

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6698624号
(P6698624)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月1日 (2020.5.1)

(51) Int. Cl. F I
A O 1 G 33/02 (2006.01) A O 1 G 33/02

請求項の数 21 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2017-503810 (P2017-503810)	(73) 特許権者	503191287
(86) (22) 出願日	平成27年3月17日 (2015.3.17)		中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(65) 公表番号	特表2017-522033 (P2017-522033A)		中華人民共和国 1 0 0 7 2 8 北京市朝陽区
(43) 公表日	平成29年8月10日 (2017.8.10)		朝陽門北大街 2 2 號
(86) 国際出願番号	PCT/CN2015/000181	(73) 特許権者	509059424
(87) 国際公開番号	W02016/011785		中国石油化工股▲ふん▼有限公司石油化工
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		科学研究院
審査請求日	平成29年12月1日 (2017.12.1)		中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区
審判番号	不服2019-9349 (P2019-9349/J1)		学院路 1 8 号
審判請求日	令和1年7月12日 (2019.7.12)	(74) 代理人	110000338
(31) 優先権主張番号	201410352725.7		特許業務法人HARAKENZO WOR
(32) 優先日	平成26年7月23日 (2014.7.23)		LD PATENT & TRADEMA
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		R K

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小藻類の養殖と工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法およびそれを用いるシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微小藻類を養殖する方法であって、微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、磷源および炭素源のうちの少なくとも 1 つが、アルカリ金属栄養塩の形で提供され、養殖の間、微小藻類懸濁液の pH が、硝酸および／または亜硝酸で調節され、

微小藻類養殖の遅い段階の間、CO₂ または pH 調節剤を、提供しないかまたは少ししか提供せずに、微小藻類懸濁液は微小藻類代謝によって養殖の最後にアルカリ性になることを特徴とする方法。

【請求項 2】

微小藻類を養殖する方法であって、微小藻類養殖の間、微小藻類懸濁液に EM 菌を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

EM 菌が、 1×10^5 個/L 微小藻類懸濁液ないし 9×10^8 個/L 微小藻類懸濁液の量、添加されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

EM 菌が、 1×10^6 個/L 微小藻類懸濁液ないし 1×10^8 個/L 微小藻類懸濁液の量、添加されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

微小藻類が、従属栄養性微小藻類または混合栄養性微小藻類であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

微小藻類が、藍藻類および緑藻類からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

微小藻類が、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはスピルリナ属の種であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

用いられる有機炭素源が、糖、有機酸、有機酸塩、アルコール、セルロース加水分解物およびデンプン加水分解物からなるグループから少なくとも 1 つ選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 9】

有機炭素源が、1 g/L 微小藻類懸濁液ないし 30 g/L 微小藻類懸濁液の濃度で用いられることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

養殖が光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖の場合、照度は 1000 ないし 20000ルクスであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法であって、

(1) 微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、燐源および炭素源のうちの少なくとも 1 つが、アルカリ金属栄養塩の形で提供され、養殖の間、微小藻類懸濁液の pH が、硝酸および／または亜硝酸で調節されるように、微小藻類を養殖する養殖ステップと、

20

(2) ステップ (1) から得られた微小藻類懸濁液を、湿微小藻類（微小藻類生物資源）と残留養殖溶液とに分離する分離ステップと、

(3) ステップ (2) から得られた残留養殖溶液で、工業排ガスを脱硝する NO_x 固定ステップであって、

(i) 工業排ガスの NO_x を、硝酸および／または亜硝酸に変換するサブステップと、

(ii) ステップ (2) から得られた残留養殖溶液を、ステップ (i) から得られた硝酸および／または亜硝酸と混合して、工業排ガスの脱硝を実現するサブステップと、を有するステップと、

30

(4) 随意的に、ステップ (2) から得られた微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供する乾燥ステップと、を有し、

ステップ (3) から得られた NO_x 固定された栄養物流が、ステップ (1) の微小藻類養殖への窒素源を提供するのに用いられることを特徴とする方法。

【請求項 12】

ステップ (2) において、工業排ガスの NO_x が、湿式脱硝を介して硝酸に変換され、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、0.5m%ないし 58m%硝酸、0.001m%ないし 25m%過酸化水素、および、残余の水からなることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

40

ステップ (2) において、工業排ガスの NO_x が、湿式脱硝を介して硝酸に変換され、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、10m%ないし 25m%硝酸、0.1m%ないし 1m%過酸化水素、および、残余の水からなることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

ステップ (1) の栄養物流において、窒素源が、アルカリ金属硝酸塩および／またはアルカリ金属亜硝酸塩の形で提供されることを特徴とする請求項 11 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

追加の微小藻類養殖ステップを含み、このステップは、総合的に行う方法の最初の段階で微小藻類を提供し、および／または、微小藻類養殖ステップ (1) で微小藻類が補足を

50

必要とするときに補足的な微小藻類を提供することを特徴とする請求項1 1ないし1 4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項1 6】

上記追加の微小藻類養殖ステップは、微小藻類養殖ステップ(1)とは独立した別個の方法であり、必要に応じて、微小藻類養殖ステップ(1)に微小藻類を投入することを特徴とする請求項1 5に記載の方法。

【請求項1 7】

上記追加の微小藻類養殖ステップは、総合的に行う方法に組み込まれており、微小藻類養殖ステップ(1)の上流に置かれることを特徴とする請求項1 5に記載の方法。

【請求項1 8】

請求項1 1ないし1 7のいずれか1項に記載の方法を用いて、微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法に用いられるシステムであって、随意的に上流から下流まで、

脱硝を行うのと NO_x 固定された栄養物流を提供するのみに用いられる NO_x 固定ユニットと、

NO_x 固定された栄養物流で微小藻類を養殖するのに用いられる微小藻類養殖装置と、微小藻類養殖装置から得られた微小藻類懸濁液を微小藻類生物資源と残留養殖溶液とに分離するのに用いられる分離器と、

分離器から得られた残留養殖溶液を、方法の上流にリサイクルして、工業排ガスの NO_x を固定するのに用いられるリサイクルラインと、

随意的に、微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供するのみに用いられる乾燥器と、

を有する、システム。

【請求項1 9】

NO_x 吸収ユニットは、 NO_x 含有工業排ガスの入口と、残留養殖溶液の入口と、 NO_x 固定された栄養物流の出口と、浄化された工業排ガスの出口とを有し、

微小藻類養殖装置は、 NO_x 固定された栄養物流の入口と、微小藻類種の入口と、微小藻類懸濁液の出口とを有し、

分離器は、微小藻類懸濁液の入口と、微小藻類生物資源の出口と、残留養殖溶液の出口とを有し、

リサイクルラインは、分離器の残留養殖溶液の出口と、 NO_x 吸収ユニットの残留養殖溶液の入口とをリンクすることを特徴とする請求項1 8に記載のシステム。

【請求項2 0】

NO_x 吸収ユニットは、脱硝反応器と、 NO_x 固定された栄養物流調製装置とを有することを特徴とする請求項1 9に記載のシステム。

【請求項2 1】

追加の微小藻類養殖装置を有し、この装置は、総合的に行う方法の最初の段階で、システムに微小藻類を提供し、および／または、微小藻類養殖装置で微小藻類が補足を必要とするときに補足的な微小藻類を提供することを特徴とする請求項1 9または2 0に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

本発明は、微小藻類を養殖する方法、および、それと工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法に関する。

【0002】

〔背景技術〕

エネルギー源と環境は、持続可能な開発のために人類が遭遇する重要な課題である。一方では、化石エネルギー源は再生不可能であり、代替のエネルギー源を開発することは緊

10

20

30

40

50

急である。他方では、化石エネルギー源の消費から発生する工業排ガスと汚水は、総合的に解決が必要な、環境への深刻な影響となっている。

【0003】

微小藻類は、多くのカテゴリーを含む、広く分布した下等植物であり、効果的な光合成により光エネルギーを脂肪またはデンプンなどの炭化水素の化学エネルギーに変換し、それゆえ、「太陽駆動活性化工場」と呼ばれている。微小藻類による生物エネルギーと化学物質との生産は、化石エネルギー源を代替するのと工業排ガスと汚水を浄化するのとの両方の目的を実現するのに有望である。

【0004】

自然界では、微小藻類と菌との間には複雑な生態学的関係がある。ある特定の微小藻類と菌とは互いの役に立ち、また別のものは互いを抑制することがある。微小藻類養殖の公知の困難さは、空気と水に、大量の有害な菌が存在することであり、これは微小藻類の成長にとって好ましくなく、養殖に失敗することさえある。微小藻類養殖に開放システムを用いた場合は、無菌状態を実現することができず、菌汚染の危険性が高い。厳密な滅菌の閉鎖養殖システムは、無菌状態を実現することができるが、その一方で、大規模な微小藻類養殖には費用がかかりすぎる。

【0005】

工業排ガス中の NO_x は、著しい大気汚染物質の一つである。 NO_x は、光化学スモッグと酸性雨を作るだけではなく、深刻な温室効果をもたらす。 NO_x は、大気の靄の主要要因の一つでもある。それゆえ、工業排ガスの脱硝がますます顧慮されつつある。工業排ガスの脱硝の処理は、乾式処理と湿式処理とに分類することができる。選択的触媒還元（SCR）および選択的非触媒還元（SNCR）は従来の乾式処理であり、これらはどちらも投資と運転の高いコストを伴い、ここでは、 NO_x は、資源化されずに、価値の低い窒素ガスへと還元される。湿式処理は、工業排ガスの NO_x を吸収し、それを吸収溶液に固定する。このような処理は投資と運転のコストは低いが、解決すべき問題が2つある。第1に、工業排ガス中の NO_x は、主としてNOの形であり（一般に90%以上）、これは水にはあまり溶けず、したがって、NOの溶解性を伴う問題を解決するのに対応する手段が必要である。第2に、吸収の間に、一般に、亜硝酸または亜硝酸塩の生成が回避できず、これは非常に有毒であり、したがって、その分離、再使用または処分を伴う問題を解決するのに対応する手段が必要である。

【0006】

他方では、窒素は、微小藻類の成長の間に最も迅速に消費されかつ最も容易に欠乏する栄養素の一つである。大量の窒素肥料の消費は、微小藻類養殖にとってコストが高い。それゆえ、微小藻類の養殖と工業排ガスの脱硝とを組み合わせることが望ましく、これは、一方では、 NO_x を用いて、微小藻類の成長への窒素肥料を提供して、微小藻類養殖のコストを下げることができ、他方では、工業排ガスを浄化して NO_x の排出を下げ、環境の役に立つ。工業排ガスを、脱硝のための微小藻類の養殖装置に供給する方法を開示するいくつかの公開文献がある。しかしながら、これらの方法は、いくつかの解決不可能な問題を伴っている。（1）微小藻類を用いての工業排ガスの脱硝は、微小藻類を養殖するための照明および温和な気候条件のような、その商業化を制限する問題を解決しなければならず、天気の変化は脱硝の効率を必ず変化させ、したがって、工業排ガスの直接供給は、工業排ガスの排出操作と微小藻類の養殖操作とを合致させるのが困難であり、ここで、2つの操作は、それらの間で相互作用し、その結果、工業生産からの排出を減少させるという要件を満たすのには不十分である。（2）窒素酸化物（NO）は、 NO_x の主要成分であり、NOは、水にあまり溶けず、したがって、工業排ガスの直接供給は、 NO_x 中の、水に不溶の大量のNOがあまり吸収されないという問題を解決することができない。

【0007】

化学工業から、大量の NO_x が生成される。微小藻類が、工業排ガス中の NO_x を固定するのに望ましければ、微小藻類による NO_x の固定速度は、工業排出からの NO_x の排出速度と合致すべきであり、微小藻類養殖装置によって占められる床面積は最小にすべき

である。一般に、光合成独立栄養性微小藻類養殖の生物資源生産性は $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ より小さく、これは、屋外の大規模な養殖では $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ にまで減少する。このような生物資源生産性では、工業排ガスの脱硝のための工場設備は、大きな面積を占めるであろう。それゆえ、微小藻類の生物資源生産性を増加させる必要がある。有機炭素源を加えることによる従属栄養性養殖または混合栄養性養殖は、微小藻類の成長を加速する実行可能な方法であるが、しかしながら、有機炭素源を加えた後に、微小藻類懸濁液は、有害な菌によってきわめて容易に汚染され、その結果、微小藻類の成長よりも著しく速く、菌が迅速に成長し、これは、微小藻類養殖の失敗の原因にさえる。

【0008】

規模を調整した微小藻類養殖は、大量の水が必要である。もし水がリサイクルされなければ、養殖はコストがかかる。公知のカテゴリの微小藻類のほとんどは、高濃度のアンモニウム溶液、例えば、微小藻類の抑制剤として一般に用いられる硫酸アンモニウム、に適合できない。一方、微小藻類への窒素源を提供するのに硝酸塩が用いられる場合には、養殖で用いられる水をリサイクルするのは困難であり、これは、養殖水に金属イオンが蓄積してその結果塩分が増加し、高い塩分は一般に微小藻類の成長を抑制するからである。

【0009】

〔発明の概要〕

本発明の第1の目的は、微小藻類の生物資源生産性を増加させることであり、特に、従属栄養性養殖および混合栄養性養殖の生物資源生産性を増加させることである。本発明の第2の目的は、従属栄養性養殖および混合栄養性養殖の間に、無菌操作を回避することである。本発明の第3の目的は、微小藻類の養殖と工業排ガスの脱硝とを総合的に組み合わせることであり、これは、微小藻類の成長のための窒素源として、 NO_x を用いることができるだけでなく、工業排ガス排出と微小藻類養殖との間の種々の操作条件によって起こるいかなる干渉をも回避することもできる。本発明の第4の目的は、工業排ガスの脱硝のための吸収溶液として硝酸／過酸化水素の水溶液を用いて、有毒な亜硝酸の発生を回避し、また、処理の間の過酸化水素の利用率を増加させることである。

【0010】

具体的に言えば、本発明は、例えば、以下の形態の内容を有する。

【0011】

一形態において、本発明は、高効率の微小藻類養殖処理を提供し、養殖の間、微小藻類懸濁液にEM菌を添加することを特徴とする。

【0012】

別の形態において、本発明は、微小藻類を養殖する方法を提供し、微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、燐源および炭素源のうちの少なくとも1つが、栄養塩の形で提供され、養殖の間、微小藻類懸濁液のpHが、硝酸および／または亜硝酸で調節されることを特徴とする。

【0013】

別の形態において、本発明は、微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法を提供し、この方法は、

(1) 微小藻類を養殖する養殖ステップと、

(2) ステップ(1)から得られた微小藻類懸濁液を、湿微小藻類(微小藻類生物資源)と残留養殖溶液とに分離する分離ステップと、

(3) ステップ(2)から得られた残留養殖溶液で、工業排ガスを脱硝する NO_x 固定ステップと、

(4) 随意的に、ステップ(2)から得られた微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供する乾燥ステップと、を有し、

ステップ(3)から得られた、 NO_x 固定された栄養物流が、ステップ(1)の微小藻類養殖への窒素源を提供するのに用いられる。

【0014】

上記ステップ(3)は種々の方法で行える。

【0015】

好ましい実施形態では、総合的に行う方法は、酸処理を伴い、ステップ（3）は、

（i）工業排ガスの NO_x を、硝酸および／または亜硝酸に変換するサブステップと、

（ii）ステップ（2）から得られた残留養殖溶液を、ステップ（i）から得られた硝酸および／または亜硝酸（好ましくは硝酸であり、随意的には亜硝酸）と混合して、工業排ガスの脱硝を実現するサブステップと、

を有する。

【0016】

この実施形態では、混合から得られた溶液が、ステップ（1）の微小藻類養殖への窒素源を提供するための NO_x 固定された栄養物流として用いられる。

10

【0017】

別の好ましい実施形態では、総合的に行う方法は、アルカリ処理を伴い、ステップ（3）は、

（i'）ステップ（2）から得られた残留養殖溶液を用いて、工業排ガスの NO_x を直接固定するサブステップ

を有する。

【0018】

この実施形態では、ステップ（i'）から得られた NO_x 固定された栄養物流は、ステップ（i）の微小藻類養殖への窒素源を提供するために用いられる。

【0019】

20

別の形態において、本発明は、微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法に用いられるシステムを提供し、このシステムは、随意的に上流から下流まで、

脱硝を行うのと NO_x 固定された栄養物流を提供するのに用いられる NO_x 固定ユニットと、

NO_x 固定された栄養物流で微小藻類を養殖するのに用いられる微小藻類養殖装置と、微小藻類養殖装置から得られた微小藻類懸濁液を微小藻類生物資源と残留養殖溶液とに分離するのに用いられる分離器と、

分離器から得られた残留養殖溶液を、方法の上流にリサイクルして、工業排ガスの NO_x を固定するのに用いられるリサイクルラインと、

随意的に、微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供するのに用いられる乾燥器と、

30

を有する。

【0020】

一つの好ましい実施形態では、 NO_x 固定ユニットは、 NO_x 含有工業排ガスの入口と、残留養殖溶液の入口と、 NO_x 固定された栄養物流の出口と、浄化された工業排ガスの出口とを有し、随意的に、栄養物溶液の入口を有する。

【0021】

一つの好ましい実施形態では、微小藻類養殖装置は、 NO_x 固定された栄養物流の入口と、微小藻類種の入口と、微小藻類懸濁液の出口とを有し、随意的に、栄養物溶液の入口を有し、随意的に、EM菌の入口を有する。

40

【0022】

一つの好ましい実施形態では、分離器は、微小藻類懸濁液の入口と、微小藻類生物資源の出口と、残留養殖溶液の出口とを有する。

【0023】

一つの好ましい実施形態では、リサイクルラインは、分離器の残留養殖溶液の出口と、 NO_x 吸収ユニットの残留養殖溶液の入口とをリンクする。

【0024】

好ましくは、酸処理を伴う方法において、 NO_x 固定ユニットまたは微小藻類養殖装置は、栄養物溶液の入口を有する。

【0025】

50

好ましくは、アルカリ処理を伴う方法において、微小藻類養殖装置は、栄養物溶液の入口を有する。

【0026】

一つの好ましい実施形態では、総合的に行う方法は酸処理を伴い、 NO_x 固定ユニットは、脱硝反応器と、 NO_x 固定栄養物流調製装置とを含む。

【0027】

一つの好ましい実施形態では、総合的に行う方法はアルカリ処理を伴い、 NO_x 固定ユニットは、脱硝反応器である。

【0028】

一つの好ましい実施形態では、微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、磷源および炭素源のうちの少なくとも1つが、アルカリ金属の栄養塩の形で提供される。一つの好ましい実施形態では、養殖の間、微小藻類懸濁液のpHを調節するために、硝酸および／または亜硝酸が用いられる。

【0029】

一つの好ましい実施形態では、微小藻類養殖のための栄養物流において、窒素源が、アルカリ金属硝酸塩および／またはアルカリ金属亜硝酸塩の形で提供される。

【0030】

一つの好ましい実施形態では、微小藻類が、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖で養殖される。

【0031】

さらに、一つの好ましい実施形態では、微小藻類が従属栄養性養殖または混合栄養性養殖で養殖される場合、用いられる有機炭素源が、糖、有機酸、有機酸塩、アルコール、セルロース加水分解物およびデンプン加水分解物からなるグループから少なくとも1つ選択され、好ましくは、ブドウ糖、果糖、酢酸、酢酸ナトリウム、乳酸、エタノール、メタノールおよびセルロース加水分解物のうちの少なくとも1つであり、より好ましくは、ブドウ糖である。

【0032】

さらに、一つの好ましい実施形態では、微小藻類が従属栄養性養殖または混合栄養性養殖で養殖される場合、用いられる有機炭素源が、 1 g/L 微小藻類懸濁液ないし 30 g/L 微小藻類懸濁液、好ましくは、 2 g/L 微小藻類懸濁液ないし 10 g/L 微小藻類懸濁液、の濃度を持つように制御される。

【0033】

一つの好ましい実施形態では、養殖が光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖であり、照度は 1000 ないし 200000 ルクスである。

【0034】

一つの好ましい実施形態では、本発明に係る微小藻類養殖方法は、さらに、収穫された微小藻類懸濁液から微小藻類生物資源を分離するステップと、微小藻類生物資源の分離によって得られた残留養殖溶液を微小藻類養殖にリサイクルするステップと、を有する。特に、従来技術では、微小藻類養殖のための窒素源として、硝酸塩が使用できると思われる。しかしながら、ある状況下では、硝酸塩に含有される金属イオンの蓄積が、微小藻類の成長を抑制する恐れがある。本発明によれば、酸処理が用いられる場合、付加的な硝酸塩の追加はまったく不要であり、したがって金属陽イオンはこれ以上追加的に導入されず、これによって、処理の間に金属陽イオンの蓄積が起きないようにしている。

【0035】

一つの好ましい実施形態では、EM菌が微小藻類懸濁液に添加される。EM菌は、 1×10^5 個/L 微小藻類懸濁液ないし 9×10^8 個/L 微小藻類懸濁液、好ましくは、 1×10^6 個/L 微小藻類懸濁液ないし 5×10^8 個/L 微小藻類懸濁液、より好ましくは、 1×10^6 個/L 微小藻類懸濁液ないし 1×10^8 個/L 微小藻類懸濁液の量、添加される。

【0036】

10

20

30

40

50

一つの好ましい実施形態では、総合的に行う方法のステップ(1)において、工業排ガスの NO_x を硝酸に変換するために、湿式脱硝が用いられる。一つの好ましい実施形態では、湿式脱硝で NO_x を吸収するのに用いられる吸収溶液が、0.5m%ないし58m%硝酸、0.001m%ないし25m%過酸化水素、および、残余の水からなる。

【0037】

一つの好ましい実施形態では、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、10m%ないし25m%硝酸、0.1m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなる。

【0038】

本発明は、以下の技術的効果を実現する。

【0039】

本発明によれば、微小藻類養殖の間、微小藻類懸濁液のpHを調節するのに、硝酸および／または亜硝酸が用いられ、微小藻類養殖効率を非常に増加させる。

【0040】

本発明によれば、微小藻類の養殖と工業排ガスの脱硝とは、2つの相対的に独立した処理であり、工業排ガス排出と微小藻類養殖との間の異なる操作条件によって起こる干渉を回避でき、また、水に溶けない大量の NO のような困難な固定を回避できる。したがって、工業排ガス内の NO_x は、追加のアルカリ性溶液の付加的な必要なしに、微小藻類に窒素源を提供することができ、これにより、本発明によれば、微小藻類方法へのコストが低くなる。

【0041】

本発明は、金属イオンの蓄積により起こる問題を回避し、養殖水システムの循環的な利用を可能にする。

【0042】

本発明によれば、微小藻類懸濁液にEM菌が添加され、これにより、有害な菌の繁殖を効果的に抑制することができ、微小藻類の成長速度を著しく増加させることができる。本発明の利点は、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖の滅菌の必要性を回避する。

【0043】

本発明によれば、工業排ガスの脱硝のための吸収溶液として、低濃度の過酸化水素と低濃度の硝酸水溶液とが用いられ、過酸化水素の低い分解率と高い利用率とが実現される。

【0044】

本発明によれば、工業排ガスの脱硝と同時に希硝酸が生成され、この希硝酸は、有毒な亜硝酸を含まず、微小藻類養殖の窒素源として、より好適に用いられる。

【0045】

〔図面の簡単な説明〕

図1は、光合成独立栄養性養殖による微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0046】

図2は、混合栄養性養殖による微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0047】

図3は、窒素源として硝酸塩を用いた微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0048】

図4および図5は、大量の有機炭素源での微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0049】

図6は、 NO_x 固定方法を示すフローチャートを示す。

【0050】

図7および図8は、窒素源として NO_x 固定された栄養物流を用いた微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0051】

図9は、光無しで従属栄養性条件下でEM菌を添加した微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【0052】

10

20

30

40

50

図10は、時間経過に対する NO_x 固定速度を示す曲線を示す。

【0053】

図11は、種々の条件下でクロレラ属の種の成長を示す曲線を示す。

【0054】

図12は、種々の条件下でスピルリナ属の種の成長を示す曲線を示す。

【0055】

図13は、本発明に係る総合的に行う方法を示す一般的なフローチャートを示す。

【0056】

図14は、本発明に係る酸処理を伴う総合的に行う方法を示すフローチャートを示す。

【0057】

図15は、本発明に係る追加の光合成独立栄養性養殖と組み合わせた酸処理を伴う総合的に行う方法を示すフローチャートを示す。

【0058】

〔符号の説明〕

1 NO_x 固定ユニット

1-1 脱硝反応器

1-2 NO_x 固定された栄養物流調製装置

2 微小藻類養殖装置

3 分離器

4 乾燥器

5 CO_2 吸収栄養物流調製装置

6 CO_2 微小藻類養殖装置

7 CO_2 微小藻類養殖分離器

A NO_x 含有ガス

B NO_x 固定された栄養物流

C 浄化されたガス

D 微小藻類種

E 栄養物溶液

F 残留養殖溶液

G 湿微小藻類

H 微小藻類生成物

I CO_2 吸収微小藻類栄養物溶液

J CO_2 吸収栄養物流

K CO_2 吸収微小藻類種

L CO_2

M CO_2 養殖微小藻類懸濁液

〔発明の詳細な実施形態〕

本発明の実施形態を以下に示し、本発明の保護範囲はそれらに限定されず、添付の請求項により規定されることが理解されるべきである。

【0059】

他に規定しない限り、明細書で用いられる科学のおよび技術的用語は、当業者に知られた従来の意味を持つ。用語の意味が相反する場合は、本願明細書による規定に従う。

【0060】

本発明によれば、例えば、培地は、微小藻類養殖の間にその微小藻類の成長のために用いられる水性システムを意味し、これは、特に指定しない限り、微小藻類の成長のための必要な栄養物質を含む。

【0061】

本発明によれば、例えば、栄養物流は、特に指定しない限り、培地を調製するのに用いられる、1つ以上の栄養源、例えば、窒素源、燐源または炭素源、を含む流を意味する。

【0062】

10

20

30

40

50

本発明によれば、例えば、微小藻類懸濁液は、特に指定しない限り、培地に微小藻類を加えることによって形成されるシステムを意味する。

【0063】

本発明によれば、いくつかの部材を提供するのに、例えば「含む(comprising、containing)」などによって技術的解決策が開放モードで規定されている場合は、これらの部材からなる、または本質的にこれらの部材からなる実施形態は、明らかに技術的解決策を実行するのに用いることができることを当業者は理解するだろう。それゆえ、開放モードで規定された技術的解決策が、「からなる」、または「本質的にからなる」と規定された特定の実施形態をも包含することを当業者は理解するだろう。

【0064】

明細書の内容において、特に議論されない任意の特徴や技術的手段は、他に規定しない限り、いずれの実質的な修正もなく、従来から知られた意味であると理解されるであろう。また、明細書に記載の任意の実施形態は、明細書に記載の1つ以上の他の実施形態と自由に関連することができ、また、組み合わせが明らかに実行不可能であると当業者が信じていない限り、そこに形成された技術的解決策または概念は、本来の開示または本来の記録の一部であると考えられ、明細書によって開示されていないまたは予測されない新しい内容であるとはみなすことはできない。

【0065】

明細書に開示されたすべての特徴は、任意に組み合わせることができ、また、組み合わせは、組み合わせが明らかに実行不可能であると当業者が信じていない限り、本発明によって開示されたものと理解すべきである。明細書によって開示された数値は、個々の数を特に述べているだけではなく、各数値範囲の端をも述べており、数値の組み合わせによって形成される任意の範囲は、範囲の下限および上限の数値の対が個々に特に開示されているかどうかに関係なく、明細書に開示または記録されていると考えるべきである。

【0066】

〔(I) 微小藻類養殖の方法〕

本発明は微小藻類養殖の方法を提供し、微小藻類養殖の栄養物流では、窒素源、燐源および炭素源のうちの少なくとも1つが、栄養塩の形で提供され、そこでは、養殖の間に、微小藻類懸濁液のpHが、硝酸および／または亜硝酸で調節される。

【0067】

本発明によれば、養殖は、光合成独立栄養性養殖（照明下で、成長のために、CO₂などの無機炭素源のみを用いる）、従属栄養性養殖（成長のために、有機炭素源のみを用いる）または混合栄養性養殖（照明下で、同時に、成長のために、CO₂などの無機炭素源と、有機炭素源とを用いる）とすることができる。

【0068】

微小藻類の成長は、本質的な条件を必要とし、例えば、微小藻類懸濁液にとっての適温、十分な照明（光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖）、十分な水、CO₂、および、窒素肥料、燐酸塩肥料などの、栄養物溶液の形で提供される栄養物質、を必要とし、また、適切な範囲内で微小藻類懸濁液の溶存酸素とpHとを制御することを必要とする。これらの条件は微小藻類によって異なることもあるが、条件は従来公知である。

【0069】

一般に、養殖は、15ないし40℃、好ましくは25ないし35℃の温度で行われ、微小藻類懸濁液は、6ないし11、好ましくは7ないし9のpHを有する。光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖では、用いることができる照度は1000ないし20000ルクス、好ましくは5000ないし150000ルクスである。

【0070】

本発明者は、大量の研究と実験とによって、微小藻類が、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属燐酸塩、およびアルカリ金属燐酸水素塩、のうちの任意の1つ、またはその組み合わせを代謝する場合、微小藻類養殖の間に、微小藻類懸濁液にCO₂やpH調節剤を加えることなく、微

10

20

30

40

50

小藻類懸濁液のpHが増加する。特に、微小藻類がアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩またはその組み合わせを代謝する場合、微小藻類懸濁液のpHは迅速に増加する。一般に、微小藻類は、6ないし11のpHを有する。培地が上記栄養物質を含有する場合、微小藻類懸濁液のpHを調節して、培地のpHが微小藻類の成長により許容される範囲を超えるのを回避するために、硝酸および／または亜硝酸が好ましく用いられる。

【0071】

本発明は、微小藻類のカテゴリーには特に何の制限もない。本発明によれば、高い脂肪含有量の微小藻類が好ましく養殖され、これは、生物エネルギー源を生み出すことができるだけでなく、排ガス汚染を減少させることもできる。

【0072】

有機炭素源の使用を原因の一部として、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖のコストが増加する可能性があるが、その生物資源生産性は著しく増加する。したがって、その次の処理手順を簡素化することができる。もし無菌養殖が回避できれば、大量の蒸気を消費するシステムへの厳密な滅菌を回避することができ、養殖コストを著しく減少させることができる。本発明によれば、クロレラ属の種(*Chlorella*)、セネデスムス(*Scenedesmus*)属の種、モノラフィディウム(*Monoraphidium*)属の種、またはスピルリナ(*Spirulina*)属の種のような、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖に適合可能な微小藻類を用いるのが特に好ましい。驚くことに、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖によってこれらのカテゴリーの微小藻類が養殖される場合には、ある量のEM菌が一旦添加されると、滅菌無しでさえ、養殖を良好に行うことができる。微小藻類の成長速度は非常に加速される。水源が大量の有害な菌を含有している、および／または、封印せずに開放場所で養殖を行っている場合でも、結果は同様に肯定的である。これと比較して、EM菌を添加しないと、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖は一般的には失敗する。

【0073】

本発明によれば、EM菌を添加して、また、好ましくは、滅菌も菌の追加もせずに、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖を行う。

【0074】

EM菌(Effective Microorganisms)(有用微生物群)は公知であり、これは、本質的に、光合成菌群、乳酸菌群、酵母菌群、グラム陽性放線菌群および糸状菌群に属する微生物のうちの10種からなる。EM菌は、従来技術の教示によって調製可能であり、または、商業的に得ることもでき、使用前に、従来技術からの教示または商業的調製の明細書に従って発酵させることもできる。

【0075】

本発明によれば、EM菌の量は、微小藻類の成長を助長する必要性を満たすべきである。EM菌の量は、あまり少なくても効果的でなくなってしまうと、また、それと微小藻類との競争により栄養物質を過剰に消費するほどに多くしてもいけない。微小藻類の成長を助長できる限り、EM菌を添加する任意の方法(1回限りの添加または回分添加など)およびEM菌の任意の量を用いることができる。

【0076】

本発明によれば、EM菌が、 1×10^5 個/L微小藻類懸濁液ないし 9×10^8 個/L微小藻類懸濁液、好ましくは、 1×10^6 個/L微小藻類懸濁液ないし 5×10^8 個/L微小藻類懸濁液、より好ましくは、 1×10^6 個/L微小藻類懸濁液ないし 1×10^8 個/L微小藻類懸濁液の量、添加される。

【0077】

本発明によれば、微小藻類が従属栄養性養殖または混合栄養性養殖で養殖される場合、用いることができる有機炭素源は、制限されないが、糖、有機酸、有機酸塩、アルコール、セルロース加水分解物およびデンプン加水分解物を含み、これらは例えば、ブドウ糖、果糖、酢酸、酢酸ナトリウム、乳酸、エタノール、メタノールおよびセルロース加水分解物のうちの少なくとも1つであり、好ましくは、ブドウ糖である。

【0078】

微小藻類の生物資源の増加する状況および培地の栄養物質の消費する状況によれば、消費される栄養物質は、ちょうどよいときに補足されるべきである。本発明によれば、栄養物質は、加えられる栄養物質の量が適切な範囲内で制御される限り、回分補足または連続的補足など、任意の方法で補足することができる。

【0079】

本発明によれば、従属栄養性養殖または混合栄養性養殖に対し、有機炭素源の濃度が、一般に、1 g/L 微小藻類懸濁液ないし 30 g/L 微小藻類懸濁液、好ましくは、2 g/L 微小藻類懸濁液ないし 10 g/L 微小藻類懸濁液、に制御される。有機炭素源は、1 回の追加または回分追加によって加えてもよい。

【0080】

本発明によれば、アルカリ金属栄養塩において、金属イオンは、ナトリウムおよび／またはカリウムである。

【0081】

本発明によれば、窒素源は、好ましくは、アルカリ金属硝酸塩および／またはアルカリ金属亜硝酸塩である。

【0082】

本発明によれば、燐源は、好ましくは、アルカリ金属燐酸塩および／またはアルカリ金属燐酸水素塩である。

【0083】

本発明によれば、炭素源の一部は、アルカリ金属炭酸塩および／またはアルカリ金属炭酸水素塩とすることができる。

【0084】

本発明によれば、光合成独立栄養性養殖を用いる場合、炭素源のうちの全てまたはほとんどが、 CO_2 の形で提供される。

【0085】

本発明によれば、窒素源、燐源、または炭素源の量は、従来公知のようにして提供され、例えば、窒素源の量は、窒素原子として計算して、0.1–400 mmol/L、好ましくは 10–300 mmol/L、さらに好ましくは 20–200 mmol/L である。

【0086】

本発明による方法は、さらに、微小藻類懸濁液から微小藻類生物資源を分離するステップと、微小藻類生物資源の分離によって得られた残留養殖溶液をリサイクルして微小藻類を養殖するステップとを含む。

【0087】

〔(II) 微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法〕

本発明は、微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法を提供し、これは、

- (1) 微小藻類を養殖する養殖ステップと、
- (2) ステップ (1) から得られた微小藻類懸濁液を、湿微小藻類（微小藻類生物資源）と残留養殖溶液とに分離する分離ステップと、
- (3) ステップ (2) から得られた残留養殖溶液で、工業排ガスを脱硝する NO_x 固定ステップと、

(4) 随意的に、ステップ (2) から得られた微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供する乾燥ステップと、を有し、

ステップ (3) から得られた、 NO_x 固定された栄養物流が、ステップ (1) の微小藻類養殖への窒素源を提供するのに用いられる。

【0088】

上記ステップ (3) は種々の方法で行える。

【0089】

従来技術では、微小藻類養殖のための窒素源として、硝酸塩が使用できると思われている。しかしながら、ある状況下では、硝酸塩に含有される金属イオンの蓄積が、微小藻類

10

20

30

40

50

の成長を抑制する恐れがある。それゆえ、一つの好ましい実施形態では、本発明に係る総合的に行う方法は、酸処理を伴い、ステップ（３）は、

（ｉ）工業排ガスの NO_x を、硝酸および／または亜硝酸に変換するサブステップと、

（ｉｉ）ステップ（２）から得られた残留養殖溶液を、ステップ（ｉ）から得られた硝酸および／または亜硝酸（好ましくは硝酸であり、随意的には亜硝酸）と混合して、工業排ガスの脱硝を実現するサブステップと、

を有する。

【００９０】

この実施形態では、混合から得られた溶液が、ステップ（１）の微小藻類養殖への窒素源を提供するための NO_x 固定された栄養物流として用いられる。

10

【００９１】

別の好ましい実施形態では、総合的に行う方法は、アルカリ処理を伴い、ステップ（３）は、

（ｉ'）ステップ（２）から得られた残留養殖溶液を用いて、工業排ガスの NO_x を直接固定するサブステップを有する。

【００９２】

この実施形態では、 NO_x 固定された栄養物流が、微小藻類養殖への窒素源を提供するために用いられる。

【００９３】

ステップ（１）は、上記の「微小藻類養殖方法」の部位において、任意の特定の実施形態を用いて行うことができ、特徴、ステップ、条件またはそれらの組み合わせを用いることができる。

20

【００９４】

本発明によれば、工業排ガス中の NO_x 含有量は特に限定されない。一般に、工業排ガス中の NO_x 含有量は、数百ppm（体積）から数千ppmであり、例えば100ppmないし5000ppmである。

【００９５】

本発明によれば、処理される工業排ガスにおいて、 NO のモル分率は、 NO_x の総量に基づき、 $\geq 80\%$ である。さらに、工業排ガスにおいて、 NO のモル分率は、 NO_x の総量に基づき、 $\geq 90\%$ である。

30

【００９６】

本発明によれば、酸処理において、工業排ガス中の NO_x を硝酸および／または亜硝酸に変換するステップ（１）にて任意の公知の処理を用いることができる。

【００９７】

NO_2^- を代謝できないカテゴリーの微小藻類もある。このカテゴリーの微小藻類を養殖する場合には、 NO_x を固定して NO_x の全てまたはほとんどを NO_3^- に変換するような適切な処理を選択する必要がある。本発明によれば、吸収剤として硝酸／過酸化水素を用いる酸化吸収処理のような、適切な任意の公知の処理を用いることができる。

【００９８】

本発明によれば、本発明によって選択された、クロレラ属の種(*Chlorella*)、セネデスムス(*Scenedesmus*)属の種、モノラフィディウム(*Monoraphidium*)属の種、またはスピルリナ(*Spirulina*)属の種のような、 NO_3^- と NO_2^- の両方を代謝できる微小藻類を養殖するのが好ましく、ここでは、 NO_2^- へ変換する問題が実質的に回避される。ある環境の微小藻類養殖では窒素源が迅速に消費されることを考慮して、従属栄養性養殖では酸処理が好ましく用いられ、および／または、スピルリナ属の種の養殖では酸処理が好ましく用いられる。

40

【００９９】

工業排ガス中の NO_x を硝酸に変換するステップ（１）にて湿式脱硝が好ましく用いられる。湿式脱硝で NO_x を吸収するのに用いられる吸収溶液は、0.5m%ないし58m%硝酸、0.001m%ないし25m%過酸化水素、および、残余の水からなる。それゆ

50

え、このような実施形態は、酸処理を伴う、総合的に行う方法と称される。

【0100】

酸処理を伴う、総合的に行う方法に関し、発明者は、研究の結果、高濃度の硝酸／低濃度の過酸化水素を有する水溶液、または、高濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する水溶液は、低い酸化度の NO_x を効果的に吸収することができるが、この2つの方法はいずれも、過酸化水素の迅速な分解と大きな消失という欠点を有することを見出した。低濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する水溶液は、過酸化水素の分解は比較的遅いが、低濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する水溶液は、低い酸化度の NO_x の吸収活性が非常に低い。発明者は、驚くことに、深い研究の結果、低濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する水溶液は、養殖の最初の段階では、低い酸化度の NO_x の吸収活性が非常に低い、水溶液中の、低い酸化度の NO_x の吸収活性は、徐々に増加することを見出した。ある期間（活性化段階）の後、水溶液中の、低い酸化度の NO_x の吸収活性は、高いレベルでの安定段階に達する。それゆえ、好ましくは、ある実施形態では、本発明による低濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する吸収溶液は、 NO_x を吸収するための使用の前に、活性化段階に付される。

10

【0101】

本発明によれば、上述の脱硝において、吸収溶液が、好ましくは、10m%ないし25m%硝酸、0.1m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなり、より好ましくは、10m%ないし25m%硝酸、0.2m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなる。上述したように、このような組成を有する吸収溶液は、非常に低い脱硝活性を有し、この吸収溶液は、活性化段階の後でのみ、工業排ガスの脱硝による要件を満たすことができる。活性化段階は、溶液の脱硝活性がこれ以上増加しなくなるまで、すなわち、活性化ステップが完了するまで、10m%ないし25m%硝酸、0.1m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなる溶液を、 NO_x 含有ガスに接触させるステップを含む。 NO_x 含有ガスでは、 NO は、 NO_x の総量に基づき、 $\geq 80\%$ のモル分率を占める。吸収溶液を活性化させるのに用いられる NO_x 含有ガスは、工業排ガスとすることができる。

20

【0102】

本発明によれば、上述の湿式脱硝において、脱硝は、 -10°C ないし 40°C の温度および0.1MPaないし1MPaの圧力で行われ、好ましくは、室温で、大気圧にて行われる。

30

【0103】

本発明によれば、湿式脱硝において、以下の（A）、（B）、（C）：

（A）泡としての工業排ガスを吸収溶液中に分散させる、

（B）液滴としての吸収溶液を工業排ガス中に分散させる、

（C）フィルムのような動きの形で液体を工業排ガスに接触させる、

のうちの任意の一つ、またはそれらの組み合わせのように、工業排ガスと活性吸収溶液との接触のための接触方法には特に制限はない。

【0104】

方法（A）が好ましく用いられる。

40

【0105】

本発明によれば、湿式脱硝において、1つまたはそれより多い連続した吸収カラムを用いることができ、好ましくは、1つまたは連続した2つないし3つの吸収カラムを用いることができる。以下のもの一つまたはその組み合わせのように、吸収カラムの形には特に制限はない：トレイ吸収カラム、泡吸収カラム、攪拌泡吸収カラム、液滴としての吸収溶液を工業排ガス中に分散させるスプレーカラム、パックされた吸収カラムおよび降下フィルム吸収カラム。好ましくは、泡吸収カラムまたは攪拌泡吸収カラムである。

【0106】

酸処理またはアルカリ処理を伴う場合、ステップ（2）から得られる残留養殖溶液が $\text{pH} > 8$ 、より好ましくは9ないし11の pH となるように、ステップ（1）にて微小藻類

50

代謝によって培地の pH を調節することが好ましい。

【0107】

微小藻類の培地が、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属リン酸塩、およびアルカリ金属リン酸水素塩のうちの1つ、またはその組み合わせを含有する場合、 CO_2 （またはpH調節剤）を、提供しないかまたは少ししか提供しなければ、微小藻類懸濁液のpHは増加する。この現象を用いて、微小藻類養殖の間の遅い段階で、 CO_2 （またはpH調節剤）を、提供しないかまたは少ししか提供しないようにして、その代わりに、微小藻類の代謝によって、養殖の終わりに微小藻類懸濁液がアルカリ性になるようにすることができる。したがって、残留養殖溶液が、微小藻類養殖から分離されて、工業排ガス中の NO_x を固定することができ、または、 NO_x の固定後に酸性液体を中和することができ、これは、その後、今度は、微小藻類養殖に、本質的な窒素源を提供するのに用いられる。それゆえ、ある実施形態では、微小藻類養殖に供給される CO_2 の量が、 >8 、より好ましくは9ないし11になるように調節することによって、残留養殖溶液のpHが制御される。

10

【0108】

発明者は、微小藻類の分離後のアルカリ性の残留養殖溶液が、工業排ガス内の NO_x の固定、または、 NO_x の固定後の酸性液体の中和を、高効率で行え、 NO_3^- および／または NO_2^- を含有する溶液を得ることができ、この溶液は、その後、それに続く微小藻類養殖の回分処理へ、直接に窒素源を提供することができることを見出した。微小藻類による窒素源の代謝の後に、その後の微小藻類懸濁液が、再びアルカリ性になる。このようにして、微小藻類養殖の培地と、工業排ガス脱硝の吸収溶液または中和溶液との間に、閉鎖リサイクルが確立され、「微小藻類養殖」と「工業排ガス脱硝」とが総合的に組み合わせられ、これは、微小藻類によって効果的に窒素汚染物質を有用な生物資源に変換できるだけでなく、「微小藻類養殖」と「排ガス脱硝」とを、2つの相対的に独立した処理として、それらの間の好ましくない相互作用を回避しながら、維持することができる。

20

【0109】

排ガスの脱硝において、アルカリ性溶液による吸収／固定処理は、当業者には公知である。アルカリ性水溶液での排ガスの吸収／固定についての多くの研究がある。本発明は、公知の処理のうちの任意のものを使用することができる。当業者に公知のように、NOを完全に固定するために、アルカリ性溶液吸収カラムの前に酸化カラムを加え、これは、排ガスに残っている酸素で、または、オゾンを加えることによって、NOを NO_2 にまで酸化し、それによって、アルカリ性溶液固定処理に、最適な酸化度（ NO_2 ／NOモル分率）を提供する。種々のケースに用いることができる、触媒的に酸化する触媒は、当業者に公知である。例えば、室温でNOを NO_2 にまで酸化する触媒として、炭素、活性炭素、活性炭素繊維、高シリカNa-ZSM-5分子篩または純粋なシリカ β 分子篩を用いることができる。

30

【0110】

本発明によれば、ステップ（i'）は、 NO_x を吸収／固定するために、アルカリ性溶液吸収処理を用い、ここで、排ガスの NO_x を吸収／固定するための吸収溶液として、微小藻類養殖から得られた残留養殖溶液が用いられる。従来のアルカリ性溶液固定処理による硝酸塩の抽出ステップは省かれていることに注目されたい。むしろ、 NO_x の固定の後に得られた溶液は、本発明による微小藻類養殖への窒素源を提供するために直接用いられる。

40

【0111】

本発明によれば、本発明によって選択された、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはスピルリナ属の種のような、 NO_3^- と NO_2^- の両方を代謝できる微小藻類を養殖するのが好ましい。

【0112】

本発明によれば、高アルカリ性環境に抵抗性のある微小藻類が好ましく、ここで、このような微小藻類を養殖するために残留養殖溶液のpHをさらに増加させることができ、そ

50

れによって、硝酸および／または亜硝酸とそれとの反応の効率または NO_x 固定の効率が增加する。発明者は、大量の試験によって、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはスピルリナ属の種のような、高アルカリ性環境に抵抗性のある微小藻類を選択しており、この微小藻類は、9ないし11のpHで健康に成長することができる。

【0113】

本発明によれば、 CO_2 を加えることなくそれ自身の代謝によって微小藻類懸濁液のpHを迅速に増加させることができる微小藻類が好ましく、ここで、このような微小藻類を養殖することによって、微小藻類養殖の効率をさらに増加させることができる。発明者は、大量の試験によって、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはスピルリナ属の種のような、微小藻類懸濁液のpHを迅速に増加させることができる微小藻類を選択しており、この微小藻類は、1ないし24時間以内に、微小藻類懸濁液のpHを9ないし11にまで増加させることができ、微小藻類懸濁液が、硝酸および／または亜硝酸との反応、または、 NO_x の吸収／固定を高効率で行うことができる。

10

【0114】

好ましくは、微小藻類に窒素源を提供するためのステップ(i')から得られた NO_x 固定された栄養物流では、窒素含有化合物の量は、窒素原子として計算して、0.1-400mmol/L、好ましくは10-300mmol/L、さらに好ましくは20-200mmol/Lである。

【0115】

工業排ガスは、 NO_x に加えて、 SO_x などの、他の汚染物質をも含有していることがある。当業者は、簡単な試験で（例えば、 NO_x の固定速度を測定することによって、または、微小藻類の変化する成長速度を測定することによって）、本発明による総合的に行う方法を著しく損なう汚染物質を工業排ガスが含んでいるかどうかを、または過剰な量含んでいるかさえも、決定することができる。発明者は、工業排出からの煙道ガスが高い含有量の SO_x を含有する場合、残留養殖溶液から NO_x を固定する効率が減少することがあることを発見した。必要に応じ、当業者は、本発明による総合的に行う方法を従来の技術的手段によって著しく損なうことがないようなレベルにまで、排ガス中の SO_x を減少させることができる。一般の工業排出からの煙道ガス、特に石炭煙道ガスは、大量の SO_x を含有する。それゆえ、このような工業排ガスに関し、工業排ガスに含有される SO_x は、排ガスを固定させる前に除去すべきである。

20

30

【0116】

本発明によれば、工業排ガスは、 SO_x を含まないか、または脱硫（工業排ガス中の SO_x を除去）されている。

【0117】

本発明に伴われる「微小藻類養殖」および「工業排ガス脱硝」は、2つの相対的に独立した処理であることが理解されるべきである。微小藻類の成長のための炭素源を提供するために、主として、 CO_2 含有ガスが用いられ、このガスは、実質的に、 SO_x や NO_x を含まない。 CO_2 含有ガスは、浄化された工業排ガス（工業排ガス中の SO_x および NO_x を除去）、または、 SO_x および NO_x を含まない工業排ガス、とすることができる。

40

【0118】

本発明は、工業排ガスからの汚染物質の排出を減少させ、微小藻類生物資源を生産する、循環的経済パターンを確立する。工業排出からの工業排ガス中の NO_x が、栄養物流のための窒素源として用いられ、これは、汚染物質の排出を減少させるだけでなく、価値のある微小藻類生物資源を提供する。このような循環的経済パターンでは、工業排ガスを処理するコストの一部が、微小藻類養殖によって回収され、そして、工業による排ガスおよび排水の排出および環境汚染が減少する。このようにして、閉鎖リサイクルが形成され、出口では、微小藻類生物資源のみが得られる。

【0119】

50

本発明による総合的に行う方法は、さらに、追加の微小藻類養殖と結合されることもできる。例えば、総合的に行う方法の最初の段階で微小藻類が提供され、特に、総合的に行う方法で微小藻類が補足を必要としている場合、追加の微小藻類が提供される。追加の微小藻類養殖は、総合的に行う方法の微小藻類養殖の段階から独立した別個の処理であり、これによって、必要に応じ、例えば微小藻類養殖装置に、微小藻類が投入され、例えば図15を参照されたい。追加の微小藻類養殖はまた、総合的に行う方法に組み込まれてもよく、例えば、上述の微小藻類養殖ステップの下流に置かれる。生成される微小藻類の量が総合的に行う方法の補足の要求を満たす限り、追加の微小藻類養殖は、光合成独立栄養性養殖、混合栄養性養殖および／または従属栄養性養殖であってよい。ある実施形態では、追加の微小藻類養殖は、当業者に公知な任意の処理によって実行される光合成独立栄養性養殖であり、例えば図15に示される NO_x を参照されたい。

10

【0120】

本発明は、 NO_x 含有工業排ガスおよび微小藻類養殖を伴う総合的に行う方法の一例によって説明されるが、ガスが微小藻類養殖と相容れる限り、この総合的に行う方法が、脱硝を要する任意の他の NO_x 含有ガスに対しても用いることができることを、当業者は理解するだろう。

【0121】

〔(III) 微小藻類を養殖して、工業排ガスを脱硝する総合的に行う方法に用いられるシステム〕

本発明は、微小藻類を養殖して、工業排ガスを脱硝する総合的に行う方法に用いられるシステムであって、随意的に上流から下流まで、

20

NO_x 含有工業排ガスの入口と、残留養殖溶液の入口と、 NO_x 固定された栄養物流の出口と、浄化された工業排ガスの出口とを有し、脱硝を行うのと NO_x 固定された栄養物流を提供するのに用いられる NO_x 固定ユニットと、

NO_x 固定された栄養物流の入口と、微小藻類種の入口と、微小藻類懸濁液の出口とを有し、随意的に、栄養物溶液の入口を有し、随意的に、EM菌の入口を有し、 NO_x 固定された栄養物流で微小藻類を養殖するのに用いられる微小藻類養殖装置と、

微小藻類懸濁液の入口と、微小藻類生物資源の出口と、残留養殖溶液の出口とを有し、微小藻類養殖装置から得られた微小藻類懸濁液を微小藻類生物資源と残留養殖溶液とに分離するのに用いられる分離器と、

30

分離器の残留養殖溶液の出口と、 NO_x 吸収ユニットの残留養殖溶液の入口とをリンクするリサイクルラインと、

随意的に、微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供するのに用いられる乾燥器と、

を有する、システムを提供する。

【0122】

好ましくは、酸処理を伴う総合的に行う方法において、 NO_x 固定ユニットは、栄養物溶液の入口を有する。

【0123】

好ましくは、アルカリ処理を伴う総合的に行う方法において、微小藻類養殖装置は、栄養物溶液の入口を有する。

40

【0124】

一つの好ましい実施形態では、総合的に行う方法は酸処理を伴い、 NO_x 固定ユニットは、脱硝反応器と、 NO_x 固定栄養物流調製装置とを含む。

【0125】

一つの好ましい実施形態では、総合的に行う方法はアルカリ処理を伴い、 NO_x 固定ユニットは、脱硝反応器である。

【0126】

図13を参照して、本発明によるシステムの実施形態は、 NO_x 固定ユニット1、微小藻類養殖装置2、分離器3、および乾燥器4を有する。酸処理に関し、 NO_x 固定ユニッ

50

ト 1 は、脱硝反応器 1-1 および NO_x 固定栄養物流調製装置 1-2 を有し（図 14 参照）、アルカリ処理に関し、 NO_x 固定ユニット 1 は、脱硝反応器 1-1 である。それゆえ、このシステムでは、 NO_x 含有ガス A、分離器 3 からの残留養殖溶液 F、および、随意的に、栄養物溶液 E が、 NO_x 固定ユニット 1 に供給され、また、 NO_x 固定された栄養物流 B および浄化されたガス C が、処理後に得られ、その後、 NO_x 固定ユニット 1 からの NO_x 固定された栄養物流 B、微小藻類種 D、および、随意的に、栄養物溶液 E が、微小藻類養殖装置 2 に供給され、養殖からの微小藻類懸濁液が、分離器 3 に供給され、そこで分離されて湿微小藻類（微小藻類生物資源）G および残留養殖溶液 F を提供し、そして、微小藻類生物資源 G が乾燥器 4 に供給され、そこで乾燥されて微小藻類生成物 H を提供する。好ましくは、酸処理において、栄養物溶液 E が微小藻類養殖装置 2 に加えられる。

10

【0127】

図 14 は、図 13 の実施形態に合致する酸処理を例示する。上述のように、酸処理において、 NO_x 固定ユニット 1 は、脱硝反応器 1-1 および NO_x 固定栄養物流調製装置 1-2 からなる。したがって、 NO_x 固定ユニット 1 に関し、 NO_x 含有ガス A、および、 NO_x 固定溶液として用いられる低濃度の過酸化水素／低濃度の硝酸を有する水溶液（図示せず）が、 NO_x 固定ユニット 1 に供給され、ここで、 NO_x 固定された栄養物流および浄化されたガス C が、処理後に得られ、 NO_x 固定された栄養物流、および、分離器 3 からの残留養殖溶液 F、および、栄養物溶液 E が、 NO_x 固定ユニット 1 に供給され、ここで、 NO_x 固定された栄養物流 B が、処理後に得られる。他の設備および処理手順は、図 13 に示す一般的な実施形態と同一である。

20

【0128】

図 15 は、本発明による総合的に行う方法と追加の微小藻類養殖との組み合わせを説明する。組み合わせられた処理において、本発明による総合的に行う方法は、微小藻類養殖装置 2 に供給される微小藻類種 D が、特に、追加の微小藻類養殖処理から来て、これが光合成独立栄養性養殖であることを除いて、図 13 に示すような処理手順を有する。追加の微小藻類養殖は、最初の段階で、総合的に行う方法に微小藻類を提供し、特に、総合的に行う方法で微小藻類が補足を要する場合に、追加の微小藻類を提供する。図 15 に示す組み合わせられた処理において、追加の微小藻類養殖は、総合的に行う方法の微小藻類養殖の段階から独立した別個の処理とすることができ、それによって、必要に応じ、例えば微小藻類養殖装置に微小藻類が投入される。

30

【0129】

上記議論によれば、本発明は、一形態において、以下の態様を提供する。

【0130】

1. 微小藻類を養殖する方法であって、微小藻類養殖の間、微小藻類懸濁液に EM 菌を添加することを特徴とする方法。

【0131】

2. 微小藻類が、従属栄養性微小藻類または混合栄養性微小藻類であることを特徴とする態様 1 に記載の方法。

【0132】

3. 微小藻類が、藍藻類および緑藻類からなるグループから選択されることを特徴とする態様 2 に記載の方法。

40

【0133】

4. 微小藻類が、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはスピリリナ属の種であることを特徴とする態様 2 に記載の方法。

【0134】

5. 微小藻類養殖で用いられる有機炭素源が、糖、有機酸、有機酸塩、アルコール、セルロース加水分解物およびデンプン加水分解物からなるグループから少なくとも 1 つ選択され、好ましくは、ブドウ糖、果糖、酢酸、酢酸ナトリウム、乳酸、エタノール、メタノールおよびセルロース加水分解物のうちの少なくとも 1 つであり、より好ましくは、ブドウ糖であることを特徴とする態様 2 に記載の方法。

50

【0135】

6. 用いられる有機炭素源の濃度が、一般に、 1 g/L 微小藻類懸濁液ないし 30 g/L 微小藻類懸濁液、好ましくは、 2 g/L 微小藻類懸濁液ないし 10 g/L 微小藻類懸濁液、に制御されることを特徴とする態様2または3に記載の方法。

【0136】

7. EM菌が、 1×10^5 個/L 微小藻類懸濁液ないし 9×10^8 個/L 微小藻類懸濁液、好ましくは、 1×10^6 個/L 微小藻類懸濁液ないし 5×10^8 個/L 微小藻類懸濁液、より好ましくは、 1×10^6 個/L 微小藻類懸濁液ないし 1×10^8 個/L 微小藻類懸濁液の量、添加されることを特徴とする態様1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【0137】

8. 養殖は、 15 ないし 40°C の温度で行われ、微小藻類懸濁液は、 6 ないし 11 の pH を有することを特徴とする態様1ないし7のいずれか1項に記載の方法。

【0138】

9. 養殖が光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖の場合、照度は 1000 ないし 200000 ルクスであることを特徴とする態様1ないし8のいずれか1項に記載の方法。

【0139】

10. 養殖の間、窒素源として、 NO_3^- および/または NO_2^- が用いられ、好ましくは、工業排ガスの脱硝から得られた硝酸塩または亜硝酸塩が窒素源として用いられることを特徴とする態様1ないし9のいずれか1項に記載の方法。

【0140】

11. 微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、燐源および炭素源のうちの少なくとも1つが、アルカリ金属栄養塩の形で提供され、養殖の間、微小藻類懸濁液の pH が、硝酸および/または亜硝酸で調節されることを特徴とする態様1ないし10のいずれか1項に記載の方法。

【0141】

12. 工業排ガスの NO_x を、湿式脱硝によって硝酸に変換することによって硝酸が得られ、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、 $0.5\text{ m\%}$ ないし $58\text{ m\%}$ 硝酸、好ましくは $10\text{ m\%}$ ないし $25\text{ m\%}$ 硝酸、 $0.001\text{ m\%}$ ないし $25\text{ m\%}$ 過酸化水素、好ましくは $0.1\text{ m\%}$ ないし $1\text{ m\%}$ 過酸化水素、および、残余の水からなることを特徴とする/態様1ないし11のいずれか1項に記載の方法。

【0142】

13. 微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法であって、
 (1) 微小藻類を養殖する養殖ステップと、
 (2) ステップ(1)から得られた微小藻類懸濁液を、湿微小藻類(微小藻類生物資源)と残留養殖溶液とに分離する分離ステップと、
 (3) ステップ(2)から得られた残留養殖溶液で、工業排ガスを脱硝する NO_x 固定ステップと、
 (4) 随意的に、ステップ(2)から得られた微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供する乾燥ステップと、を有し、
 ステップ(3)から得られた NO_x 固定された栄養物流が、ステップ(1)の微小藻類養殖への窒素源を提供するのに用いられることを特徴とする方法。

【0143】

14. 微小藻類養殖のステップ(1)は、態様1ないし12のいずれか1項に記載の方法を用いて行われることを特徴とする態様13に記載の方法。

【0144】

15. 上記方法は、酸処理を伴い、ステップ(3)は、
 (i) 工業排ガスの NO_x を、硝酸および/または亜硝酸に変換するサブステップと、
 (ii) ステップ(2)から得られた残留養殖溶液を、ステップ(i)から得られた硝酸および/または亜硝酸と混合して、工業排ガスの脱硝を実現するサブステップと、

10

20

30

40

50

を有することを特徴とする態様13または14に記載の方法。

【0145】

16. 上記方法は、アルカリ処理を伴い、ステップ(3)は、
(i')ステップ(2)から得られた残留養殖溶液を用いて、工業排ガスの NO_x を直接
固定するサブステップを有することを特徴とする態様13または14に記載の方法。

【0146】

17. 養殖が光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖の場合、無機炭素源として CO_2
含有ガスが用いられ、好ましくは、 CO_2 含有ガスは、浄化された工業排ガスである
か、または、 SO_x および NO_x を含まない工業排ガスであることを特徴とする態様13
ないし16のいずれか1項に記載の方法。

10

【0147】

18. NO_x 固定された栄養物流では、窒素含有化合物の量は、窒素原子として計算し
て、 $0.1-400\text{mmol/L}$ 、好ましくは $10-300\text{mmol/L}$ 、さらに好まし
くは $20-200\text{mmol/L}$ であることを特徴とする態様13ないし17のいずれか1
項に記載の方法。

【0148】

19. 工業排ガスは、 SO_x を含まないか、または脱硫されていることを特徴とする態
様13ないし18のいずれか1項に記載の方法。

【0149】

20. 微小藻類養殖の遅い段階の間、 CO_2 またはpH調節剤を、提供しないかまたは
少ししか提供せずに、微小藻類懸濁液は微小藻類代謝によって養殖の最後にアルカリ性
になり、ここで、アルカリ金属栄養塩は、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、ア
ルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属リン酸塩、およびアルカリ金属
リン酸水素塩、のうちの任意の1つであるか、またはその組み合わせであり、好ましくは、
アルカリ金属硝酸塩および／またはアルカリ金属亜硝酸塩であることを特徴とする態様1
3ないし19のいずれか1項に記載の方法。

20

【0150】

別の形態において、本発明は、以下の態様を提供する。

【0151】

1. 微小藻類を養殖する方法であって、微小藻類養殖のための栄養物流では、窒素源、
リン源および炭素源のうちの少なくとも1つが、アルカリ金属栄養塩の形で提供され、養殖
の間、微小藻類懸濁液のpHが、硝酸および／または亜硝酸で調節されることを特徴とす
る方法。

30

【0152】

2. 微小藻類を養殖する方法であって、微小藻類養殖の間、微小藻類懸濁液にEM菌を
添加することを特徴とする態様1に記載の方法。

【0153】

3. EM菌が、 1×10^5 個/L微小藻類懸濁液ないし 9×10^8 個/L微小藻類懸濁
液、好ましくは、 1×10^6 個/L微小藻類懸濁液ないし 5×10^8 個/L微小藻類懸濁
液、より好ましくは、 1×10^6 個/L微小藻類懸濁液ないし 1×10^8 個/L微小藻類
懸濁液の量、添加されることを特徴とする態様2に記載の方法。

40

【0154】

4. 微小藻類が、従属栄養性微小藻類または混合栄養性微小藻類であることを特徴とす
る態様1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【0155】

5. 微小藻類が、藍藻類および緑藻類からなるグループから選択され、好ましくは、微
小藻類が、クロレラ属の種、セネデスムス属の種、モノラフィディウム属の種、またはス
ピルリナ属の種であることを特徴とする態様1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【0156】

6. 工業排ガスの NO_x を、湿式脱硝によって硝酸に変換することによって硝酸が得ら

50

れ、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、0.5m%ないし58m%硝酸、好ましくは10m%ないし25m%硝酸、0.001m%ないし25m%過酸化水素、好ましくは0.1m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなることを特徴とする態様1ないし5のいずれか1項に記載の方法。

【0157】

7. 用いられる有機炭素源が、糖、有機酸、有機酸塩、アルコール、セルロース加水分解物およびデンプン加水分解物からなるグループから少なくとも1つ選択されることを特徴とする態様4に記載の方法。

【0158】

8. 有機炭素源が、1g/L微小藻類懸濁液ないし30g/L微小藻類懸濁液の濃度で用いられることを特徴とする態様4に記載の方法。

10

【0159】

9. 養殖が光合成独立栄養性養殖または混合栄養性養殖の場合、照度は1000ないし20000ルクスであることを特徴とする態様1に記載の方法。

【0160】

10. 微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法であって、
(1) 微小藻類を養殖する養殖ステップと、
(2) ステップ(1)から得られた微小藻類懸濁液を、湿微小藻類(微小藻類生物資源)と残留養殖溶液とに分離する分離ステップと、
(3) ステップ(2)から得られた残留養殖溶液で、工業排ガスを脱硝するNO_x固定ステップであって、
(i) 工業排ガスのNO_xを、硝酸および/または亜硝酸に変換するサブステップと、
(ii) ステップ(2)から得られた残留養殖溶液を、ステップ(i)から得られた硝酸および/または亜硝酸と混合して、工業排ガスの脱硝を実現するサブステップと、
を有するステップと、
(4) 随意的に、ステップ(2)から得られた微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供する乾燥ステップと、を有し、
ステップ(3)から得られたNO_x固定された栄養物流が、ステップ(1)の微小藻類養殖への窒素源を提供するのに用いられることを特徴とする方法。

20

【0161】

11. ステップ(2)において、工業排ガスのNO_xが、湿式脱硝によって硝酸に変換され、湿式脱硝で用いられる吸収溶液が、0.5m%ないし58m%硝酸、好ましくは10m%ないし25m%硝酸、0.001m%ないし25m%過酸化水素、好ましくは0.1m%ないし1m%過酸化水素、および、残余の水からなることを特徴とする態様10に記載の方法。

30

【0162】

12. 微小藻類養殖のステップ(1)は、態様1ないし9のいずれか1項に記載の方法を用いて行われることを特徴とする態様10または11に記載の方法。

【0163】

13. ステップ(1)の栄養物流において、窒素源が、アルカリ金属硝酸塩および/またはアルカリ金属亜硝酸塩の形で提供されることを特徴とする態様10ないし12のいずれか1項に記載の方法。

40

【0164】

14. 追加の微小藻類養殖ステップを含み、このステップは、総合的に行う方法の最初の段階で微小藻類を提供し、および/または、微小藻類養殖ステップ(1)で微小藻類が補足を必要とするときに補足的な微小藻類を提供することを特徴とする態様10ないし13のいずれか1項に記載の方法。

【0165】

15. 上記追加の微小藻類養殖ステップは、微小藻類養殖ステップ(1)とは独立した別個の方法であり、必要に応じて、微小藻類養殖ステップ(1)に微小藻類を投入するこ

50

とを特徴とする態様 14 に記載の方法。

【0166】

16. 上記追加の微小藻類養殖ステップは、総合的に行う方法に組み込まれており、微小藻類養殖ステップ(1)の上流に置かれることを特徴とする態様 14 に記載の方法。

【0167】

17. 微小藻類の養殖と、工業排ガスの脱硝とを総合的に行う方法に用いられるシステムであって、随意的に上流から下流まで、

脱硝を行うのと NO_x 固定された栄養物流を提供するのみに用いられる NO_x 固定ユニットと、

NO_x 固定された栄養物流で微小藻類を養殖するのに用いられる微小藻類養殖装置と、
微小藻類養殖装置から得られた微小藻類懸濁液を微小藻類生物資源と残留養殖溶液とに分離するのに用いられる分離器と、

分離器から得られた残留養殖溶液を、方法の上流にリサイクルして、工業排ガスの NO_x を固定するのに用いられるリサイクルラインと、

随意的に、微小藻類生物資源を乾燥させて微小藻類生成物を提供するのに用いられる乾燥器と、

を有することを特徴とするシステム。

【0168】

18. NO_x 吸収ユニットは、 NO_x 含有工業排ガスの入口と、残留養殖溶液の入口と、 NO_x 固定された栄養物流の出口と、浄化された工業排ガスの出口とを有し、

微小藻類養殖装置は、 NO_x 固定された栄養物流の入口と、微小藻類種の入口と、微小藻類懸濁液の出口とを有し、

分離器は、微小藻類懸濁液の入口と、微小藻類生物資源の出口と、残留養殖溶液の出口とを有し、

リサイクルラインは、分離器の残留養殖溶液の出口と、 NO_x 吸収ユニットの残留養殖溶液の入口とをリンクすることを特徴とする態様 17 に記載のシステム。

【0169】

19. NO_x 吸収ユニットは、脱硝反応器と、 NO_x 固定された栄養物流調製装置とを有することを特徴とする態様 18 に記載のシステム。

【0170】

20. 追加の微小藻類養殖装置を有し、この装置は、総合的に行う方法の最初の段階で、システムに微小藻類を提供し、および／または、微小藻類養殖装置で微小藻類が補足が必要とするときに補足的な微小藻類を提供することを特徴とする態様 18 または 19 に記載のシステム。

【0171】

〔実施例〕

以下の実施例によって本発明をさらに説明する。

【0172】

微小藻類懸濁液の光学密度の測定 (OD_{680} 値) : 分光測光法によって測定し、対照として蒸留水を用い、680 nm の波長で微小藻類懸濁液による光学吸収を測定し、これを微小藻類濃度の指標として用いた。

【0173】

溶液の窒素含有量の測定 : 水溶液中の NO_3^- 含有量または NO_2^- 含有量を測定するために、イオンクロマトグラフ Model ICS3000 (Dionex company, 米国) を用い、このクロマトグラフは、EG40 溶離液生成器、電気伝導率検出器およびカミリーオンクロマトグラフワークステーションを備えていた。Model Ionpac AS11-HC 分離カラム (250 mm × 内径 4 mm) ; Model Ionpac AG11 ガードカラム (50 mm × 内径 4 mm) ; ASRS-ULTRA 陰イオン自己生成抑制器。溶離液 : KOH 溶液、流速 1 ml / 分、溶離液濃度 30 mmol / L、供給体積 60 μ L、カラム温度 30 °C、抑制電流 100 mA、ピーク面積定量的ための

10

20

30

40

50

外部標準法。

【0174】

菌の計数：以下のステップによって行った：

1. サンプルを洗浄する：サンプルを1ml取り、1×PBSで2回ないし3回洗浄する、
2. 準備的に分離する：微小藻類と菌との間に種々の遠心力を用いて1000rpmで2分、遠心分離し、微小藻類を準備的に分離し（菌は上澄みにあり、微小藻類は沈殿する）、随意的に、より高い微小藻類含有量のためには、このステップをくり返す、
3. 上澄みを収集し、上澄み中の微小藻類の量は無視できるほどであり、8000rpmで5分、遠心分離し、上澄みを廃棄する、
4. 500μlの菌膜浸透剤で沈殿を再度懸濁させ、室温で15分反応させる、
5. 8000rpmで5分、遠心分離し、菌溶液を1×PBSで2回洗浄する、
6. 100μlの1×PBSを加えることによって菌を再度懸濁させ、また、5μlのPI染色液の原液を加え、室温で30分反応させる、
7. 蛍光顕微鏡で菌を観察して計数し、ここで、4つの大きな格子の中の最大の菌量を1000個に制限し、また、最大の菌量が1000個より大きい場合は、菌溶液を一定倍数希釈して再計数した。

10

【0175】

8. 計算公式：

測定された溶液中の菌密度＝計数結果／4×希釈倍数×10⁴個／ml。

20

【0176】

【表1】

主要試薬：

用いられる試薬	製造会社
PI Viability Staining Solution	Cat No.FXP002, Beijing 4A Biotech Co., Ltd, China.
膜浸透剤	Cat No.REK3004, REAL_AB company, Tianjin, China.
燐酸緩衝液 (10×PBS, pH7.4, 細胞培養レベル、無菌)	Cat No.REK3013, REAL_AB company, Tianjin, China.
細胞上昇(climbing)片	NEST

30

【0177】

【表2】

主要機器：

40

用いられる機器	製造会社
計数板	Shanghai Precision Instruments, Co., Ltd., China
蛍光顕微鏡	オリンパス BX-51

【0178】

微小藻類の培地：培地の成分を表1ないし表5に示した。

【0179】

50

本発明では、脱硝の活性は、処理前の工業排ガス中の NO_x 含有量に対する、処理後の工業排ガス中の NO_x 含有量の、モル比を意味する。

【0180】

【表3】

表1 培地 BG11

成分	組成, mg/L
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40
NaNO_3	1500
Na_2CO_3	20
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
クエン酸	6
クエン酸鉄アンモニウム	6
EDTA 二ナトリウム	1
微量元素 A5 (表2)	1

10

20

【0181】

【表4】

表2 微量元素 A5

成分	組成, mg/L
H_3BO_3	2860
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1810
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	222
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	79
$\text{NaMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	390
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50

30

【0182】

【表 5】

表 3 Z 氏培地

成分	組成, g/L
$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.50
NaNO_3	2.5
NaHCO_3	16.8
NaCl	1.0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.20
K_2SO_4	1.0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.04
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01
EDTA 二ナトリウム	0.08
微量元素 A5 (表 2)	1 ml

10

20

【0183】

【表 6】

表 4 従属栄養の培地

成分	組成, g/L
KNO_3	10
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8.8
KH_2PO_4	0.3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02
Fe-EDTA 溶液	1ml
微量元素(表5)	3.5ml
Fe-EDTA 溶液: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L および EDTA 1.4 g/L	

30

【0184】

40

【表 7】

表 5 微量元素

成分	組成, g/L
H ₃ BO ₃	2.86
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.11
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	9.22
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.00
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.10
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.90

10

【0185】

〔実施例 1〕

本実施例は、光合成独立栄養性養殖に対する EM 菌の添加の影響を説明する。

【0186】

20

BG11 培地（表 1 に係る栄養成分を有し、滅菌無し）を用いて、20 ないし 30℃に制御された温度で、クロレラ属の種を養殖した。養殖のために、圧縮空気と CO₂ とを供給した。微小藻類懸濁液が pH > 10 の場合、CO₂ を供給し、微小藻類懸濁液が pH < 7.5 の場合、CO₂ の供給を止めた。養殖には自然の日光を用いた。昼間の照度は最大で 60000 ルクスまで制御した。毎日、微小藻類懸濁液の OD₆₈₀ 値を検出した。14 日間の連続養殖の後に収穫した。養殖が終わる 1 日前に、CO₂ 含有混合ガスの供給を止めた。そして、遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。微小藻類の成長曲線を図 1 に示した。図 1 の 2 つの試験は、2 つの試験のうちの一方が、EM 菌を添加しなかったもので、2 つの試験のうちの他方が、EM 菌を、3.6 × 10⁶ 個の細胞 / L 微小藻類懸濁液の量だけ添加したものであることを除いて、実質的には同じであった。EM 菌を添加しての試験に関し、養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、< 6.7 × 10⁶ 個の細胞 / mL 微小藻類懸濁液であった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH が自然に 9.8 まで増加した。図 1 から、光合成独立栄養性養殖条件では、EM 菌を添加することで微小藻類の成長が促進されたことがわかるであろう。

30

【0187】

実施例 2 ないし 5 は、混合栄養性養殖において微小藻類に添加された EM 菌の影響を説明する。

【0188】

〔実施例 2〕

BG11 培地（表 1 に係る栄養成分を有し、滅菌無し）を用いて、20 ないし 30℃に制御された温度で、養殖の間に 2 g / L のブドウ糖を添加して、クロレラ属の種を養殖した。養殖のために、圧縮空気と CO₂ とを供給した。微小藻類懸濁液が pH > 10 の場合、CO₂ を供給し、微小藻類懸濁液が pH < 7.5 の場合、CO₂ の供給を止めた。養殖には自然の日光を用いた。昼間の照度は最大で 60000 ルクスまで制御した。毎日、微小藻類懸濁液の OD₆₈₀ 値を検出した。微小藻類の成長曲線を図 2 に示した。EM を、3.6 × 10⁶ 個の細胞 / L 微小藻類懸濁液の量だけ添加した。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、< 8 × 10⁶ 個の細胞 / mL 微小藻類懸濁液であった。14 日間の連続養殖の後に収穫した。養殖が終わる 1 日前に、CO₂ 含有煙道ガスの供給を止めて、微小藻類懸濁液の pH が自然に 9.4 まで増加した。そして、遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。

40

50

【0189】

〔実施例3〕

本実施例は、EMが、 1.8×10^7 個の細胞/L 微小藻類懸濁液の量だけ添加したこと以外は、実施例2と実質的には同じであった。EMの添加後、養殖の安定状態の間に、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、 $< 1 \times 10^7$ 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液であった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に9.3まで増加した。微小藻類の成長曲線を図2に示した。

【0190】

〔実施例4〕

本実施例は、EMが、 3.6×10^7 個の細胞/L 微小藻類懸濁液の量だけ添加したこと以外は、実施例2と実質的には同じであった。EMの添加後、養殖の安定状態の間に、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、 $< 2 \times 10^7$ 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液であった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に8.9まで増加した。微小藻類の成長曲線を図2に示した。

10

【0191】

〔実施例5〕

本実施例は、EMが、 7.2×10^7 個の細胞/L 微小藻類懸濁液の量だけ添加したこと以外は、実施例2と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、 $< 5.8 \times 10^7$ 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液であった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に8.7まで増加した。微小藻類の成長曲線を図2に示した。

20

【0192】

〔比較例1〕

本例は、EMを添加しなかったこと以外は、実施例2と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 1.2×10^8 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に7.9まで増加した。微小藻類の成長曲線を図2に示した。

【0193】

図2から、混合栄養性養殖条件では、EM菌を添加することで微小藻類の成長が促進されたことがわかるであろう。

30

【0194】

実施例6ないし8は、微小藻類による、硝酸塩および亜硝酸塩の代謝を説明する。

【0195】

〔実施例6〕

BG11培地（表1に係る栄養成分を有し、滅菌無し）を用いて、20ないし30℃に制御された温度で、クロレラ属の種を養殖した。養殖のために、圧縮空気とCO₂とを供給した。微小藻類懸濁液がpH>10の場合、CO₂を供給し、微小藻類懸濁液がpH<7.5の場合、CO₂の供給を止めた。養殖には自然の日光を用いた。昼間の照度は最大で6000ルクスまで制御した。毎日、微小藻類懸濁液のOD₆₈₀値を検出した。14日間、連続養殖を行った。微小藻類の成長曲線を図3に示した。

40

【0196】

〔実施例7〕

本実施例は、培地中の1.5g/Lの硝酸ナトリウムを、1.35g/Lの亜硝酸ナトリウムおよび0.15g/Lの硝酸ナトリウムに置き換えたこと以外は、実施例6と実質的には同じであった。微小藻類の成長曲線を図3に示した。

【0197】

〔実施例8〕

本実施例は、養殖される微小藻類がモノラフィディウム属の種であること以外は、実施例7と実質的には同じであった。微小藻類の成長曲線を図3に示した。

【0198】

50

図3から、選択された微小藻類種が硝酸塩または亜硝酸塩を用いて良好に成長することができたことがわかるであろう。

【0199】

実施例9ないし16は、大量の有機炭素源を添加した場合の、微小藻類による無機窒素源の代謝に対するEM菌の影響を説明する。

【0200】

〔実施例9〕

まず、BG11培地（表1に係る栄養成分を有し、滅菌無し）を用いて、クロレラ属の種を養殖した。OD₆₈₀値が4に達したときに、表4に規定したような従属栄養性培地栄養成分の量を一旦補足した。温度を20ないし30℃に制御した。養殖のために、圧縮空気とCO₂とを供給した。微小藻類懸濁液がpH>10の場合、CO₂を供給し、微小藻類懸濁液がpH<7.5の場合、CO₂の供給を止めた。養殖には自然の日光を用いた。昼間の照度は最大で6000ルクスまで制御した。2g/Lのブドウ糖を添加し、EM菌を、 2.9×10^7 個の細胞/L微小藻類懸濁液の量だけ添加した。毎日、微小藻類懸濁液のOD₆₈₀値を検出した。養殖の1日後に、10g/Lのブドウ糖を再度添加し、EM菌を、 3.6×10^7 個の細胞/L微小藻類懸濁液の量だけ補足した。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 9.7×10^6 個の細胞/mL微小藻類懸濁液までであった。8日間の連続養殖の後に収穫した。ブドウ糖の最後の添加の後に、CO₂の供給を止めた。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHは8.6であった。遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻とNO₂⁻との総含有量が<10μg/gであることを示した。微小藻類の成長曲線を図4に示した。

【0201】

〔実施例10〕

本実施例は、養殖される微小藻類がモノラフィディウム属の種であること以外は、実施例9と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 4.6×10^7 個の細胞/mL微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に8.2まで増加した。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻とNO₂⁻との総含有量が<200μg/gであることを示した。微小藻類の成長曲線を図4に示した。

【0202】

〔実施例11〕

本実施例は、以下の点以外は、実施例9と実質的には同じであった：EM菌の第一次の添加の量は、 7.9×10^7 個の細胞/L微小藻類懸濁液であり、EM菌の第二次の添加はせず、また、ブドウ糖の第二次の添加の量は、30g/Lであり、EM菌の第三次の添加はしなかった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 2.6×10^7 個の細胞/mL微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に8.2まで増加した。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻とNO₂⁻との総含有量が<10μg/gであることを示した。微小藻類の成長曲線を図4に示した。

【0203】

〔実施例12〕

本実施例は、養殖される微小藻類がモノラフィディウム属の種であること以外は、実施例11と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 5.2×10^7 個の細胞/mL微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHが自然に7.8まで増加した。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻とNO₂⁻との総含有量が<200μg/gであることを示した。微小藻類の成長曲線を図4に示した。

【0204】

〔比較例2〕

本例は、EMを添加しなかったこと以外は、実施例9と実質的には同じであった。養殖

10

20

30

40

50

の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 1.3×10^8 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH が自然に 7.2 まで増加した。微小藻類の成長曲線を図 4 に示した。

【0205】

図 4 から、EM 菌を添加することで微小藻類の成長が促進され、無機窒素源を迅速に消費したことがわかるであろう。

【0206】

〔実施例 13〕

まず、BG11 培地（表 1 に係る栄養成分を有し、滅菌無し）を用いて、クロレラ属の種を養殖した。OD₆₈₀ 値が 4 に達したときに、表 4 に規定したような従属栄養性培地栄養成分の量を一旦補足した。温度を 20 ないし 30℃ に制御した。養殖のために、圧縮空気と CO₂ とを供給した。微小藻類懸濁液が pH > 10 の場合、CO₂ を供給し、微小藻類懸濁液が pH < 7.5 の場合、CO₂ の供給を止めた。養殖には自然の日光を用いた。昼間の照度は最大で 60000ルクスまで制御した。クロレラ属の種の接種後、養殖は、まず、照明での独立栄養性条件で 2 日間行った。その後、2 g/L のブドウ糖を添加し、EM 菌を、 1.8×10^8 個の細胞/L 微小藻類懸濁液の量だけ添加した。毎日、微小藻類懸濁液の OD₆₈₀ 値を検出した。養殖の 3 日後に、10 g/L のブドウ糖を再度添加し、EM 菌を、 1.8×10^8 個の細胞/L 微小藻類懸濁液の量だけ補足した。養殖の 2 日後に、10 g/L のブドウ糖を再度補足した。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 2.9×10^7 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。14 日間の連続養殖の後に収穫した。ブドウ糖の最後の添加の後に、CO₂ の供給を止めた。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH は 9.2 であった。遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻ と NO₂⁻ との総含有量が < 10 μg/g であることを示した。微小藻類の成長曲線を図 5 に示した。

【0207】

〔実施例 14〕

本実施例は、以下の点以外は、実施例 13 と実質的には同じであった：EM 菌の第二次の添加はせず、また、ブドウ糖の第二次の添加の量は、30 g/L であり、EM 菌の第三次の添加はしなかった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 2.9×10^7 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH が自然に 9.3 まで増加した。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻ と NO₂⁻ との総含有量が < 10 μg/g であることを示した。微小藻類の成長曲線を図 5 に示した。

【0208】

〔実施例 15〕

本実施例は、BG11 培地中の NaNO₃ を KNO₃ に置き換え、KNO₃ を 0.5 g/L の量だけ添加したこと以外は、実施例 13 と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 1.3×10^7 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH が自然に 9.4 であった。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻ と NO₂⁻ との総含有量が < 10 μg/g であることを示した。微小藻類の成長曲線を図 5 に示した。

【0209】

〔実施例 16〕

本実施例は、BG11 培地中の NaNO₃ を KNO₃ に置き換え、KNO₃ を 0.5 g/L の量だけ添加したこと以外は、実施例 14 と実質的には同じであった。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 1.7×10^7 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH が自然に 9.3 であった。残留養殖溶液の分析は、NO₃⁻ と NO₂⁻ との総含有量が < 10 μg/g であることを示した。微小藻類の成長曲線を図 5 に示した。

【0210】

図 5 から、窒素源として硝酸カリウムまたは硝酸ナトリウムを用い、EM 菌を添加する

ことで微小藻類の成長が促進されたことがわかるであろう。

【0211】

実施例17および18は、微小藻類養殖から得られた残留養殖溶液を用いての NO_x の固定、および、 NO_x 固定された溶液を用いての連続微小藻類養殖を説明する。

【0212】

〔実施例17〕

O_3 の補助によって、 NO_x を吸収した。

【0213】

実際の煙道ガスをシミュレーションするために、 NO_2 および NO の混合ガスを用いた。搬送ガスとして圧縮空気を用いた。 NO_x の流速は0.3 L/分であった。Qingdao Xin Mei purification equipment Co., Ltdから利用可能なModel XM-Y movable ozonizerによって O_3 含有ガスを提供し、流速は1 L/分であった。総流速150 L/hまで、空気を混合した。入口および出口でガスの NO_x 濃度を測定した。 NO_x 固定率は、

NO_x 固定率 = (1 - 出口での NO_x 濃度 / 入口での NO_x 濃度) × 100%

で計算され、

ここで、入口での総 NO_x 濃度は、実質的に、620 mg/m³ (NO 濃度およそ600 mg/m³、 NO_2 濃度およそ20 mg/m³)で安定していた。

【0214】

フローチャートを図6に示した。吸収カラムは直径100 mm、高さ700 mmであった。カラムの底には篩ガス分配器が備えられた。実施例16から生成された残留養殖溶液の3 Lをカラムに含有させた。操作の間、吸収カラムに、 NO_x 混合ガスが直接供給された。22時間後に操作を止めた。カラム内の残留養殖溶液を取り出し、測定された NO_3^- および NO_2^- の総含有量は5900 μg/gであった。

【0215】

NO_x 固定された溶液を用いて微小藻類を養殖した。

【0216】

クロレラ属の種を養殖するための微小藻類培地として上記の NO_x 固定された溶液を用い、ここで、窒素源以外の栄養物質は、BG11培地を参照した。養殖処理の他の部分は実施例16と同様に行った。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数は、最大で 1.8×10^7 個の細胞/mL微小藻類懸濁液までであった。14日間の連続養殖の後に収穫した。ブドウ糖の最後の添加の後に、 CO_2 の供給を止めた。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液のpHは9.1であった。遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。残留養殖溶液の分析は、 NO_3^- と NO_2^- との総含有量が<10 μg/gであることを示した。図7から、養殖栄養物溶液として NO_x 固定された栄養物流を用いて、EM菌の添加後に微小藻類の成長が促進され、それによって、微小藻類懸濁液中の NO_3^- および NO_2^- が再び固定され、微小藻類懸濁液がアルカリ性に戻り、それによって、工業排ガス脱硝のためのアルカリ性固定溶液としてさらに用いられることがわかるであろう。

【0217】

〔実施例18〕

本実施例は、吸収カラムに、実施例10から得られた、3 Lの残留養殖溶液が含有されていたこと以外は、実施例17と実質的には同じであった。固定の22時間後に、カラムの残留養殖溶液を取り出し、それを測定すると、 NO_3^- と NO_2^- との総含有量は5800 μg/gであった。

【0218】

NO_x 固定された溶液を用いて微小藻類を養殖した。

【0219】

モノラフィディウム属の種を養殖するための微小藻類培地として上記の NO_x 固定された溶液を用い、ここで、窒素源以外の栄養物質は、BG11培地を参照した。養殖処理の他の部分は実施例10と同様に行った。養殖の間、観察された微小藻類懸濁液の菌の計数

10

20

30

40

50

は、最大で 9.2×10^6 個の細胞/mL 微小藻類懸濁液までであった。8 日間の連続養殖の後に収穫した。ブドウ糖の最後の添加の後に、 CO_2 含有煙道ガスの供給を止めた。養殖の終わりに、微小藻類懸濁液の pH は 8.7 であった。遠心分離によって微小藻類生物資源と残留養殖溶液とを得た。残留養殖溶液の分析は、 NO_3^- と NO_2^- との総含有量が $< 200 \mu\text{g/g}$ であることを示した。図 8 から、養殖栄養物溶液として NO_x 固定された栄養物流を用いて、EM 菌の添加後に微小藻類の成長が促進され、それによって、微小藻類懸濁液中の NO_3^- および NO_2^- が再び固定され、微小藻類懸濁液がアルカリ性に戻り、それによって、工業排ガス脱硝のためのアルカリ性固定溶液としてさらに用いられることがわかるであろう。

【0220】

10

実施例 19 は、光のない従属栄養性条件で微小藻類の成長に対する EM 菌の影響を説明する。

【0221】

〔実施例 19〕

本実施例は、光のない条件で微小藻類を養殖したこと以外は、実施例 9 と実質的には同じであった。養殖の終わりに微小藻類懸濁液の pH を測定すると 7.7 であった。微小藻類の成長曲線を図 9 に示した。

【0222】

〔比較例 3〕

本例は、EM 菌による NO_x の同化を説明する。

20

【0223】

本例は、以下のこと以外は、実施例 9 と実質的には同じであった：EM 菌の養殖のみを行い、養殖の前に培地を滅菌し、培地はなおも BG11（表 1）であり、 NO_3^- の最初の濃度は $6900 \mu\text{g/g}$ であり、養殖は 14 日間続けた。養殖の終わりでの分析は、 NO_3^- と NO_2^- との総含有量が $5600 \mu\text{g/g}$ であることを示した。成長の間に、EM 菌は、微小藻類の速度よりもはるかに遅い速度で、無機窒素源を消費したことがわかるであろう。

【0224】

〔実施例 20〕

本実施例は、アルカリ性残留養殖溶液を用いての NO_x の固定を説明する。

30

【0225】

実施例 14 からのアルカリ性残留養殖溶液の 3 L について、カリウムイオンとナトリウムイオンの濃度を分析した。同一のカリウムイオン濃度とナトリウムイオン濃度を有する水溶液 3 L を調製し、ここで、対となる陰イオンは HCO_3^- および CO_3^{2-} であった。調製された水溶液は、pH が 9.27 であり、実施例 14 からのアルカリ性残留養殖溶液の pH と実質的には同じであった。上記アルカリ性残留養殖溶液および調製された水溶液をそれぞれ、実施例 17 の処理を用いて NO_x を固定するための固定溶液として用いた。 NO_x を固定する効率を示す曲線を図 10 に示した。

【0226】

図 10 から、残留養殖溶液は、調製されたアルカリ性水溶液よりも、 NO_x を固定する効率が著しく高いことがわかるであろう。

40

【0227】

〔比較例 4〕

本例は、低濃度の NH_4CO_3 でクロレラ属の種を養殖する効果を説明する。

【0228】

BG11 培地（表 1）を用いてクロレラ属の種を養殖し、BG11 培地の窒素源を、 3.3 mmol/L の窒素源濃度を有する NH_4CO_3 に置き換え、これは、BG11 培地での窒素源濃度（ 17.6 mmol/L ）よりもはるかに低かった。微小藻類種の最初の濃度 OD_{680} は 0.5 であった。養殖のために圧縮空気を供給した。温度は 20 ないし 30 °C に制御した。養殖の間、養殖には自然の日光を用い、昼間の照度は最大で 6000

50

0ルクスまで制御した。成長曲線を図11に示した。

【0229】

〔比較例5〕

本例は、低濃度の NaHCO_3 でクロレラ属の種を養殖する効果を説明する。

【0230】

本例は、培地中の窒素源を NaHCO_3 に置き換えたこと以外は、比較例4と実質的には同じであった。毎日、微小藻類懸濁液の OD_{680} 値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0231】

〔比較例6〕

本例は、特に高い濃度の NaNO_3 でクロレラ属の種を養殖する効果を説明する。

【0232】

本例は、培地中の窒素源を NaNO_3 に置き換えたこと以外は、比較例4と実質的には同じであり、窒素源の濃度は最大で 176mmol/L まで増加し、これは、BG11培地での窒素源濃度(17.6mmol/L)よりもはるかに高かった。毎日、微小藻類懸濁液の OD_{680} 値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0233】

〔実施例20〕

本実施例は、本発明による、クロレラ属の種の独立栄養性養殖の効果を説明する。

【0234】

本実施例は、窒素源およびその濃度がなおもBG11培地の調製に従ったことと、養殖の遅い段階の間にpHが10より高い場合に、pHを適切な範囲に調節するために硝酸を補足したこと以外は、比較例4と実質的には同じである。毎日、微小藻類懸濁液の OD_{680} 値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0235】

〔実施例21〕

本実施例は、本発明による、スピルリナ属の種の独立栄養性養殖の効果を説明する。

【0236】

Z氏培地(表3)を用いてスピルリナ属の種を養殖した。微小藻類種の最初の濃度 OD_{680} は0.3であった。養殖のために圧縮空気を供給した。温度は20ないし30℃に制御した。養殖の遅い段階の間にpHが10.5より高い場合に、pHを適切な範囲に調節するために硝酸を補足した。養殖の間、養殖には自然の日光を用い、昼間の照度は最大で60000ルクスまで制御した。毎日、微小藻類懸濁液の OD_{680} 値を検出した。成長曲線を図12に示した。

【0237】

〔実施例22〕

本実施例は、本発明による、クロレラ属の種の混合栄養性養殖(滅菌無し)の効果を説明する。

【0238】

本実施例は、クロレラ属の種に対する従属栄養性養殖培地(表4)を用いたこと以外は、比較例4と実質的には同じである。養殖の間、3日ごとに、 2g/L のブドウ糖と、 5×10^7 個の細胞/L微小藻類懸濁液の量のEM菌とを添加し、pHが10より高い場合に、pHを適切な範囲に調節するために硝酸を補足した。毎日、微小藻類懸濁液の OD_{680} 値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0239】

〔実施例23〕

本実施例は、本発明による、スピルリナ属の種の混合栄養性養殖(滅菌無し)の効果を説明する。

【0240】

本実施例は、養殖の間、3日ごとに、 2g/L のブドウ糖と、 5×10^7 個の細胞/L

10

20

30

40

50

微小藻類懸濁液の量のEM菌とを添加し、pHが10.5より高い場合に、pHを適切な範囲に調節するために硝酸を補足したこと以外は、実施例21と実質的には同じである。毎日、微小藻類懸濁液のOD₆₈₀値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0241】

〔実施例24〕

本実施例は、本発明による、クロレラ属の種の無菌従属栄養性養殖の効果を説明する。

【0242】

本実施例は、比較例4と実質的には同じであり、従属栄養性養殖のためのクロレラ属の種従属栄養性培地（表4）を用いた。微小藻類種の最初の濃度OD₆₈₀は0.5であった。圧縮空気を供給した。養殖は、光のない、無菌状態で行った。温度は20ないし30℃に制御した。ブドウ糖が実質的に消費された場合に、ちょうどよいときに10g/Lのブドウ糖を添加し、pHが10より高い場合に、pHを適切な範囲に調節するために硝酸を補足した。毎日、微小藻類懸濁液のOD₆₈₀値を検出した。成長曲線を図11に示した。

【0243】

図11および図12から、本発明による処理が、微小藻類の成長効率を増加させたことがわかるであろう。養殖の最初の段階に大量の硝酸塩を添加すれば、高濃度の硝酸塩は微小藻類の成長を著しく促進はしないであろう。

【0244】

〔実施例25〕

本実施例は、過酸化水素の分解に対する硝酸またはH₂O₂の濃度変化の影響を説明する。

【0245】

種々の濃度の硝酸/H₂O₂水溶液を調製した。10日後、H₂O₂の濃度を決定した。それに応じて、種々の濃度の硝酸/H₂O₂水溶液中のH₂O₂の分解速度を計算し、結果を表6に示した（過酸化水素の濃度はGB1616-2003の処理を参照して測定した）。

【0246】

【表8】

表6

過酸化水素 硝酸	6wt%	3wt%	0.3wt%
	35wt%	25%	23%
25wt%	16%	15.5%	12%
15wt%	9%	7.3%	5.4%

【0247】

表6から、硝酸の濃度の増加または過酸化水素の濃度の増加にもかかわらず、過酸化水素の消失が著しく増加することがわかるであろう。

【0248】

〔実施例26〕

本実施例は、本発明による低濃度のNO_xの脱硝の効果を説明する。

【0249】

NOの濃度は500ppm（体積）で、NO₂の濃度は20ppm（体積）で、NO、NO₂および窒素ガスによりシミュレーション排ガスを調製した。吸収溶液は、15m%

硝酸、0.4 m% 過酸化水素、および、残余の水からなっていた。吸収装置は、直径 100 mm、高さ 700 mm のガラスカラムであった。ガラスカラムの底には、直径 16 μ m ないし 30 μ m の穴を持つ篩板が備えられた。カラムは、3000 ml の吸収溶液を含有していた。シミュレーション排ガスの流速は 150 L/h であった。試験は、室温で、大気圧にて行われた。試験結果を表 7 に示した（GB/T 14642-2009 の処理を参照し、試験後の吸収溶液には亜硝酸塩は見出されなかった）。

【0250】

【表 9】

表 7

処理時間/h	1	2	4	8	12	16	20	26	31	36	41	47
出口 NO/ppm	460	420	360	260	150	35	30	24	20	17	21	19
出口 NO ₂ /ppm	1	0	0	0	0	5	10	13	18	23	19	21
出口 NO _x /ppm	461	420	360	260	150	40	40	37	38	40	40	40

【0251】

表 7 から、脱硝の最初の段階では吸収溶液の脱硝活性が非常に低いことがわかるであろう。吸収溶液の脱硝活性は、徐々に、また時間経過に対して持続的に、増加した。16 時間後に、吸収溶液の脱硝活性は安定状態に達し、脱硝率は 90 % 以上であった。

【0252】

〔実施例 27〕

本実施例は、本発明による低濃度の NO_x の脱硝の効果を説明する。

【0253】

本実施例は、過酸化水素の濃度が 1 m% で、硝酸の濃度が 2.5 m% であったこと以外は、実施例 26 と実質的には同じである。試験結果を表 8 に示した（GB/T 14642-2009 の処理を参照し、試験後の吸収溶液には亜硝酸塩は見出されなかった）。

【0254】

【表 10】

表 8

時間/h	1	2	4	8	12	16	20
出口 NO ₂ /ppm	0	0	0	0	0	2	11
出口 NO _x /ppm	430	400	330	220	100	38	38

【0255】

〔実施例 28〕

本実施例は、本発明による単一カラムを用いた、高濃度の NO_x の脱硝の効果を説明する。

【0256】

本実施例は、過酸化水素の濃度が 0.3 m% で、硝酸の濃度が 1.5 m% であり、シミュレーション排ガスが、3200 ppm（体積）の NO と、100 ppm（体積）の NO₂ を有すること以外は、実施例 26 と実質的には同じである。試験結果を表 9 に示した（G

10

20

30

40

50

B/T 1 4 6 4 2 - 2 0 0 9 の処理を参照し、試験後の吸収溶液には亜硝酸塩は見出されなかった)。

【0 2 5 7】

【表 1 1】

表 9

時間/h	1	2	4	8	12	16	20	24	30	35	40	45
出 口 NO/ppm	2310	1900	1600	1400	1300	1250	1200	1000	830	750	800	830
出 口 NO ₂ /ppm	60	50	35	35	30	30	50	120	290	320	290	260
出 口 NOx/ppm	2370	1950	1635	1435	1330	1280	1250	1120	1110	1070	1090	1090

10

【0 2 5 8】

〔比較例 7〕

本例は、高濃度の H₂O₂ を用いた脱硝の効果を説明する。

【0 2 5 9】

本例は、過酸化水素の濃度が 2.5 m% で、硝酸の濃度が 1.5 m% であったこと以外は、実施例 2 6 と実質的には同じである。試験結果を表 1 0 に示した。

20

【0 2 6 0】

【表 1 2】

表 1 0

時間/h	1	2	4	8	12	16	20
NO/ppm	59	20	50	30	25	25	35
NO ₂ /ppm	14	25	15	20	20	15	10
NOx/ppm	73	45	75	50	45	40	35

30

【0 2 6 1】

〔実施例 2 9〕

本実施例は、本発明によるシステムを用いた酸処理を伴う処理を説明する。

【0 2 6 2】

図 1 4 を参照して、まず、480 ppm の NO と残余の水とを含む混合ガス 150 L/h を、反応を行うための (0.5 % 過酸化水素水および 1.5 % 希硝酸水溶液を含有する) 脱硝反応器 1-1 に供給し、希硝酸を提供した。硝酸の生産率は 0.19 kg/h であった。残留養殖溶液後の浄化されたガス C を放出した。

40

【0 2 6 3】

3 kg の微小藻類栄養物溶液 E を NO_x 固定栄養物流調製装置 1-2 に供給し (栄養物溶液は、Z 氏培地 + 10 g/L NaNO₃ からなる)、残留養殖溶液 F および希硝酸で均質に混合し、微小藻類養殖装置 2 に供給し、そこへ、一定濃度の微小藻類種 D を加え、OD = 0.3 の最終の微小藻類懸濁液濃度を示した。微小藻類養殖装置 2 に、200 L/h の流速で、濃度 2 % (体積) の CO₂ を供給し微小藻類懸濁液の pH が < 8.5 の場合、CO₂ の供給を止め、微小藻類懸濁液が pH > 10.5 の場合、CO₂ の供給を継続させた。照度は 10000 ルクスであった。

【0 2 6 4】

養殖の完了後、微小藻類懸濁液は、濾過および分離のための微小藻類フィルター分離器

50

3に供給され、そこから得られた2.5kgの残留養殖溶液Fは、リサイクル養殖のために、 NO_x 固定栄養物流調製装置1-2に戻された。濃縮された微小藻類生物資源Gの250gが、乾燥のための乾燥器4に供給され、25gの微小藻類生成物を与えた。

【図面の簡単な説明】

【0265】

【図1】光合成独立栄養性養殖による微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図2】混合栄養性養殖による微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図3】窒素源として硝酸塩を用いた微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図4】大量の有機炭素源での微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図5】大量の有機炭素源での微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図6】 NO_x 固定方法を示すフローチャートを示す。

【図7】窒素源として NO_x 固定された栄養物流を用いた微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図8】窒素源として NO_x 固定された栄養物流を用いた微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図9】光無しで従属栄養性条件下でEM菌を添加した微小藻類の成長を示す曲線を示す。

【図10】時間経過に対する NO_x 固定速度を示す曲線を示す。

【図11】種々の条件下でクロレラ属の種の成長を示す曲線を示す。

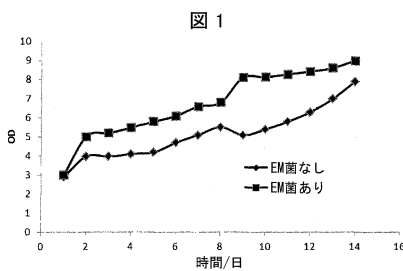
【図12】種々の条件下でSpirulina属の種の成長を示す曲線を示す。

【図13】本発明に係る総合的に行う方法を示す一般的なフローチャートを示す。

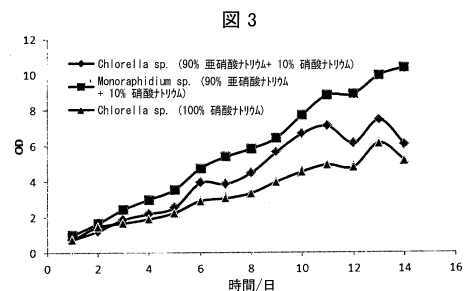
【図14】本発明に係る酸処理を伴う総合的に行う方法を示すフローチャートを示す。

【図15】本発明に係る追加の光合成独立栄養性養殖と組み合わせた酸処理を伴う総合的に行う方法を示すフローチャートを示す。

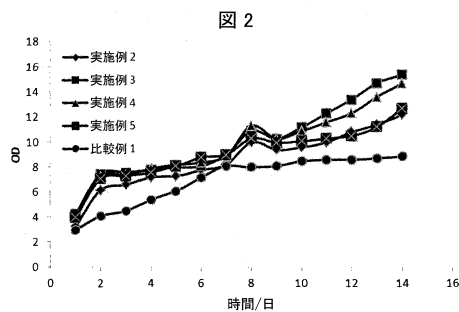
【図1】



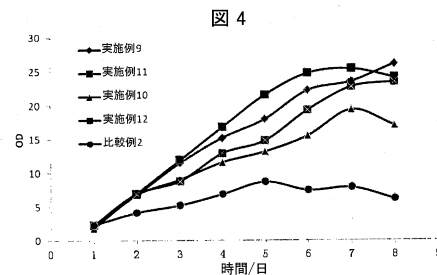
【図3】



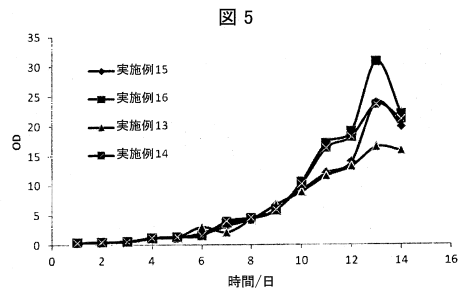
【図2】



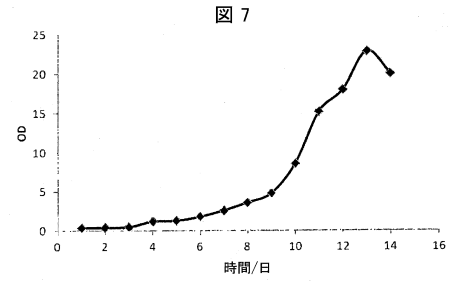
【図4】



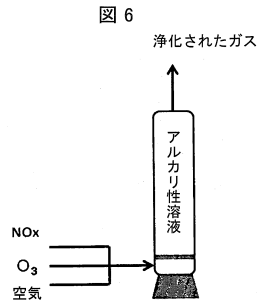
【図 5】



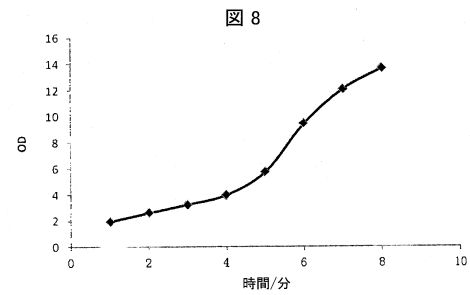
【図 7】



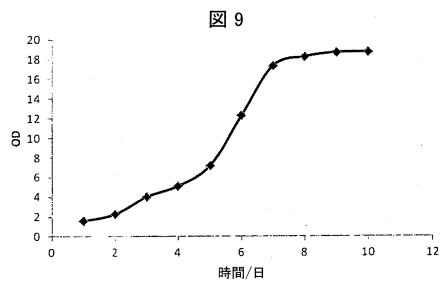
【図 6】



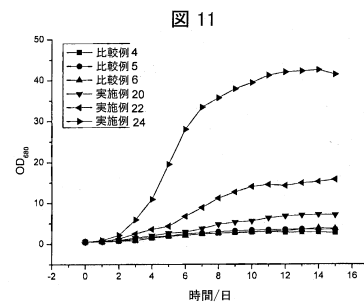
【図 8】



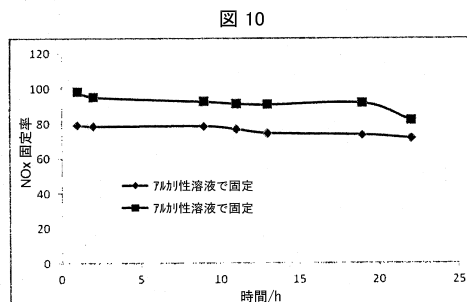
【図 9】



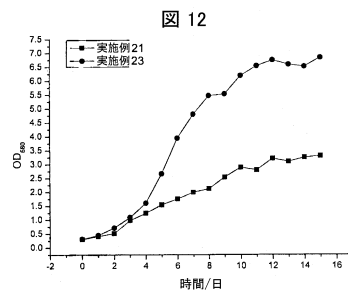
【図 11】



【図 10】



【図 12】



【図 13】

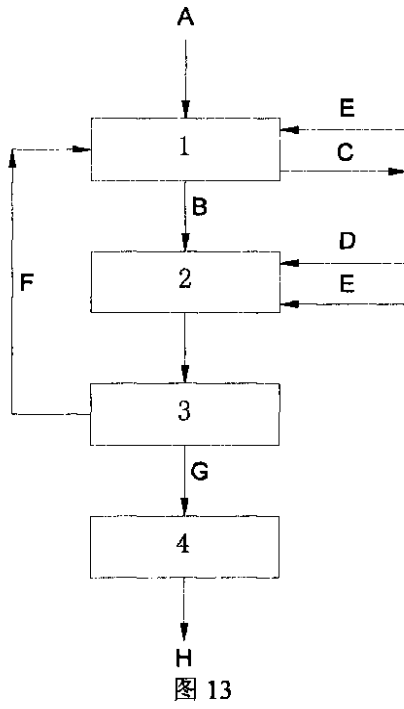


图 13

【図 14】

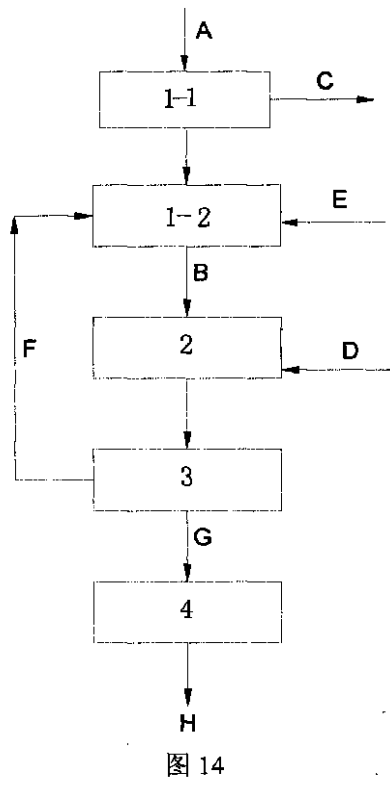


图 14

【図 15】

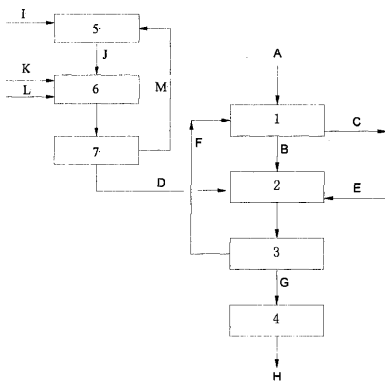


图 15

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 201410563214.X

(32)優先日 平成26年10月21日(2014.10.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

(72)発明者 栄峻峰
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 周旭華
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 程琳
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 朱俊英
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 黄緒耕
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 宗保寧
中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

合議体

審判長 森次 顕

審判官 有家 秀郎

審判官 住田 秀弘

(56)参考文献 国際公開第98/22201(WO, A1)

国際公開第2016/11784(WO, A1)

特開昭53-96381(JP, A)

米国特許第4383038(US, A)

特公昭31-6089(JP, B1)

特開平11-226351(JP, A)

米国特許出願公開第2012/219993(US, A1)

特表昭63-501286(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01G33/00-33/02

C12N1/12