(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2013-529546
(P2013-529546A)
(43)公表日　平成25年7月22日(2013.7.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C02F 1/42	***(2006.01)***	C02F	1/42	F	4D025
B01J 49/00	***(2006.01)***	B01J	49/00	F	
		C02F	1/42	D	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2013-517021 (P2013-517021)
(86)(22)出願日　平成23年7月1日 (2011.7.1)
(85)翻訳文提出日　平成25年2月19日 (2013.2.19)
(86)国際出願番号　PCT/DK2011/050260
(87)国際公開番号　WO2012/003833
(87)国際公開日　平成24年1月12日 (2012.1.12)
(31)優先権主張番号　10169074.1
(32)優先日　平成22年7月9日 (2010.7.9)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　513002348
リ－エヌ　テクノロジー　アンパルトセルスカブ
ＲＥ－Ｎ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ　ＡｐＳ
デンマーク王国　ルングステドキスト　ディコ－２９６０，ルングステドストランドヴェイ　５１
(74)代理人　110001302
特許業務法人北青山インターナショナル
(72)発明者　ヴェンネルグリーン，ボー
スウェーデン王国　エス－２２５９２　ルンド，オダルスレーヴ　メーラ　１６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法

(57)【要約】
本発明は、液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法に関し、この方法は、高含有量のアンモニウムを有する有機廃水を有機合成イオン交換体に接触させる工程と、アンモニウムをイオン交換体に吸着させる工程とを含む。
【選択図】図１

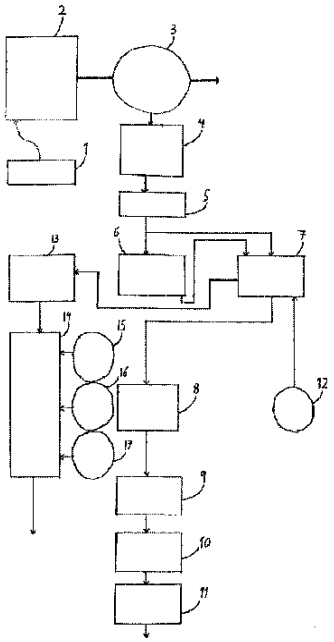


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法において、
（ｉ）アンモニア性窒素を含有する液状厩肥を含む有機廃水を供給する工程と、
（ｉｉ）使用時に１．２ｅｑ／ｌ超、好ましくは２．０ｅｑ／ｌ超を吸着する有機合成イオン交換体に前記廃水を接触させる工程と、
（ｉｉｉ）前記廃水のアンモニア性窒素を前記イオン交換体に吸着させる工程とを含み、
前記廃水中のアンモニア性窒素の濃度が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において２ｇ／ｌを超えることを特徴とする方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法において、
前記廃水の前記イオン交換体への接触前に、前記イオン交換体をNa^+形態にさせる工程をさらに含むことを特徴とする方法。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の方法において、
前記有機廃水の有機物の含有量が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において０．５～８％（ｗ/ｗ）、好ましくは１～３％（ｗ/ｗ）であり、前記有機物が、溶解され又は最大２５μｍの粒子であることを特徴とする方法。
【請求項４】
請求項１乃至３の何れか１項に記載の方法において、
工程（ｉｉｉ）に続き、前記イオン交換体が、モル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和の$NaNO_3$溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2CO_3溶液、及び／又はモル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和のＮａＣｌ溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2SO_4溶液で再生されることを特徴とする方法。
【請求項５】
請求項４に記載の方法において、
工程（ｉｉｉ）と前記イオン交換体を再生させる工程が、前記工程の１０回超、好ましくは２５回超、最も好ましくは５０回超の繰り返しを含む一連の作業を順々に遂行し、前記イオン交換体が、前記一連の作業の際に交換されないことを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１乃至５の何れか１項に記載の方法において、
前記有機廃水中のアンモニア性窒素の前記濃度が、３ｇ／ｌ、優先的には４ｇ／ｌ、好ましくは５ｇ／ｌを超えることを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１乃至６の何れか１項に記載の方法において、
前記有機廃水が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において６．５～８．０の範囲のＰＨを示すことを特徴とする方法。
【請求項８】
請求項１乃至７の何れか１項に記載の方法において、
イオン交換体のビーズの平均粒径が、０．４～１．０ｍｍ、好ましくは０．６～０．７ｍｍであり、均等係数１．２以下、好ましくは１．１以下であることを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法に関する。
【０００２】
豚小屋のように高等動物がかなりの密度で集められている所ではどこでも、排尿及び排便による様々な形態の尿素の放出は、変動する規模の環境上の問題を提起することがある。動物から排出されるとき、厩肥中にかなりの割合の窒素が尿素の形態で存在する。しか

しながら、その直後に、尿素は、ＰＨが中性の混合物中でアンモニウムと二酸化炭素に転化される。次いで、二酸化炭素が退出し、ＰＨが増加し、アンモニアは蒸発し始める。

【０００３】

アンモニアは、目や鼻や肺を刺激し、濃度が高いと、病気を引き起こし死の原因になることさえもある。大気中に多量に放出され、沼地、荒れ地及びヒースランドのような貧栄養の生態系において空気と雨によって堆積するとき、元の植物を構成する種は、好窒素性の種で置換される。

【０００４】

厩肥の堆積は一般に、馬小屋や豚小屋の床下で生じ、厩肥タンク又はラグーンに定期的に移される。糞尿は通常、厩肥がスラリーの形態となるように混合される。数ヶ月に及ぶことが多い貯蔵の後、タンク又はラグーンの内容物は、農地の上に肥料として広げられるのが通常である。窒素を提供する部分は、アンモニアとして蒸発して不快な臭気を発し、硝酸塩の形態の別の部分は、ことによると地下水に浸出したり、水路、淡水域、及び海に流出したりして、汚染及び富栄養化の更なる問題を引き起こす。

【０００５】

環境における過剰な窒素の悪影響を軽減するため、集約的畜産業、特に大規模な豚小屋を収容する多くの国々は、単位面積当たりの用地に規定量の厩肥しか分散させないという趣旨の措置を履行してきた。しかしながら、所定領域における集約的な大規模畜産用地は給餌のために集中化の導入に頼ることが多いので、窒素の地域的なプールは一般に、問題となる領域で使用可能な農地で利用され吸収されることができるものをはるかに超えて増加する。

【０００６】

したがって、ここ数十年間、開発の手続に対してかなりの注意が払われてきており、これにより厩肥中の窒素は選択的に、除去され、又は窒素負荷のより小さな領域への輸送に適した形態で肥料用として保持されることができる。

【０００７】

厩肥から窒素を回収しようとするとき、かなりの割合の窒素が厩肥の液状部分中に存在するので、固体部分及び液状部分における最初の分別が通常、種々の手段によって行われる。この分別の結果として得られる厩肥の乾燥部分は、例えば、リンが豊富な土壌改良材として、バイオマス燃料として、又はバイオガスプラント用の原料として使用してもよい。

【０００８】

公知の方法によれば、窒素は従来、アンモニアストリッピング及び／又は肥料として直接使用するため一定範囲の異質の化学物質の添加によるアンモニウム塩の沈殿によって液状厩肥部分から除去されてきた。

【０００９】

少ないエネルギー消費で複雑な工業設備に頼ることなしに液状厩肥からアンモニア性窒素を除去するために、アンモニウムイオンを吸収によって捕捉するための天然のイオン交換体の使用が提案されてきた。かくして、国際公開第９２／１２９４４号パンフレットは、液状厩肥の水相からアンモニア性窒素を除去するための天然の陽イオン交換体、特にミネラルグロコナイトの使用を開示している。濾過、凝集及び沈降の工程に引き続き、適度の窒素含有量を呈する水相をイオン交換体に接触させる。イオン交換体は、好ましくは$CaCl_2$の水溶液で再生してもよく、溶出液は、別個の生成物として貯蔵され、又は厩肥の異なる相への初期分離から生ずるどろどろしたスラリーと結合される。

【００１０】

厩肥を含有する液体からアンモニア性窒素を除去するために天然のイオン交換体を使用する従来技術の方法は、大きな希望を抱かせた。しかし残念ながら、それらの方法は、大きな期待に添えず、商業的な規模での使用には至らなかった。幾つかの主要な課題が、液状厩肥からアンモニウムを取り去る際に天然のイオン交換体の機能的作用を得ようとする試みを頓挫させた。

【００１１】
問題となっている目的に使用されると、天然のイオン交換体のベッドは、それ自身の粉砕から生ずる微細物質並びに部分的には液状厩肥に由来する有機性固形物の粒子によって閉塞する。浄化される液体の浸透は非常に妨げられ、従ってイオン交換体のバルクを通る流量、すなわちその効率は、不十分なレベル、一般には３ｍｍ／分未満まで減少する。各々のバックフラッシュ及び再生溶液による天然のイオン交換体のベッドの処理のため、イオン交換体材料の風化作用が、例えばプラントの閉塞の問題を悪化させるまで進行し、イオン交換体のベッドの種々の部分を通る抑制された不均一な流れパターンをもたらす。
【００１２】
液状厩肥からアンモニア性窒素を除去するのに利用される天然のイオン交換体の別の欠点は、本来的に陽イオン交換容量が小さく、１モル当量／リットルに達しないことが多いことである。これは、イオン交換プロセスの際にアンモニウムの十分な濃縮係数を得ることができず、実際には３の値を超えることはめったになく、一般には１であるにすぎない。吸着されたアンモニウムをイオン交換体から再生溶液中に放出した後、この液体の最終容積は一般に、プロセスの開始時点において被処理液体の容積よりも実質的に少なくはない。
【００１３】
かなりの環境上及び商業上の利益を伴うため、液状厩肥からアンモニア性窒素を除去するための天然のイオン交換体を利用するプロセスの欠陥を改善するために多くの実験が行われてきたが、これを達成するのは難しいことが分かった。実際には、液状厩肥において遭遇するような中程度の含有量乃至高含有量のアンモニウムを示す液体の処理を行うとき、イオン交換の一般原則でさえ、被処理液体に適当な化合物を添加することによってアンモニウムの塩の直接沈殿に有利なように、広範囲にわたって放棄されてきた。かくして、有機廃水の吸着によるアンモニウムの除去のための合成イオン交換体の使用もまた、先行する別の性質の冗長な工程を経てアンモニア性窒素の主要部の大半が既に処分された液体（これについては、国際公開第２００４／０８９８３３Ａ２号パンフレット及び米国特許出願公開第２００８／０５３９０９Ａ１号明細書を参照のこと）から、希釈された残留アンモニウムを除く最終処理に限定されてきた。
【００１４】
当該技術において採用される一般的な立場は、欧州特許出願公開第０１１４０３８Ａ号明細書に例示されている。前記出願は、イオン交換の使用が１５ｍＭ未満のアンモニウム濃度（これは大部分の液状厩肥で見られるものよりも少ない）においてのみ適当であることを開示している。高濃度では、化学物質を添加してアンモニウム塩を直接沈殿させることが規定されている。
【００１５】
上記のことを考慮して、本発明の目的は、液状厩肥からアンモニア性窒素を除去するための環境に優しい手順を提供することであり、この手順は、簡単で効率的かつ耐久性があり、エネルギーのほどほどの消費と異質な工業化学物質のみを必要としている。
【００１６】
この目的に対処するため、液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法が提供され、この方法は、アンモニア性窒素を含有する有機廃水を供給する工程と、使用時に１．２ｅｑ／ｌ（モル当量／リットル）超、好ましくは２．０ｅｑ／ｌ以上吸着する有機合成イオン交換体に前記有機廃水を接触させる工程と、前記有機廃水からのアンモニア性窒素を前記イオン交換体に吸着させる工程とを含み、前記有機廃水中のアンモニア性窒素の濃度が、前記有機廃水を前記イオン交換体に接触させた時点で２ｇ／ｌを超えている。
【００１７】
意外にも、有機合成イオン交換体を使用すると、液状厩肥を含有する高アンモニウム有機廃水からアンモニア性窒素を高流量かつ濃縮係数で直接除去することができ、このような方法では、イオン交換体が繰り返し再生され、長期間にわたって被処理液体に曝されて

いるときでさえも、イオン交換体のこれらの好適な性質が持続することが分かった。問題となる目的のために天然のイオン交換体を取り扱うときに遭遇する課題を考慮して、有機合成イオン交換体のビーズに対して判明した目覚ましい耐久性と効率性は－被処理液体のアンモニウム含有量を減少させる任意の前処理を必要とすることなしに－期待したものよりもはるかに大きい。

【００１８】

これにより、液状厩肥からアンモニア性窒素を除去するための強固で簡単かつ効果的な方法が提供され、厩肥の有機物分解に付随した種々の窒素化合物の排出に関連する悪影響を制御することができる。

【００１９】

本発明により処理しようとする有機廃水中に存在する液状厩肥は、任意の動物から生じたものであるが、豚、牛、又は家禽のような家畜から発生したものであることが最も多い。イオン交換体に接触させる前に、前記厩肥を都市下水のような他の種類の有機廃棄物と混合してもよい。

【００２０】

有機合成イオン交換体は、幾つかの外部源から厩肥含有廃水を受け入れる中央プラントに設置してもよく、或いは馬小屋であれ、従来の即ちルースハウジングのシステム又は豚小屋であれ、屋内又は屋外であれ、これらと関連した農場環境に設けてもよい。後者との関連によって、新しい厩肥の予測可能で安定した供給の可能性が保証される。

【００２１】

好ましくは、液状厩肥は、粗い固形物の発生を制限する等のため、厩肥の分別から得られる。任意選択的に、厩肥は、分別前にリザーバ内で短時間貯蔵される。分別は、任意の種類のセパレータ、必要に応じてスクリーン振動セパレータによって行ってもよい。厩肥は、必要に応じてスクリュープレスでの処理の後、デカンター中で分離してもよい。好ましい実施形態では、液状厩肥は、分別後でイオン交換体に接触させる前に低温殺菌される。これは、微生物の成長、従ってイオン交換体のベッド中での生物膜と微粒子コロニーの形成を妨げるために行われる。

【００２２】

有利には、液状厩肥は分別され、１つ又はそれ以上のバッファタンク中に滞留した直後に低温殺菌され、アンモニアの排出を制限するため、下に横たわり、原因となる排尿便の発生の後２日～５週間の期間内にイオン交換体に接触され、厩肥が依然として比較的新しく分別しやすいことが保証される。そのような初期段階で厩肥を処理することにより、二酸化炭素のような温室効果ガスがそれぞれ２１倍、２８９倍であるメタンと笑気ガスの排出が大規模に制限されるという付加的な利点が得られる。

【００２３】

イオン交換体に接触させた液状厩肥中の実質的に全ての固形物の平均粒径は好ましくは、イオン交換体のベッドを通る液体の流れ及びそのイオン交換容量を制限しないように、２５μｍ以下、最も好ましくは１０μｍ未満である。

【００２４】

有機合成イオン交換体は、重合プロセスにおいて強酸性官能基を用いてジビニルベンゼンを添加して架橋されるスチレンのような、ゲル樹脂で形成するのが好ましい陽イオン交換体であるが、マクロ孔タイプのものでもよい。さらに、陽イオン交換体を収容するプラントに、１つ又はそれ以上のイオン交換体を提供してもよい。

【００２５】

本発明の好ましい実施形態によれば、イオン交換体を、廃水のイオン交換体への接触前に、Na^+形態にさせる。例えば、イオン交換体がH^+イオンでプレロードされている、あるいは全く混じりけのない塩化ナトリウムである場合には、硝酸ナトリウム又は硫酸ナトリウムの溶液で処理してもよい。他の容易に溶解する陽イオン、例えばカリウムは、接触されるイオン交換体樹脂と組み合わせて被処理液体からのアンモニウムイオンの選択的な交換に適しており、イオン交換体のプレローディングを考慮してもよい。さらに、アン

モニアに富んだ古い有機廃水を、有機合成イオン交換体の別のベッドにH^+形態で接触させることができる。

【００２６】

好ましくは、有機廃水は、前記有機廃水をイオン交換体に接触させる時点で０．５～８％（ｗ／ｗ）、好ましくは１～３％（ｗ／ｗ）の有機物含有量を有し、前記有機物は、溶解されていたり最大２５μｍの粒子であったりする。意外にも、このようなかなりの含有量の有機物は、有機合成イオン交換体が工業的な処理で製造され使用されるのが通常であり且つ液体の研究が粒子及び有機物を実質的に欠いているという事実にもかかわらず、高流量及びイオン交換容量で有機合成イオン交換体のベッドの持続機能と両立することができる。

【００２７】

有利な実施形態では、イオン交換体は、その上にアンモニウムイオンを吸着させた後、モル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和の$NaNO_3$溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2CO_3溶液、及び／又はモル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和のＮａＣｌ溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2SO_4溶液を用いて再生される。意外にも、本発明者は、過剰な浸透圧衝撃の結果としてイオン交換体を無効にしないように合成イオン交換体のみをかなり弱い溶液で再生すべきであるという使用説明書における明確な警告が合成イオン交換体の方法に提示されているのもかかわらず、本出願における有機合成イオン交換体が実際に、このような極めて強力な再生剤溶液への耐性があることに気づいた。強力な再生剤溶液を使用する可能性は、高濃縮係数を得る際に強力な一因となる。さらに、濃縮食塩溶液は、イオン交換体のベッドにおける大部分の種類の微生物培養の形成を効果的に妨げるので、被処理廃水を低温殺菌する先行する工程は実際には、必須ではないことが多いかもしれない。

【００２８】

再生剤として$NaNO_3$を使用すると、アンモニウム硝酸塩が生成物として得られる点で、特に好ましい。これは、高窒素肥料として、また採炭、採鉱、採石及び建設工事用の爆薬として需要が大きい。

【００２９】

或いは、中国において需要が大きい肥料であるアンモニウム炭酸水素塩は溶出液に二酸化炭素の微細泡を通過させるようにして冷却させるとともに、再生剤としてNa_2CO_3を使用することによって調製するのが好都合であるかもしれない。

【００３０】

好適な実施形態によれば、廃水をイオン交換体に接触させる工程とイオン交換体を再生させる工程は、これらの工程の１０回超、好ましくは２５回超、最も好ましくは５０回超の繰り返しを含む一連の作業を順々に遂行し、イオン交換体は、このような一連の作業の際に交換されない。本発明者は、意外にもイオン交換体がその性能を著しく損なうことなしにそのような処理に耐えることを発見した。

【００３１】

優先的には、液状厩肥を含む有機廃水中のアンモニア性窒素の濃度は３ｇ／ｌ、優先的には４ｇ／ｌ、好ましくは５ｇ／ｌを超える。前記濃度は、下水道で通常処理される有機廃水の濃度よりもかなり高い。高い交換容量（即ち、１．２モル当量／リットル、好ましくは２．０モル当量／リットル）をもつ耐久性のあるイオン交換体を使用すると、そうしなければ実用的にも有益にもならない、高濃度のアンモニウムを含む液体をイオン交換によって好都合に処理することができる。

【００３２】

好ましい実施形態では、有機廃水は、前記廃水をイオン交換体に接触させる時点で６．５～８．０の範囲のＰＨを示す。液状厩肥を含む有機廃水が、含有する窒素の主要部分がアンモニウムの形態で提示される段階で処理されるのを確実にするために、アルカリ性に変化したままにしておくべきではない。提示されるアンモニウムのかなりの部分がアンモニアに転化される場合には、有機廃水をNa^+形態でイオン交換体に接触させるのは効果

的ではないであろう。そうではなくて、長時間の貯蔵の結果アンモニアに富んだ液状厩肥を含有する有機廃水は、上述のように、H^+形態で有機合成イオン交換体の別のベッドに接触させることができる。他方、新しい中性の厩肥を含有する有機廃水（窒素は主としてアンモニウムの形態で存在する）は、多くの市販のイオン交換体の標準的なローディングであったとしても、H^+形態でイオン交換体に接触させてはならない。このような接触は、爆発的な性質の二酸化炭素の活性化を引き起こす。

【００３３】

本発明の好ましい実施形態によれば、イオン交換体のビーズの平均粒径は、０．４～１．０ｍｍ、好ましくは０．６～０．７ｍｍであり、均等係数は、１．２以下、好ましくは１．１以下である。均等係数は、６０％の粒子が篩を通過するメッシュに相当する粒径と、１０％の粒子が篩を通過するメッシュに相当する粒径との関係として定義される。ビーズが大きすぎる場合には、ビーズの接触可能な表面積、かくしてイオン交換体のベッドの全交換容量は不十分であり、小さすぎるビーズは、全体に広がらずに被処理液体の頂面に浮いてしまう。さらに、均等係数が小さいと、有機合成イオン交換体の粒子が緊密に詰め込まれすぎず、特に天然のイオン交換体と比較すると、詰まりにくさが確保される。有機合成イオン交換体を利用すると、かなり大きな流量にすることができる。天然のイオン交換体のベッドにおいては低流量でチャネリングが、高流量で少数の構成粒子の乱れと流出が発生しがちであるという事実から見て、本発明者は、これらの現象が有機合成イオン交換体に関する課題をかなり少なくすることを発見した。さらに、好適な実施形態では、イオン交換体樹脂のビーズは、イオン交換体のベッドの下から圧縮空気を吹き抜けさせることによって、定期的に取り出してもよい。

【図面の簡単な説明】

【００３４】

以下において、本発明の好ましい実施形態を非限定的な図面を参照して説明する。

【００３５】

【図１】図１は、本発明による方法を実施するためのプラントの実施形態の概略図である。

【００３６】

さて図１を参照すると、図示されたプラントの主要な特徴が、次の符号によって参照されている。

１は被処理有機廃水に入る液状厩肥及び他の材料の受け入れ場所、２はバッファタンク、３はさらに処理される液体相から固体相を分離するためのデカンター、４はバッファタンク、５は低温殺菌ユニット、６及び７は有機合成イオン交換体のベッドを各々もつコンテナ（６は直列又は並列に配列された多数のイオン交換体のコンテナの列を表してもよい）、８はバッファタンク、９は限外濾過ユニット、１０は逆浸透ユニット、１１はバッファタンク、１２はイオン交換体の再生のための溶液を含有する容器、１３はバッファタンク、１４は混合タンク、１５は窒素形成の溶液を含有する容器、１６はリン形成の溶液を含有する容器、１７はカリウム形成の溶液を含有する容器である。図示した流れ方向に加えて、明瞭化のために図示されていない別の流れが、１２から６に、そして６から１３に出て行く。

【００３７】

次に、図１のプラントで実施されるような本発明によるプロセスの好ましい実施形態について説明する。

【００３８】

液状厩肥が、他の有機廃棄物とともに、場所１に受け入れられ、そこから必要に応じてバッファタンク２に圧送され又は搬入される。それらは、プラントの外部の源からトラックによって送出される。到着時に、液状厩肥は、１日～１５日寝かされており、比較的新しくて薄いスラリーとして提供され、窒素の大部分がアンモニウムとして提供され、ＰＨは中性であり、炭酸の含有率は高い。数日の間バッファタンク２内に滞留した後、有機廃棄物の混合物の部分は、定期的にデカンター３に搬送され、２つの部分に分離される。一

方の部分は固体部分であり、もう一方の部分は２５μｍ超の粒子を実質的に有さない液状部分である。液状部分は、液状厩肥の実質的に全ての尿素がアンモニウムと二酸化炭素に確実に転化されるのに十分な時間、バッファタンク４に貯蔵される。固体部分は外部の貯蔵所に輸送され、本発明の次のプロセスにおいては何の役割も担わない。

【００３９】

液状部分は、液体中に存在する微生物を全滅させ又はかなり減少させるように、バッファタンク４から低温殺菌ユニット５に圧送されて少なくとも７２℃で１５秒以上加熱される。このようにして、イオン交換体のベッド中にバクテリア及び真菌コロニーが形成されるのが回避され又は少なくとも遅延される。

【００４０】

低温殺菌に引き続き、この状態で濃度が４ｇ／ｌのアンモニア性窒素と２％（ｗ／ｗ）の有機物を含有する液状部分は、本実施形態では並列的に配列され内部に有機合成イオン交換体のベッドを有するコンテナ６及び７に圧送される。多量の有機廃水を処理しようとする場合には、並列に接続した別のコンテナを提供してもよい。イオン交換体は、ジビニルベンゼンの添加によって架橋されたスチレンを基材として有し、スルホン酸を官能基として有するNa^+形態のゲル樹脂で形成されている。イオン交換体の全交換容量は、リットル当たり約２モル当量に達し、平均ビーズ寸法は約０．６５ｍｍ、均等係数は約１．１である。およそ１．６m^3の容積のイオン交換体が各コンテナ中に存在し、イオン交換体のベッドの最上部における各コンテナの内部横断面積は、１．８m^2である。

【００４１】

被処理液体は、重力によって３～１０ｃｍ／分の流量（天然のイオン交換体で得られる流量より６～１０倍多い）で有機合成イオン交換体のベッドを通して浸透させる等のため、各コンテナの頂部に圧送される。作業は大気圧で進行するが、イオン交換体のベッドには、ベッドの多孔質で均一な全体構造を維持するために、コンテナの底部から最大２．０バールで定期的に圧縮空気が吹き通される。

【００４２】

透過物は、バッファタンク８に案内される。さもなければ、希釈肥料として使用するのが望ましい。或いは、透過物をイオン交換体のベッドに貫流させて、リン酸塩イオンを除去してもよい。次いで、透過物は限外濾過ユニット９及び逆浸透ユニット１０において規定された水質に調整され、最終的にバッファタンク１１に到達し、そこから、廃棄され又は局部的な需要に応じた適当な使用に供される。

【００４３】

液状厩肥を含む有機廃棄物からアンモニア性窒素を除去するためのプラントが農場と関連している場合には、透過物は、厩肥中のアンモニウムからの窒素をアンモニアに転化するのを制限するため、馬小屋又は豚小屋の床下から厩肥の連続的な又は断続的なフラッシングに用いるのが好都合である。好ましくは、フラッシングに用いられた透過物を含むフラッシングされた厩肥は、ことによると引き続く分別を伴うリザーバ内での短時間の滞留の後、イオン交換体に接触される有機廃水の主成分を形成するであろう。透過物を使用するイオン交換体からのこのフラッシングによって供給される液状厩肥の流れは適宜、アンモニウムのアンモニアへの転化を依然として制限しつつ、例えば厩肥中に含有される尿素のアンモニウムと二酸化炭素への転化を確認するように調時されるであろう。

【００４４】

このようにして、厩肥の流れが今後、本来的にアンモニア性窒素の除去のためのプロセスに組み込まれるので、透過物は、最も都合のよい方法で利用される。従って、厩肥は、規則的な流れに入り、そしてイオン交換体への接触時に依然として新鮮な状態であろう。これにより、馬小屋又は豚小屋の空気中へのアンモニアの放出は、６０％以上までも減少するかもしれず、処理しようとする液状厩肥中のアンモニアに対するアンモニウムの比率は、存在する窒素のかなりの部分がイオン交換体においてアンモニウムイオンとして捕捉されるのに十分な程に大きくなるであろう。これに対して、従来の方法で厩肥タンク又はラグーン中に長時間貯蔵される厩肥を、イオン交換体を使用して窒素から浄化しようとす

る場合には、アンモニアは、より優勢であり、同様の効果を得ようとするのであれば、酸による前処理を有する工程、又はリン酸又は硫酸の溶液で再生しようとするH^+がロードされたイオン交換体のベッドにおける別の処理を有する工程を含むことが必要となるであろう。

【００４５】

さらに、水でのフラッシングの代わりに透過物をリサイクルすることによって、かなりの節約が得られ、さらに透過物に対するフラッシングは、フラッシング自体に使用される流体が厩肥から生じているので、厩肥の容積全体に加算されないであろう。

【００４６】

本実施形態では、イオン交換体のベッドへの廃水の供給は、オンライン測定によって求められるような予め規定された濃度のアンモニウムが底部から漏れ始めるときに中断される。アンモニウム飽和コンテナの再生は、新しいコンテナに切り換えられて廃水のイオン交換処理を交替したときに開始される。このようにして、プラントが連続して作動される。

【００４７】

しかしながら、再生の前に、それぞれのイオン交換体のベッドは、イオン交換体から粒状物と有機物を洗い流す等のため、１つのベッド容積の水でフラッシングされる。

【００４８】

再生は、約５０％の飽和食塩水に相当する約４モル／ｋｇの濃度の$NaNO_3$によって行われ、$NaNO_3$は、容器１２からイオン交換体のコンテナの底部に導入される。このような濃度では、イオン交換体のベッド中に存在しているかもしれないバクテリア及び真菌は、この場合には廃水を低温殺菌する先行する工程を省くことができる程度まで殺菌される。接触されるナトリウムイオンは、例えば吸着されたカリウムイオン、次いでイオン交換体からのアンモニウムイオン並びに多少のアミノ酸と交換するように作用する。イオン交換体のベッドを再び水ですすいで硝酸ナトリウムを除きながら、予め規定された低レベルのアンモニウムがイオン交換体のベッドを退出する溶出液中に到達するまで、食塩水の供給が維持される。次いで、イオン交換体は再び、有機廃水の処理のために準備される。

【００４９】

前記すすぎ水と溶出液は、濃度が６～８％のNH_4NO_3とKNO_3の溶液としてバッファタンク１３に案内される。次いで、すすぎ水と溶出液は混合タンク１４に導かれ、そこで、最も優勢な多量栄養素の前記溶液中の割合を調整することによって、高品質の肥料が製造される。窒素、リン及びカリウムの適当な形成は容器１５、１６、１７からそれぞれ供給され、他の養分も同様に加えたほうがよい。

【００５０】

上記に概説された手順に従って作動するとき、液状厩肥を含む有機廃水の６つのベッド中に含有された極めて高比率のアンモニウムイオンは、単一のベッドの有機合成イオン交換体に吸着され、１つのベッド容積以下の再生剤溶液内に放出されてもよい。このようにして、天然のイオン交換体で得られるものよりも何倍も大きな濃縮係数を得てもよい。

【００５１】

次に、以下の非限定的な例によって本発明を説明する。

【００５２】

例：異なるタイプの有機合成イオン交換体の試験

それぞれゲル樹脂タイプとマクロ孔タイプの２つの有機合成陽イオン交換体をＮａ形態にして、アンモニウムの保持容量に関して比較した。

NH_4^+-Nの溶液の接触されたベッド容積 (5 g/l)	強酸性官能基およびNa形態のアンモニウム保持をもつダウエックス(Dowex) G-26 ゲル樹脂陽イオン交換体 %	強酸性官能基およびNa形態のアンモニウム保持をもつダウエックス(Dowex) M-31 マクロ孔陽イオン交換体 %
0.0	100.0	100.0
0.8	100.0	100.0
1.0	100.0	100.0
1.2	100.0	100.0
1.4	100.0	100.0
1.6	100.0	100.0
1.8	100.0	100.0
2.0	100.0	100.0
2.2	100.0	100.0
2.4	100.0	100.0
3.2	100.0	100.0
4.0	100.0	95.3
4.8	98.0	92.2
5.6	89.0	37.8
6.4	69.0	22.2
7.2	46.0	10.0
8.0	7.0	0.0

【００５３】
ゲル樹脂タイプのイオン交換体が最良の浄化性質を示したが、マクロ孔タイプのイオン交換体も本発明の目的に十分に適用できることが分かった。
【００５４】
選択された養分の分離効率
本発明を実施するための実物大のプラントをオランダのステルクセル（Ｓｔｅｒｋｓｅｌ）のヴァーヘニンゲン大学スワイン・リサーチセンター（Ｗａｇｅｎｉｎｇｅｎ Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ，Ｓｗｉｎｅ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｃｅｎｔｒｅ）に設置した。１週間経過した豚の厩肥をデカンターを用いて固形部分と液体部分に分離した。液体部分をすぐにバッファタンクに貯蔵し、そこから有機合成イオン交換体上に圧送した。
【００５５】
イオン交換体を、ジビニルベンゼンの添加によって架橋されたスチレンを基質として有し、スルホン酸を官能基として与えられたゲル樹脂のビーズによってNa^+形態で構成した。イオン交換体の全交換容量は、およそ２モル当量／リットルに達し、ビーズの平均寸法は約０．６５ｍｍであった。イオン交換体のビーズのバルクの均等係数は、約１．１であった。容積がおよそ１．６m^3のイオン交換体を一列に並んだ各コンテナに提供し、イオン交換体のベッドの頂面における各コンテナの内部横断面積はおよそ１．８m^2であっ

た。

【００５６】

被処理液体を、重力によっておよそ７ｃｍ／分の流量で有機合成イオン交換体のベッドに浸透させる程に各コンテナの頂部に圧送した。予め規定されたアンモニウム漏洩閾値によって定められるようなイオン交換体のそれぞれのベッドの飽和時に、それぞれのベッドを濃度が約４モル／ｋｇのＮａＮＯ$_3$の溶液で再生し、イオン交換体によって吸着された養分を含んだ溶出液を生成した。溶出液中において予め規定された低レベルのアンモニウムに到達するまで、再生を継続した。

【００５７】

分離効率は、上述の手順に従って処理した後に最終的には溶出液になる養分当たりの質量入力の割合の基準となる。分離効率を、溶出液中の養分の質量を養分の質量入力で除することによって計算した。

【００５８】

試験１:有機物含有量が１．６％（ｗ／ｗ）、アンモニア性窒素含有量が４．３ｇ／ｌの液体部分７３０４ｋｇ全部を処理した。

養分	全窒素	全カリウム	NH_4-N
分離効率(%)	64	97	87

【００５９】

試験２:有機物含有量が１．０％（ｗ／ｗ）、アンモニア性窒素含有量が１．９ｇ／ｌの液体部分６４７６ｋｇ全部を処理した。

養分	全窒素	全カリウム	NH_4-N
分離効率(%)	60	93	89

【００６０】

明らかなように、カリウム並びにアンモニア性窒素についての非常に高い分離効率を発見した。しかしながら、イオン交換体の飽和及び再生の動作を上述のような予め規定されたアンモニウムの閾値を参照して行っている限りは、分離効率は、所望ならば前記閾値を調整することによって１００％に近い値までさらに増大しそうである。

【００６１】

浸透圧衝撃に抗するイオン交換体の耐性

反復する浸透圧衝撃が有機合成イオン交換体にどのような影響を及ぼすかを調べるため、試験を行った。４モル／ｋｇのＮａＮＯ$_3$及び１％（ｗ／ｗ）のＮＨ$_4$Ｃｌの溶液を、１０分毎に交互に有機合成イオン交換体のベッドに接触させた。５０サイクル実施したが、これは、イオン交換体が溶液の１００回の転換を受け、それらを各々、浸透圧衝撃とみなしてもよいことを意味する。次いで、イオン交換体のビーズの任意のサンプルを、分析のため製造者に送った。およそ５％のビーズにひびが入っていたことが分かった。しかしながら、未使用のイオン交換体においてひびが入っていないビーズの当初の含有率は、最小比率９５％まで保証されているにすぎなかった。従って、浸透圧衝撃処理について著しく悪化させる影響は発見されなかった。

【００６２】

容量と流れの持続性

本発明の方法によって作動するプラントにおいてプラントからイオン交換体材料を交換することなしに液状厩肥を連続して１２ヶ月処理した後でさえ、イオン交換容量の低下、流量の減少、又はバクテリアの成長に関する問題は生じなかった。

【図１】

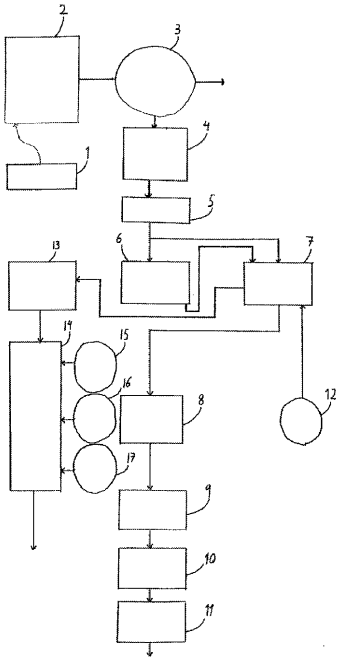


Figure 1

【手続補正書】
【提出日】平成24年5月7日(2012.5.7)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
液状厩肥を含む有機廃水からアンモニア性窒素を除去するための方法において、
（ｉ）アンモニア性窒素を含有する液状厩肥を含む有機廃水を供給する工程と、
（ｉｉ）使用時に１．２ｅｑ／ｌ超、好ましくは２．０ｅｑ／ｌ超を吸着する有機合成イオン交換体に前記廃水を接触させる工程と、
（ｉｉｉ）前記廃水のアンモニア性窒素を前記イオン交換体に吸着させる工程とを含み、前記廃水中のアンモニア性窒素の濃度が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において２ｇ／ｌを超え、前記有機廃水の有機物の含有量が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において０．５～８％（ｗ/ｗ）、好ましくは１～３％（ｗ/ｗ）であり、前記有機物が、溶解され又は最大２５μｍの粒子であることを特徴とする方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法において、
前記廃水の前記イオン交換体への接触前に、前記イオン交換体をNa^+形態にさせる工程をさらに含むことを特徴とする方法。
【請求項３】
請求項１乃至２の何れか１項に記載の方法において、
工程（iii）に続き、前記イオン交換体が、モル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和の$NaNO_3$溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2CO_3溶液、及び／又はモル濃度が２モル／ｋｇから完全飽和のＮａＣｌ溶液、及び／又はモル濃度が１モル／ｋｇから完全飽和のNa_2SO_4溶液で再生されることを特徴とする方法。
【請求項４】
請求項３に記載の方法において、
工程（iii）と前記イオン交換体を再生させる工程が、前記工程の１０回超、好ましくは２５回超、最も好ましくは５０回超の繰り返しを含む一連の作業を順々に遂行し、前記イオン交換体が、前記一連の作業の際に交換されないことを特徴とする方法。
【請求項５】
請求項１乃至４の何れか１項に記載の方法において、
前記有機廃水中のアンモニア性窒素の前記濃度が、３ｇ／ｌ、優先的には４ｇ／ｌ、好ましくは５ｇ／ｌを超えることを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１乃至５の何れか１項に記載の方法において、
前記有機廃水が、前記廃水の前記イオン交換体への接触時点において６．５～８．０の範囲のＰＨを示すことを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１乃至６の何れか１項に記載の方法において、
イオン交換体のビーズの平均粒径が、０．４～１．０ｍｍ、好ましくは０．６～０．７ｍｍであり、均等係数１．２以下、好ましくは１．１以下であることを特徴とする方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DK2011/050260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D61/04 B01D61/16 B01D61/58 B01J39/04 C02F1/42
ADD. C02F1/44 C02F9/02 C02F9/10 C02F101/16 C02F103/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D B01J C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/089833 A2 (STARING MASKINFABRIK AS [DK]; JENSEN JENS OESTERGAARD [DK]) 21 October 2004 (2004-10-21) cited in the application page 2, line 30 - page 4, line 23 page 6, line 1 page 10, line 24 - page 11, line 15 page 18, line 3 - line 14 page 22, line 4 - line 22 page 33 - page 34 -----	1-8
A	US 2008/053909 A1 (FASSBENDER ALEXANDER G [US]) 6 March 2008 (2008-03-06) cited in the application claims 18-22 paragraphs [0033], [0052] ----- -/--	1-8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 September 2011	14/09/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Châtellier, Xavier

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DK2011/050260

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	François de Dardel and Thomas V. Arden: "Ion exchangers" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition", 1989, VCH, Weinheim, XP002612512, ISBN: 3-527-20114-9 vol. A14, pages 393-459, page 400	1
A	JP 2001 009481 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO; KURITA WATER IND LTD) 16 January 2001 (2001-01-16) paragraph [0010]	1

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DK2011/050260

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004089833 A2	21-10-2004	NONE	
US 2008053909 A1	06-03-2008	NONE	
JP 2001009481 A	16-01-2001	JP 4177521 B2	05-11-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クリステンセン，イェンス トラドスボルグ
スウェーデン王国 ストックホルム エス－１１８２６，レプスラガルガータン ２１

Ｆターム(参考) 4D025 AA09 AB09 BA08 BA22 BB02 BB10 CA03 CA05 DA05 DA10