

地産地消型の硝酸態窒素の直接回収 技術とアンモニア利用システム

島根大学 材料エネルギー学部

笹井 亮

東北大学 多元物質科学研究所

根岸 雄一



Kamiya SEI 15.0kV x10,000

1μm WD1

- 硝酸性窒素等※は、高い環境基準超過率を示す難除去物質の一つである（下図）。
※アンモニア、アンモニア化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物
- 硝酸態窒素※※は、地下水汚染や富栄養化の原因物質であり、厳格な基準(地下水基準：10 mg- $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-/\text{L}$ 以下)が設定されている。
※※水中に硝酸イオンの形態で存在する窒素
- 我々の健康や生態系への悪影響の懸念から、除去が望まれている。

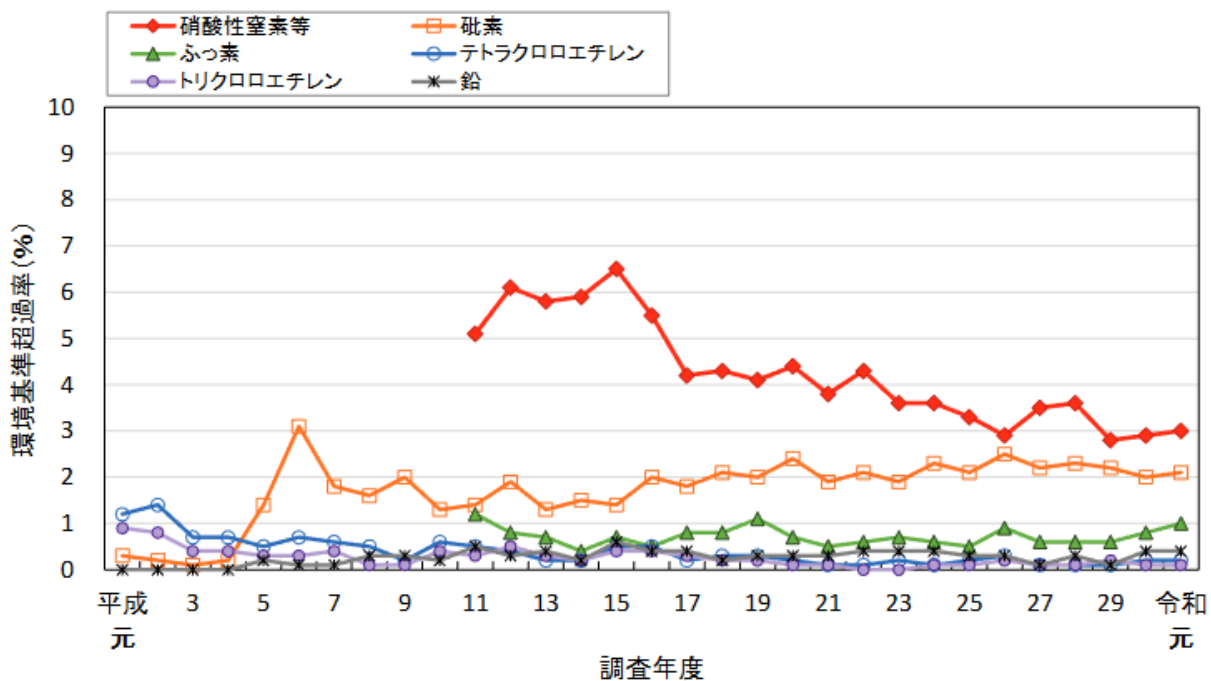


図 2.1 概況調査における環境基準超過率の推移

**出展：環境省「硝酸性窒素等地域総合対策ガイドライン-技術・資料編- (2021)」
<https://www.env.go.jp/content/900539192.pdf>

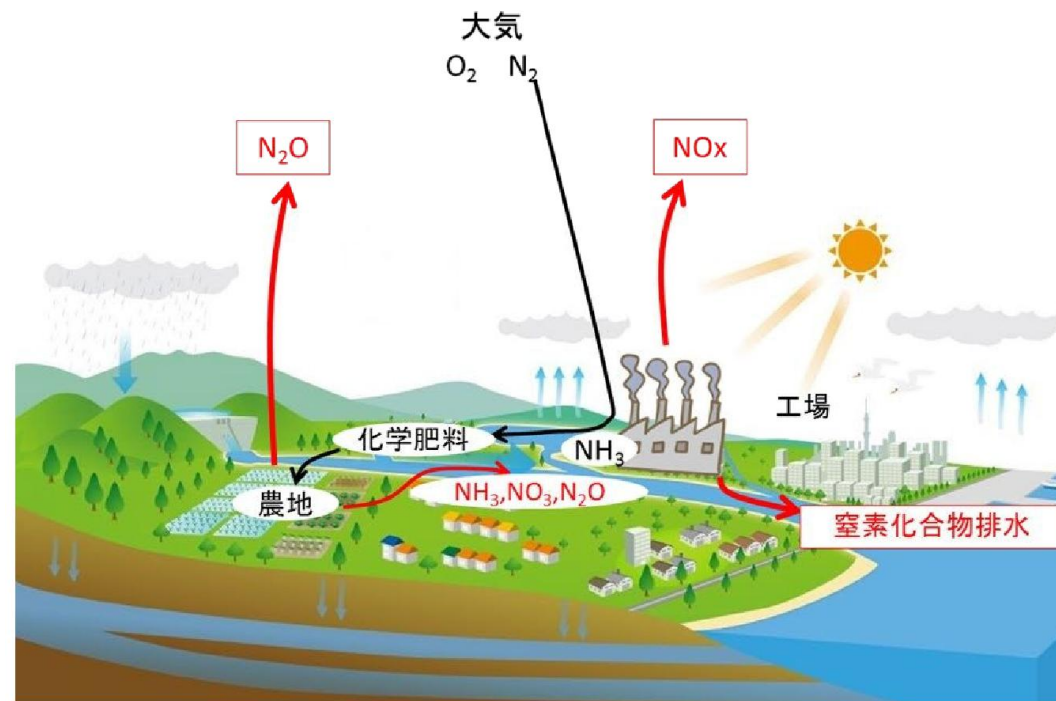


図 9 窒素循環模式図

*出展：内閣府「ムーンショット目標 4」研究開発構想 (2020) p.17
<https://www8.cao.go.jp/cstp/moonshot/concept4.pdf>

排水は...

- 従来： 水質規制対応のため除去・無害化するもの
- 2020年代： [水質規制対応] + [CN・CE・安全保障対応]への意識変化が必要視。
- 将来： 単に「処理」から「化学原料やエネルギーの供給技術」に！
- 排水中硝酸態窒素回収で期待できる効果
 - アンモニアの輸入依存の低減
 - “資源循環型”地産地消エネルギーの実現

● 水環境・資源・エネルギー問題の解決

国内における反応性窒素の主な発生/排出源 (単位: 千トン・N/年)

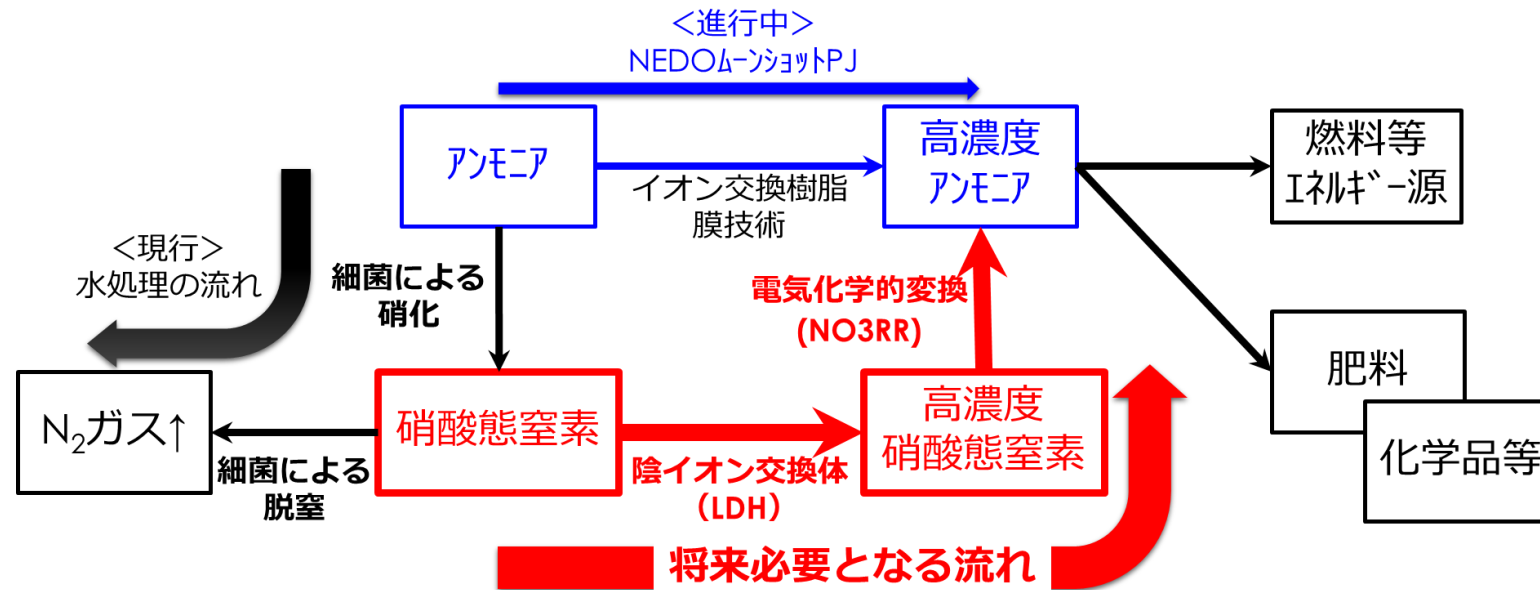


未利用分の
利用

出典: NOx、NH3、NO3- 排出量はNEDO2019年委託調査「反応性窒素排出に関する現状および窒素資源循環による市場創出に関する将来展望調査研究報告書」データから、N2O排出量は「2017年度温室効果ガス排出量」(環境省ホームページ)のデータを窒素量に換算して算出。

政府は社会的要請に応じて...

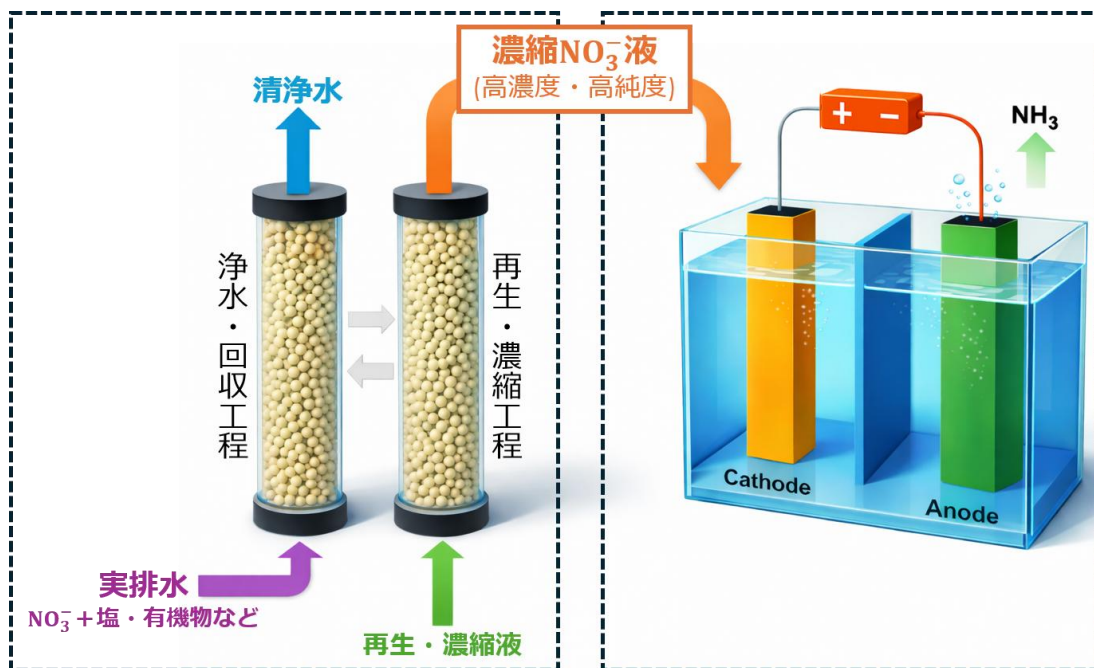
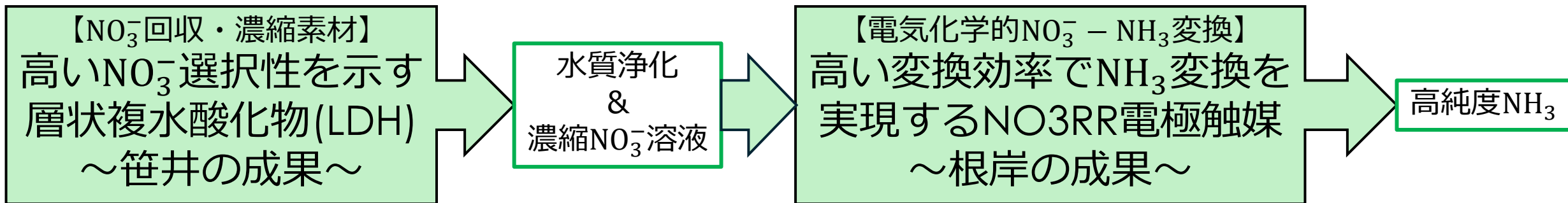
- グリーン成長戦略の推進： カーボンニュートラルの実現
- 循環型社会構築の推進： サーキュラーエコノミや国内資源循環・確保の実現
- 宇宙基本戦略の推進： 月面移住に必要な技術・設備の確立
- NEDOエネ環先導およびムーンショット目標4「窒素循環」PJ
 - ✓ 安定・安価での発電用アンモニアの輸送・供給の実現
 - ➡ 気相中の反応性窒素ターゲットして、回収・アンモニア化を推進
 - ✓ 排水中のアンモニアの選択的回収・濃縮の実現
 - ➡ 排水中のアンモニアの分離濃縮資源化の取り組み



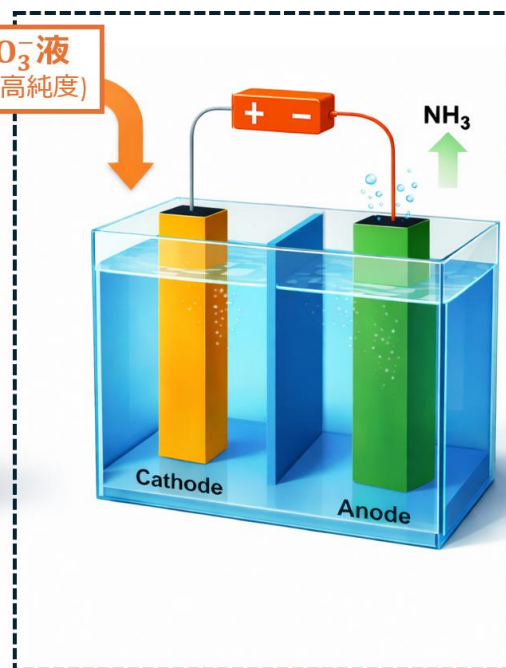
排水中の硝酸態窒素の直接回収・濃縮および高効率アンモニア変換は未確立

私たちが提案する『複合技術』とは...

【 NO_3^- 回収・濃縮素材】 × 【電気化学的 $\text{NO}_3^- - \text{NH}_3$ 変換】



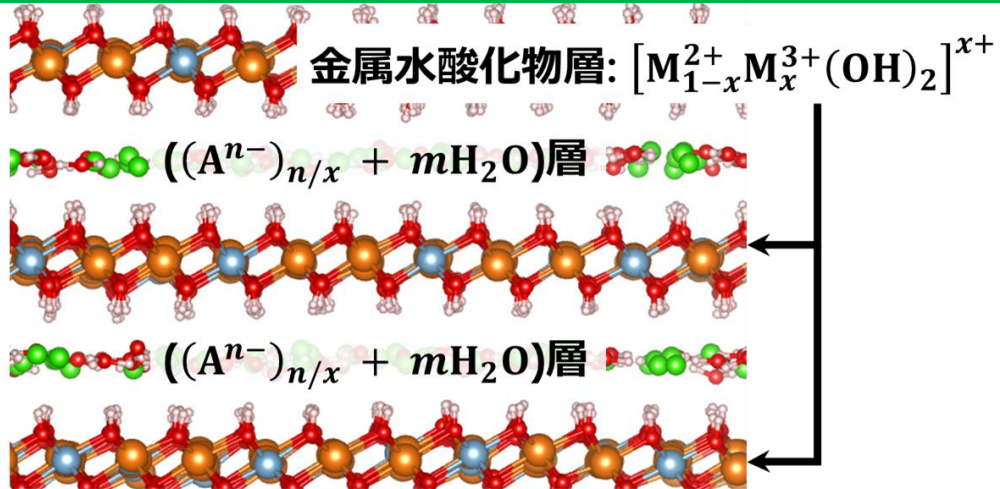
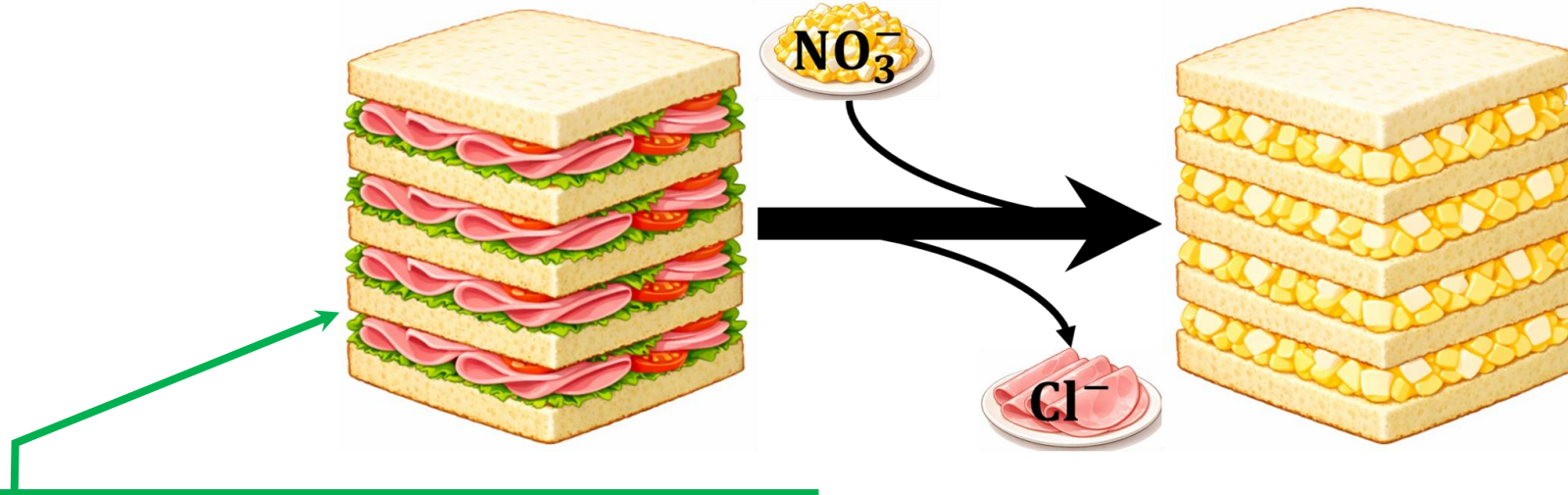
NO_3^- 回収・濃縮モジュール



電気化学的
 $\text{NO}_3^- - \text{NH}_3$ 変換モジュール

NO_3RR の弱点
(低濃度, 高塩濃度下などでの性能低下)を
LDHを用いた
「濃く・きれいな」 NO_3^- 水溶液の製造により

克服！



M^{2+} : Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ...etc
 M^{3+} : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , ...etc
 A^{n-} : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ,
 organic anions, ...etc
 x : $1/5 \sim 1/3$
 m : 水和数

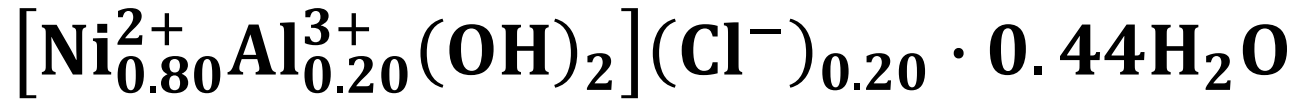
LDHは...

陰イオン交換反応により特定陰イオン種を選択的に除去回収できる次世代水処理のための有力候補材料

【LDHを使うメリット】

- 高い硝酸イオン選択性を実現可能：高効率回収
- LDH中で硝酸イオンは安定に存在：安定・安全に輸送可
- 比較的容易に再生が可能：循環利用可能
 - ・ 再生工程で濃縮された NaNO_3 溶液が生成

＜我々の開発材料⁽¹⁾＞



✓ 高い NO_3^- 選択性

✓ 0.12 g/g-LDH*の NO_3^- 除去能力

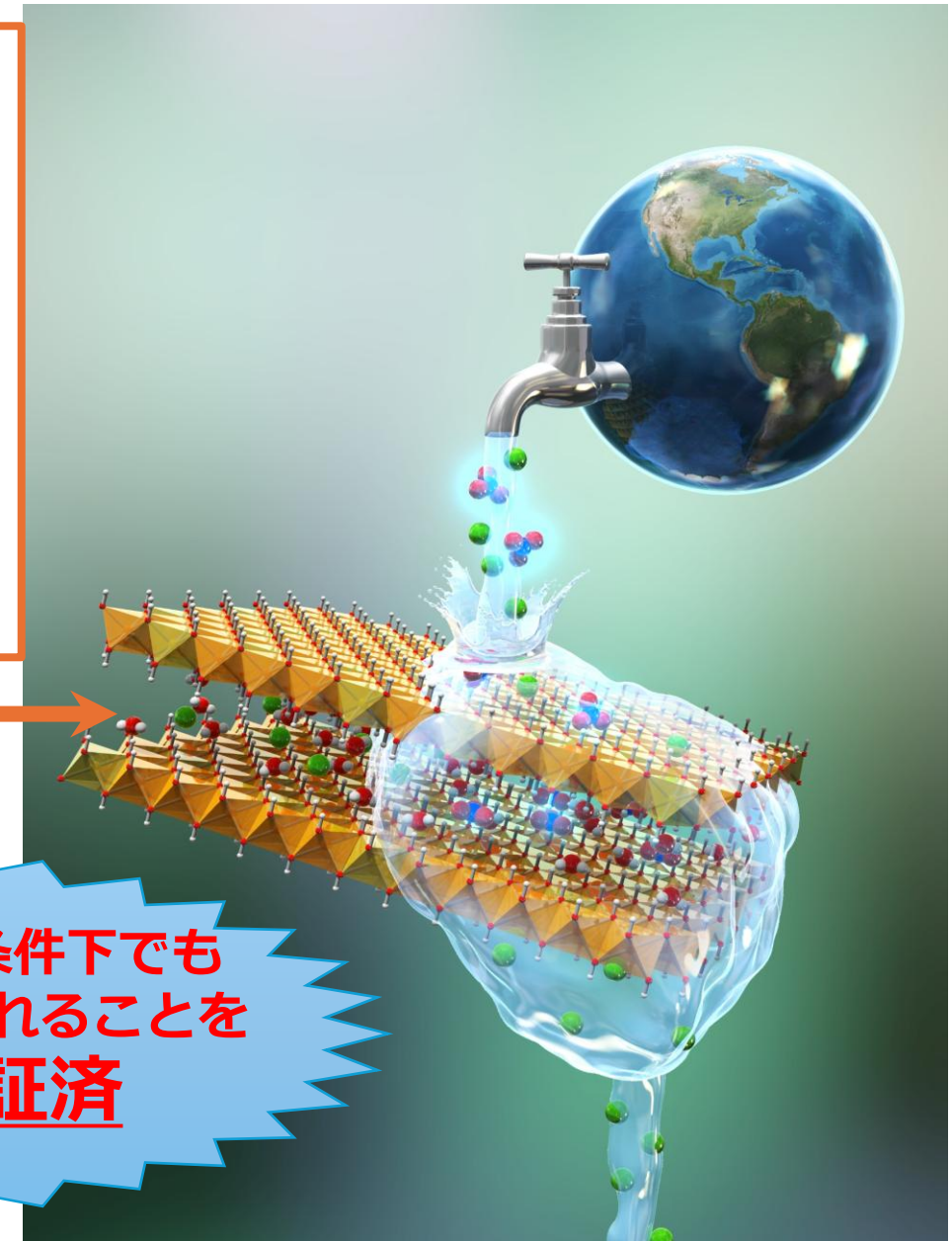
* : 一般的なイオン交換樹脂より若干低いが,
選択性を考慮すると同等以上!?

研究例 0.070 g/g-LDH (Mariska et al., Appl. Water Sci., 2025)

0.028 g/g-LDH (Alagha et al., Nanomaterials, 2020)

様々な共存イオンを含む
産業排水に対する
高い適応性!!

海水のような高塩濃度条件下でも
高い NO_3^- 選択性が維持されることを
世界で唯一実証済



(1) R. Sasai, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2022, **95**, 802-812.

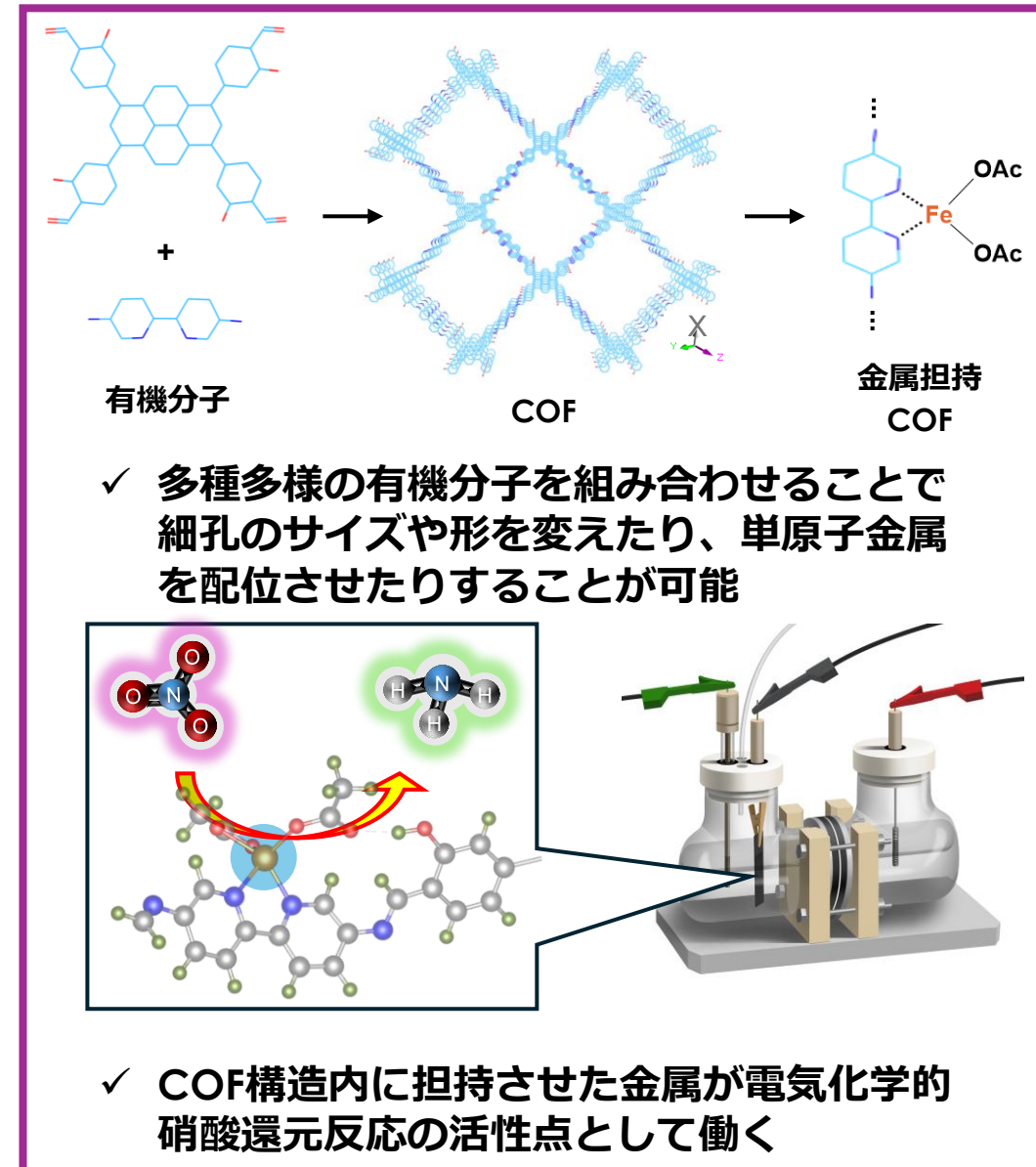
アンモニア変換材料としての共有結合性有機構造体(COF) 8 の有用性

COFは...

有機分子を規則的に連結して作られた多数の細孔をもつ結晶性材料であり、金属活性点を均一かつ安定に固定できることから、高性能な触媒として期待されている。

【COFを使うメリット】

- **金属活性点を均一に固定化：**
単原子レベルで均一な活性点を構築
- **高比表面積・規則的細孔：**
NO₃⁻や中間体の拡散を促進
- **高い安定性：**
濃縮した硝酸イオン溶液中でも安定
- **局所反応場を設計可能：**
適切な官能基・金属を選択することで
アンモニアへの変換効率が向上



＜我々の開発材料＞

TU-42-Fe

- ✓ 高い NH_3 生成選択性 (82.0% at -0.6 V vs RHE)
- ✓ 高い NH_3 生成効率 ($3.48 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ at -0.8 V vs RHE)
- ✓ 高い耐久性 (10回使用後も生成能を維持)

※他のMOFやCOFを用いた研究例

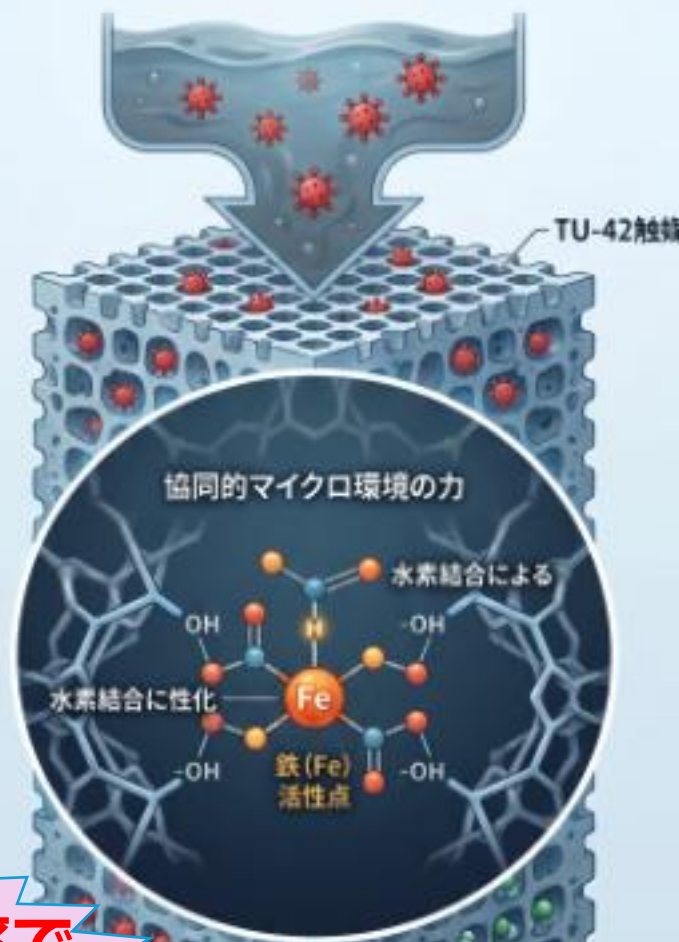
RuNi-MOF (選択性: 73%, 生成効率: $1.71 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

(Z. Ye. et al., J. Mater. Chem. A, 2022)

COF-366-Fe (選択性: 85.4%, 生成効率: $2.89 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

(S. Lu. et al., Adv. Energy Mater., 2024)

汚染物質をグリーン燃料に変える革新触媒「TU-42」の仕組み



高い実用可能性

NO_3^- から NH_3 を選択的に高効率で生成し、かつ繰り返し使用することが可能

・大気・水・土壌などに排出される窒素化合物を重要な化学原料(NH_3)として循環させ、
窒素資源循環を完全なものとするための最後の重要なピースとなる

排水中硝酸態窒素の NH_3 への転換プロセスを構築する。

- ・産業排水中から硝酸態窒素を選択的に除去し水を浄化するとともに、再生工程で高濃度かつ高純度の硝酸イオン濃縮溶液を製造できる層状複水酸化物(LDH)を用いたモジュールを構築する。
- ・**工業系排水を主ターゲット**として想定した硝酸イオン溶液を原料として、電気化学硝酸- NH_3 変換(NO_3RR)法のための高効率触媒を用いた高選択的かつ高効率なモジュールを構築する。
- ・これにより、窒素循環を実現し、**年間100万 t 以上の CO_2 削減**を目指す。
- ・2050年までに“**硝酸態窒素から NH_3 を製造できる商用装置**”を開発し、
新たに2兆円以上の市場を創出する。

	2050年		
TRL	水処理(脱硝・脱窒)	NH ₃ 製造 (ハーバーボッシュ)	本提案技術
①技術の特徴的事項	● NO₃⁻汚染の解消 ● 窒素ガスとして放出	● 空気中のN₂を利用 ● 高温・高圧	● NO₃⁻汚染の解消 ● 未利用窒素資源の 利用促進
③市場規模（円）	約4兆円(2030年)	26 ~ 41 兆円	新たに2兆円超の 市場が創出される
④CO ₂ 排出量 (t-CO ₂ /t-NH ₃)	—	0.09 ~ 0.70	≈ 0

【CO₂排出量効果】

<試算前提>

濃縮前[NO₃⁻] : 100 mg- NO₃⁻/L

CO₂排出係数 : 0.421 kg-CO₂/kWh

排水流量 : 10 m³/h

濃縮後[NO₃⁻] : 2,400 mg- NO₃⁻/L

ファラデー定数 : 0.90

<CO₂排出量 ≈ 0.0 t-CO₂/t-NH₃>

<CO₂削減量 = 3.46~5.19 t-CO₂/y/site >

⇒2040年前半には、CO₂排出量を100万t以上削減

【アンモニア生産量(国内@2050年)】

2,000台×1 t-NH₃/day×365 day



73万 t-NH₃/y (需要予測の2.5%)

注：CO₂削減量・市場規模は、原水の硝酸濃度、流量、FE、電力係数、NH₃利用先に強く依存する