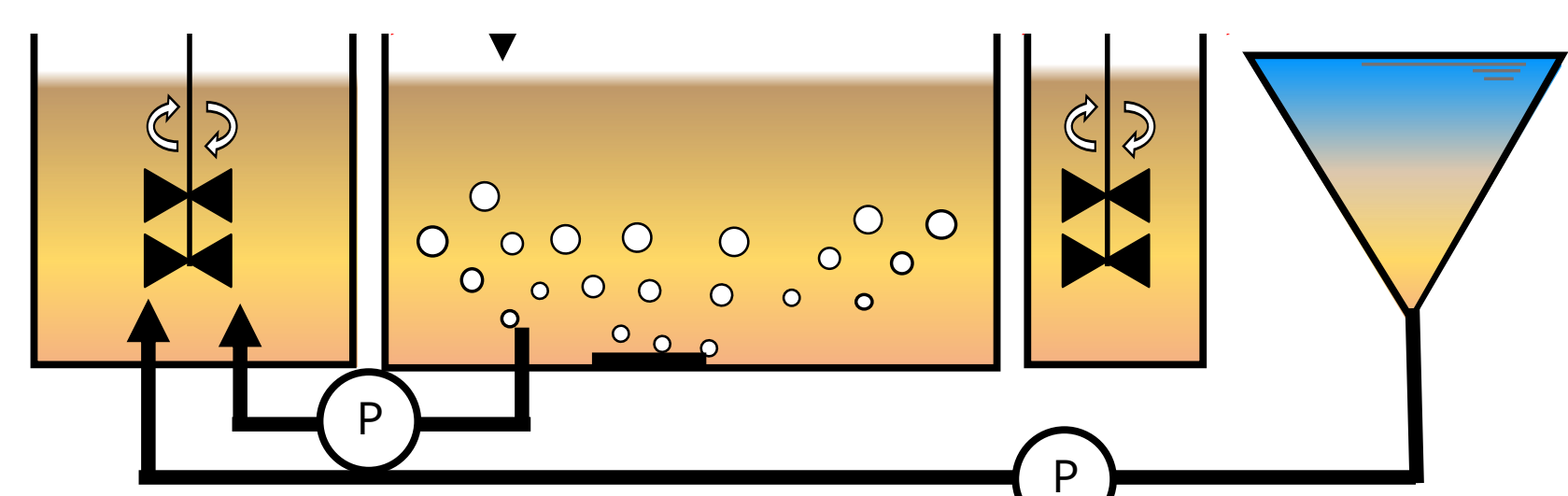
京都大・藤原



協和発酵・志水

● 進捗と展望

実処理設備を参考にラボ装置を設計・運転

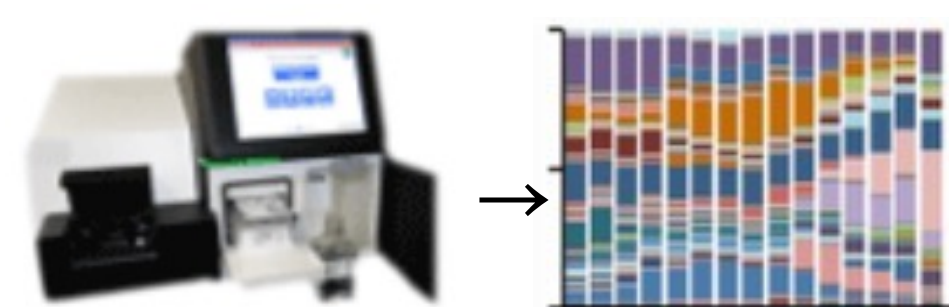


発酵産業廃水の長期安定処理 (10~20倍濃縮実廃水の一例)

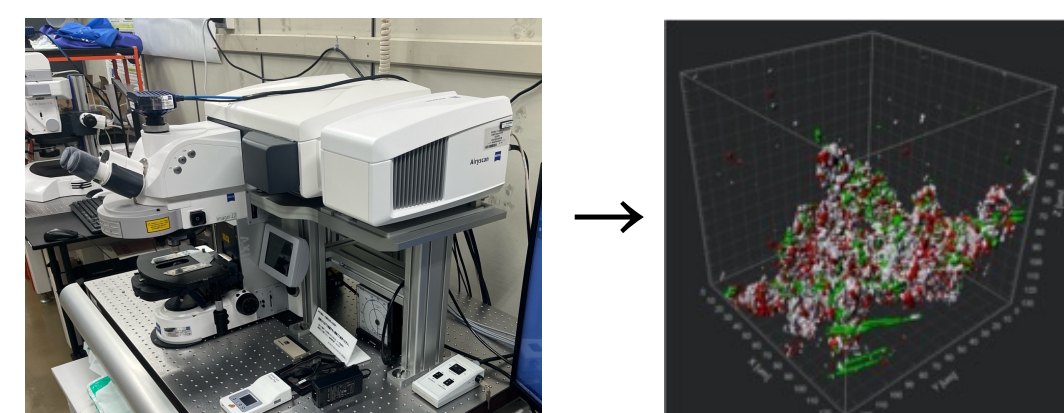
- アンモニア態窒素 約5,000 mg-N/L
- 全窒素 (TN) 約7,000 mg/L
- 全有機炭素 (TOC) 約12,000 mg/L
- pH 約1.5

微生物群集構造解析

次世代シーケンサーによる微生物種の大規模同定

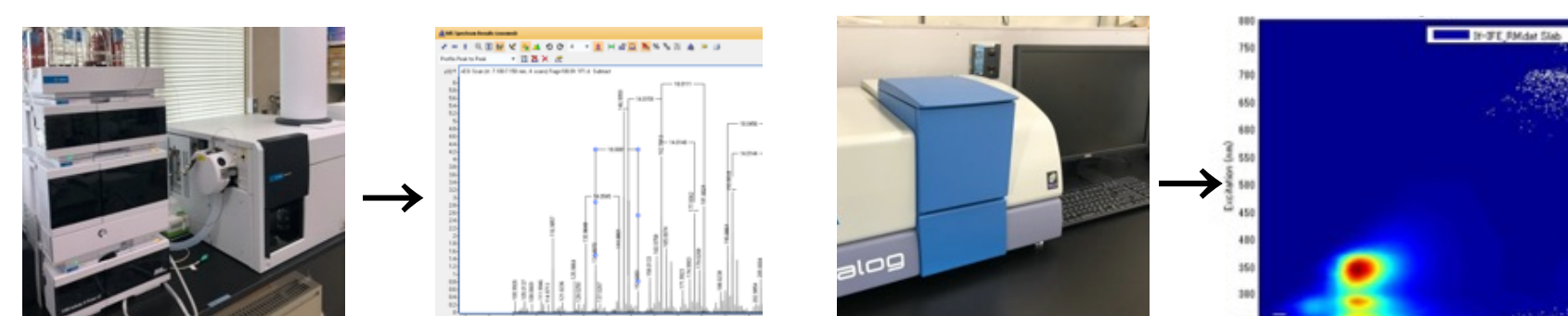


共焦点顕微鏡法による非破壊観察

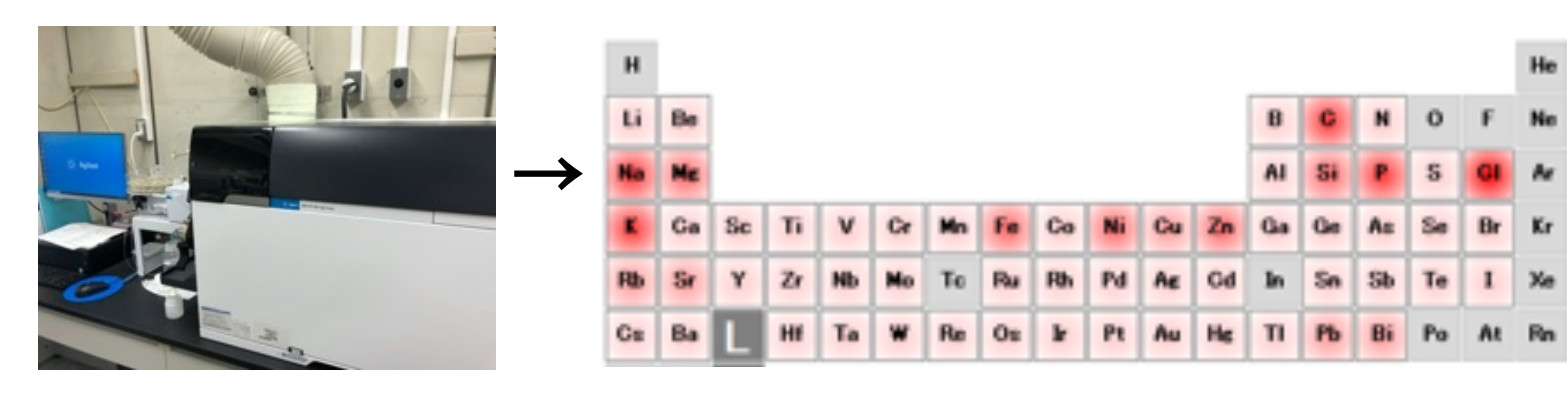


溶存化学物質の網羅的分析

LC/CE-TOF-MSと3次元蛍光分析法による溶存有機物分析



ICP-MS-MSによる金属類分析

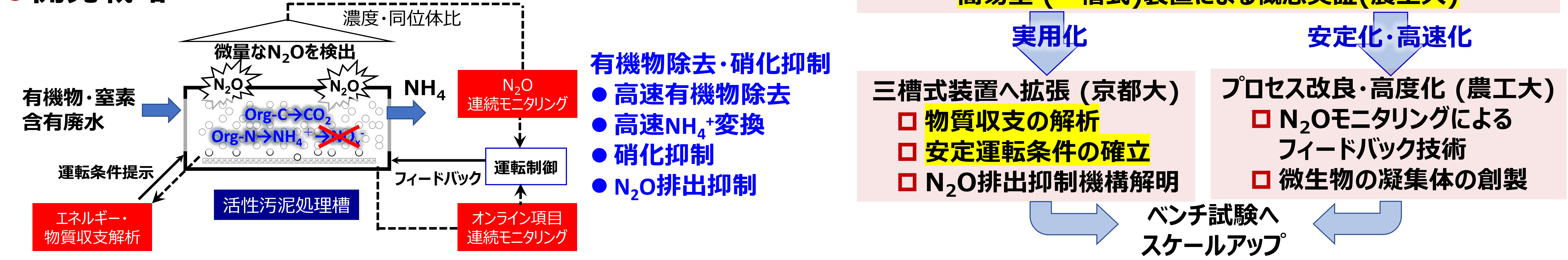


- 廃水中窒素化合物のアンモニアへの変換をラボ装置で立証
- 1,500L以上の処理水を膜濃縮チームへ提供
- 0.5~5 m³/dの実廃水を処理するベンチ試験を計画、装置設計を完了

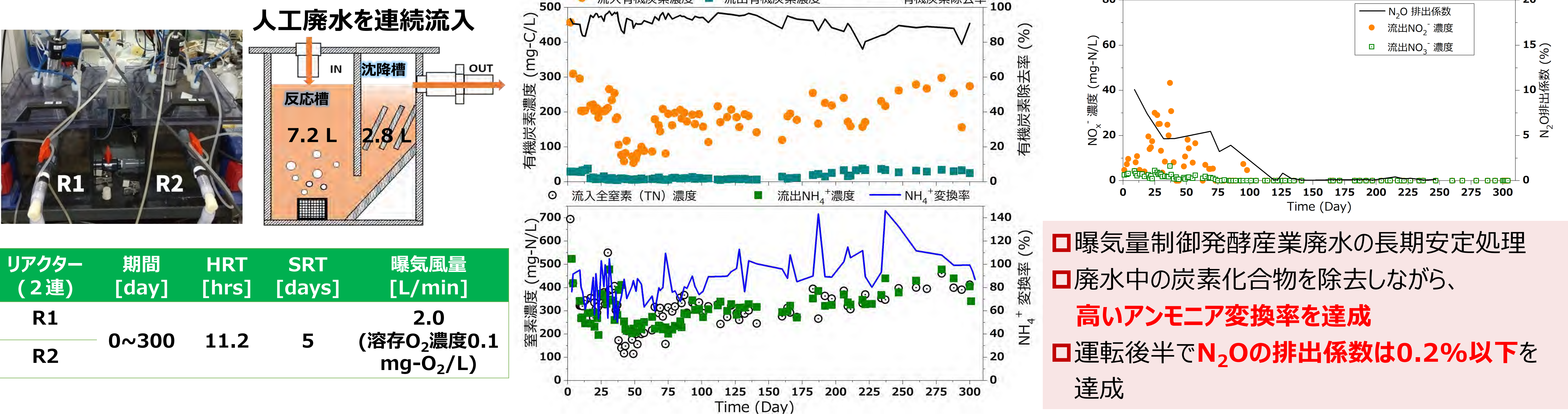
研究開発のポイント (微好気 [2])

- 簡易型微好気性NH₄⁺変換プロセスの制御により、人工廃水からのNH₄⁺変換率80%以上を達成
- 安定運転時において、強力な温室効果ガス(N₂O)の排出抑制を達成 (短期間でN₂O排出係数0.2%以下)
- NH₄⁺変換の性能低下をもたらす硝化細菌の存在量と活性の抑制を確認
- スケールアップを想定した三槽式装置により、精緻な物質収支を確立、高いNH₄⁺変換率を達成する条件を確立

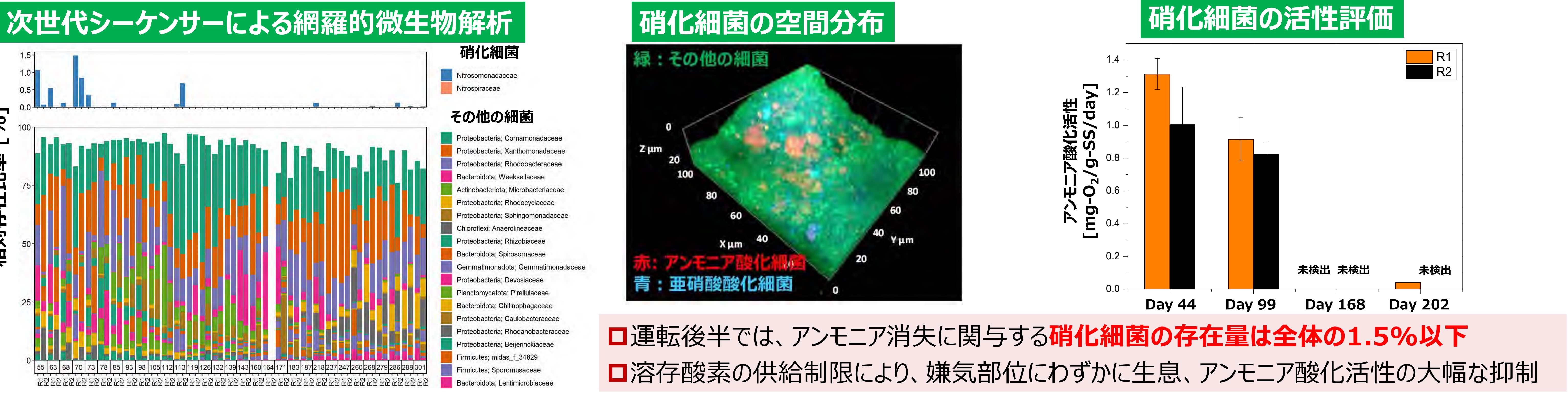
開発戦略



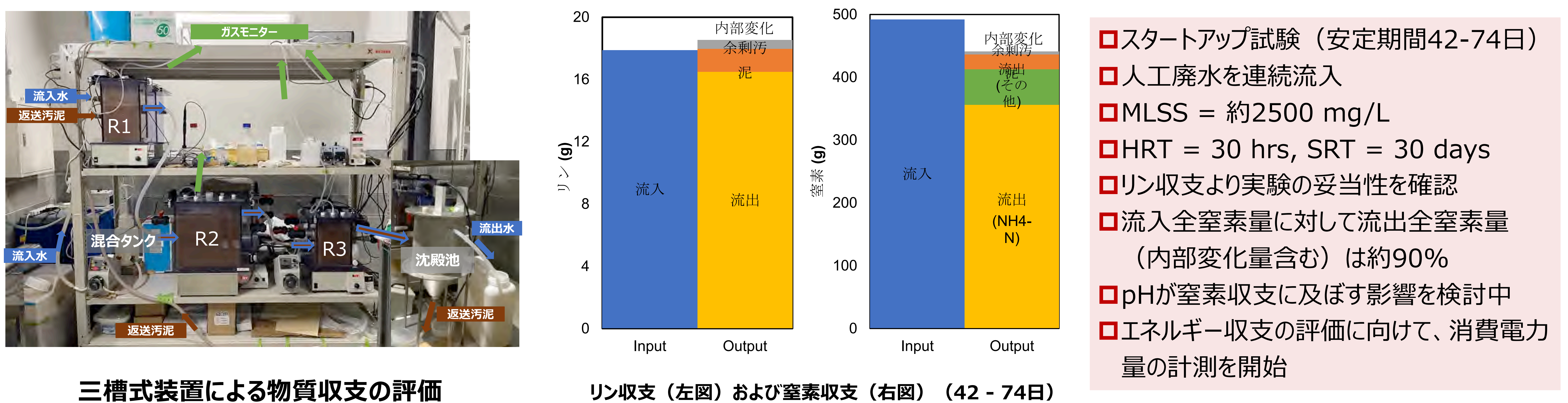
簡易型(一槽式)装置による微好気性NH₄⁺変換プロセスの性能評価



微生物群集構造解析と硝化微生物の活性



物質収支



今後の展開

- オミックス解析によるN₂O生成・N₂O消費細菌の同定と生理生態解析
- N₂Oモニタリングによるフィードバック制御システムの確立と安定したアンモニア変換の達成
- 自己造粒体を利用した高速NH₄⁺変換の達成

研究開発のポイント

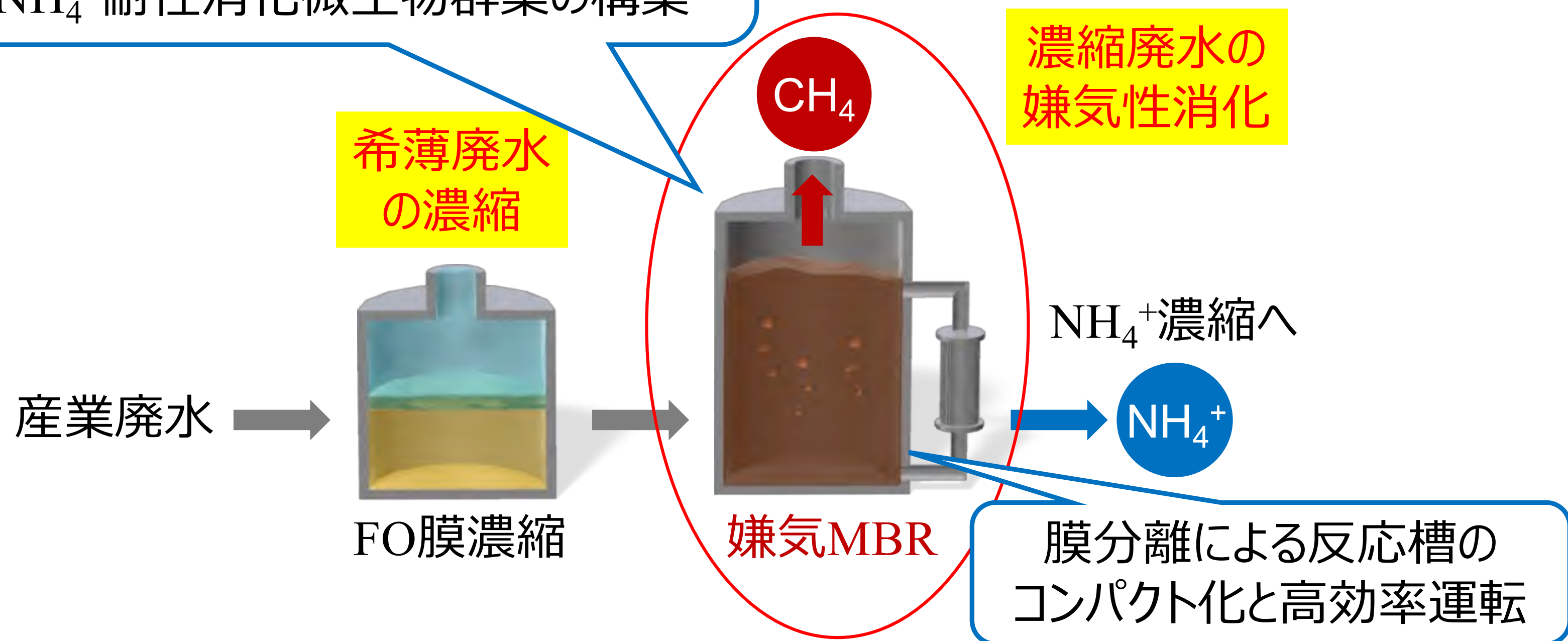
- 希薄廃水をFO膜濃縮することで嫌気処理(嫌気性消化)を可能に(省エネ)
- 嫌気処理によって有機炭素をメタン、窒素成分をNH₄⁺に転換して回収(資源回収)
- 膜分離バイリアクター(嫌気MBR)の適用によるコンパクト化
- FO膜濃縮される高濃度NH₄⁺/塩分による阻害を耐性微生物の導入(Bioaugmentation)により緩和

● 高濃度窒素対応型嫌気MBR (Membrane Bioreactor)

高NH₄⁺耐性賦与(Bioaugmentation)

- 合理的なBioaugmentation戦略の確立
- 高NH₄⁺耐性消化微生物群集の構築

※Bioaugmentation: 耐性微生物の導入



● 実施体制

- 高濃度NH₄⁺耐性消化微生物群集の効率的利用技術の開発(大阪大)
- 高濃度NH₄⁺耐性消化微生物群集の構築(広島大)
- 高濃度NH₄⁺に対応可能な高速運転手法の確立(神戸大)



大阪大・池



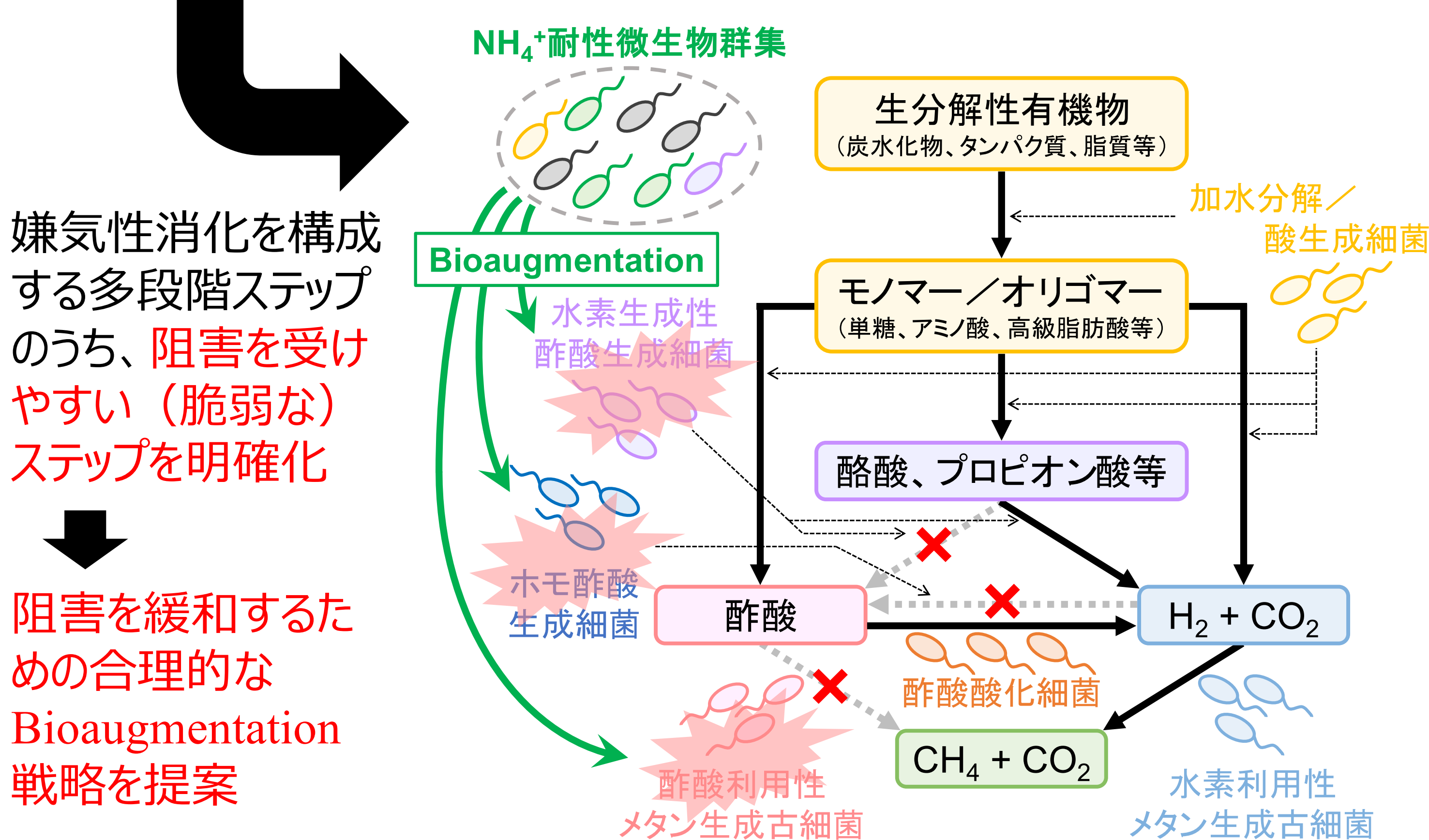
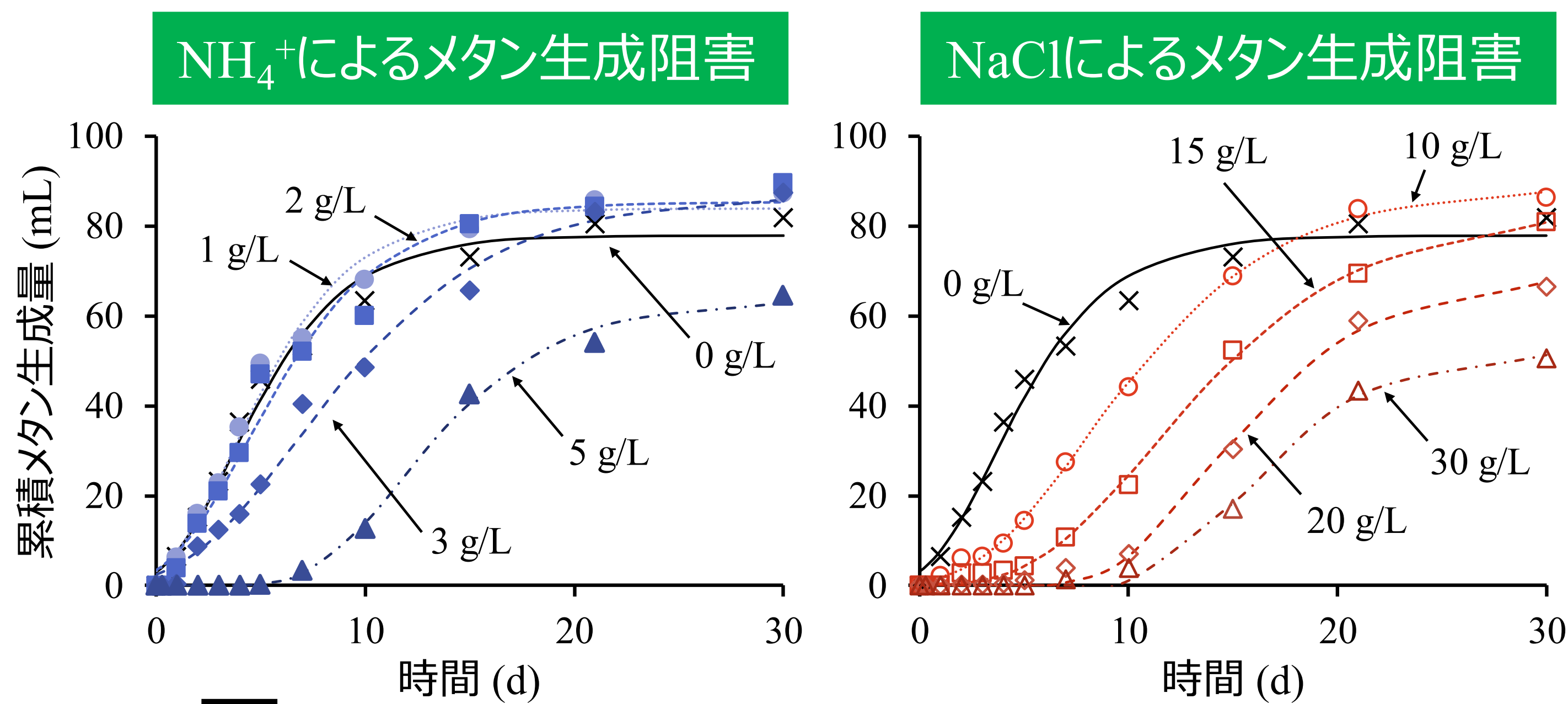
広島大・田島



神戸大・井原

● 進捗状況

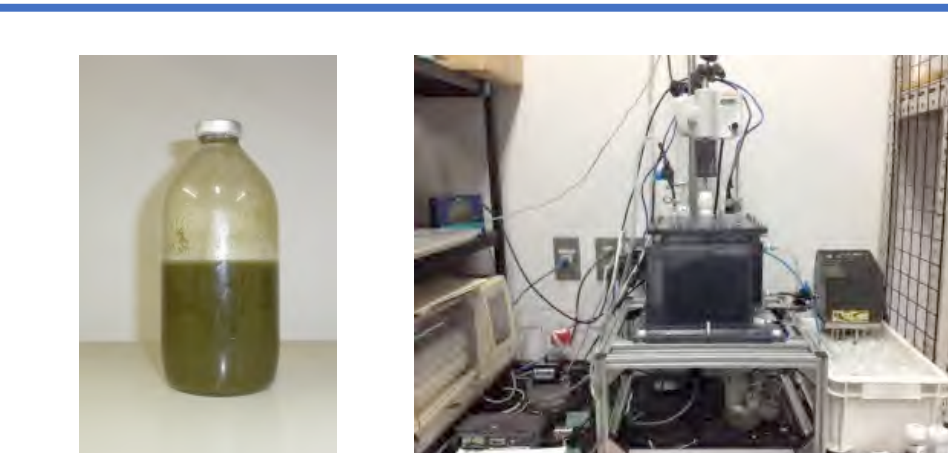
➢ 合理的なBioaugmentation戦略の提案



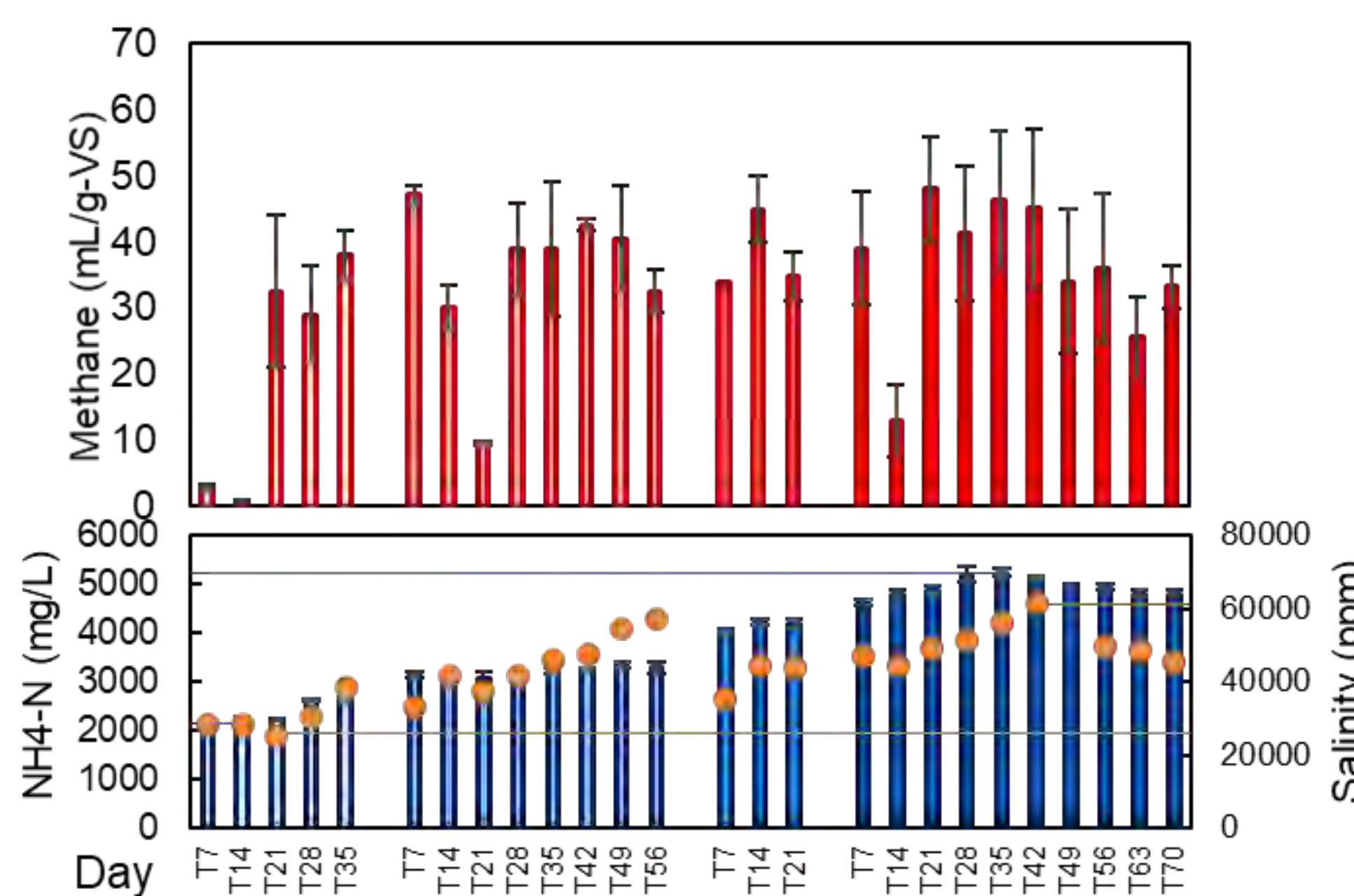
➢ Bioaugmentationに用いる耐性微生物群集の構築



FO濃縮廃水を模した合成廃水によるNH₄⁺馴致

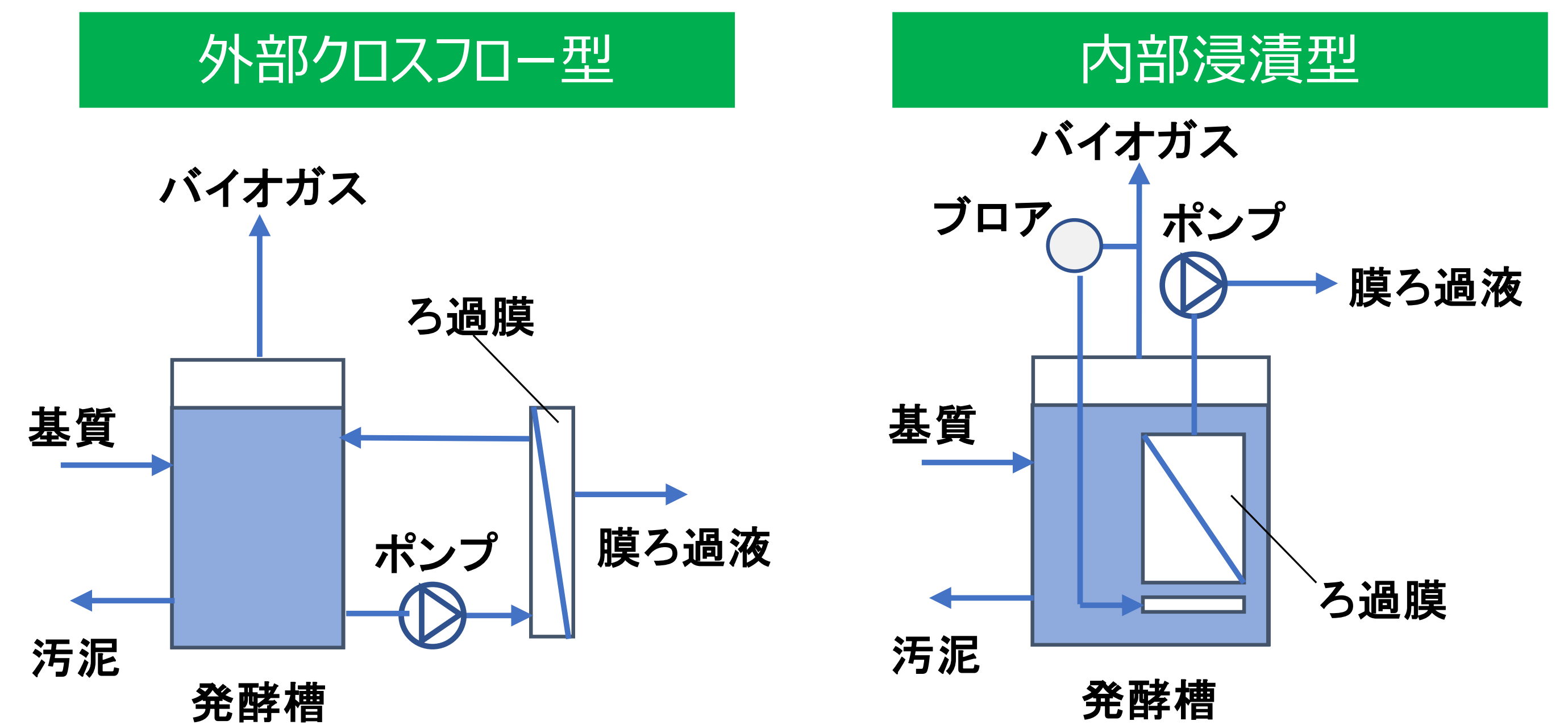


NH₄⁺耐性微生物群集の高度集積



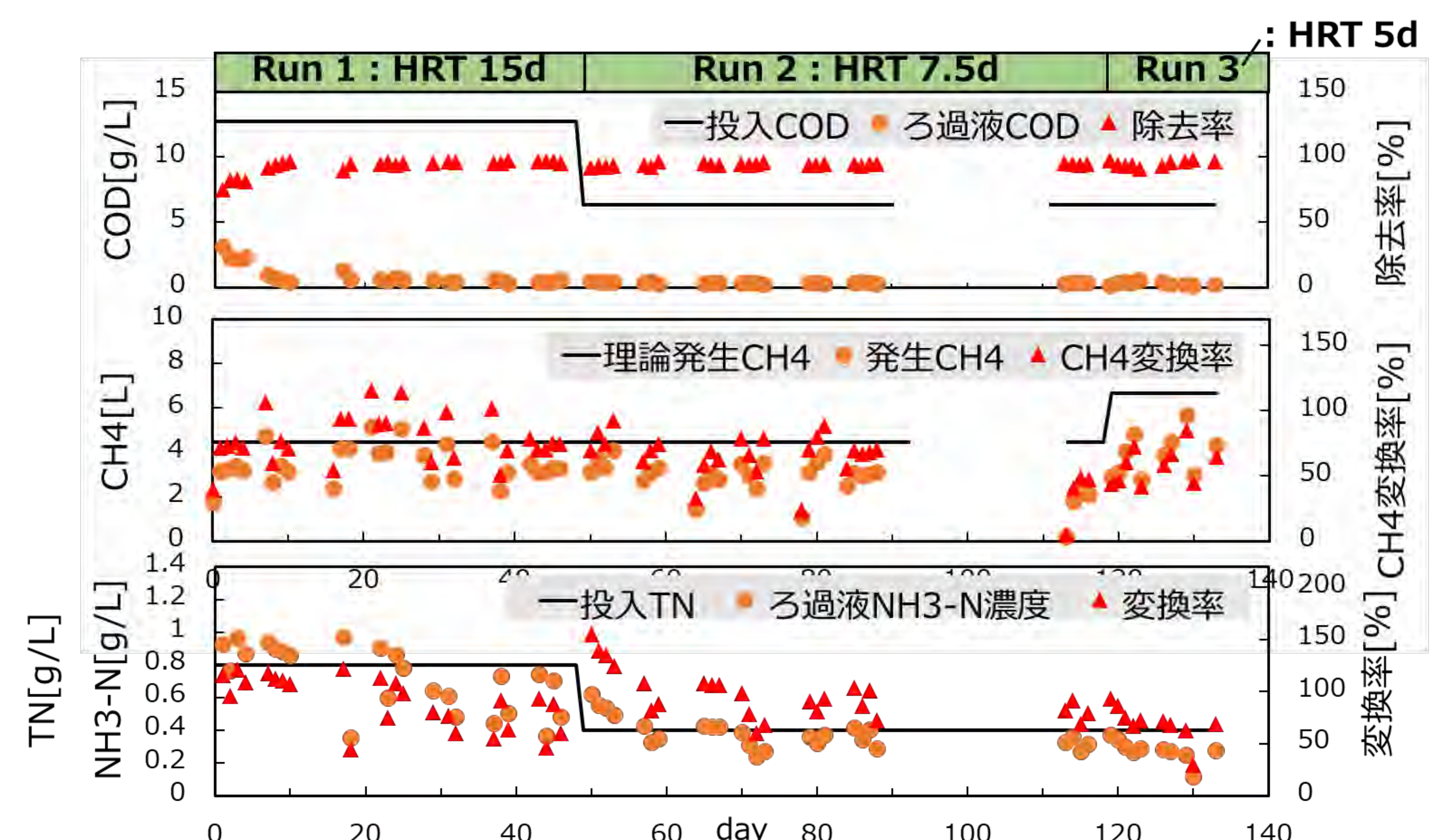
海洋底泥を微生物ソースに用いたNH₄⁺・塩類耐性微生物群集の構築例

➢ 高効率嫌気MBRの開発



- 膜: 発酵槽とは別に配置
- 膜透過: クロスフロー式
- 膜洗浄と交換が簡便

- 膜: 発酵槽内に直接配置
- 膜透過: ポンプ動力依存
- 膜洗浄に曝気動力が必要

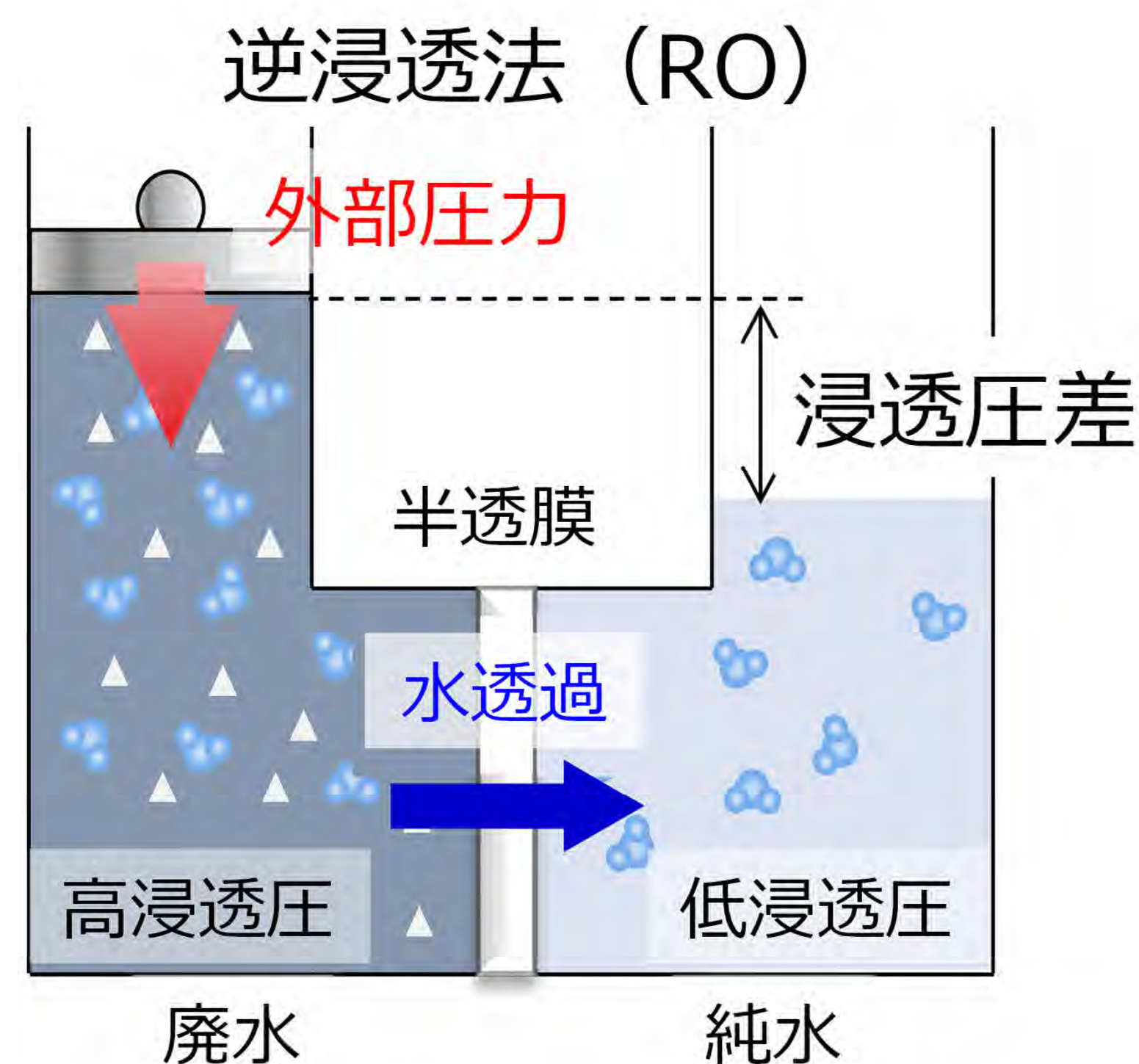


ラボスケール嫌気MBR(内部浸漬型)を用いた高速運転例
短い滞留時間(≥3日)で優れた有機物除去、メタン生成、NH₄⁺変換を達成

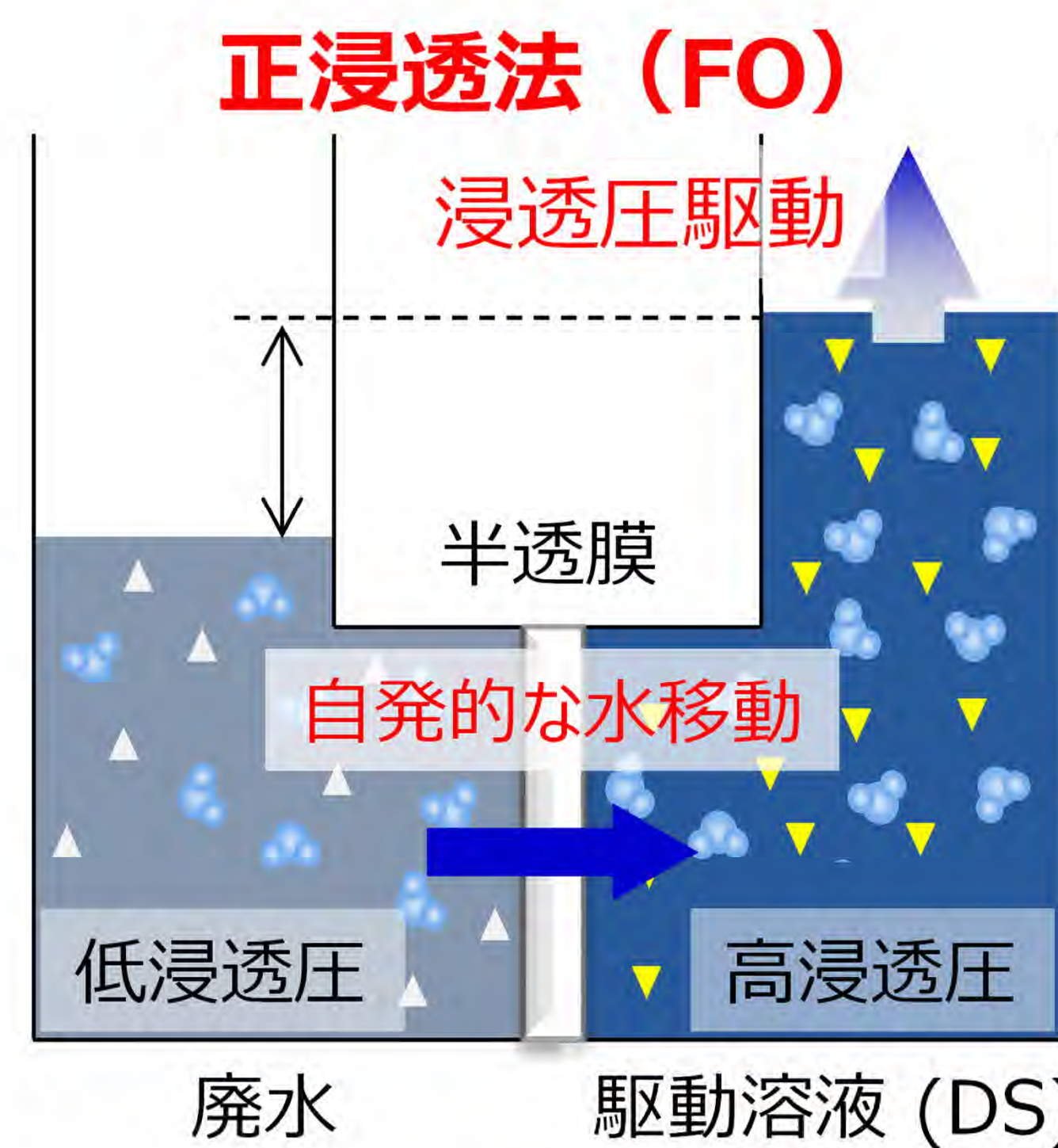
● 今後の展開

- 嫌気MBRに対するBioaugmentationによる阻害緩和効果の検証、及び効果的な適用方法の検討
- 多様な耐性微生物群集の獲得、耐性微生物群集の大量生産技術の確立、及びキーとなる微生物の特定・特徴づけ
- 実廃水を用いた嫌気MBRによる高速メタン生成・NH₄⁺変換のベンチスケール実証

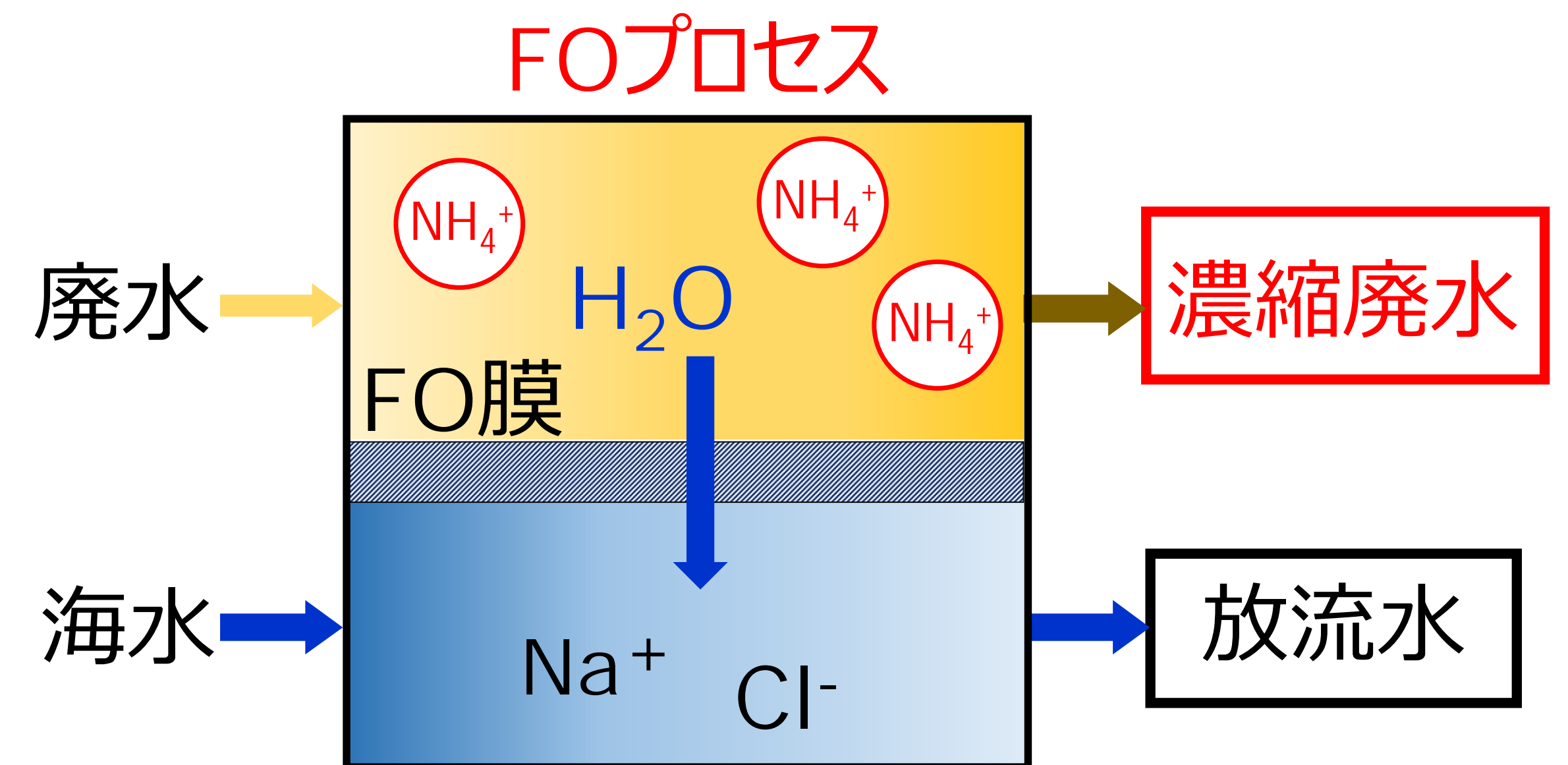
正浸透 (Forward osmosis; FO) 膜法



透水には浸透圧以上の高圧が必要
→消費電力が大きい



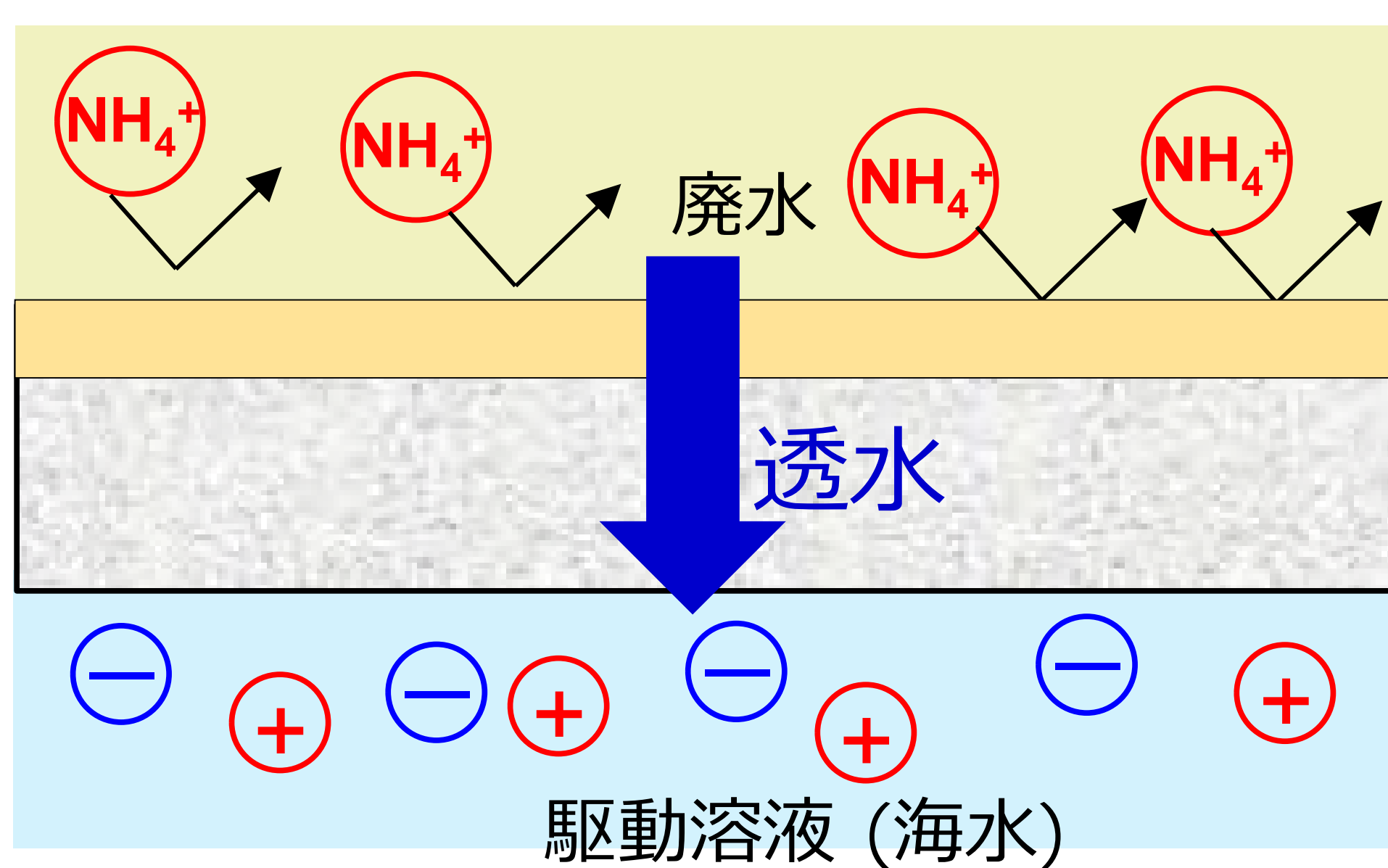
浸透圧による自発的な水の移動
→省エネルギー化が期待できる



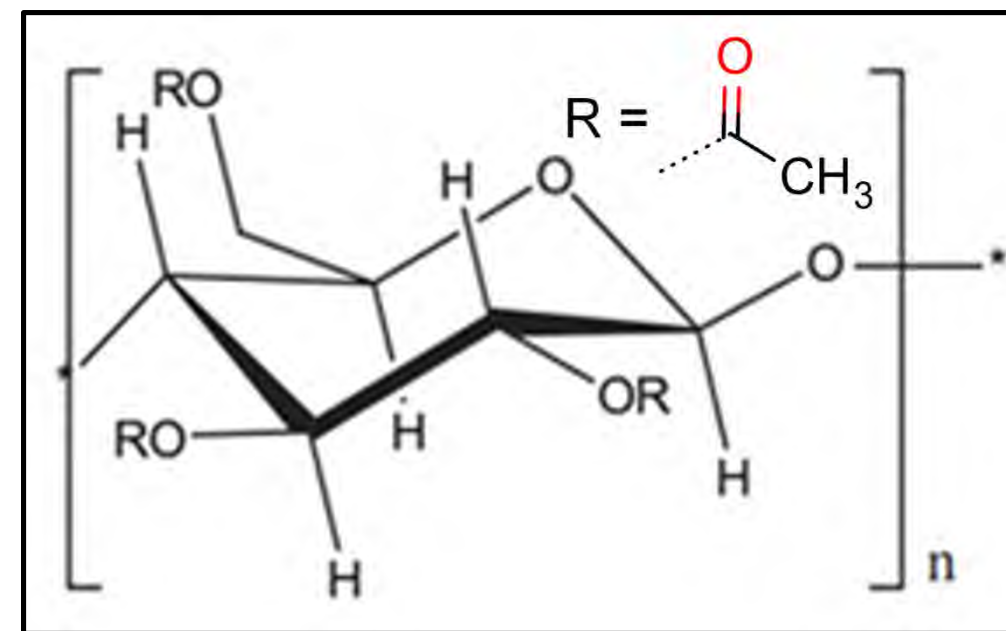
- FOプロセス後に生じた希釈海水はそのまま放流可能
- 濃縮にかかるエネルギーはポンプ動力のみ
- 駆動溶液に海水を用いることにより、省エネルギーかつ低コストで廃水中のNH₄⁺濃縮が可能

NH₄⁺濃縮用FO膜の開発 (東洋紡) と評価 (神戸大)

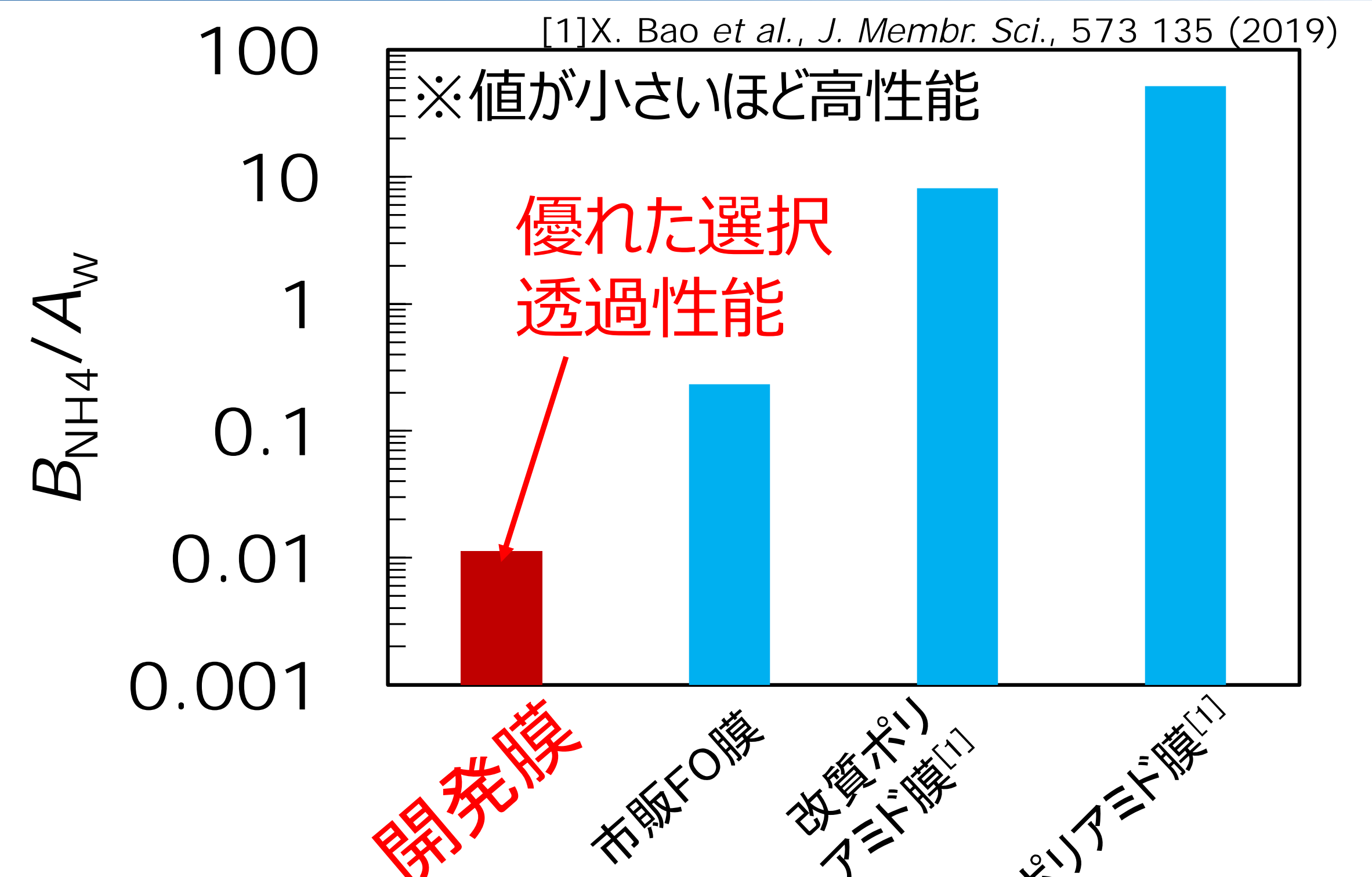
透水性(A_w)に優れ、NH₄⁺の漏洩(B_{NH4})が少ない分離膜の開発が必要



三酢酸セルロース系FO膜

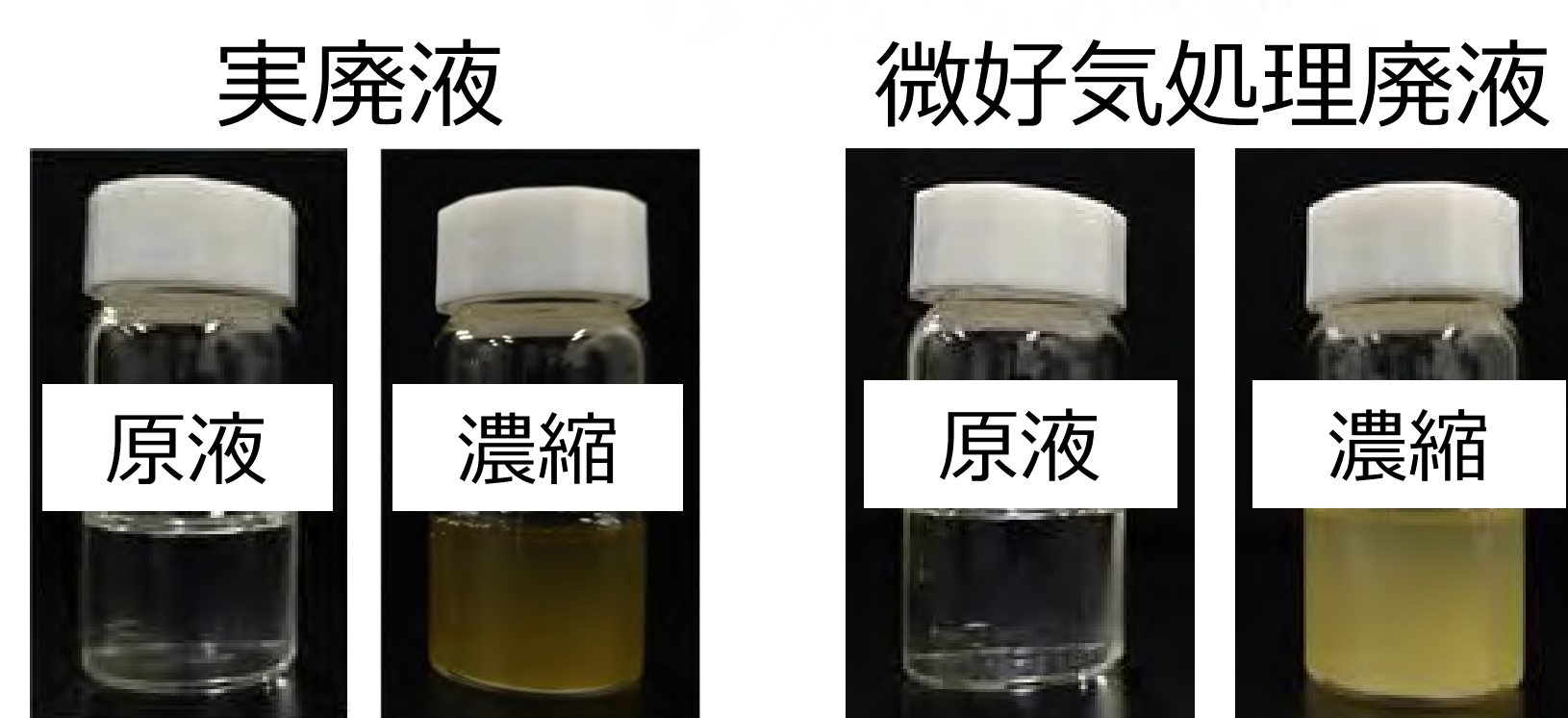
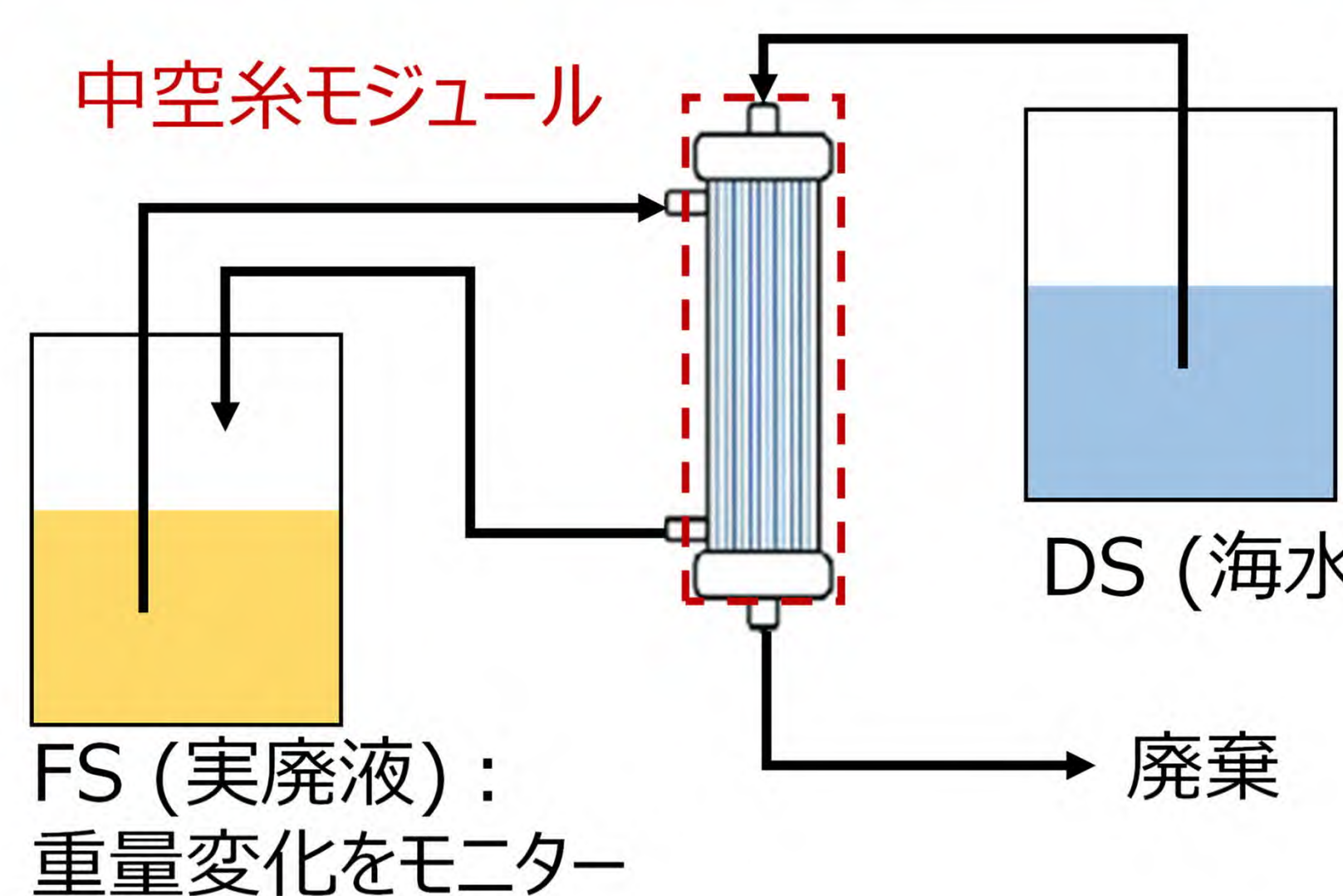
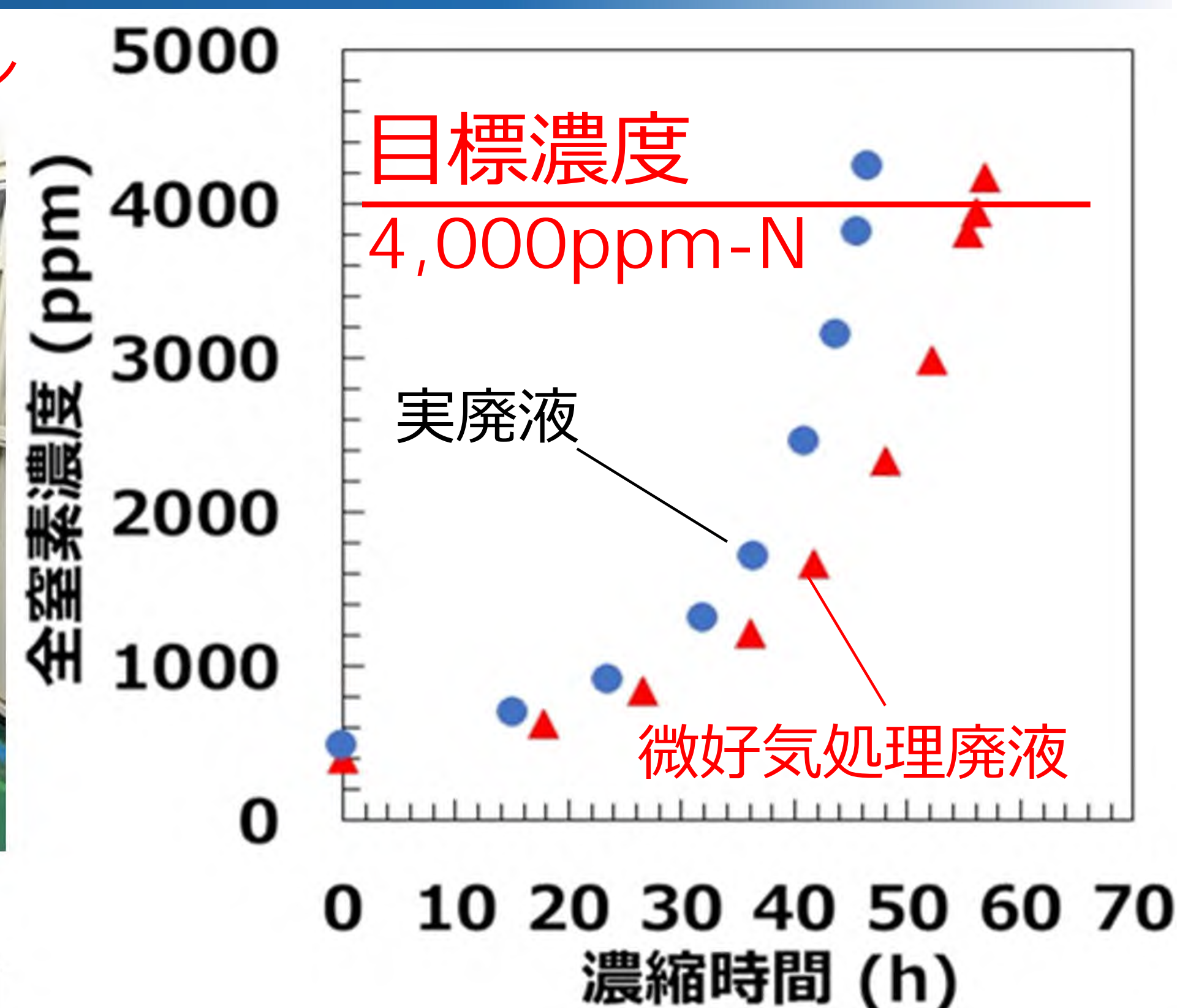


中性ポリマーでイオンの阻止性が高い



膜構造の制御により高性能FO膜の開発に成功

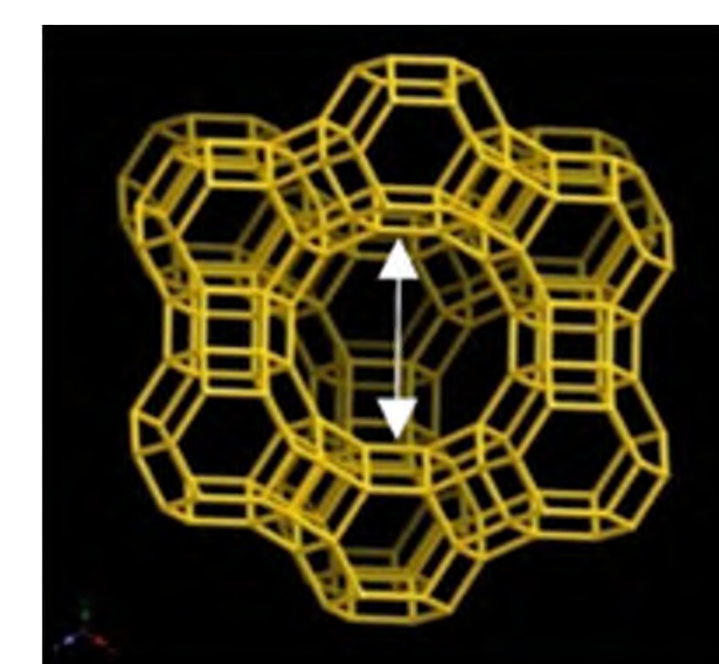
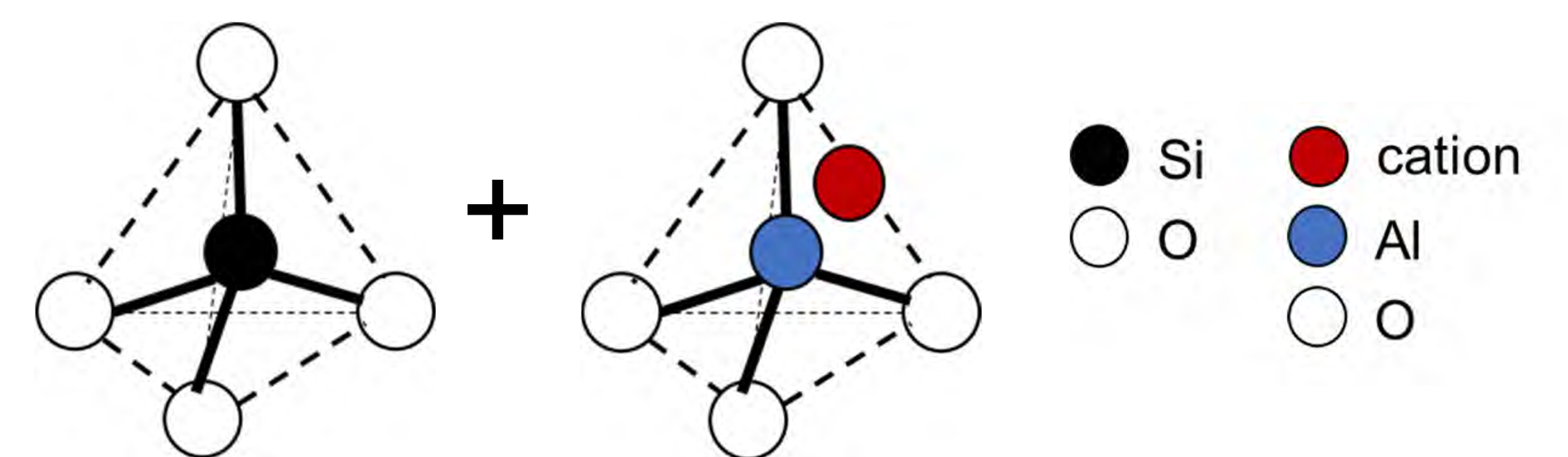
FO膜を用いた実廃液濃縮プロセス構築 (神戸大)



海水を用いて目標濃度(4000ppm)の濃縮実現

高温用FO膜の開発 (早稲田大)

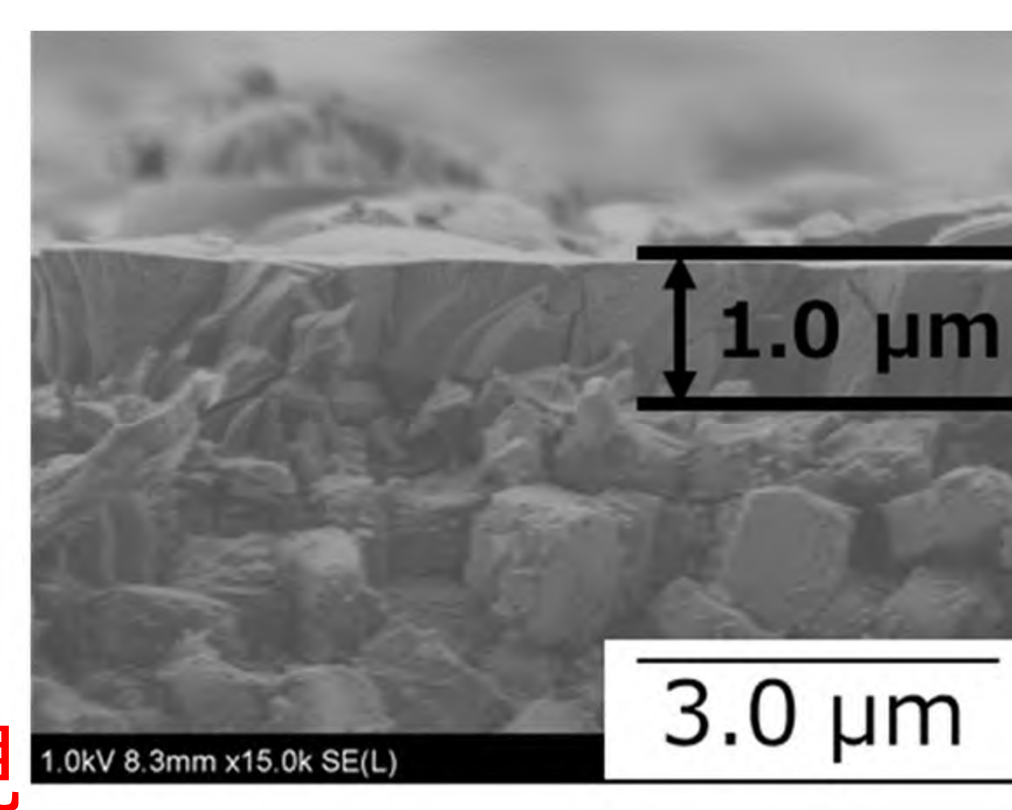
ゼオライト: 結晶性アルミノケイ酸塩



- 多孔性を利用した分離が可能
- 高い熱的・化学的安定性を有する

高温の廃液においても使用可能なFO膜として期待される

ゼオライト膜の作製



NH₄⁺濃縮にはカチオン交換サイトをもち、かつ親水的なゼオライト膜が必要であることを見出し、NH₄⁺濃縮に適したゼオライトを新規に開発

高温でのNH₄⁺濃縮を達成

得られた成果・論文発表

- ✓ 三酢酸セルロース膜の構造制御により、高性能FO膜の開発に成功
- ✓ 開発したFO膜を用いて、実廃液を目標濃度まで濃縮可能であることを実証
- ✓ セラミック製FO膜を作製し、高温でのNH₄⁺濃縮にも成功

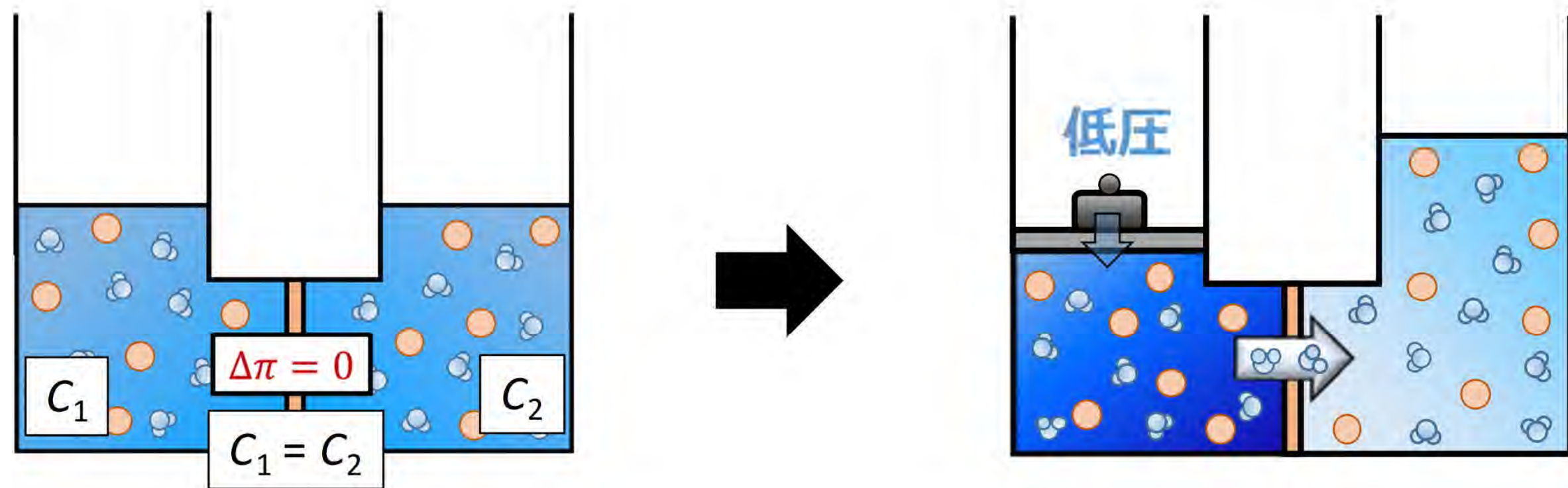
1. R.R. Gonzales et al., Sep. Purif. Technol., **297**, 121534 (2022)
2. A. Matsuoka et al., Desalination, **527**, 115599 (2022)
3. X. YAO et al., J. Membr. Sci., **650**, 120429 (2022)
4. J. Li et al., Desalination **541**, 116002 (2022)
5. R.R. Gonzales et al., J. Membr. Sci., **665**, 121122 (2023)

背景・目的

- ✓ Brine concentration (BC)法: 正浸透膜を利用した浸透圧補助逆浸透法による濃縮法

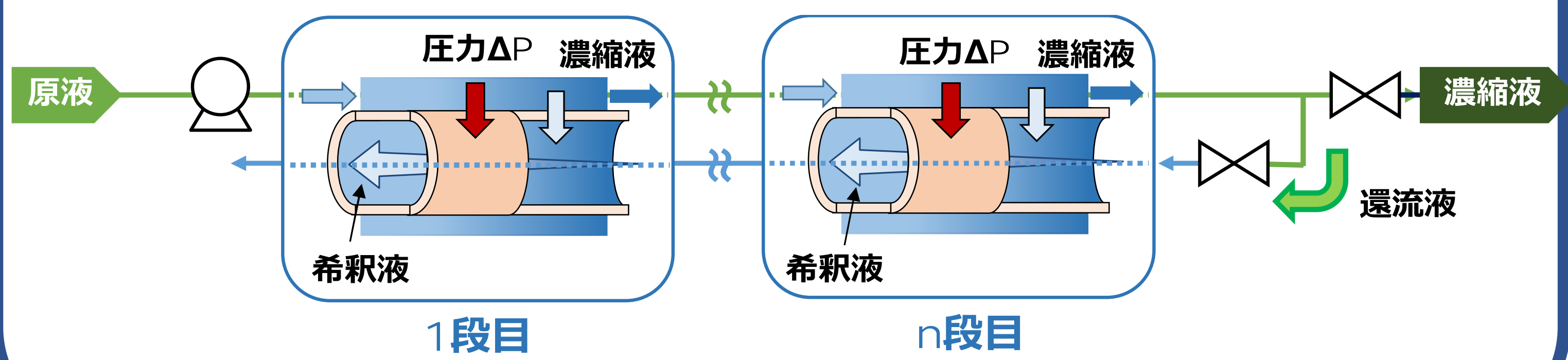
膜の両側に同濃度の溶液 (浸透圧差が生じない状態) を供給

溶液の濃度に関わらず低圧により水が透過



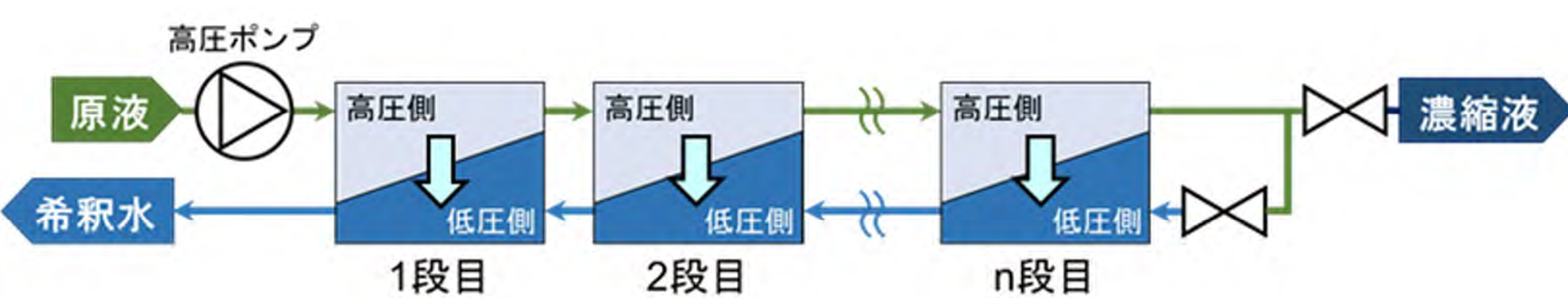
- BC法は蒸発法 (従来法) の1/3以下のエネルギー消費量で塩濃縮が可能
- BC法はRO法と同程度の消費エネルギー量で、RO法の3倍以上の濃縮が可能

目的: BC法によるNH₄濃縮プロセスの確立



実験

BCプロセスの概略図



装置構成

- 原液を高圧側 (シェル側) に供給
- 濃縮液を低圧側 (ボア側) に還流

- 各操作条件を調節
- 供給流量: 50~120 ml/min
 - 操作圧力: 2~7 MPa
 - 還流比: 0.5~80

中空糸膜モジュール

| Module | |
|---|--|
| Parameter | |
| Module length | 100 cm |
| Number of hollow fibers | 1750 |
| Membrane area | 1.1 m ² |
| Membrane | |
| Material | Cellulose triacetate |
| Inner diameter | 90 μm |
| Outer diameter | 200 μm |
| Active layer | Shell side (outer) |
| Water permeability coefficient (A) | 0.071 L m ² h ⁻¹ / bar |
| NaCl permeability coefficient (B _{NaCl}) | 0.0035 L m ² h ⁻¹ |
| NH ₄ Cl permeability coefficient (B _{NH4Cl}) | 0.00013 L m ² h ⁻¹ |
| NaCl rejection | 99.2 % |
| NH ₄ Cl rejection | 99.7 % |



運転条件:

- ✓ 操作圧力
- ✓ 供給速度
- ✓ 還流比 (F_{還流液} / F_{濃縮液})
- ✓ 供給液の初期濃度
- ✓ 共存イオンの影響

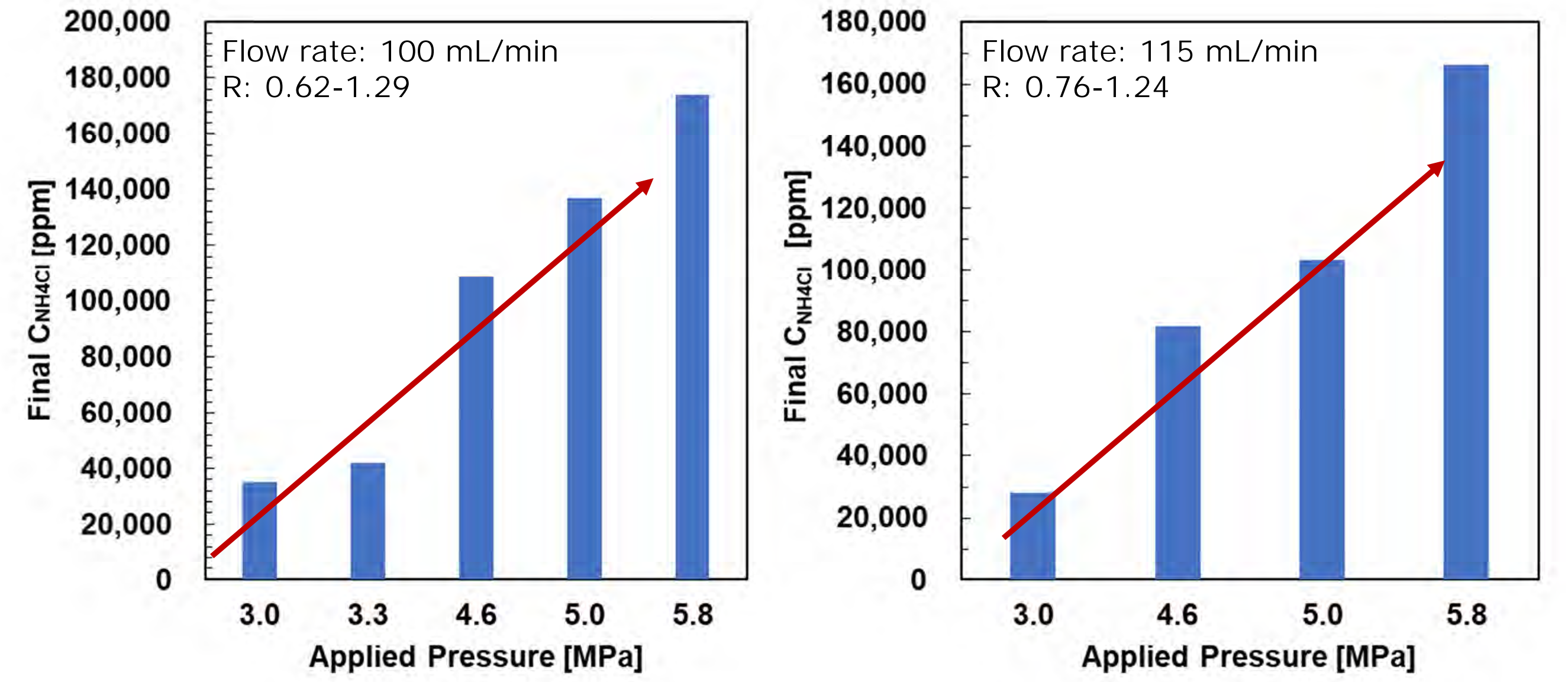
結論

- ✓ BC法の各種運転条件を調節することにより、目標 (10倍以上) のNH₄Cl濃縮を達成した。

- ✓ 操作圧, 供給流量, 還流比, 初期濃度が濃縮度に影響することが明らかとなった。またNaClが共存する場合、同様に濃縮されることがわかった。

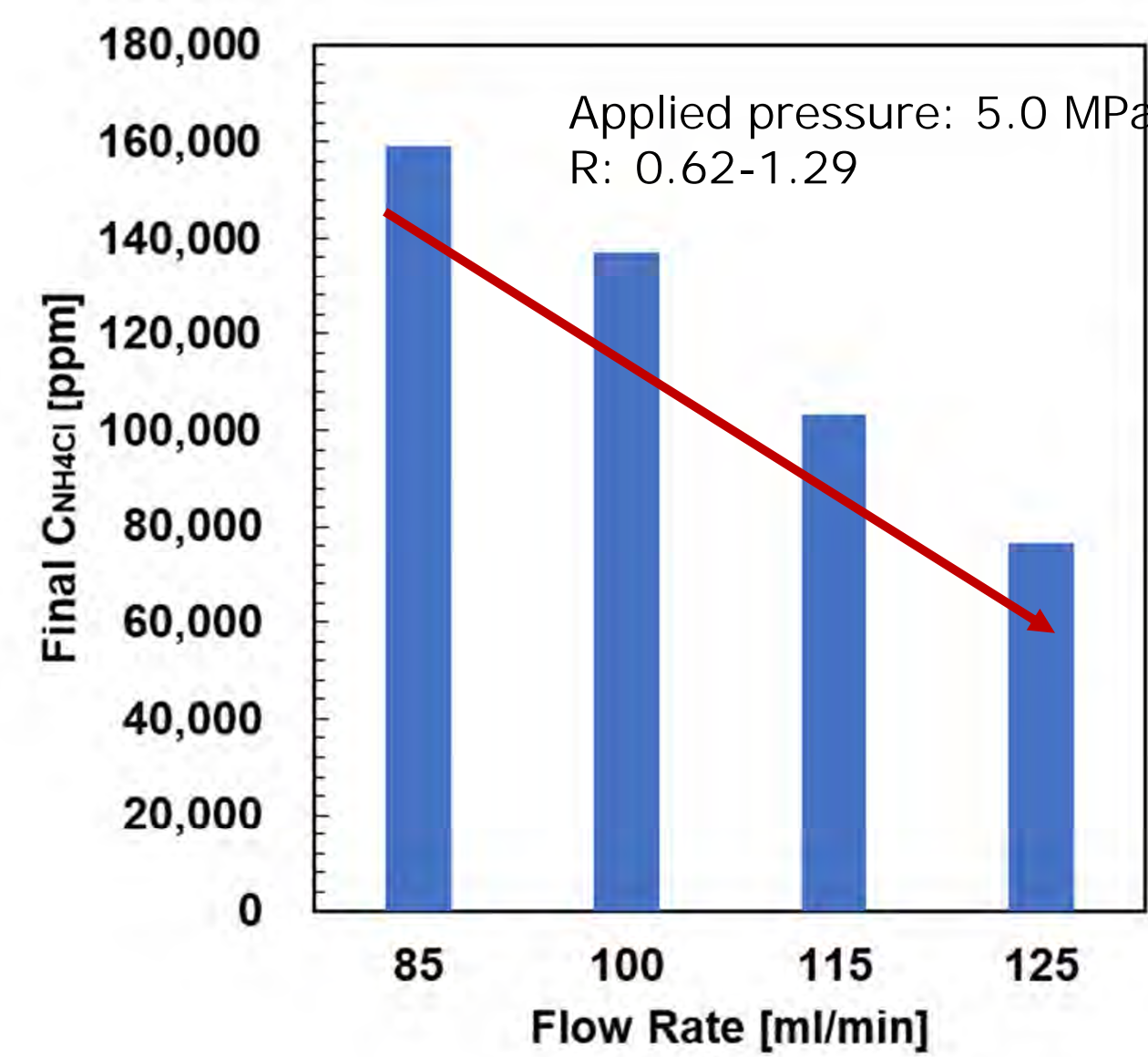
結果

■ 操作圧力の影響

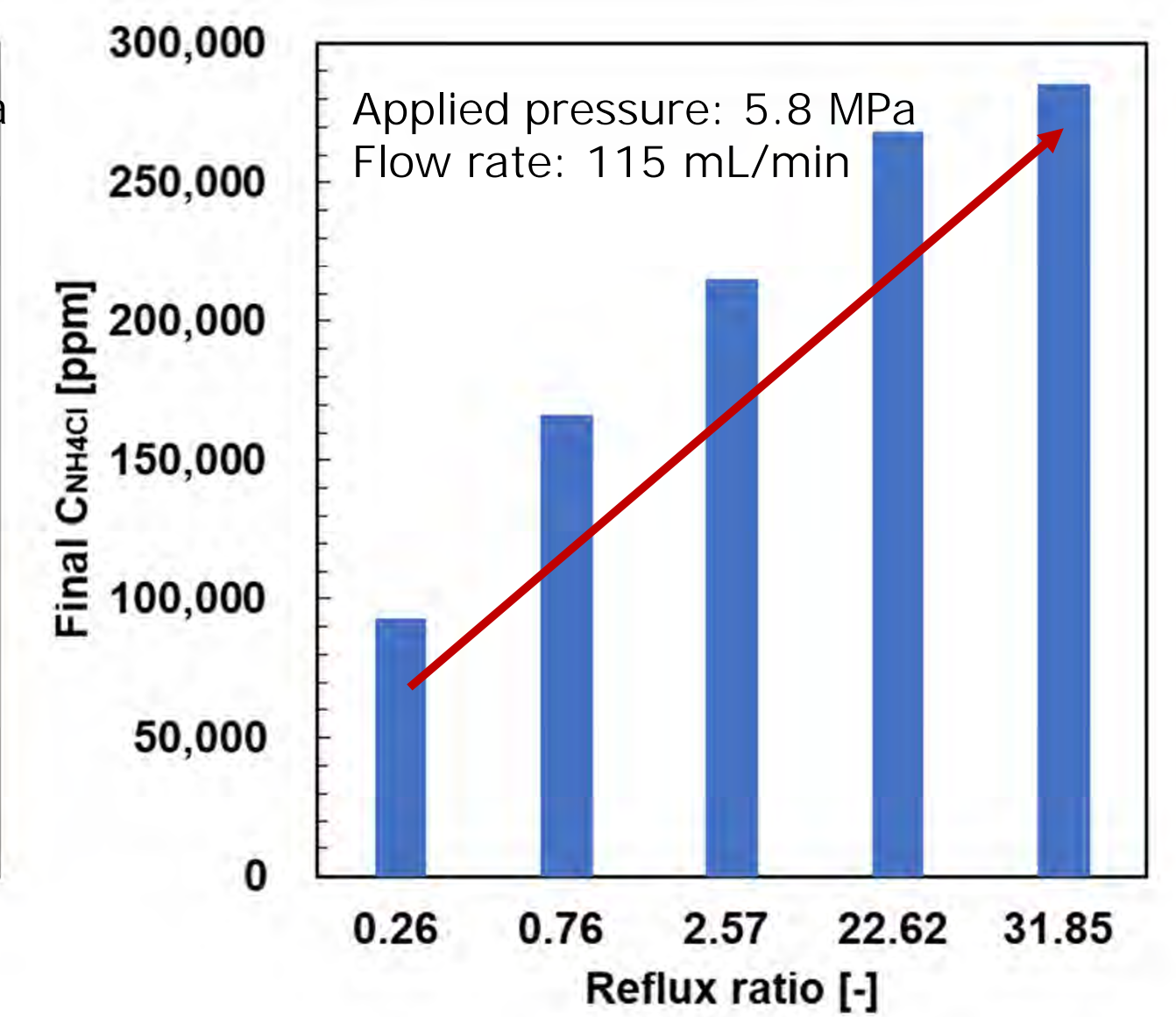


✓ 操作圧力が高い方が濃縮度が高い

■ 供給流量の影響

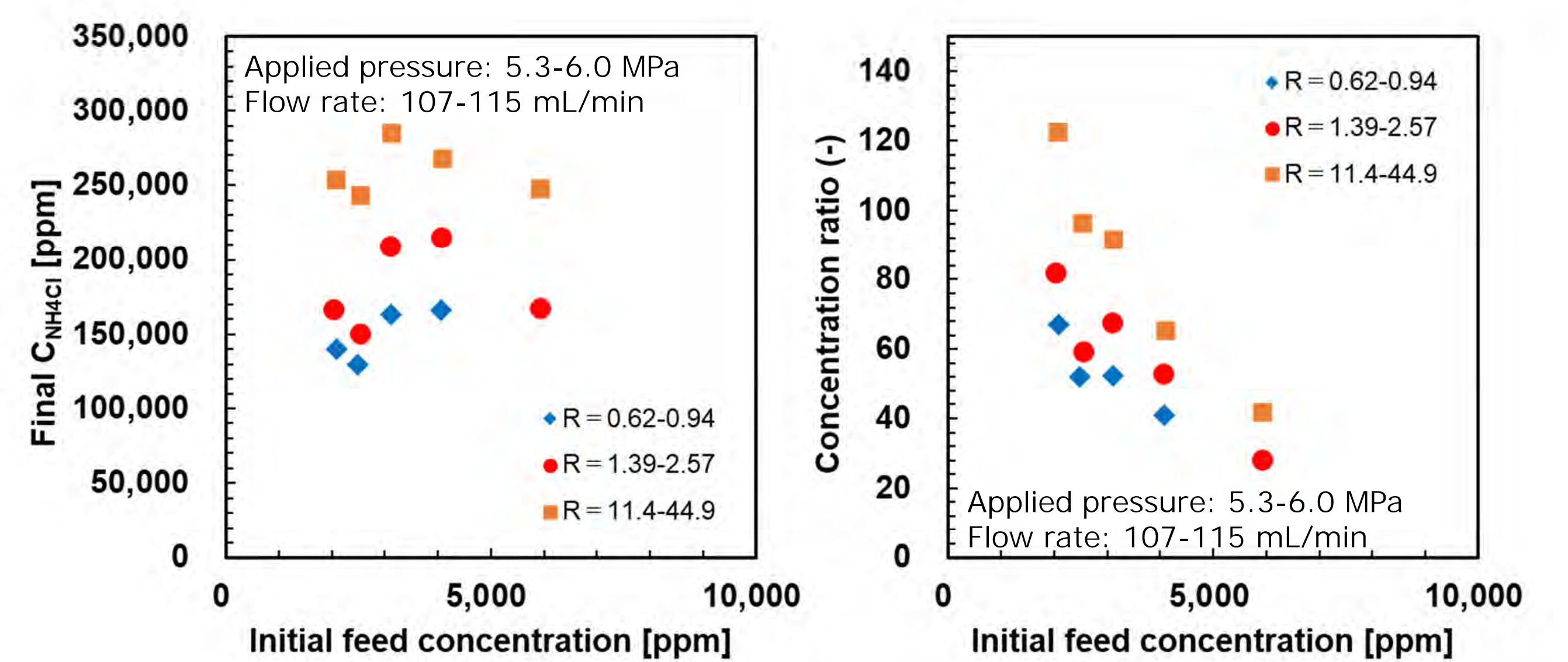


■ 還流比の影響



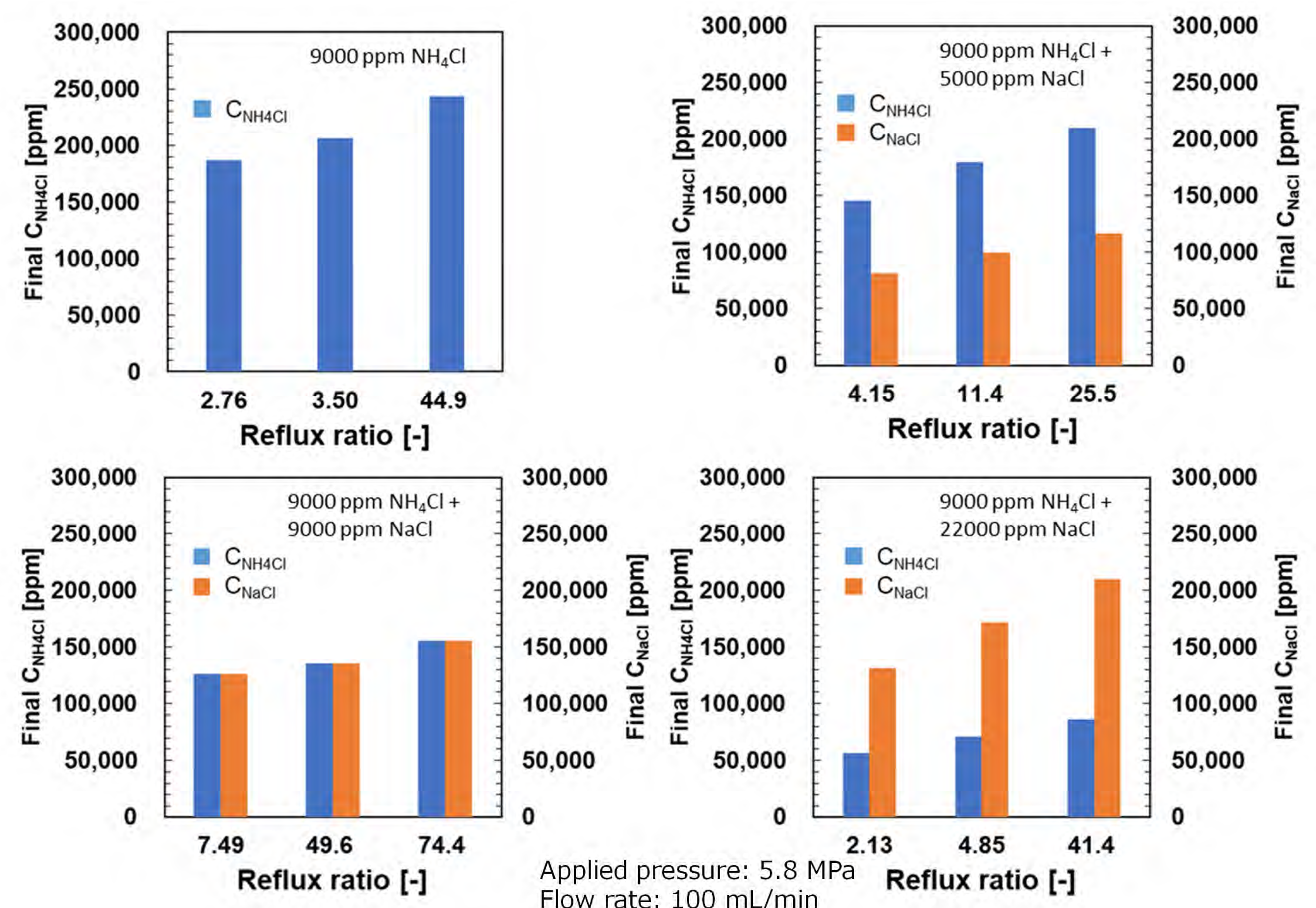
✓ 低い供給流量, また高い還流比の方が濃縮度が高い

■ 初期のNH₄Cl濃度の影響



- ✓ 還流比が高い条件において、より効率的に濃縮される
- ✓ 低いNH₄Cl濃度において、高濃縮倍率が得られる

■ 供給液中の共存NaCl濃度の影響



- ✓ 最終NH₄Cl濃度 (濃縮倍率) は供給液組成に影響される
- ✓ NH₄ClとNaCl は濃縮時にお互いの阻止性や拡散に影響を与えず、同様に濃縮される

番号: A-9-10J

PJ: 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出

テーマ名: 水相NH₄分離濃縮 - 膜蒸留

担当機関名: 神戸大学・広島大学

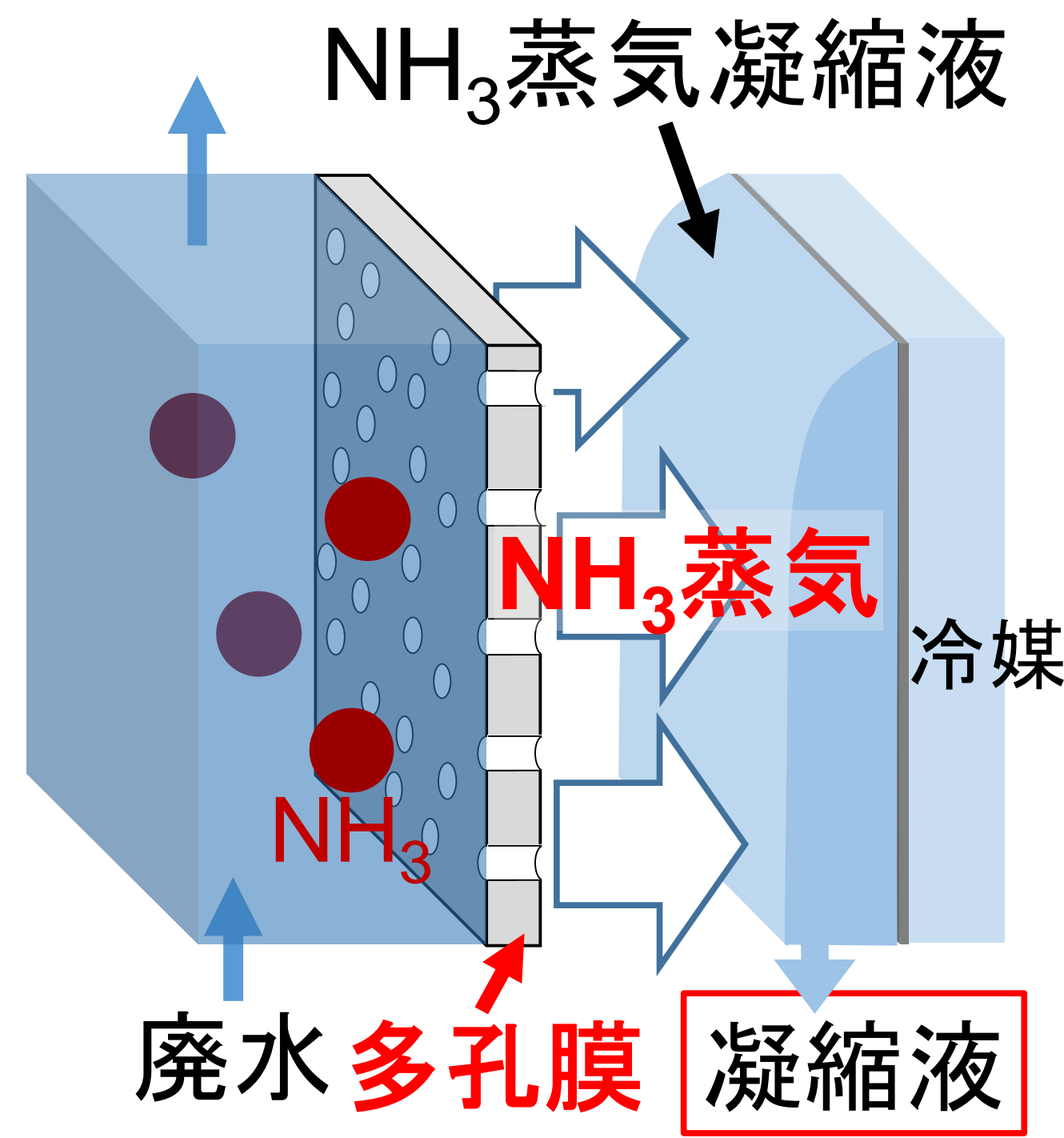
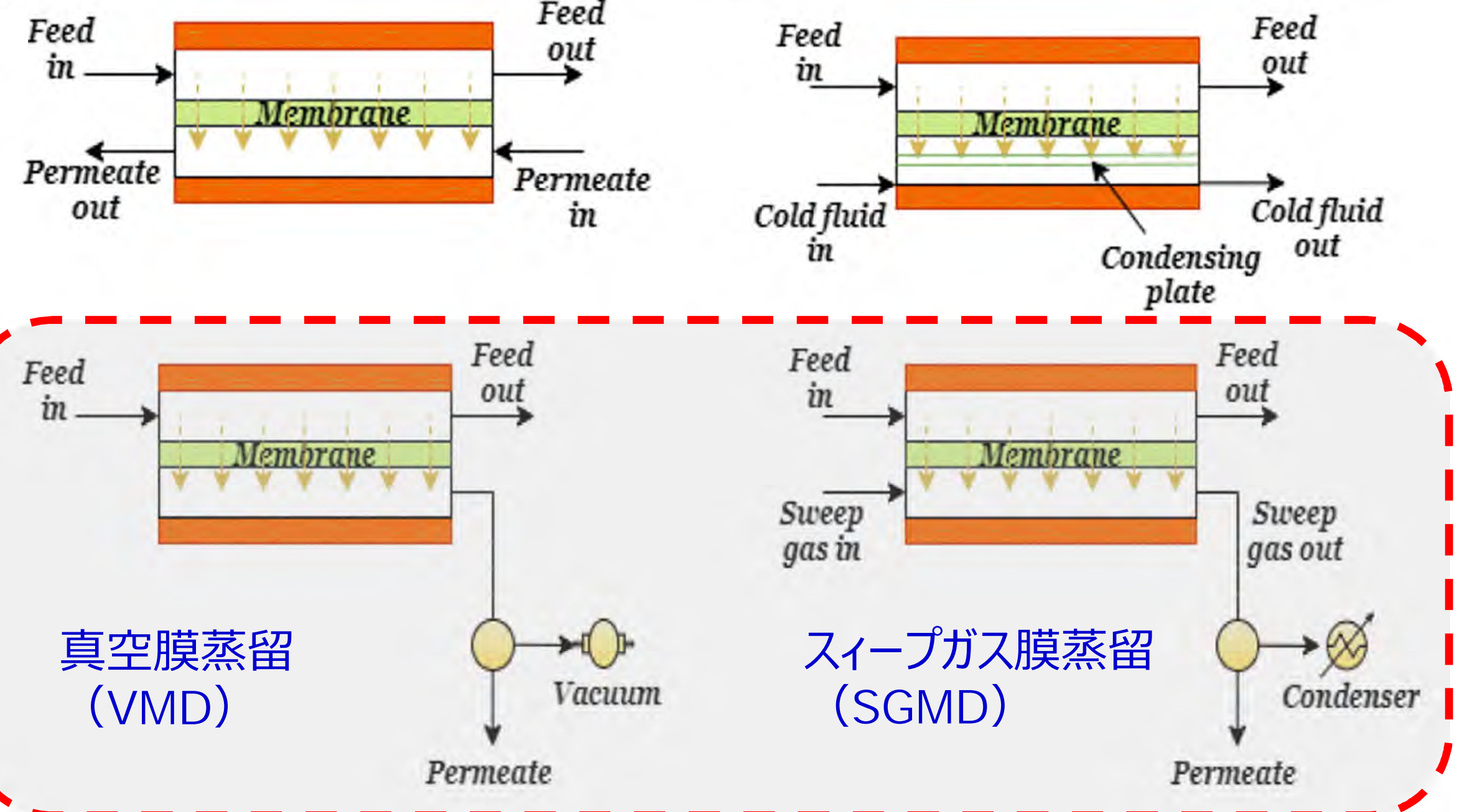
問合せ先: 吉岡 朋久(神戸大) tom@opal.kobe-u.ac.jp



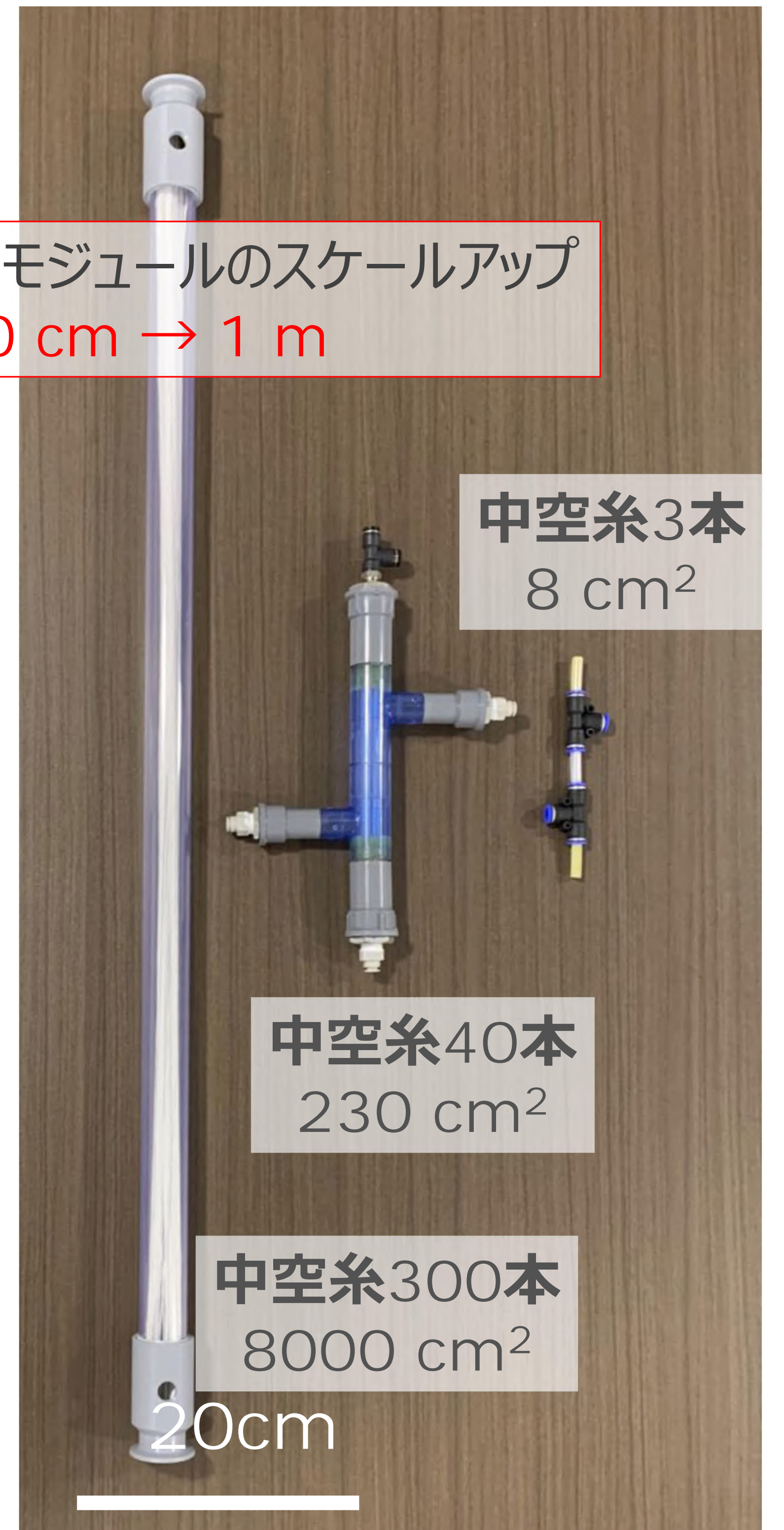
NH₃水溶液の膜蒸留 (MD) 法の開発 - 実験的検討 - (神戸大学)

エアギャップ膜蒸留 (AGMD)

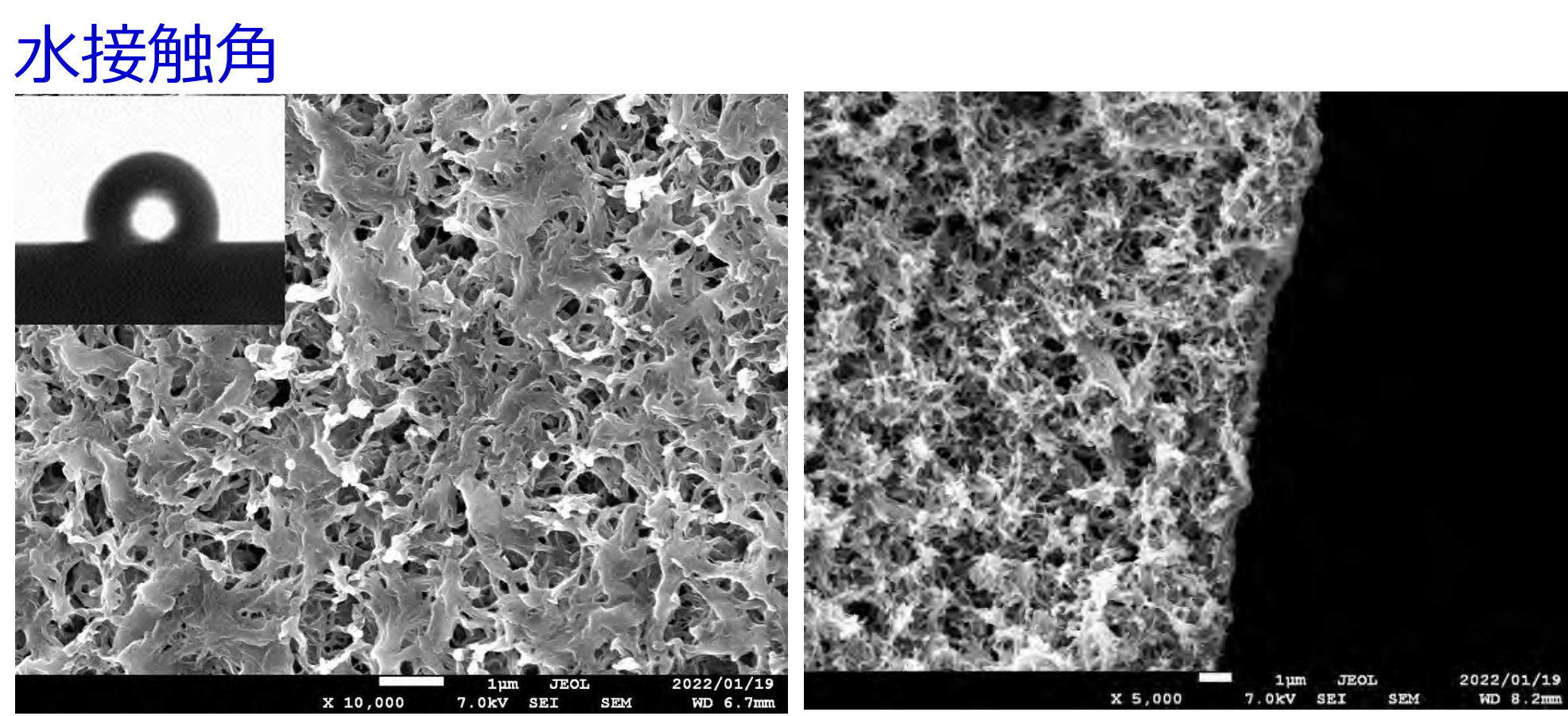
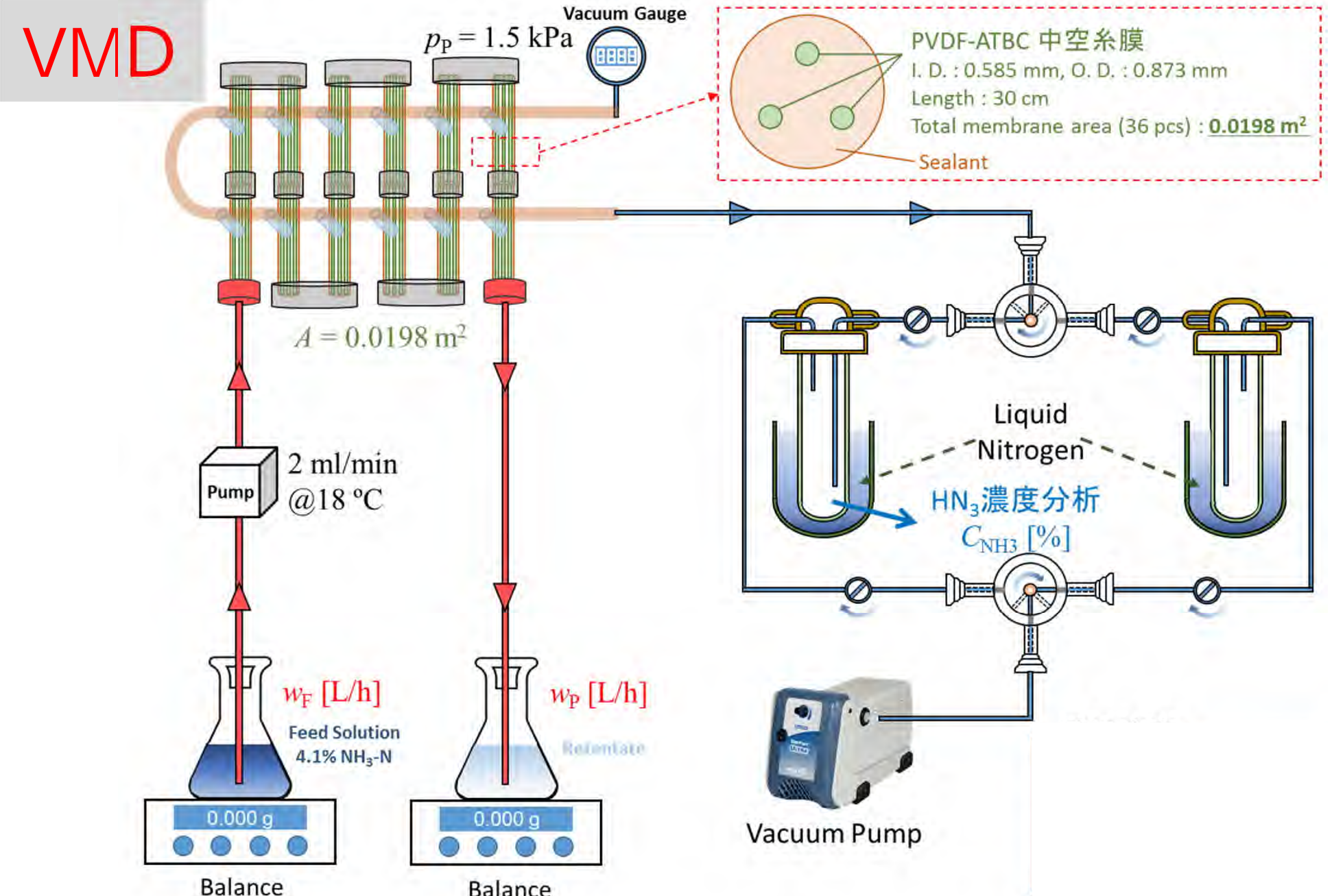
直接接膜蒸留 (DCMD)



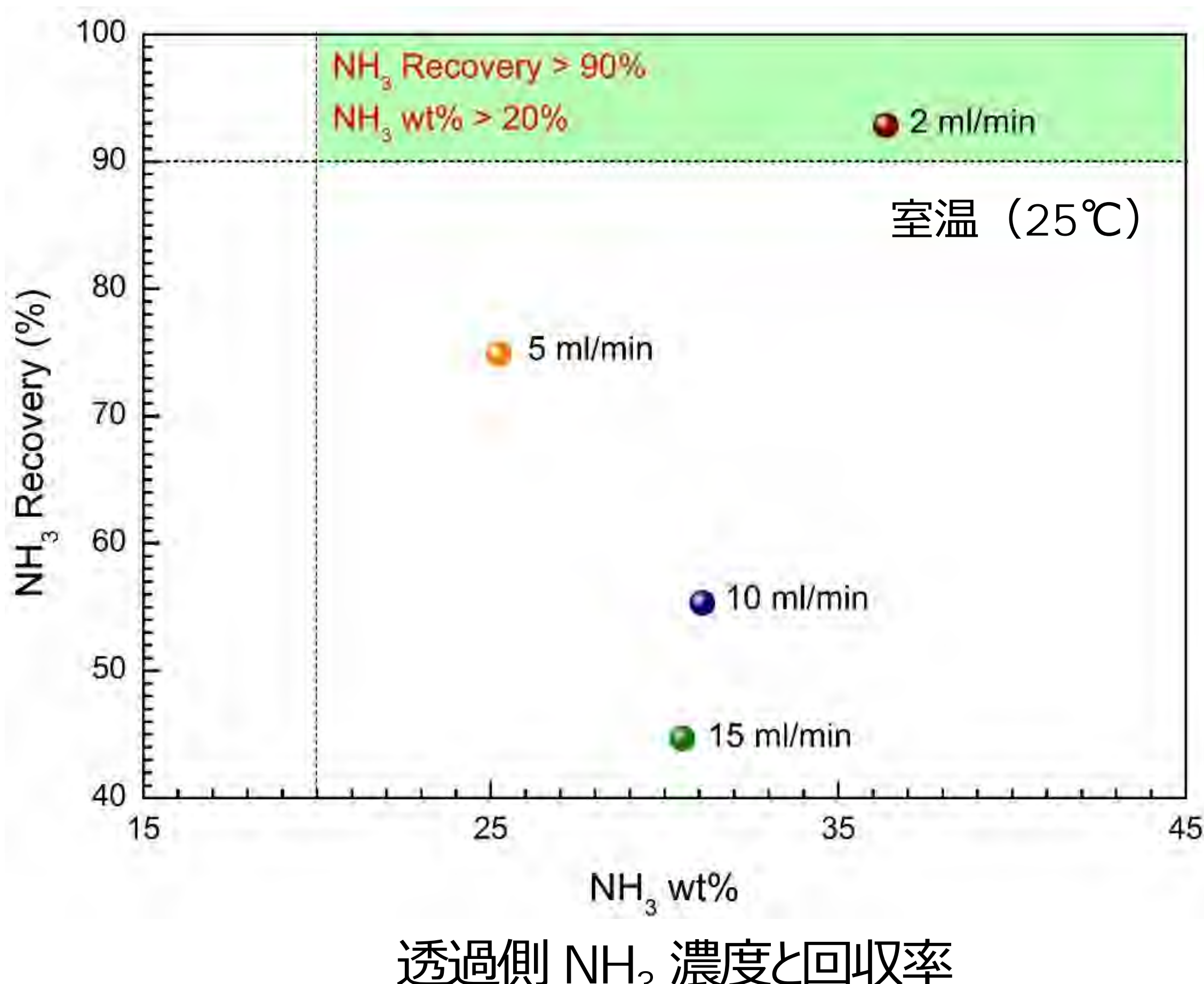
膜モジュールのスケールアップ
10 cm → 1 m



NH₃ 回収 & 濃縮において:
AGMD × 透過液が凝縮しにくい
DCMD × 透過液が薄まる
VMD または SGMD が適切なプロセス



表面 断面
使用した膜蒸留用の多孔性疎水膜



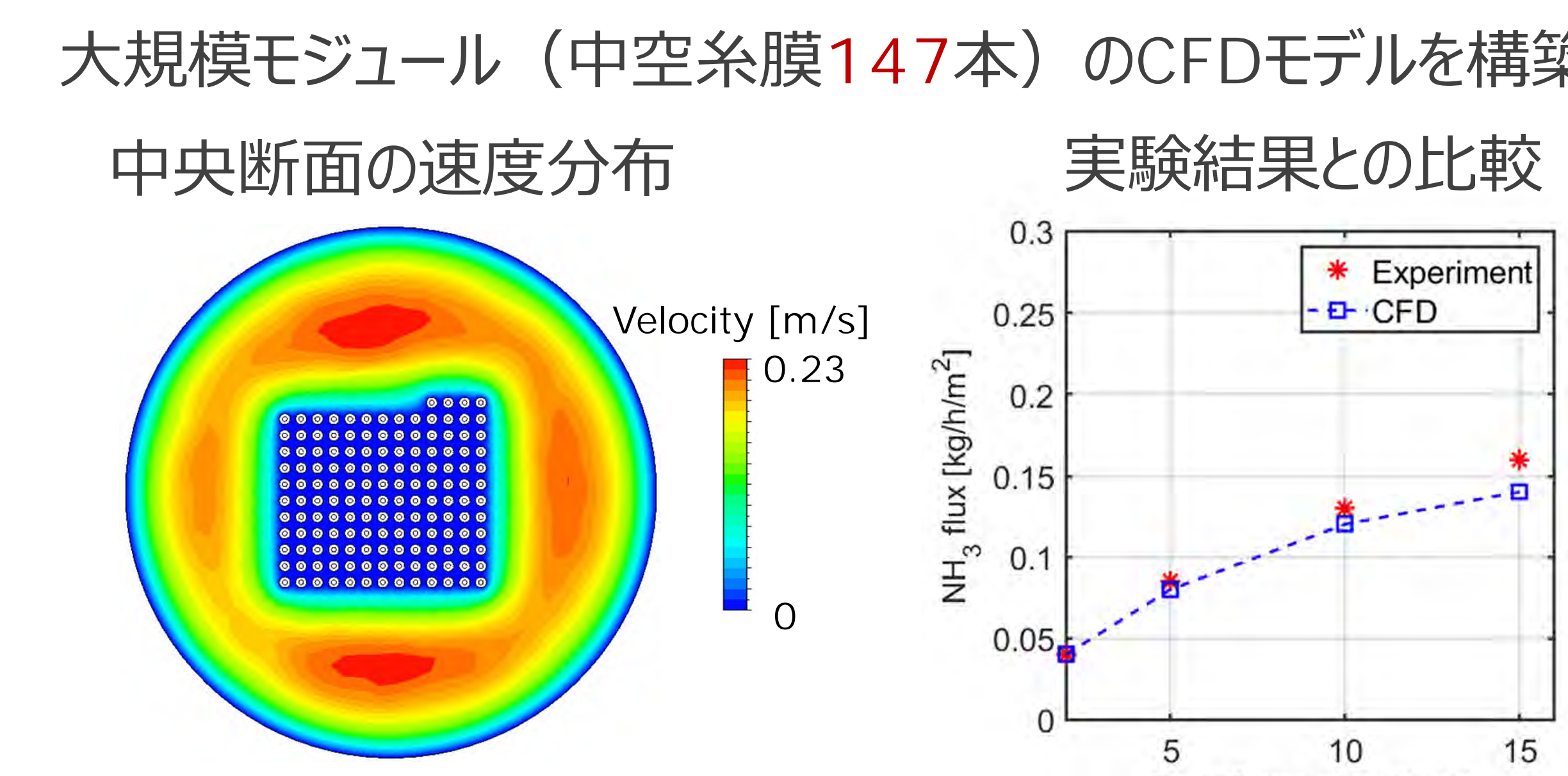
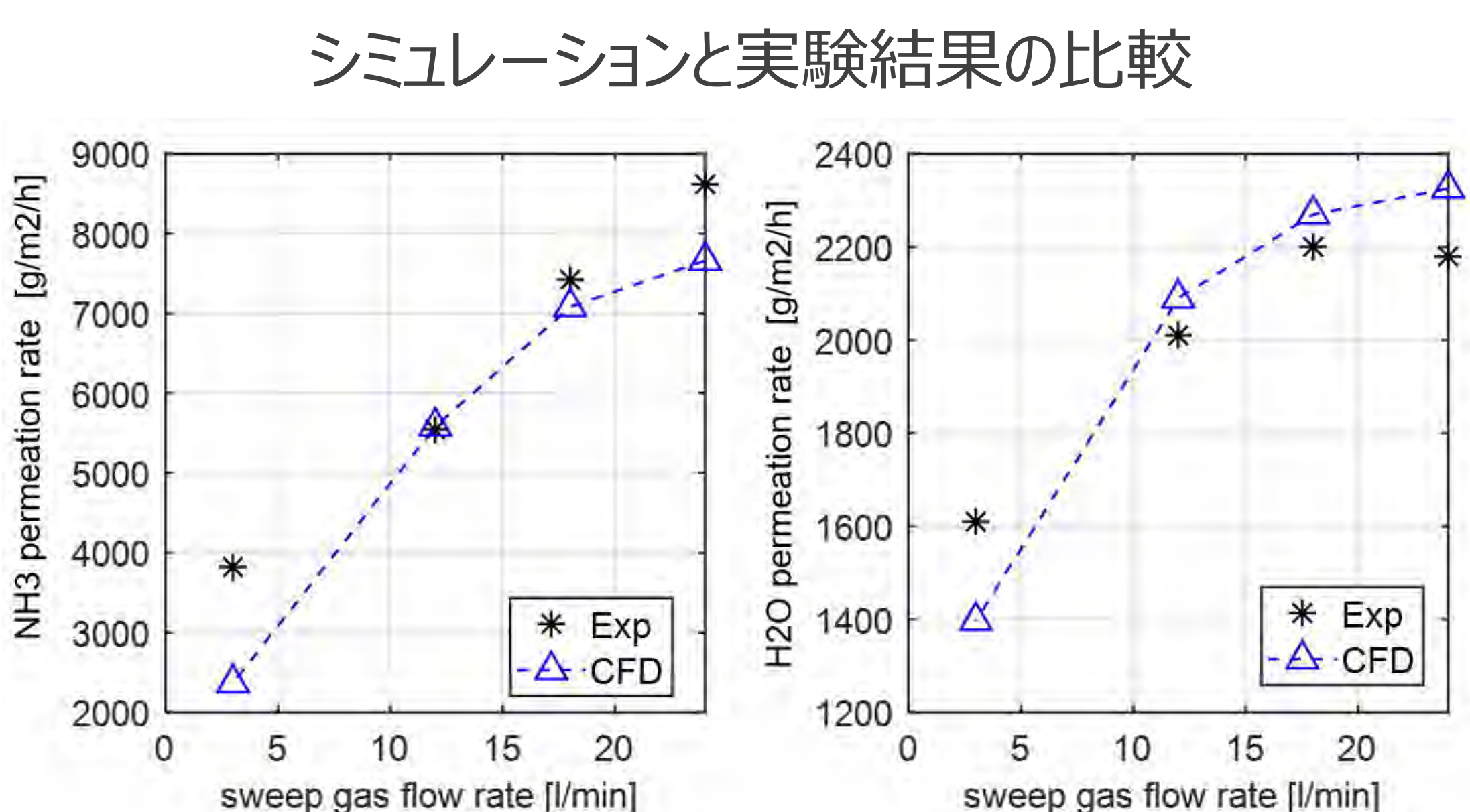
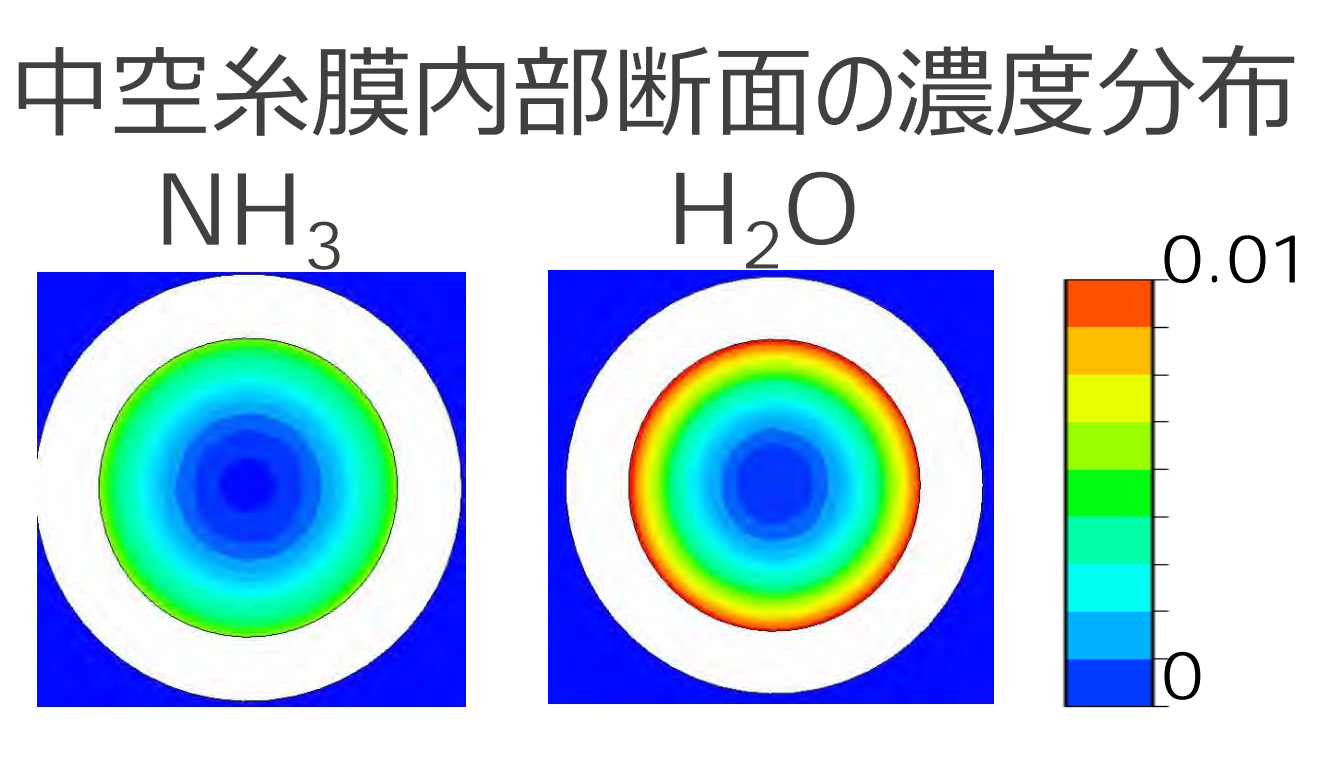
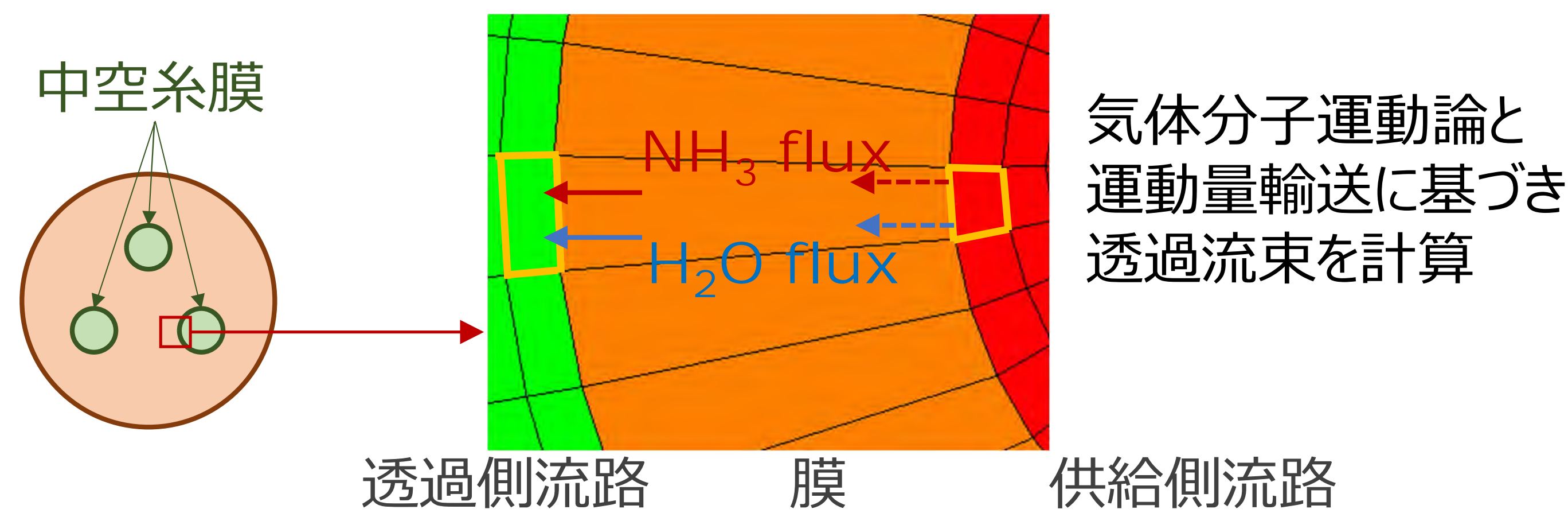
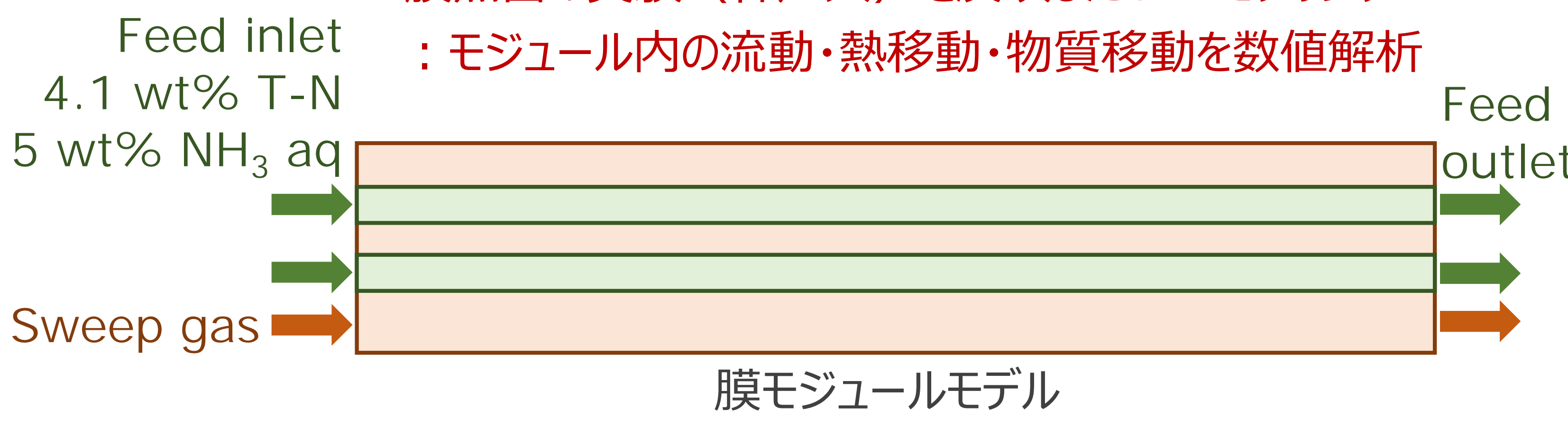
VMDプロセスにより, NH₃水溶液を5 wt% から 35 wt% まで約 6 倍濃縮に成功 (供給流量2.0 ml/minの場合)

研究成果
1. Z. Li, T. Yoshioka et al., Desalination, 536, 115818 (2022)

MD膜モジュールの性能予測のための数値流体力学 (CFD) モデルの開発 (広島大学)

膜蒸留の実験 (神戸大) を反映したCFDモデリング
: モジュール内の流動・熱移動・物質移動を数値解析

アンモニアと水の膜透過現象を考慮



研究成果
1. Shirzadi et al., Ind. Eng. Chem. Res., 61, 7381 (2022)
2. Kawashima et al., Powder Technol., 410, 117872 (2022)

本研究で開発したCFDモデルは, 実験結果を良好に予測可能であることがわかった。

番号: A-9-11J

PJ: 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出

テーマ名: 水相NH₄⁺分離濃縮 - イオン交換膜法によるアンモニア廃水濃縮プロセスの開発

担当機関名: 山口大学・株式会社アストム

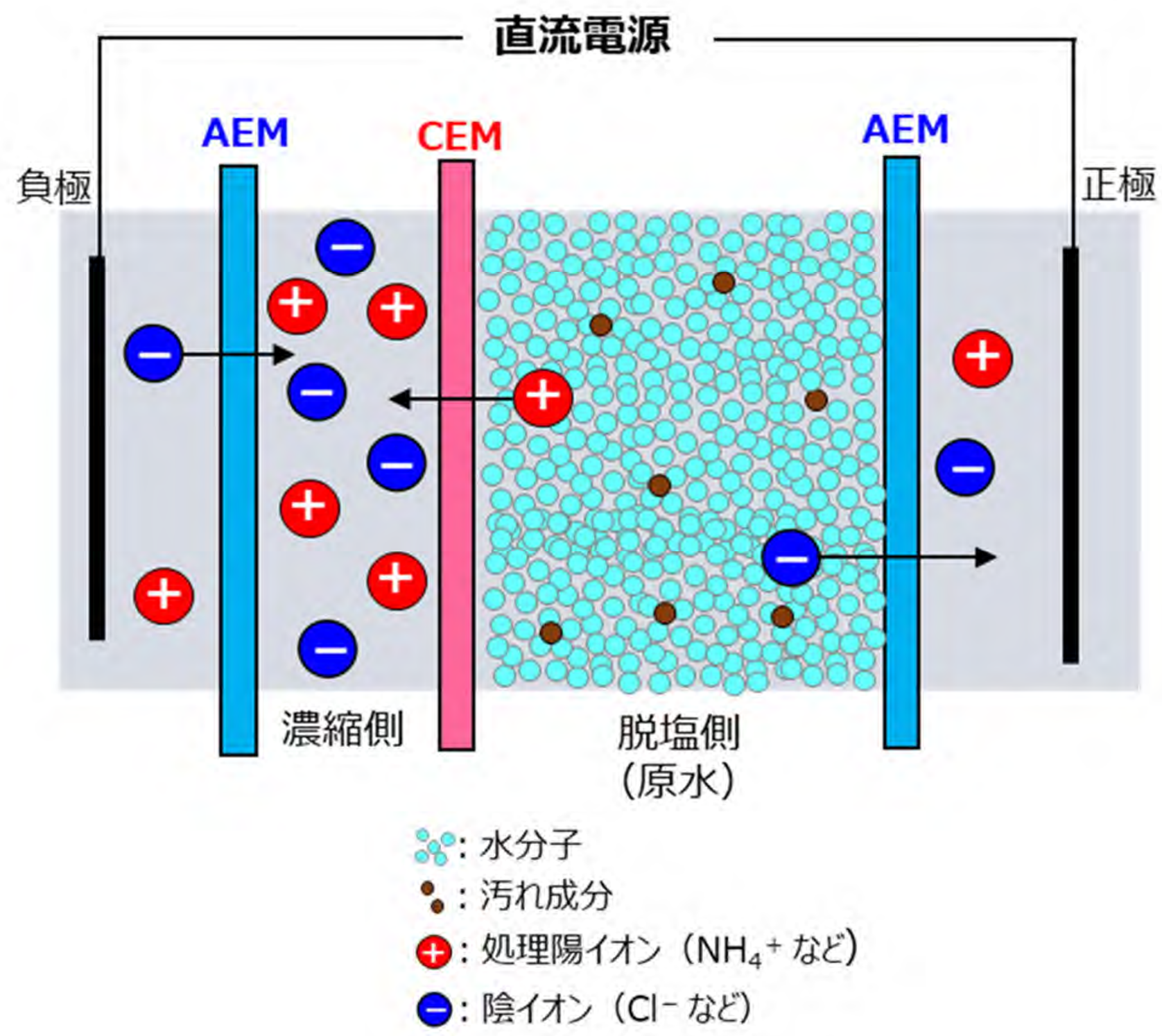
問合せ先: 比嘉充(山口大) mhiga@yamaguchi-u.ac.jp



全体の事業内容 (概要)

高濃度塩水を駆動力とするドナン透析(DD)、電力駆動の電気透析(ED)を組み合わせた超省エネNH₄⁺分離濃縮装置を開発する。ここではDD、ED用のイオン交換膜(IEM)及び膜モジュールを設計し、その原型モジュールを作製してその性能を評価する。そして(株)アストムが行うこの技術のパイロットスケール実証を支援する。

イオン交換膜法



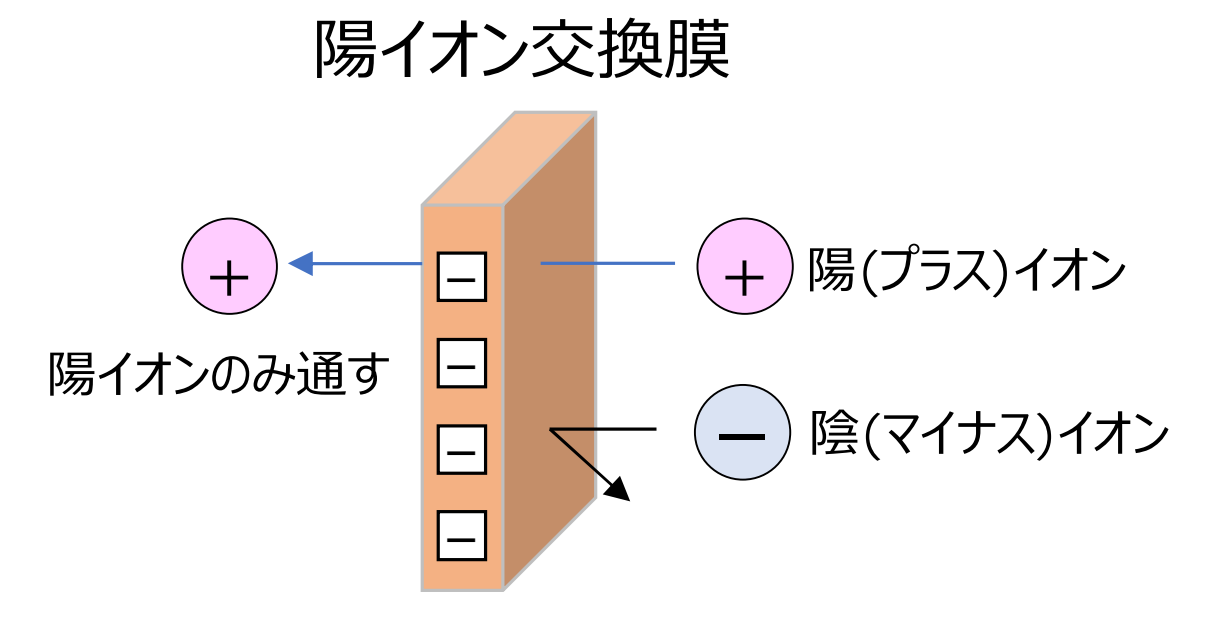
特長: 汚れ成分等を含む廃水中の極微量NH₄⁺を高選択的・高安定に濃縮分離

濃縮プロセス安定運転の妨げになる実廃水中の物質:
・Ca等の2価イオン (スケールの原因)
・シリカ (スケールの原因)
・汚れ成分 (膜汚染) の影響が少ない

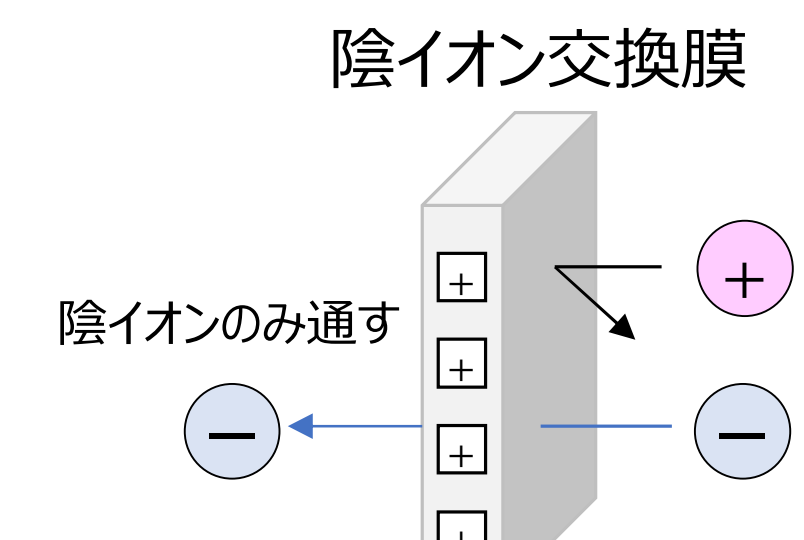
| | ドナン透析 (DD) | 電気透析 (ED) |
|-----|-------------|-------------------|
| 原理図 | | |
| 駆動力 | 高濃度塩水 (濃度差) | 電気力 |
| 長所 | ゼロエネルギー | 高処理速度 対象塩濃度が広い |
| 短所 | 低処理速度 | 電力が必要 |

イオン交換膜

特定のイオンを **選択的に透過**させる膜



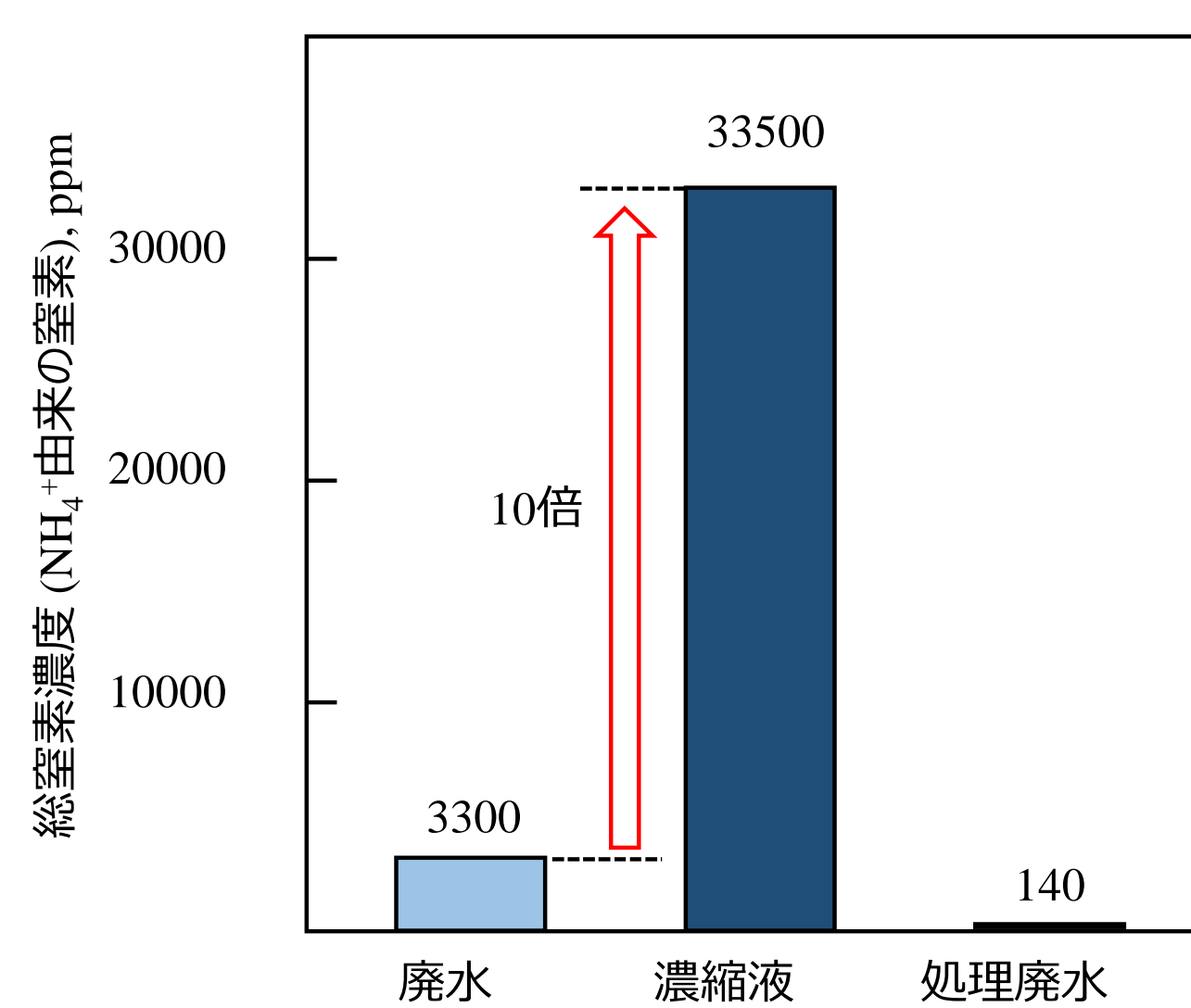
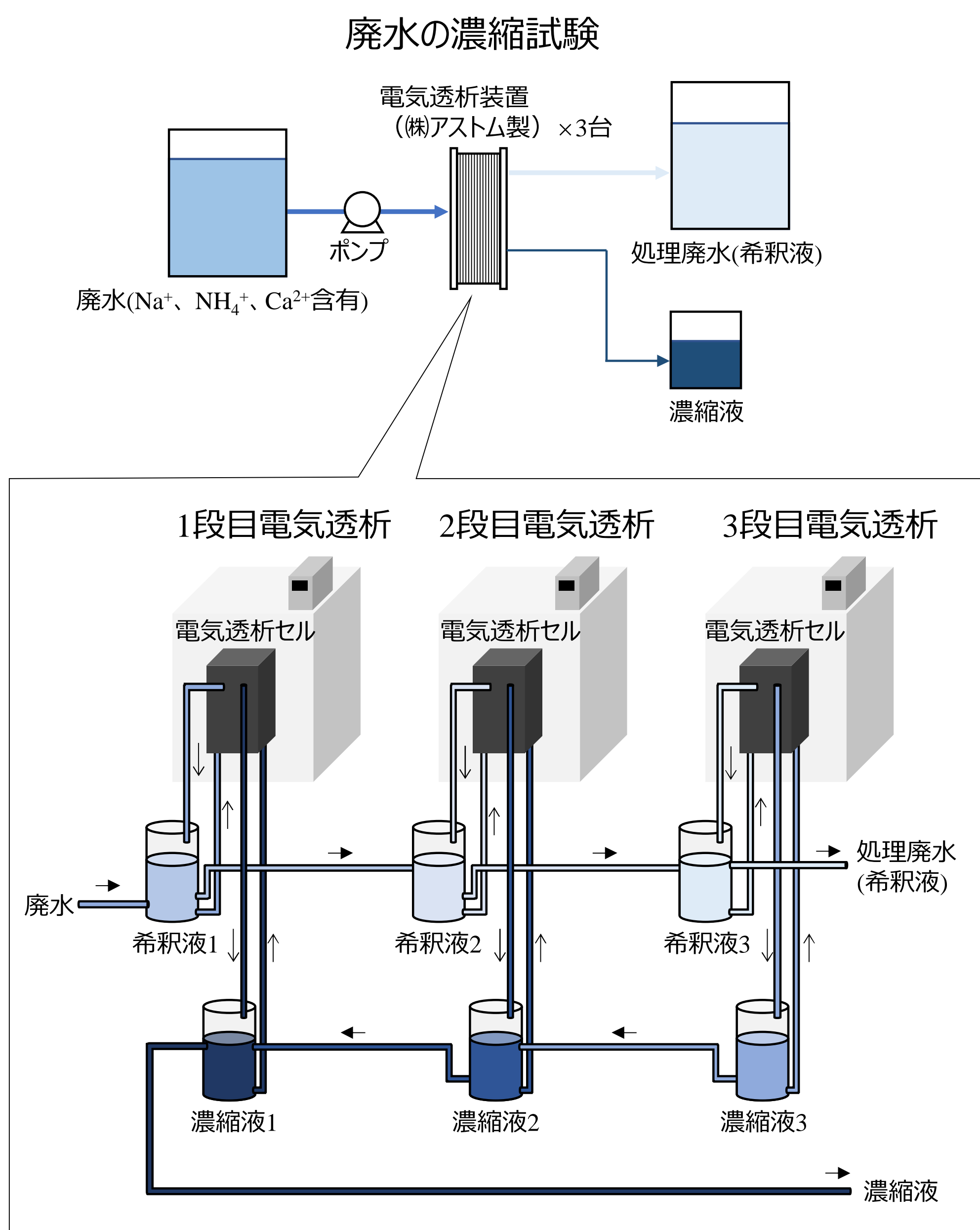
陽イオンを選択的に透過



陰イオンを選択的に透過

3連電気透析によるNH₄⁺濃縮

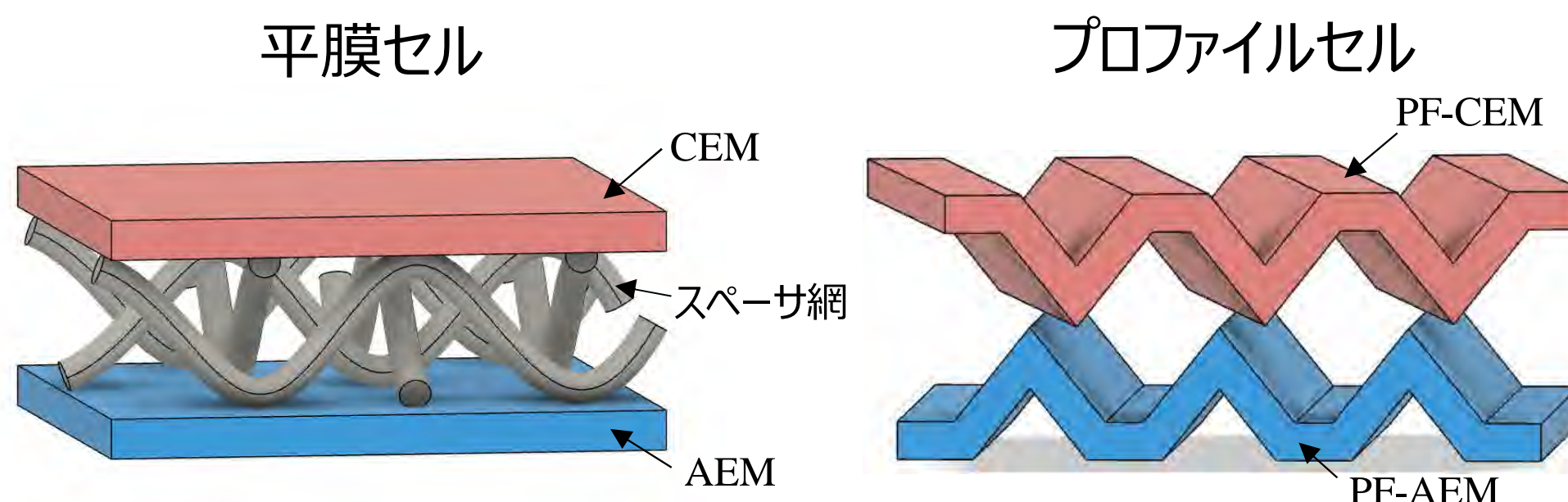
・模擬廃水からNH₄⁺を10倍濃縮、NH₄⁺の回収率96%を達成



NH₄⁺を10倍濃縮、処理廃水中にNH₄⁺はほぼ存在せず(回収率96%)

プロファイル膜による省電力化

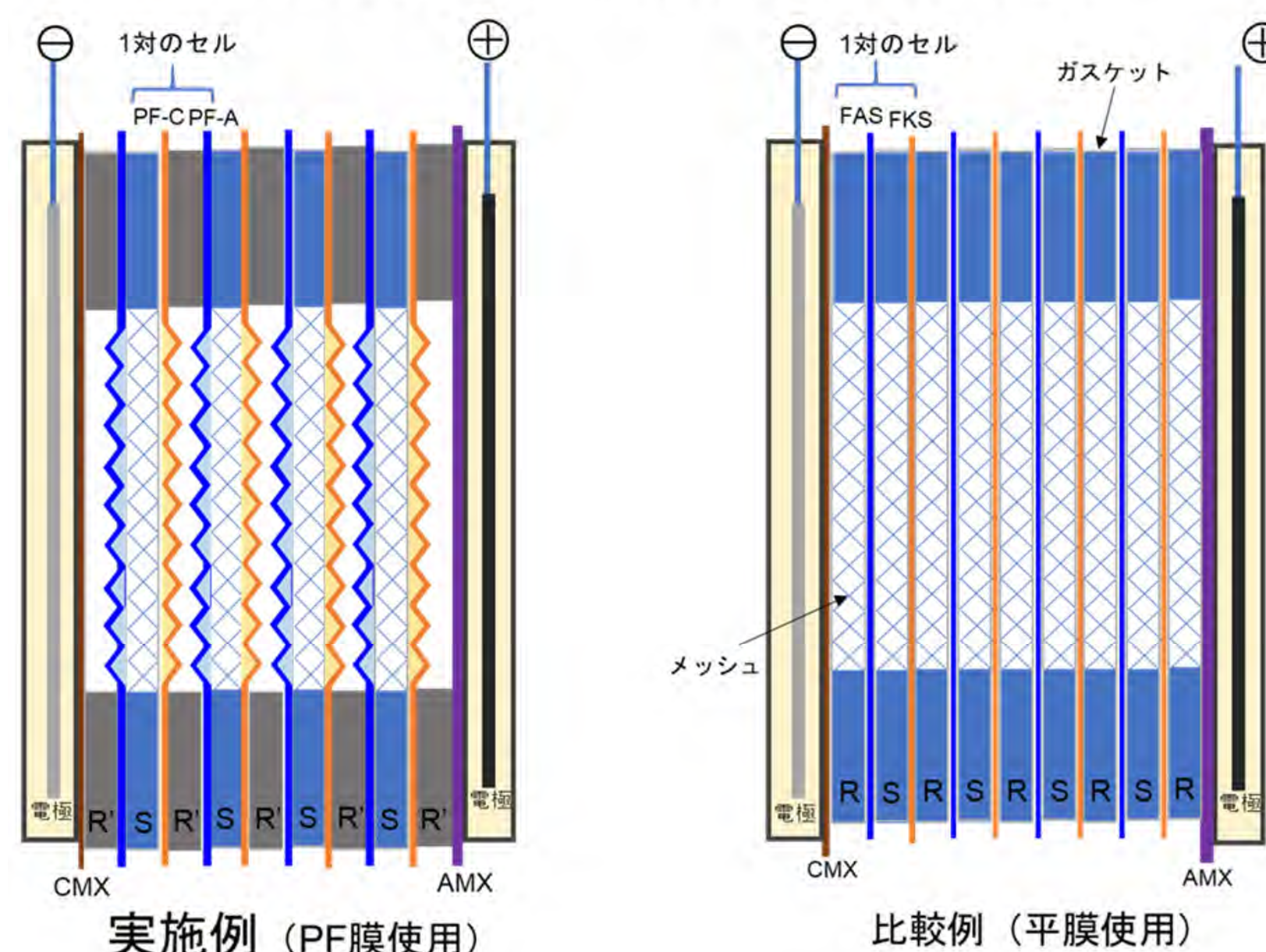
・膜に凹凸を形成したプロファイル(PF)膜の開発
・プロファイル膜により電気透析の消費電力削減を実現



平膜セル
・スペーサ網(絶縁体)がイオン流れを阻害
・供給水の流れを阻害
・供給水中の汚れ物質に汚染されやすい

プロファイルセル
・イオン流れが容易(電気抵抗が低減)
・供給水の流れが容易(圧力損失が低減)
・汚れ物質の汚染に強い

平膜とプロファイル膜使用電気透析セル



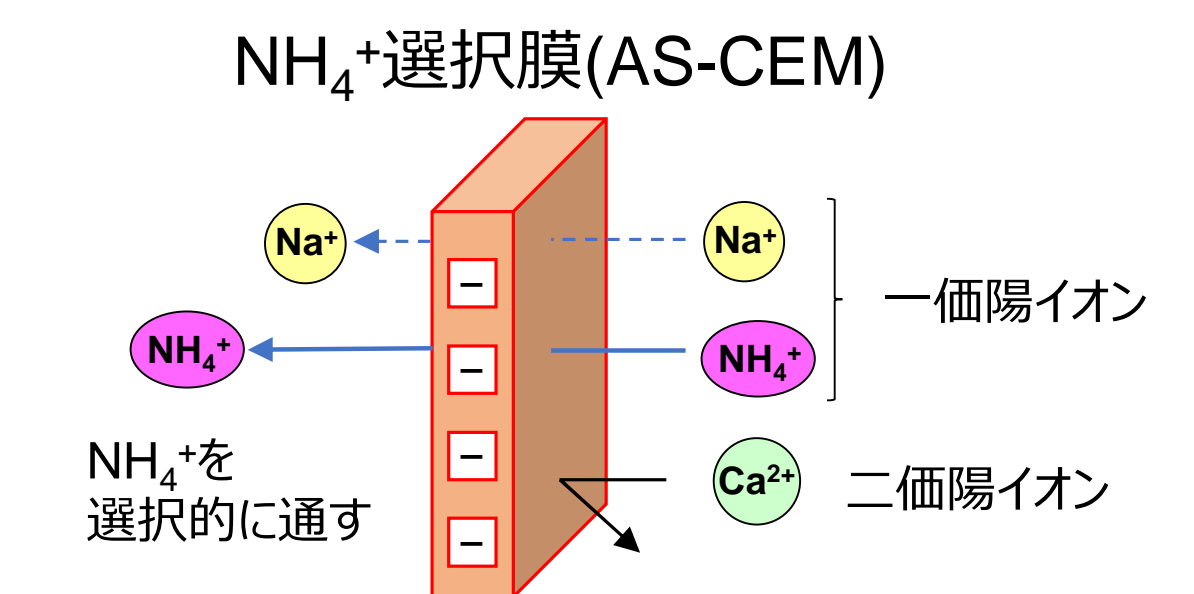
| | 必要な電圧 |
|---------|-------|
| 平膜 | 2.6 V |
| プロファイル膜 | 1.9 V |
| 減少率(%) | 25 |

電気透析の消費電力を平膜比25%以上削減

新規NH₄⁺選択性膜の開発

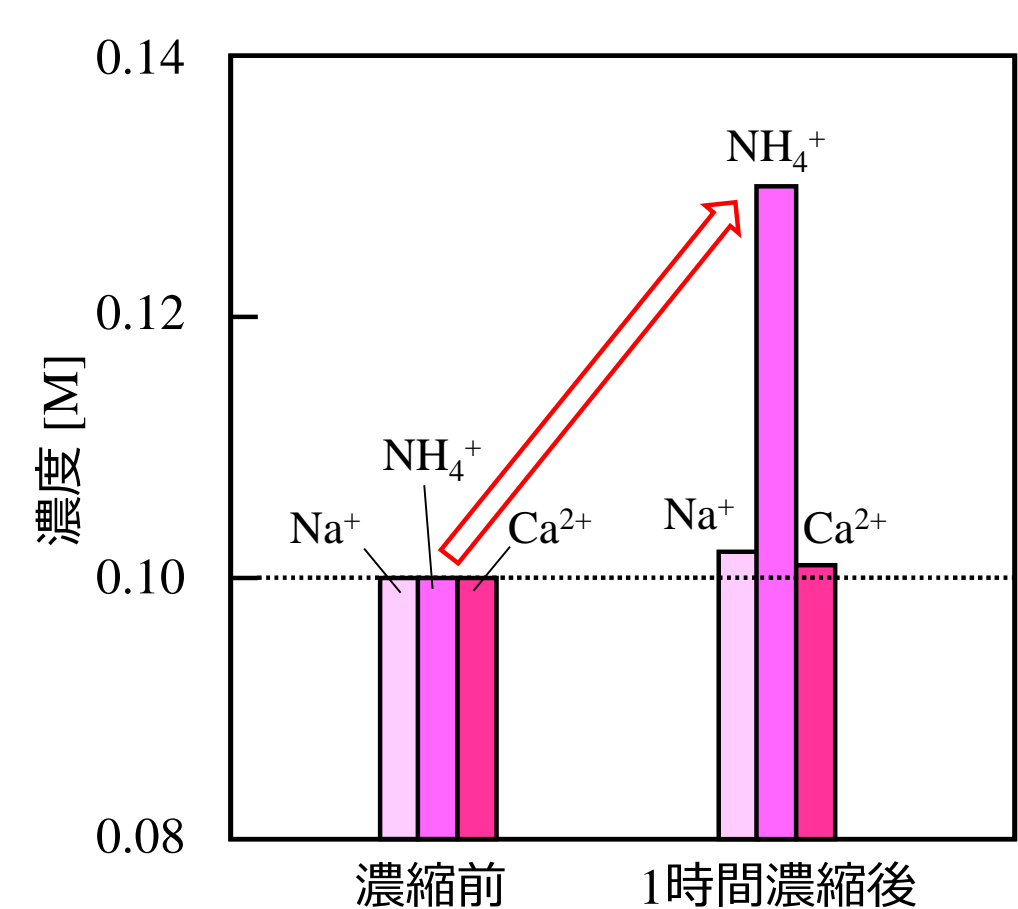
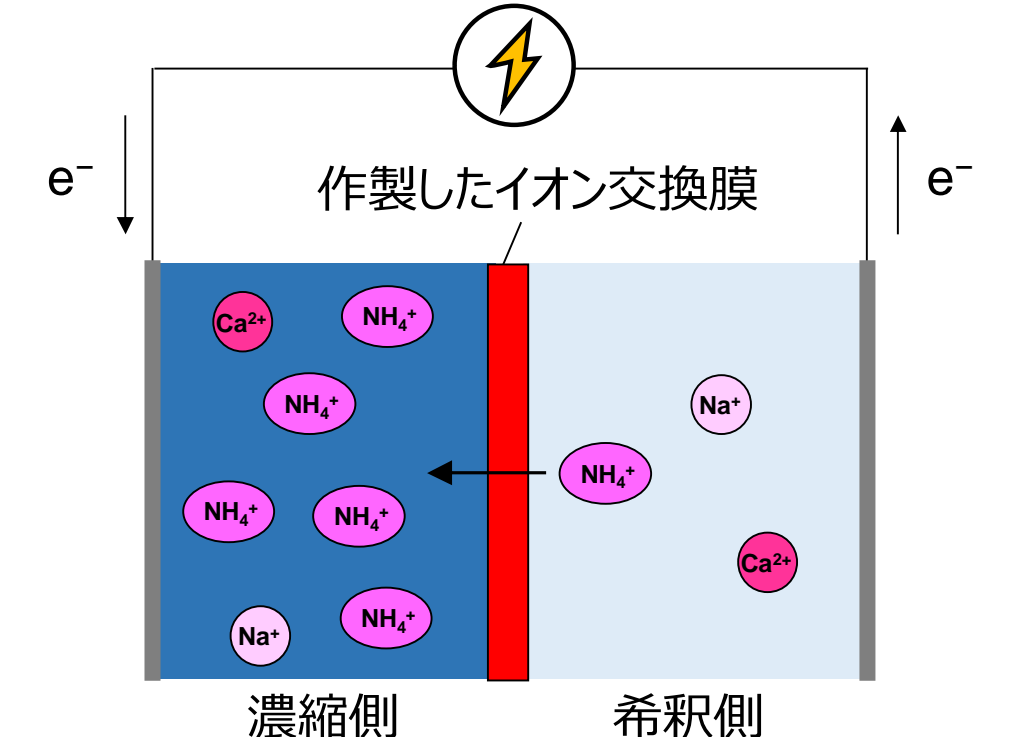
・新たに開発したNH₄⁺選択膜により、NH₄⁺の高選択的濃縮に成功

NH₄⁺選択膜:
他の陽イオンに対してNH₄⁺イオンのみを高選択的に透過させる膜



Na⁺やCa²⁺を含む実際の廃水において
・濃縮エネルギーの低減
・前処理不要で安定に長期連続運転が可能
・濃縮側が清澄

電気透析による性能試験



Na⁺とCa²⁺濃度は変化せず、NH₄⁺のみ濃縮

まとめ

- ・イオン交換膜を用いた超省エネNH₄⁺分離濃縮装置を開発中
- ・3連電気透析を用いて、廃水からNH₄⁺を10倍濃縮、NH₄⁺の96%回収を達成
- ・プロファイル膜により電気透析の電力削減を実現
- ・高NH₄⁺選択性膜の開発に成功

・特願2022-180515 イオン交換膜セル及びガスケット、山口大学 比嘉充
・特願2022-145514 イオン交換膜の評価方法及び品質管理方法、山口大学 比嘉充、杉本悠、(株)アストム 土井正一
・Ion transport properties of hollow fiber cation-exchange membranes prepared from sulfonated polyether sulfone, Shuntaro Ikeda, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, Materials Research Meeting 2021, 2021年12月13日 Yokohama
・Evaluation of Donnan dialysis performance of cation exchange membrane prepared from sulfonated polyether sulfone, Keiko Komuta, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, Materials Research Meeting 2021, 2021年12月13日 Yokohama
・プラズマグラフト重合法による1価イオン選択透過性中空糸型陽イオン交換膜の作製とその特性評価 池田峻太郎、垣花百合子、比嘉充 第71回高分子討論会 2022年9月6日 北海道大学
・Donnan dialysis performance of monovalent ion selective hollow fiber cation exchange membranes prepared by plasma graft polymerization, Shuntaro Ikeda, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, EuroMembrane2022, 2022年11月22日 Sorrento
・3連フロー系電気透析装置を用いたアンモニア模擬廃水の濃縮分離 米原優大、杉本悠、垣花百合子、比嘉充 第37回中国四国地区高分子若手研究会 2022年12月2日(予定) レクザムホール、香川

番号: A-9-12J

PJ: 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出

テーマ名: 水相変換-アンモニウム吸着回収

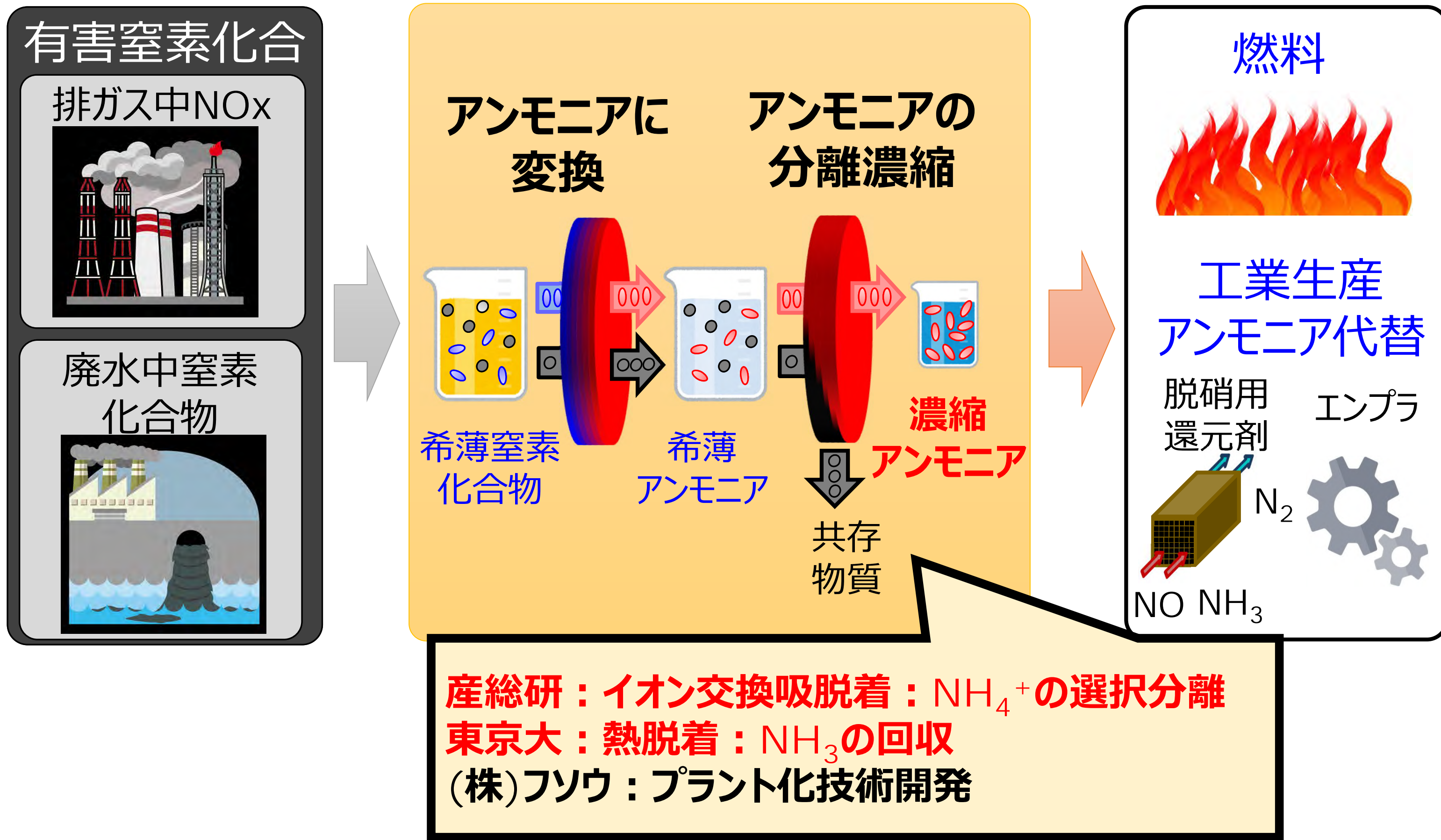
担当機関名: 産業技術総合研究所・東京大学・株式会社フソウ

問合せ先: 川本徹(産総研) tohru.kawamoto@aist.go.jp

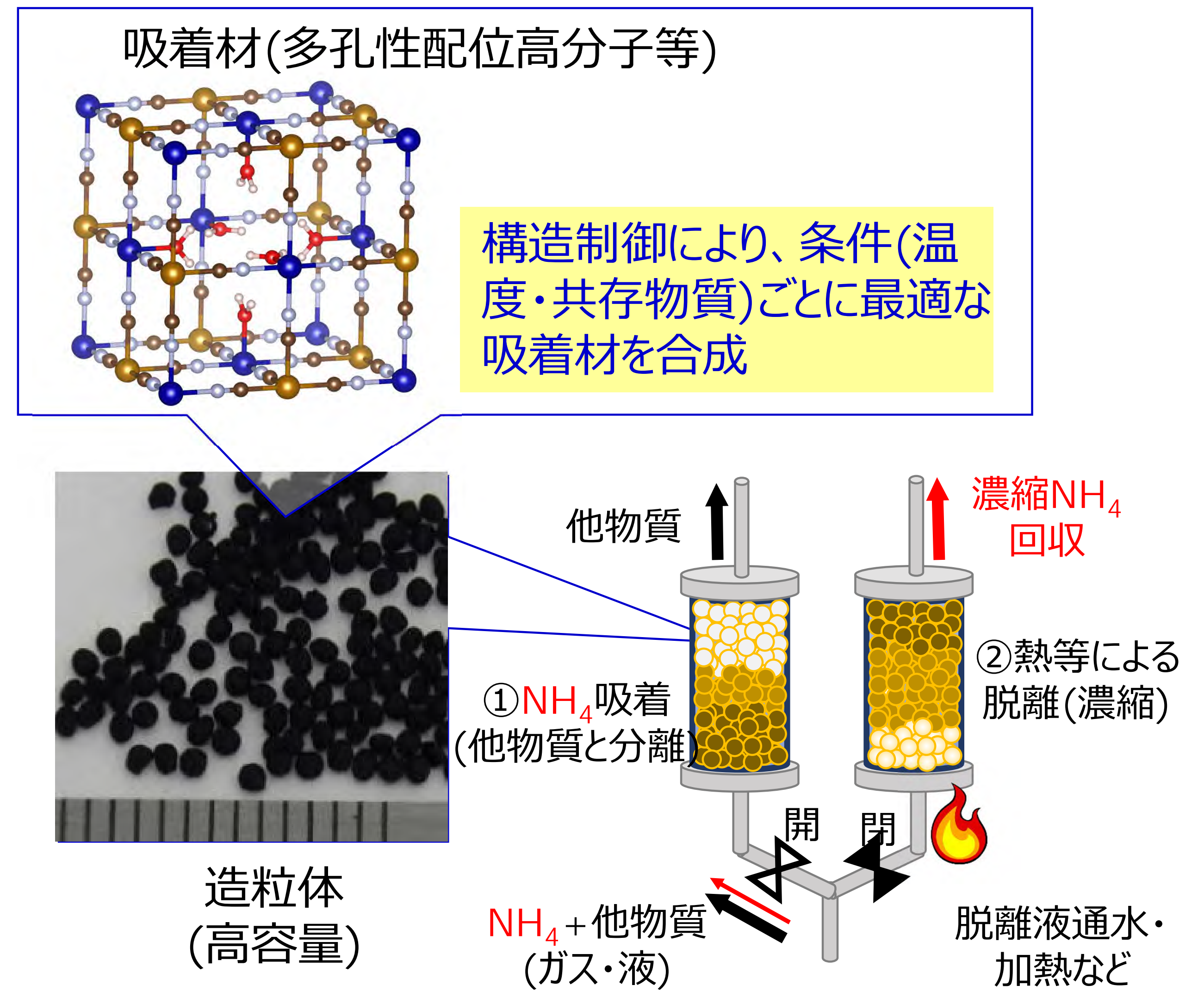


【背景と目的】

吸着分離の役割: 水相NH₄の分離濃縮

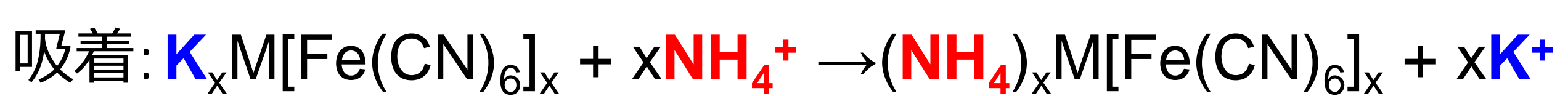


基本的な戦略

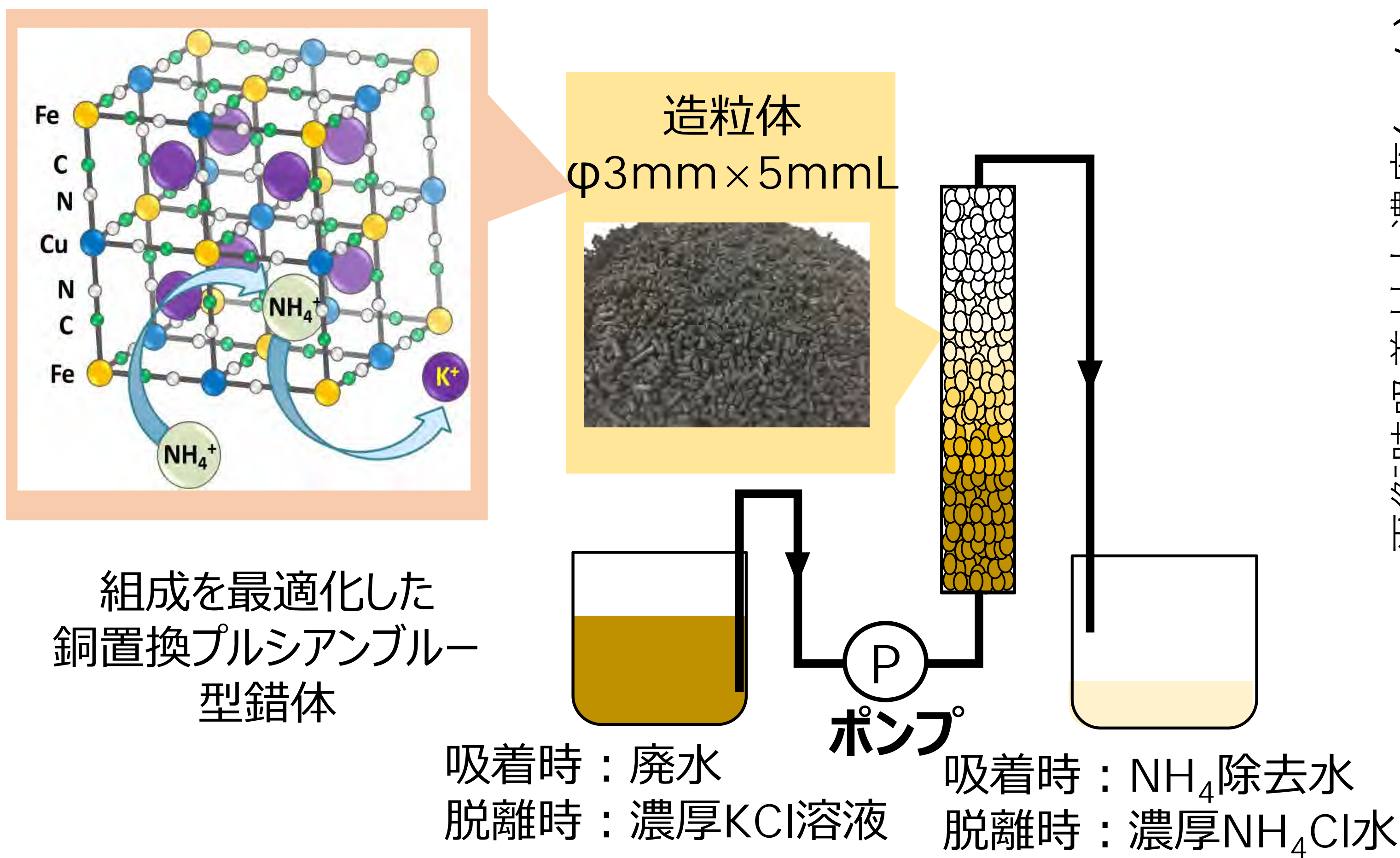


【イオン交換吸脱着技術の開発】

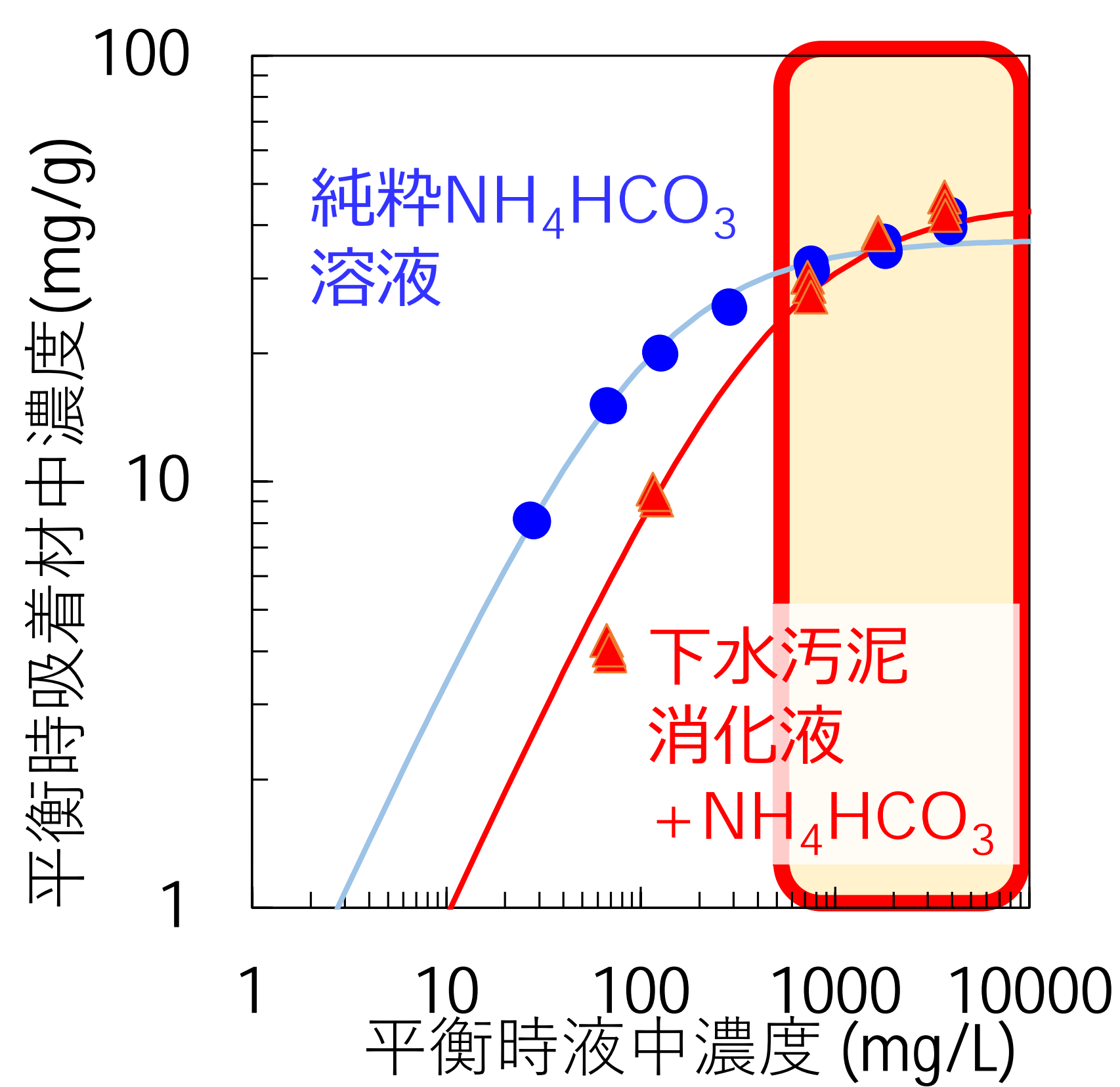
基本技術: 水中NH₄⁺を選択的吸着、脱離水に放出し回収



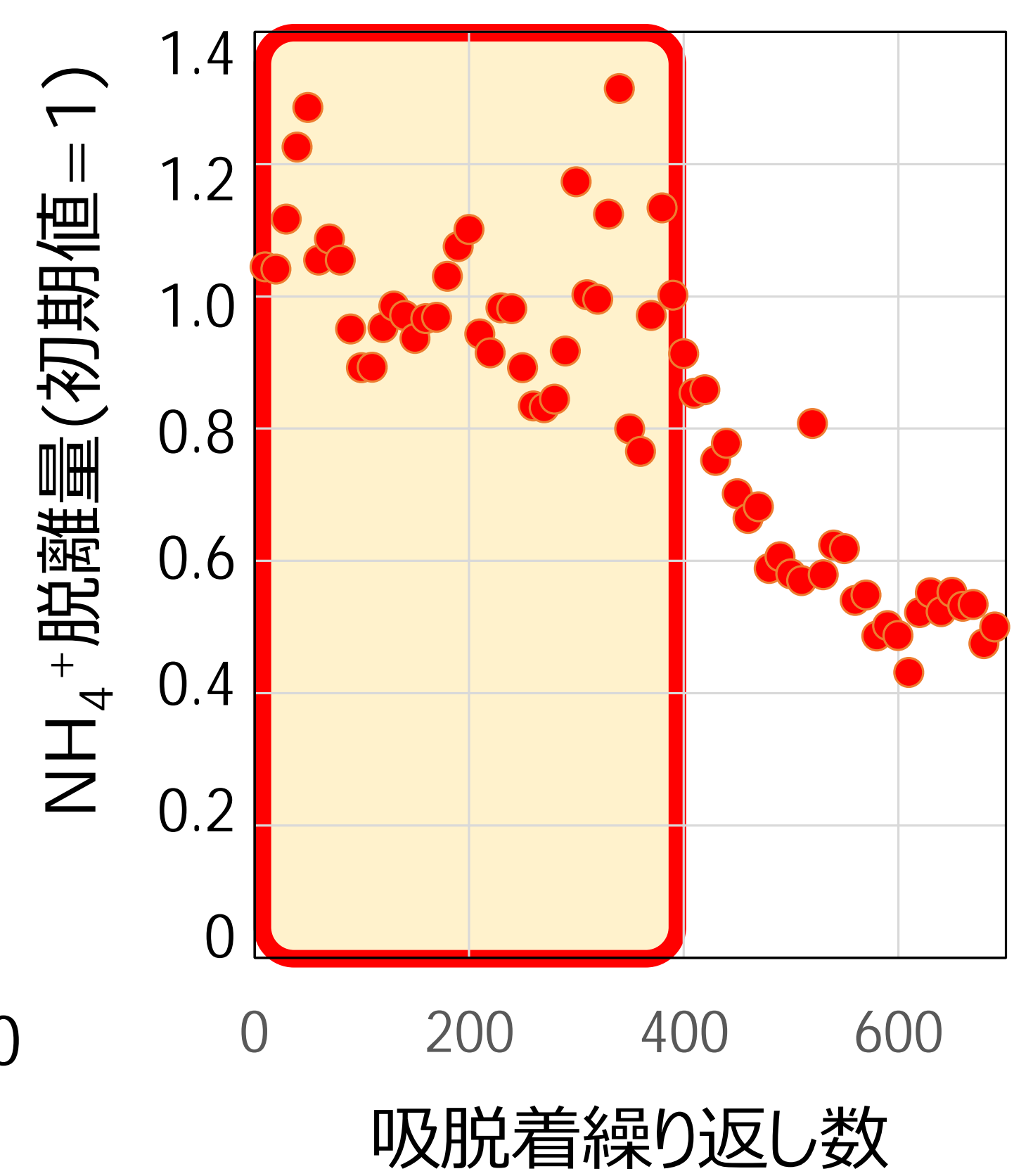
→NH₄⁺のみを回収(分離)・高濃度脱離水の利用により濃縮



純水NH₄HCO₃溶液・下水汚泥消化液からのNH₄⁺イオン吸着に関する吸着等温線(バッチ試験)

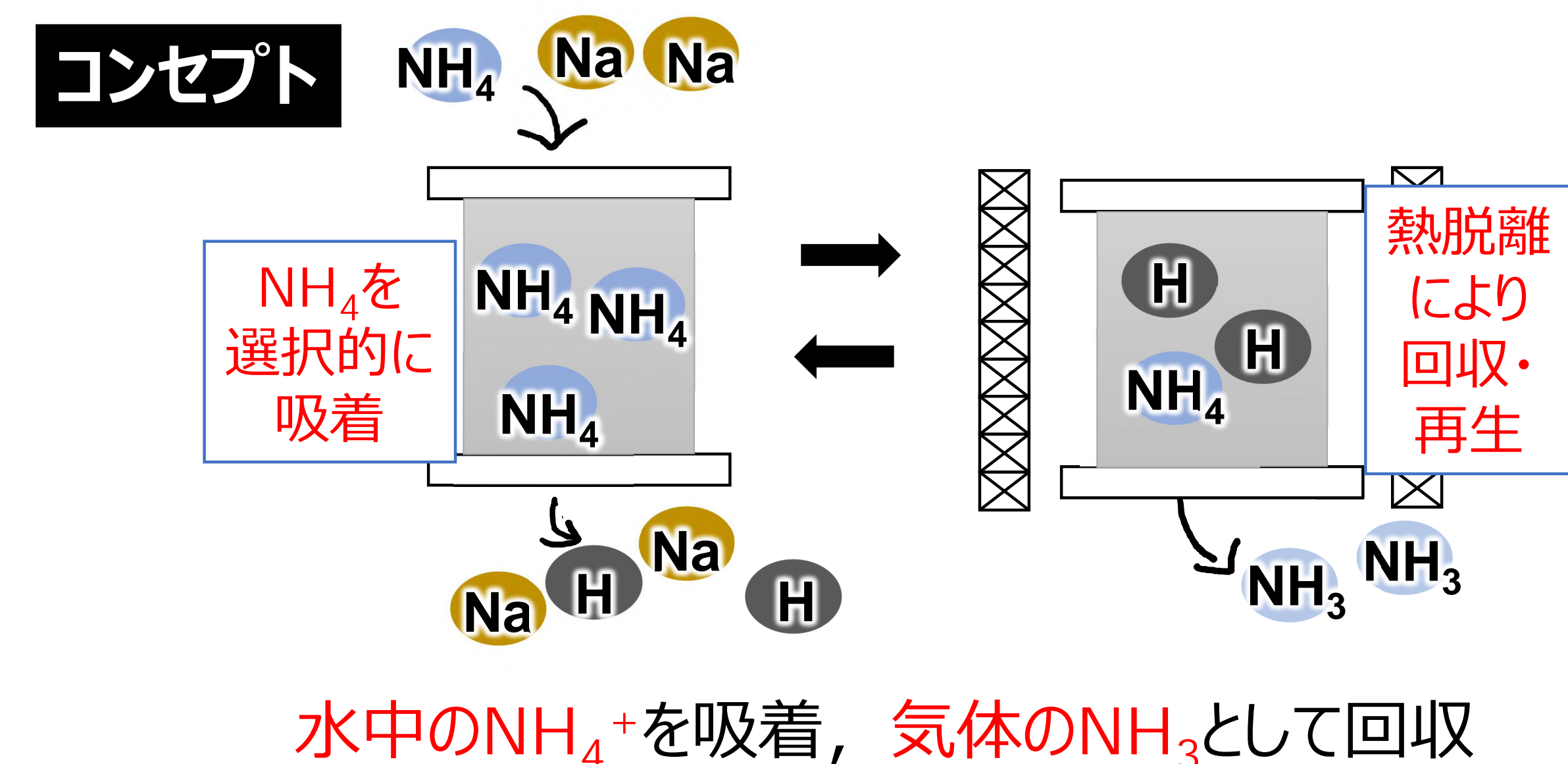


NH₄⁺イオンの繰り返し吸脱着量に関する脱離量変化(カラム試験)



- ・対象とするNH₄⁺濃度では実液でも純水な液と同様の吸着力
- ・400回程度はサイクルによる劣化は少ない

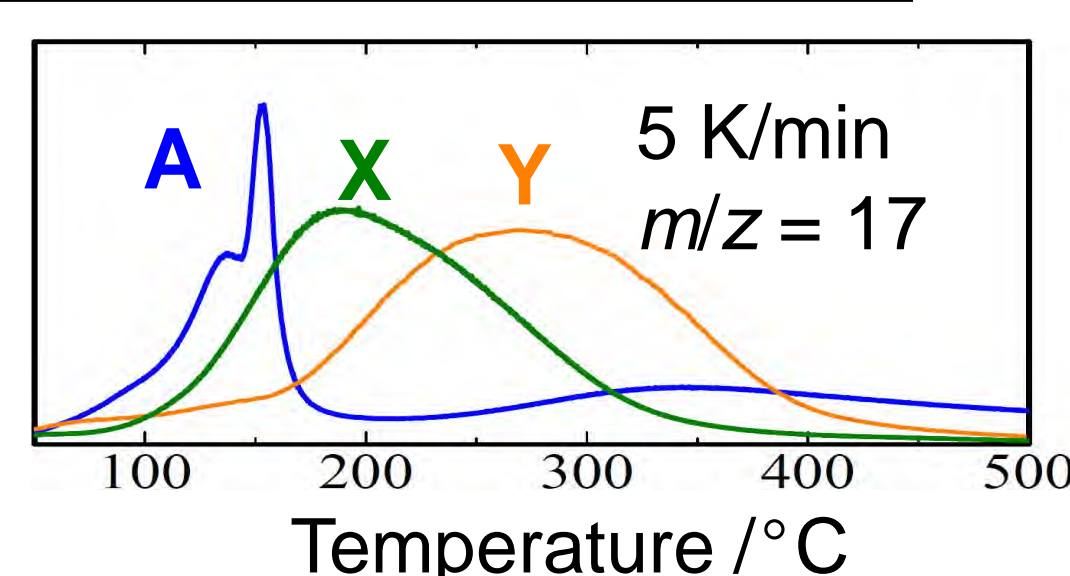
【熱脱着技術の開発】



ゼオライト種の選定

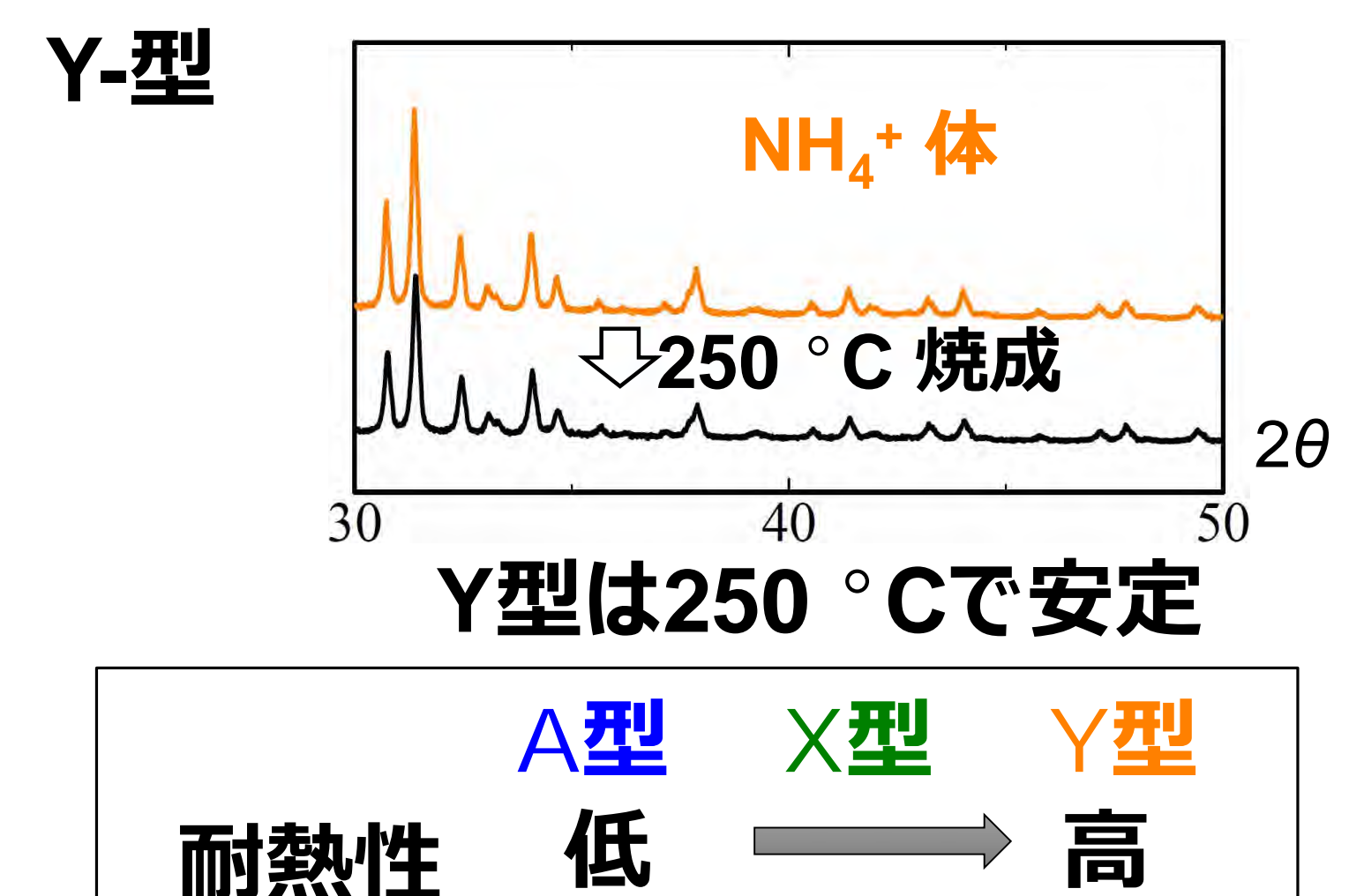


NH₃脱離温度 (TG-MS)

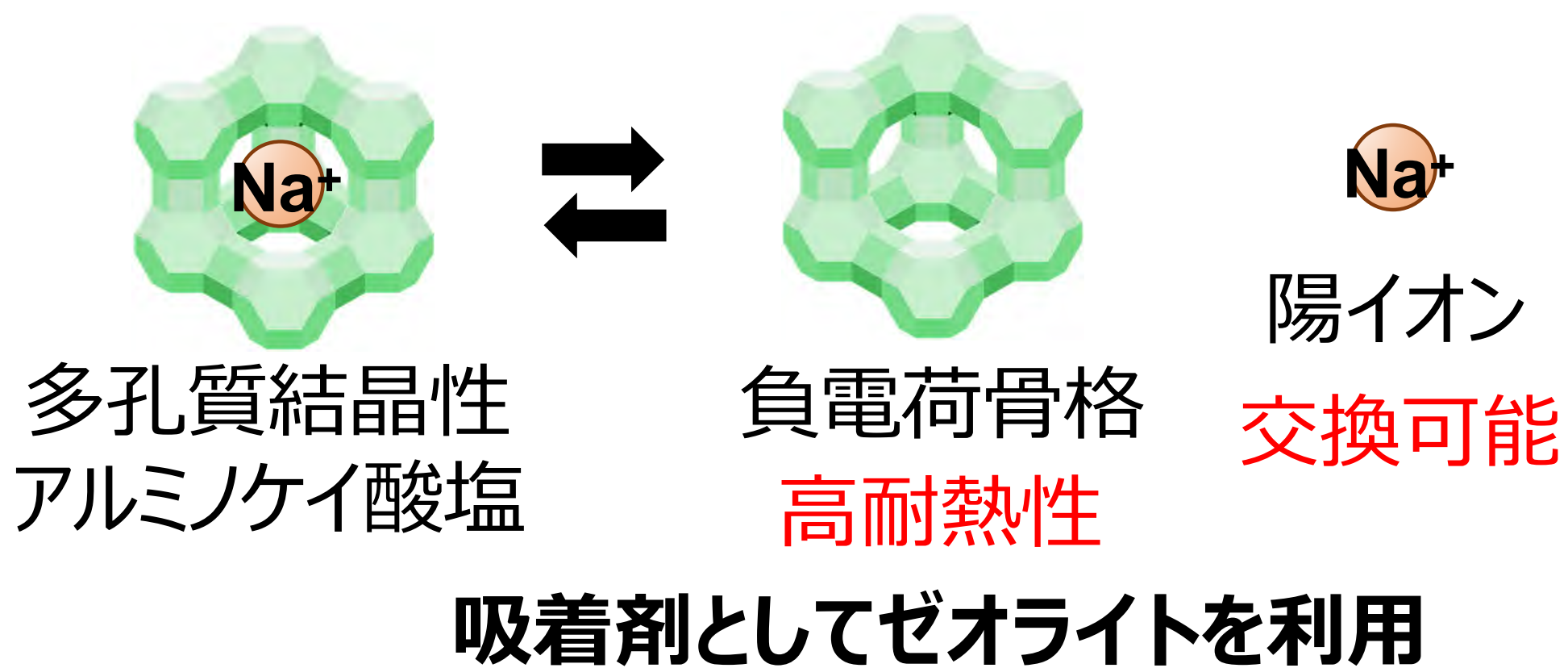
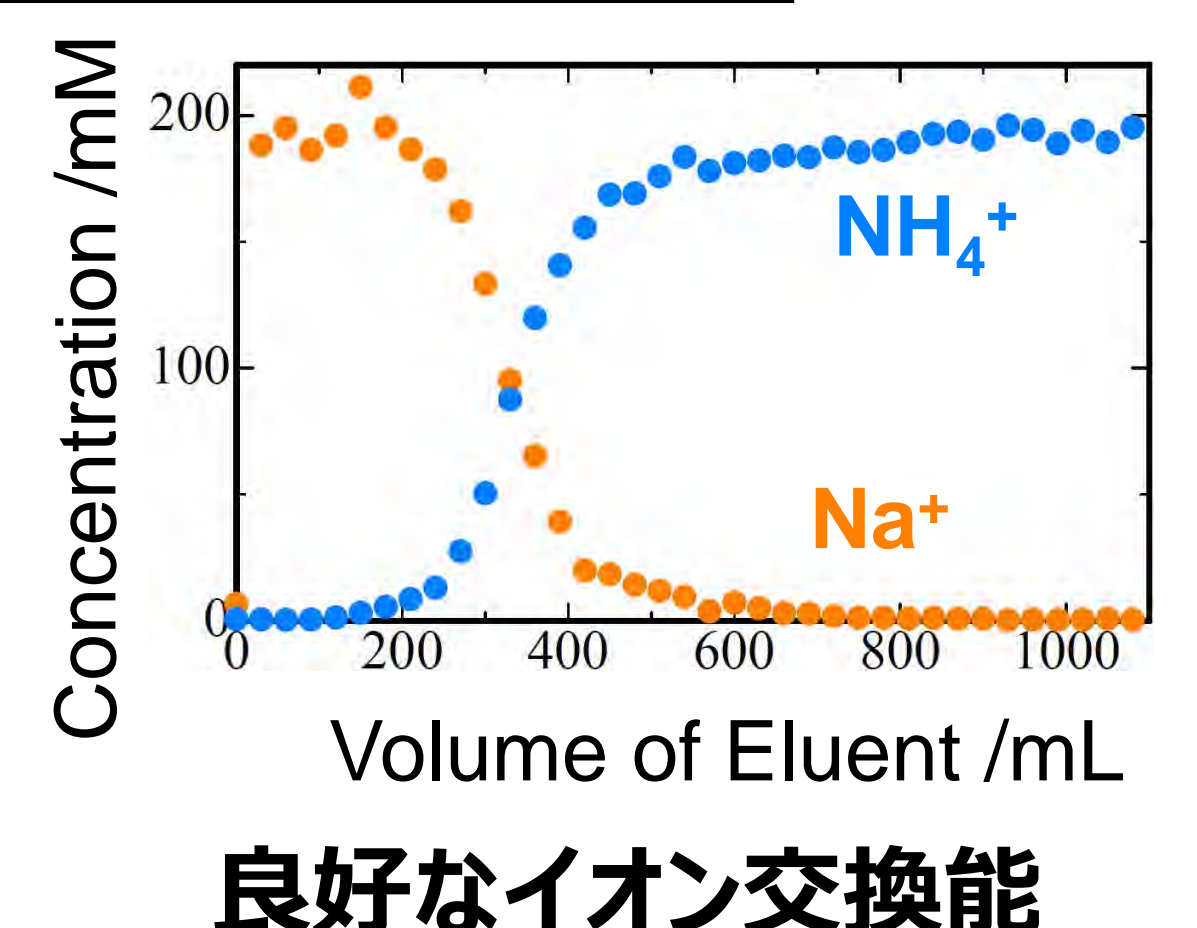


| | | | |
|----------------------|----|----|----|
| | A型 | X型 | Y型 |
| NH ₃ 脱離温度 | 低温 | → | 高温 |

安定性試験 (粉末X線回折)

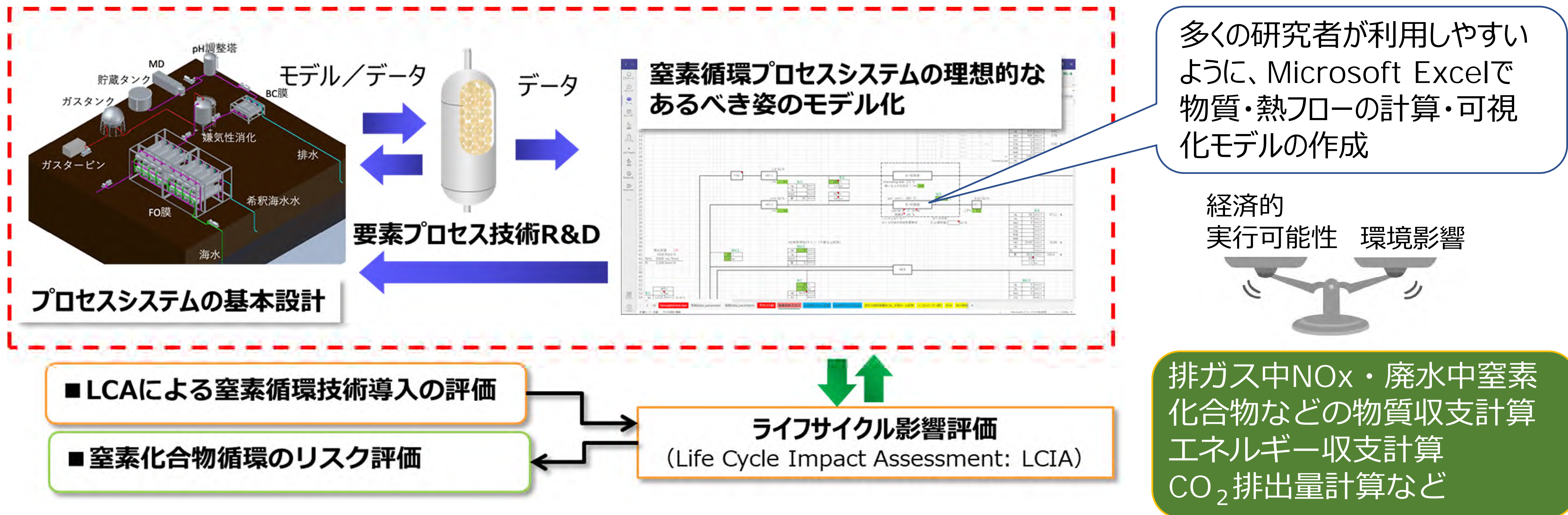


カラムイオン交換試験



【研究開発概要】

本研究プロジェクトで開発される排ガス中NOx、廃水中窒素化合物の資源化の技術を、2050年頃までに普及させるための、開発された要素技術の導入を想定したプロセスシステム(プラントシステム)の設計と評価



【研究開発成果】

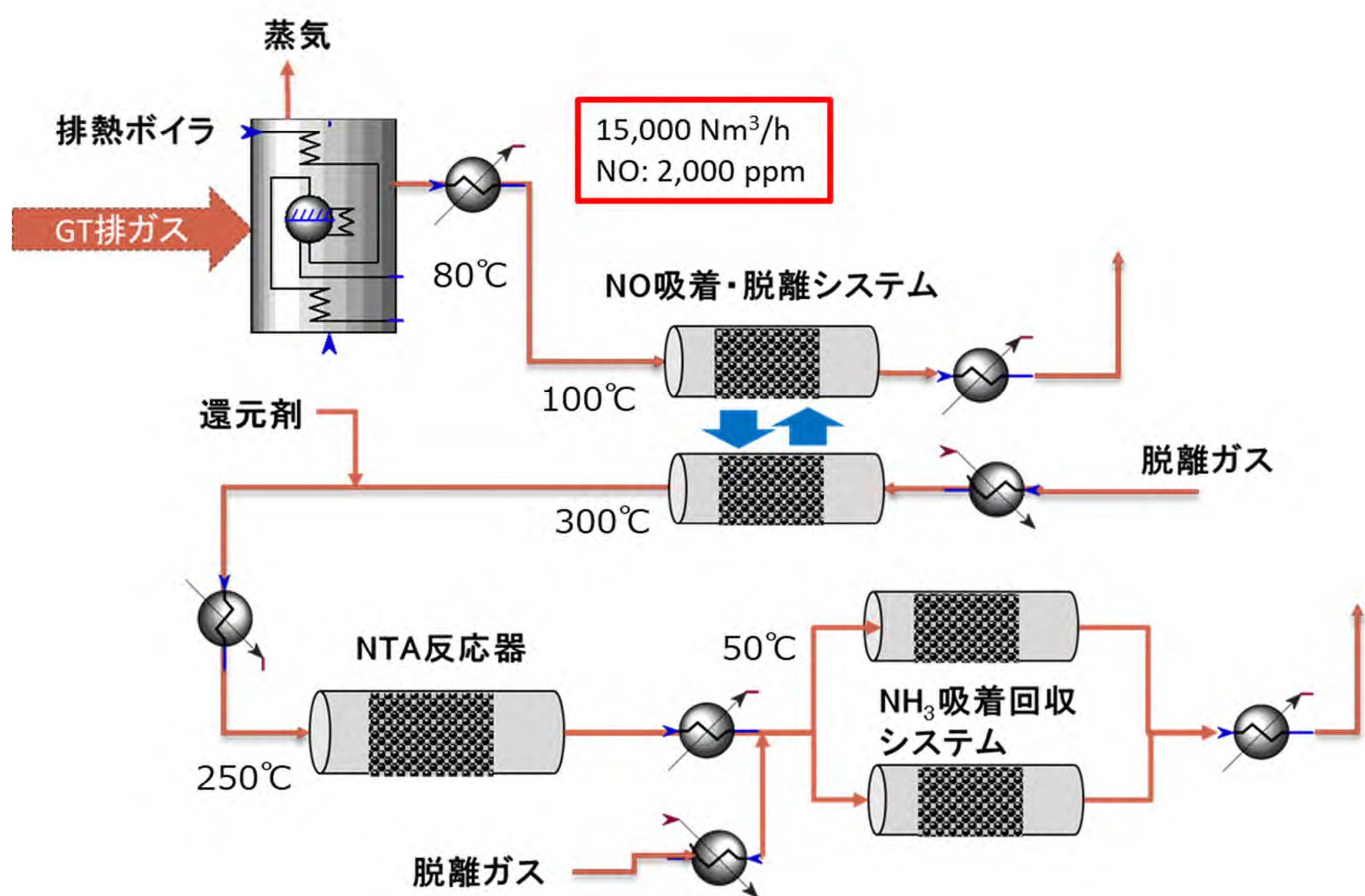
①窒素循環プロセスシステムの理想的なあるべき姿のモデル化

開発要素技術の導入ケースの作成 ⇒ 物質・熱フローの計算・可視化モデルの作成

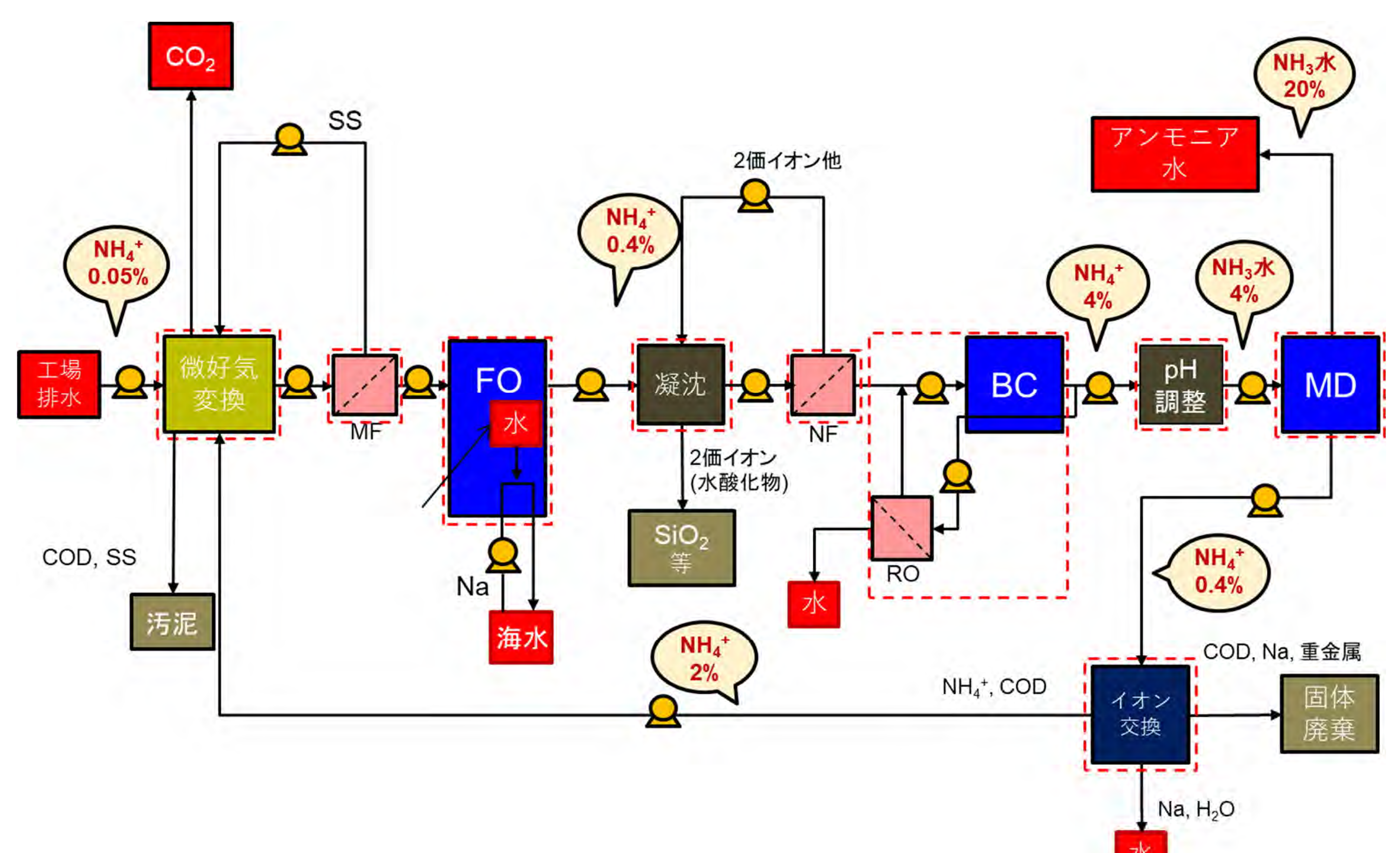
②窒素循環プロセスシステムの合成・評価

化学工場への導入方法の検討, 熱の回収・利用ネットワークの検討, 省エネ効果とCO₂排出量効果の評価

排ガス中NOxのNH₃への変換プロセス



液相窒素化合物濃縮プロセス



- 上図の構成プロセスシステムのCO₂排出量※注1が, 選択触媒還元法(SCR)の適用の1/4以下と試算
- 気相NTAプロセスシステム内の熱の回収・利用を最適化することで, 約65%の省エネ化(CO₂排出量削55%減)がはかれると試算

- 不純物等の影響を排除するためのリサイクル流れ, パージやそれに関連する設備を含めたプロセス合成を実施 ⇒ 6つ以上の代替プロセスを比較検討
- 上図の構成プロセスシステムのCO₂排出量※注2が, アンモニアストリッピング法の適用の1/20以下と試算

注1: 分離器、反応器に使用している材料や同伴ガスのN₂生産に関わるCO₂排出量は含まず、投入熱エネルギー量より試算

注2: 微生物変換から排出されるCO₂排出量は含まず、投入エネルギーより試算

【今後の展開】

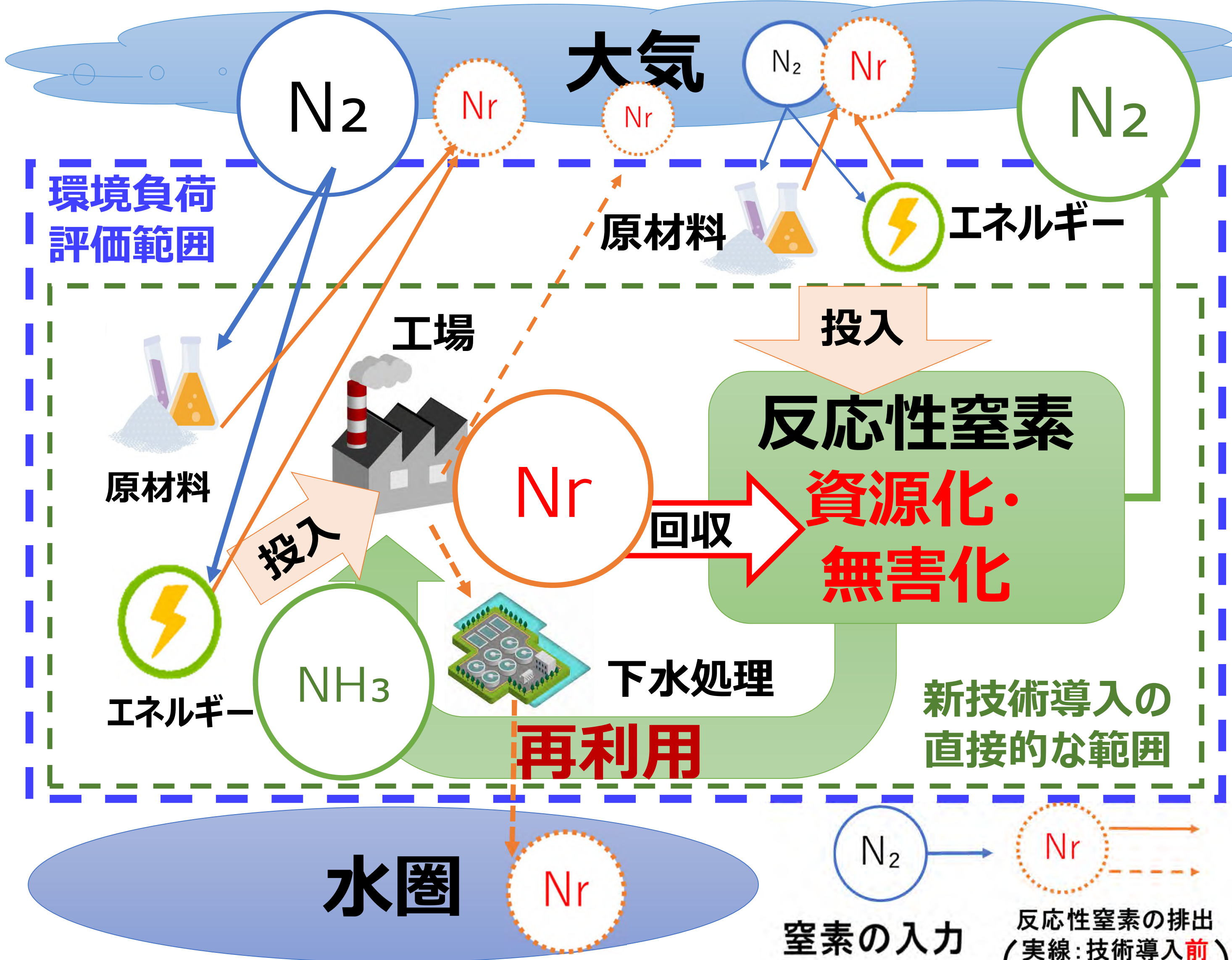
要素プロセス技術の研究開発と社会実装を促進させるためには、窒素循環プロセスシステムの基本設計への展開と設計情報を取り込んだ多様な環境影響評価が必要不可欠であり、さらに設計・評価を支援するシミュレーション手法の発展が重要になる。

【技術の概要】窒素資源循環技術評価のためのデータベース開発

【目標】全産業の製品データで窒素の入力と出力のバランスがとれたデータベースを整備し、窒素循環技術の環境評価を実施する。

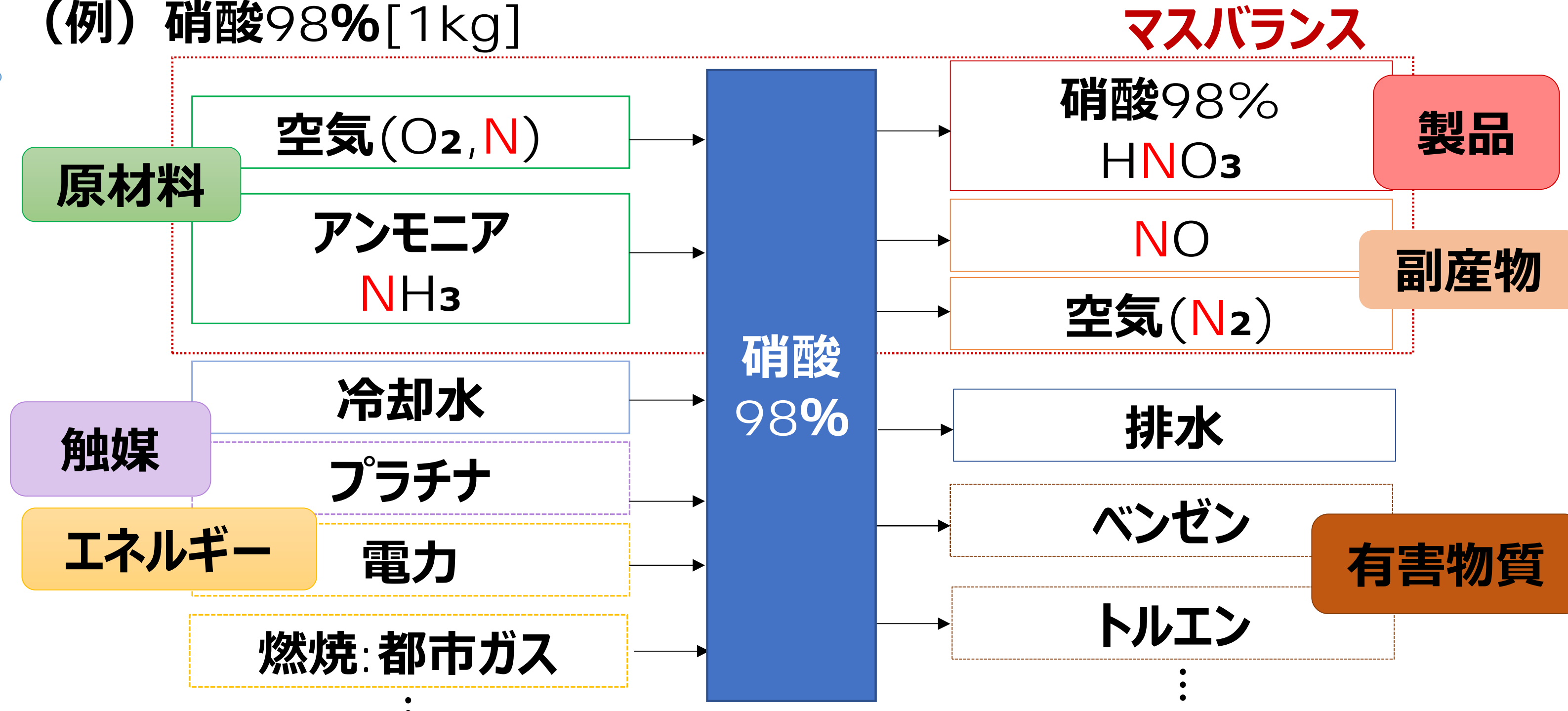
【今後の計画】全産業で窒素のデータベースを整備する。

◇窒素循環技術の評価



工場から排出される反応性窒素: Nr (N₂O、NO_x など) を回収し、**窒素に無害化する**か、**アンモニア**として**資源化する**技術に対する、環境負荷を定量化するため、製品ごとの**窒素データベース**を整備した。

◇窒素バランスの結果



バランスチェック結果

| 項目 | 入力 | 出力 | 差分 | 検証 |
|--------|--------|--------|--------|----|
| マスバランス | 5.443 | 5.443 | 0.000 | ○ |
| 炭素:C | 0.000 | 0.000 | 0.000 | ○ |
| 窒素:N | 4.302 | 4.304 | -0.002 | *○ |
| リン:P | - | - | - | - |
| 水 | 10.127 | 10.127 | 0.000 | ○ |

* PRTRの有害化学物質については、バランスチェックの対象外

✓取り込まれる窒素と排出される窒素のバランスがとれた。
 ✓アンモニアを原材料として投入するプロセスのデータを把握
 →リサイクルできるプロセスを整備した。

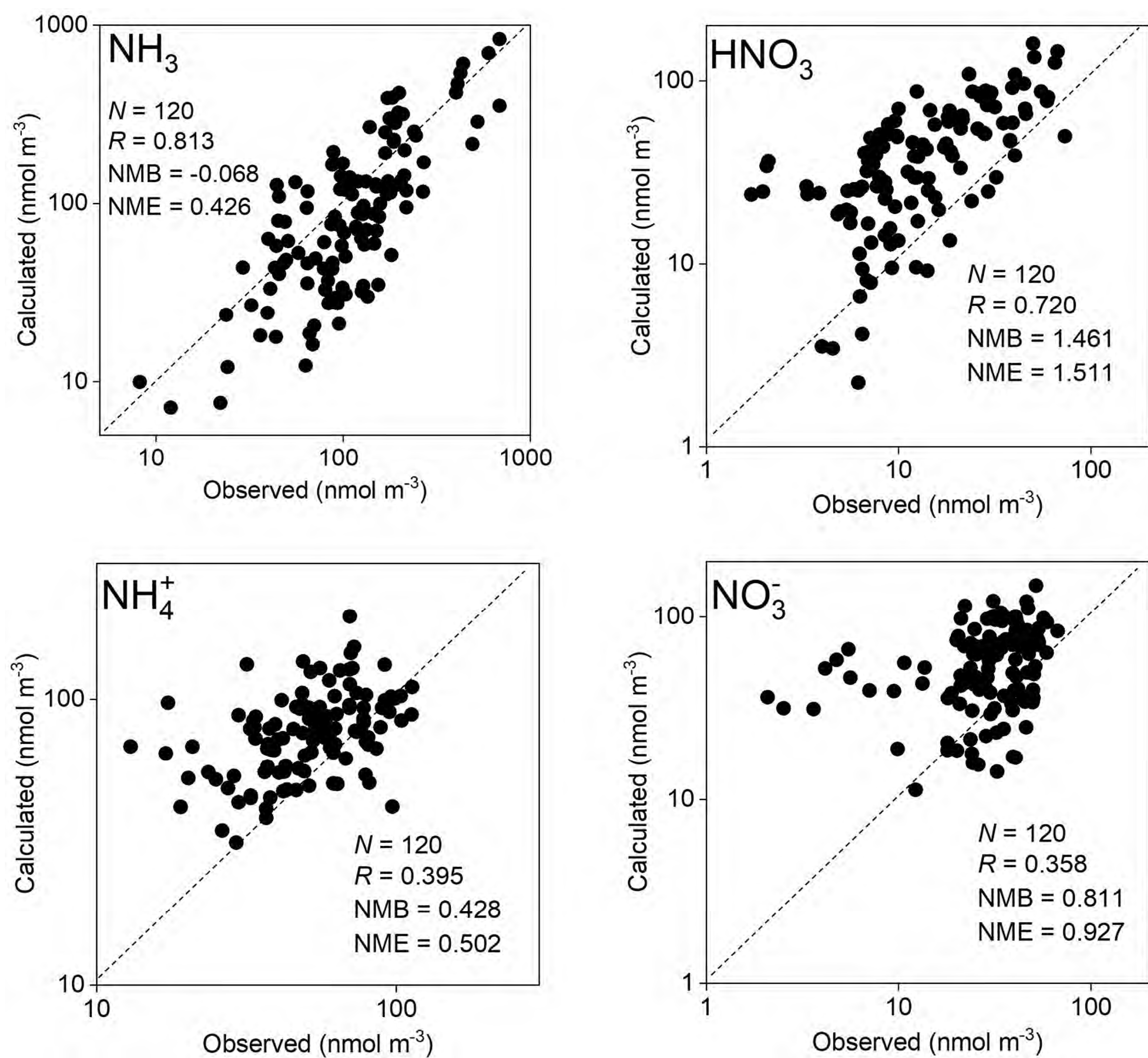
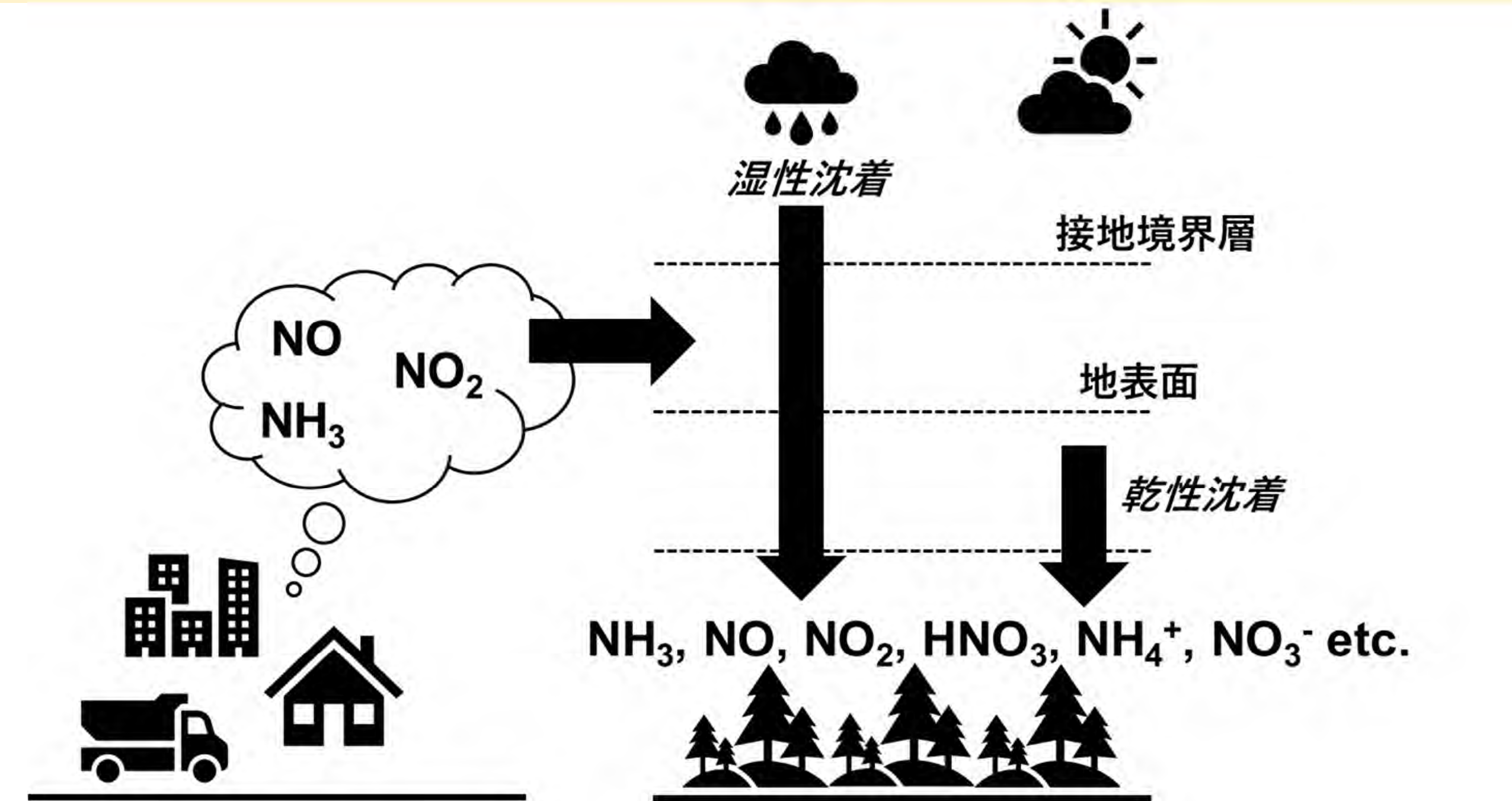
【技術の概要】大気環境解析の精緻化および窒素循環影響に関する総合評価手法の開発

【目標】窒素循環技術等を導入した場合の窒素沈着やオゾン濃度等の環境改善効果や便益を大気質モデルを用いて評価する

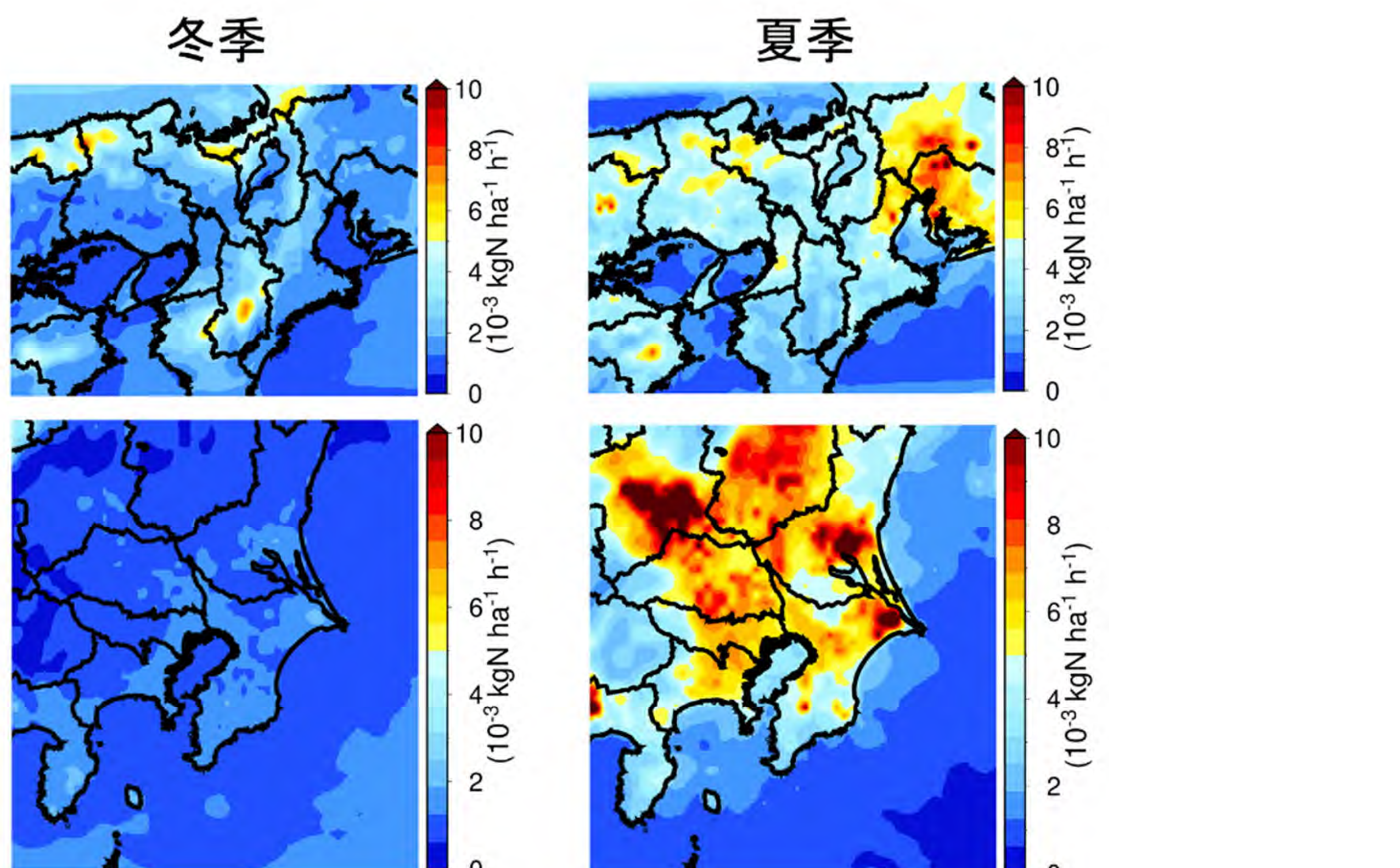
【今後の計画】窒素循環技術普及の将来シナリオを設定し、2050年における窒素循環技術導入に伴うオゾン等の削減効果を試算

◇窒素沈着量に関する試算

- 目的①: 大気質モデルによる窒素沈着量の計算値の精度の検証
- 目的②: 国内都市域 (関東と関西) における窒素沈着量の試算
- ソフトウェア: Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQv5.3.2、米国環境保護庁が開発)
- 計算対象年: 2017年1月1日~2017年12月31日
- 窒素沈着量の実測データ: 国立環境研究所データベースより



窒素沈着量の実測値と計算値の比較



国内都市域における窒素沈着量の分布

現状の窒素沈着量は関東の夏季に大きいことが明らかに

(Hata et al. Atmos. Environ. (2022))