

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-143786

(P2010-143786A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C 0 5 B 7/00 (2006.01)</b>	C 0 5 B 7/00 Z A B	4 D 0 0 2
<b>B 0 1 D 53/14 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/14 1 0 2	4 D 0 2 0
<b>B 0 1 D 53/58 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/34 1 3 1	4 H 0 6 1
<b>C 0 1 B 25/28 (2006.01)</b>	C 0 1 B 25/28 C	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-322309 (P2008-322309)	(71) 出願人	000250018
(22) 出願日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		住化エンビロサイエンス株式会社
			兵庫県西宮市上甲子園四丁目3番4号
		(72) 発明者	乾 圭一郎
			兵庫県西宮市上甲子園四丁目3番4号 住
			化エンビロサイエンス株式会社内
		F ターム (参考)	4D002 AA13 AB02 AC10 BA02 CA06
			DA26 FA06 GA01 GB02 GB08
			GB09
			4D020 AA09 BA12 BB03 CB01 DB03
			DB08
			4H061 AA02 BB32 CC36 CC37 CC38
			GG19 GG41 GG48 LL22 LL25

(54) 【発明の名称】 肥料製造方法

(57) 【要約】

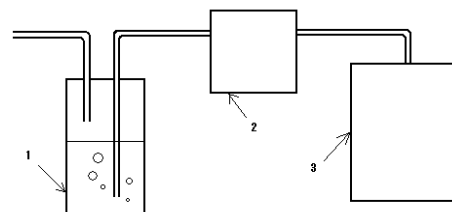
【課題】

牛糞、豚糞、鶏糞等の家畜糞尿を発酵、乾燥させるときに発生する、アンモニアを高濃度に含有するガスを利用し、肥料として使用可能なリン酸アンモニウムを調製することができるようになる。

【解決手段】

牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生するアンモニアを含有するガスを、20%以上60%以下のリン酸水溶液と接触させ、pHを6以上8以下に調整することにより、肥料として利用可能なリン酸水素二アンモニウムを製造する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生するアンモニアを含有するガスを、20%以上60%以下のリン酸水溶液と接触させ、pHを6以上8以下に調整することによりリン酸水素二アンモニウムを得る請求項1記載の肥料製造方法。

## 【請求項 2】

牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生する、1000ppm以上のアンモニアを含有するガスを、20%以上60%以下のリン酸水溶液と接触させ、pHを6以上8以下に調整することによりリン酸水素二アンモニウムを得る請求項1記載の肥料製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、牛、豚、鶏等の家畜の糞尿を処理、あるいは乾燥、発酵によって有機肥料化するとき発生する高濃度のアンモニアを含有するガスを利用してリン酸水素二アンモニウムを製造する方法に関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

牛、豚等の家畜の畜産産業や卵を得るための養鶏畜舎は大型化すると共に、畜舎および家畜の糞尿から発生する臭気大きな問題となっている。また、これらの家畜の糞尿を有機肥料として再生するためのコンポスト工場においても糞尿の発酵、乾燥の過程でアンモニアを高濃度で含む臭気が発生し問題となっている。これらの臭気は、畜舎やコンポスト工場の操業の妨げとなり、また近隣周辺にまで流れると悪臭公害となって付近の住民の苦情となる。このため、これらの臭気を脱臭または消臭することによって無害化することが必須となる。

30

## 【0003】

この目的のためにこれまでさまざまな消臭剤や脱臭剤が提案されている。これらの剤の適用方法としては、消臭剤を家畜糞尿に直接散布して消臭する方法と、家畜糞尿から発生する臭気をブローア等で分離し消臭剤と反応させる方法がある。家畜糞尿に直接処理する化学的な消臭剤としては、例えば（特許文献1）にリグニンスルホン酸もしくはその塩を用いた消臭剤、（特許文献2）には硫酸第一鉄にクエン酸またはリンゴ酸を添加した消臭組成物が提案されている。しかし、家畜糞尿に直接散布する場合には糞尿のすべてに散布することが必要になって消臭剤の使用量が膨大になり、さらに家畜糞尿を乾燥、発酵させることによって肥料を調製する工場においては肥料に消臭剤成分が混入する欠点があった。また消臭剤が水性液剤の場合には乾燥させるべき糞尿に水分を与えてしまうため肥料化の工程が妨げられてしまう欠点があった。

40

## 【0004】

家畜糞尿から臭気ガスを分離し、消臭を行う例として（特許文献3）には臭気を塩酸や硫酸等の酸性水溶液と接触させ次いでリン酸等と過酸化物とを接触させる方法が用いられている。しかしこれらの消臭剤は、消臭を行った後で臭気と消臭剤との反応物を生じ、これを廃棄物として処理する必要がある。畜舎の規模が大きくなるにつれて生じる廃棄物は莫大なものとなり、これを廃棄する労力と廃棄に必要な費用も同様に大きくなる。また廃棄物の発生が比較的少量となる消臭方法として微生物を利用した方法が提案されており、（特許文献4）にはパチルス・メガテリウム種に属する細菌を用いた脱臭剤、（特許

50

文献５）にはバチルス属微生物菌を用いた脱臭方法が提案されている。しかし微生物を利用した消臭速度は遅いため、消臭するための設備に広大な場所が必要となることや、微生物の培養の条件を維持することが困難であるという欠点があった。

【０００５】

家畜の糞尿から、あるいは糞尿を有機肥料として再生するためのコンポスト工場において糞尿を発酵、乾燥させる過程でアンモニアを高濃度で含むガスが発生することは窒素分が失われることを意味し、アンモニアとしての窒素分を回収し肥料として利用することが考えられている。（特許文献６）には、鶏糞等の有機廃棄物から発生するガスを、リン酸含有液を接触させることによってガスを処理する方法が提案されているが、処理に使用されるリン酸の濃度は０．１～１０％が好ましいとされており、生成したリン酸塩の窒素分は低濃度であった。（特許文献７）には堆肥材料から発生するアンモニアをリン酸とバイオマスを用いて回収する方法が提案されているが、オガクズや籾殻等の副資材が必要となり、またこれらを定期的に交換する必要があった。（特許文献８）および（特許文献９）には、アンモニアを含有するガスを、リン酸を含有する吸収液を接触させてリン酸アンモニウムとして除去する方法が提案されているが、原ガスのアンモニア濃度は２００～３００ppmであることと流入ガスをあらかじめ冷却しているため高濃度のリン酸アンモン溶液が得られない問題があった。

10

【０００６】

【特許文献１】特開２００４－３３７５３３号公報

【特許文献２】特開平６－１６５８１５号公報

20

【特許文献３】特開平５－１５７３２号公報

【特許文献４】特開平５－１５３９７１号公報

【特許文献５】特開２００３－１４６８２０号公報

【特許文献６】特開平１－１５１９２４号公報

【特許文献７】特開２００５－３５８１１号公報

【特許文献８】特開２００２－１４３６３９号公報

【特許文献９】特開２００２－３６１０３８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

30

牛、豚、鶏等の畜舎やこれらの家畜から生じる糞尿を発酵、乾燥させることによって発生する高濃度のアンモニアを含有するガスを利用して、悪臭としてのアンモニアの拡散を防ぎ、肥料として利用できるリン酸水素二アンモニウムを製造することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、２０％以上６０％以下の濃度のリン酸水溶液を用いて畜舎や家畜から生じる高濃度のアンモニアを含有するガスを消臭し、利用可能な肥料を製造し、アンモニアを臭気として発散させることなく有効に利用することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

40

【０００９】

すなわち本発明は、牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生する、１０００ppm以上のアンモニアを含有するガスを、２０％以上６０％以下のリン酸水溶液と接触させることにより、リン酸水素二アンモニウムを得る肥料製造方法である。

【００１０】

また本発明は、牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生する、１０００ppm以上のアンモニアを含有するガスを、２０％以上６０％以下のリン酸水溶液と接触させ、pHを６以上８以下に調整することによりリン酸水素二アンモニウム水溶液を得る液体肥料製造方法である。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 1 】

本発明の高濃度のアンモニアを含有するガスを利用して液体肥料を製造する方法を適用することにより、畜舎または家畜から発生する、アンモニアを含有するガスを効果的に除去し、高濃度のリン酸水素二アンモニウムを含有する液体肥料を製造することが可能となる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 2 】

アンモニアを含むガスからアンモニアを除去しトラップするには酸を用いることが有効であるが、硫酸や塩酸等の強酸は安価であるものの扱いにくく危険性が高い。また低分子の有機酸、例えばリンゴ酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸等を使用することも可能であるが、アンモニアとの反応物は肥料として一般的ではなく肥料としての使用が制限されコスト的にも不利である。安価で比較的安全な酸としてリン酸が挙げられ、リン酸の種類としてもオルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸等が考えられるが、肥料としての使用を考えるとオルトリン酸の使用が適している。オルトリン酸は 85 % 水溶液、75 % 水溶液または 50 % 水溶液等として工業的に生産されたものを使用することができる。

10

## 【 0 0 1 3 】

アンモニアを含有するガスとリン酸水溶液を接触させることによりアンモニアがリン酸水溶液にトラップされ、初期においてはリン酸二水素アンモニウムを生成し、さらにトラップが進むとリン酸水素二アンモニウムを生成する。効率よくアンモニアをトラップするにはリン酸水素二アンモニウムを生成するまで反応させることが望ましい。そのためには、pH の制御を 6 ~ 8 の範囲に制御することが好ましく、pH 範囲 6 以下ではリン酸とアンモニアの反応によりリン酸二水素アンモニウムが主成分となり、リン酸二水素アンモニウムはリン酸水素二アンモニウムと比較して水に対する溶解度が低いため、回収装置内で結晶として析出しやすくなる。pH を 6 以上 8 以下とすることで高濃度のリン酸水素二アンモニウム水溶液を得ることができる。pH を 8 以上とした場合にはリン酸水溶液によるアンモニアの除去率が低下し、トラップできなかったアンモニアが悪臭と認識される濃度で放出される恐れがある。高濃度のリン酸水素二アンモニウムは濃度 30 % 以下であれば液体肥料として利用することが可能であり、また取り出して冷却あるいは放冷し、リン酸水素二アンモニウムの結晶として析出させ金網でろ過することにより固形のリン酸水素二アンモニウムとすることが可能である。

20

30

## 【 0 0 1 4 】

アンモニアを含有するガスと接触させるリン酸水溶液の濃度は 20 % 以上 60 % 以下であることが適しており、60 % 以上の場合にはアンモニアを含有するガスと接触させるうちにリン酸二水素アンモニウムまたはリン酸水素二アンモニウムが結晶として析出する恐れがありスクラバー等の回収装置の稼動に影響を与える可能性がある。また 20 % 以下の場合には高濃度のリン酸水素二アンモニウム水溶液を得ることが難しくなる。

## 【 0 0 1 5 】

アンモニアとリン酸が中和反応を起こすことによって発熱を起こし、この発熱によってアンモニアをトラップしたリン酸水素二アンモニウム水溶液は加温され温度の上昇が起こる。これによってリン酸水素二アンモニウムの溶解度は上昇し、リン酸水素二アンモニウムが高濃度となったときにも結晶の析出が起こりにくくなる。十分な発熱による温度上昇が起こるには、アンモニア濃度は高いことが必要であり、牛糞、豚糞、鶏糞を発酵、乾燥させるときに発生するガスのアンモニア濃度が高く肥料調製用のガスとして適している。

40

## 【 0 0 1 6 】

高濃度アンモニアを含有するガスとリン酸水溶液を接触させる方法は特に制限されないが、反応塔におけるシャワー接触による方法、リン酸水溶液を貯めた浴槽にガスをばっ気させる方法等が挙げられる。アンモニアを含有するガスとリン酸水溶液との接触の制御は pH をコントロールすることによって可能であり、pH が 8 より高くなったとき 20 % 以上 60 % 以下のリン酸水溶液を、ポンプを用いて添加し、pH が 6 より低くなったときに添

50

加を止めることで制御することが可能である。使用するポンプについても特に制限はなく、ギアー式、ダイヤフラム式、エアー式等いずれのポンプを使用しても差し支えない。

#### 【実施例】

#### 【0017】

次に本発明の試験例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0018】

#### (試験例1)

図1に示すようにベッセルに種々の濃度のリン酸水溶液を入れ、所定のアンモニア濃度のガスを封入したバッグから、2 L / min の流速でリン酸水溶液に通過させた。経時的に pH と出口のアンモニア濃度を測定した。アンモニア濃度の測定には検知管（ガステック社製アンモニア用検知管 3 L）を用いた。またリン酸水溶液中の窒素濃度を、イオン交換クロマトグラフ装置でアンモニウムイオンを定量することにより測定した。実施例の場合には、高濃度のアンモニアを排出することなく高濃度の窒素を含有するリン酸二アンモニウム液が得られ、結晶の析出も起こらなかった。

#### 【0019】

#### 【表1】

	流入アンモニア濃度 (ppm)	リン酸濃度 (%)	pH	排出アンモニア濃度 (ppm)	液の状態	温度 (℃)	窒素含有率 (%)
比較例	200	5	4	<10	変化なし	21	0.2
比較例	200	5	6	<10	変化なし	22	0.3
比較例	200	5	8	11	変化なし	22	0.5
比較例	1000	5	4	<10	変化なし	22	0.3
比較例	1000	5	6	<10	変化なし	23	0.5
比較例	1000	5	8	50	変化なし	26	0.6
比較例	1000	25	4	<10	変化なし	24	1.9
実施例	1000	25	6	<10	変化なし	32	4.4
実施例	1000	25	8	<10	変化なし	35	5.4
比較例	1000	25	9	300	変化なし	36	5.5
比較例	2000	50	4	<10	結晶析出	27	3.2
実施例	2000	50	6	<10	変化なし	40	9.8
実施例	2000	50	8	<10	変化なし	42	10.2
比較例	800	50	4	<10	結晶析出	25	2.8
実施例	800	50	6	<10	変化なし	36	9.3
実施例	800	50	8	<10	変化なし	38	10.1
比較例	2000	75	4	<10	結晶析出	29	7.2
比較例	2000	75	6	<10	結晶析出	42	10
比較例	2000	75	8	50	結晶析出	46	10
比較例	2000	75	9	480	結晶析出	47	11

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0020】

本発明の方法によって、本来悪臭物質となる、牛糞、豚糞、鶏糞等の家畜糞尿を発酵、乾燥させるときに発生するアンモニアを高濃度に含有するガスを原料として、肥料として利用可能なリン酸アンモニウムを製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明の試験例1で用いられた概略図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0022】

- リン酸水溶液
- エアーポンプ
- アンモニア含有ガス

【図 1】

