

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4823552号
(P4823552)

(45) 発行日 平成23年11月24日 (2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日 (2011.9.16)

(51) Int.Cl.		F I		
B O 1 D	21/01	(2006.01)	B O 1 D	21/01
A O 1 K	1/01	(2006.01)	A O 1 K	1/01
C O 2 F	1/56	(2006.01)	C O 2 F	1/56
C O 2 F	11/14	(2006.01)	C O 2 F	11/14

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-120184 (P2005-120184)	(73) 特許権者	301057923
(22) 出願日	平成17年4月18日 (2005.4.18)		ダイヤニトリックス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-297228 (P2006-297228A)		東京都港区芝一丁目6番10号
(43) 公開日	平成18年11月2日 (2006.11.2)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成20年4月9日 (2008.4.9)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 畜産廃水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

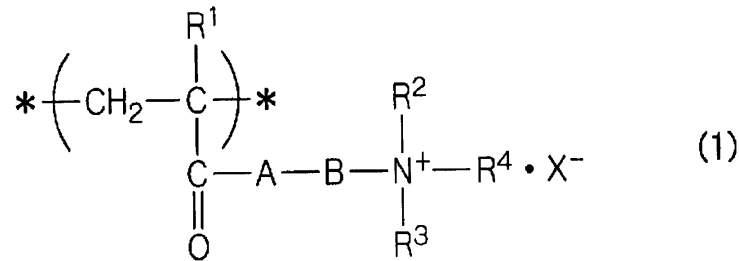
【請求項 1】

畜産施設より発生する汚濁物質を含む畜産廃水に、2種以上の高分子凝集剤を添加して廃水処理する畜産廃水の処理方法であって、

高分子凝集剤の少なくとも1種が、下記構造式(1)～(3)のいずれかで示されるカチオン性単位を50モル%以上有し、4質量%食塩水に濃度0.5質量%で含有させた際の溶液の粘度が40 mPa・s以下になる第1のカチオン性ポリマーであり、

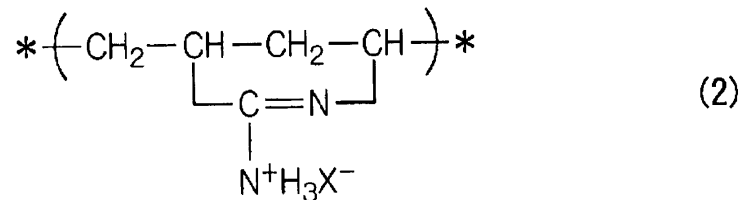
高分子凝集剤の少なくとももう1種が、下記構造式(1)～(3)のいずれかで示されるカチオン性単位を有し、4質量%食塩水に濃度0.5質量%で含有させた際の溶液の粘度が60 mPa・s以上になる第2のカチオン性ポリマーであることを特徴とする畜産廃水の処理方法。

【化 1】



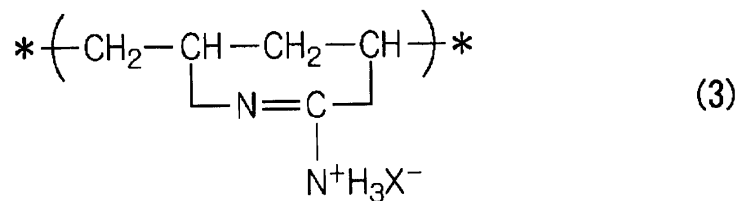
10

【化 2】



【化 3】

20



構造式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基を示し、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシル基を示し、 R^4 は水素、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシル基、ベンジル基のいずれかを示し、Aは酸素またはNH、Bは炭素数1～4のアルキレン基を示す。また、構造式(1)～(3)中のXは、 Cl^- 、 Br^- 、 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ を示す。

30

【請求項 2】

畜産廃水に添加する前に、第1のカチオン性ポリマーと第2のカチオン性ポリマーとをあらかじめ混合しておくことを特徴とする請求項1に記載の畜産廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、畜産施設から発生する汚濁物質(例えば、家畜糞尿等)を含む畜産廃水の処理方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、牛、豚、馬、鶏等の家畜を飼育する畜産施設では、家畜から出る糞尿を敷きわら、籾殻等に吸収させ堆肥化することで有効活用してきた。しかし、近年、酪農の大規模化や、いわゆる野積み、素掘り等の処理に対する規制が厳しくなっているため、家畜糞尿の効率的な処理方法の開発が急務となっている。

そこで、家畜糞尿の処理方法としては、高分子凝集剤を用いた廃水処理法を適用することが知られている。そのなかで近年増えている廃水処理法は、例えば、家畜の原糞尿(汚濁物質)中の大きな固形分をセパレーターで取り除いた液に、カチオン性または両性の高

50

分子凝集剤を含む水溶液を添加して固形分を凝集させ、固形分を脱水分離した後、残った濾液を曝気槽に送り、活性汚泥処理する方法である。その際、曝気槽から排出される余剰汚泥は、セパレーターで分離された原糞尿と混合した後に高分子凝集剤で凝集分離する。そして、凝集分離により得られた固形分は、発酵処理されて堆肥化される。

【 0 0 0 3 】

上記廃水処理法では、廃液を全量曝気槽で処理する場合に比べ固形分が除去されるため、曝気槽の負荷増大を抑えることができる一方で、原糞尿を多く含む畜産廃水をそのまま凝集処理しなければならないため、凝集処理が難しく、かつ処理水の濁度やCOD値が低下しにくいという問題があった。これは、ひとつには原糞尿を多く含む廃水は有機分が多く、アニオン荷電が多いため、アニオン荷電を中和するカチオン性または両性の凝集剤が多量に吸着されるためである。また、畜産廃水は、高塩濃度でかつpHが高いため、凝集剤の吸着速度が遅くなり、凝集剤の反応性が低下するためである。特に、反応性の低下は分子量の高い高分子凝集剤においては顕著である。

この対策として、特許文献1では高分子凝集剤を分割添加する方法が提案されている。

【特許文献1】特開2004-202401号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、特許文献1に記載の処理方法は複雑であるため、既存の廃水処理装置を使用できないという問題があった。

凝集剤の反応性を高めるためには、畜産廃水に添加する高分子凝集剤水溶液の液粘度を下げる方法が考えられるが、高分子凝集剤を含み、高粘度化しやすい高分子凝集剤水溶液の粘度を下げるためには、希薄溶液にしなければならない。ところが、希薄な高分子凝集剤水溶液を用いると、高分子凝集剤水溶液の量が多くなるため、廃水処理装置を大きくしなければならないし、必要とする水の量が多くなるという問題があり、現実的ではない。

また、高分子凝集剤の分子量を下げることにより高分子凝集剤水溶液の粘度を下げることもできるが、その場合には、固形分の脱水性が低下するので、実用的ではない。

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、畜産廃水中の汚濁物質を容易に凝集させることができ、しかも既存の廃水処理装置を使用できる畜産廃水の処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の高分子凝集剤を組み合わせることで、畜産廃水中の汚濁物質を容易に凝集できることを見出し、以下の畜産廃水の処理方法を発明した。

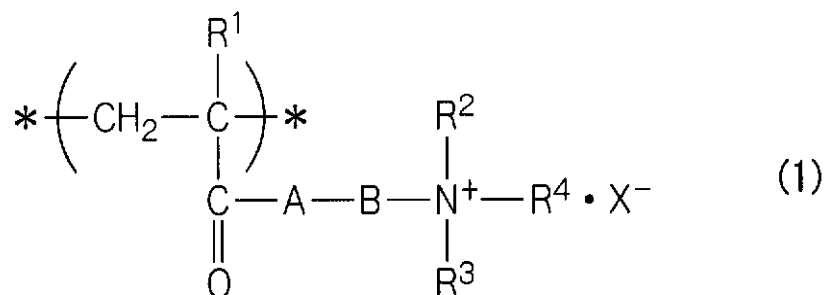
すなわち、本発明の畜産廃水の処理方法は、畜産施設より発生する汚濁物質を含む畜産廃水に、2種以上の高分子凝集剤を添加して廃水処理する畜産廃水の処理方法であって、

高分子凝集剤の少なくとも1種が、下記構造式(1)～(3)のいずれかで示されるカチオン性単位を50モル%以上有し、4質量%食塩水に濃度0.5質量%で含有させた際の溶液の粘度が40mPa・s以下になる第1のカチオン性ポリマーであり、

高分子凝集剤の少なくとももう1種が、下記構造式(1)～(3)のいずれかで示されるカチオン性単位を有し、4質量%食塩水に濃度0.5質量%で含有させた際の溶液の粘度が60mPa・s以上になる第2のカチオン性ポリマーであることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

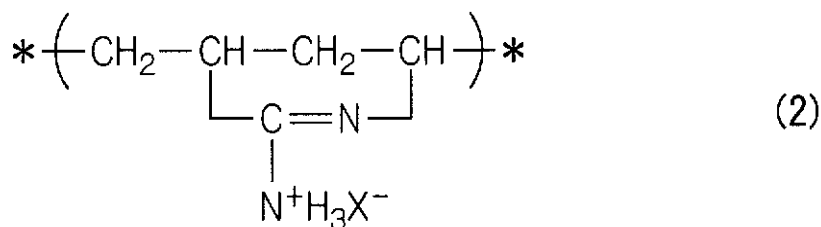
【化 1】



10

【 0 0 0 7 】

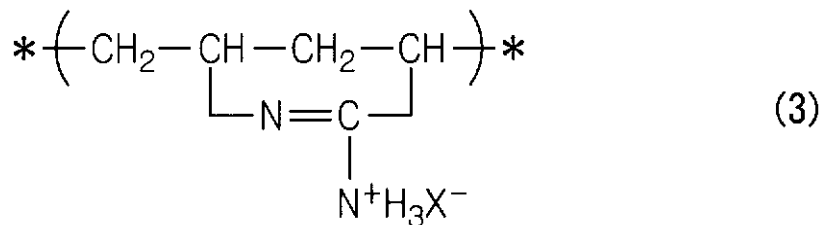
【化 2】



20

【 0 0 0 8 】

【化 3】



30

【 0 0 0 9 】

構造式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基を示し、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシル基を示し、 R^4 は水素、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシル基、ベンジル基のいずれかを示し、Aは酸素またはNH、Bは炭素数1～4のアルキレン基を示す。また、構造式(1)～(3)中のXは、 Cl^- 、 Br^- 、 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ を示す。

また、本発明の畜産廃水の処理方法においては、畜産廃水に添加する前に、第1のカチオン性ポリマーと第2のカチオン性ポリマーとをあらかじめ混合しておくことが好ましい。

【発明の効果】

40

【 0 0 1 0 】

本発明の畜産廃水の処理方法によれば、畜産廃水中の汚濁物質を容易に凝集させることができ、しかも既存の廃水処理装置を使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の畜産廃水の処理方法は、畜産施設より発生する汚濁物質を含む畜産廃水に、2種以上の高分子凝集剤を添加して廃水処理する方法である。

【 0 0 1 2 】

この畜産廃水の処理方法においては、高分子凝集剤の少なくとも1種が、上記構造式(

50

1) ~ (3) のいずれかで示されるカチオン性単位を有し、4 質量% 食塩水に濃度 0.5 質量% で含有させた際の溶液の粘度が 40 mPa・s 以下になる第 1 のカチオン性ポリマーである。好ましくは 5 ~ 40 mPa・s の範囲である。

この第 1 のカチオン性ポリマー中のカチオン性単位量は 50 モル% 以上が好ましく、60 モル% 以上がより好ましい。第 2 のカチオン性ポリマーより粘度が低い第 1 のカチオン性ポリマーは、第 2 のカチオン性ポリマーより先に汚濁物質表面の電荷を中和すると思われるため、カチオン性単位量が 50 モル% 以上とカチオン度が高ければ、凝集速度をより速くすることができる。

また、高分子凝集剤の少なくとももう 1 種は、上記構造式 (1) ~ (3) のいずれかで示されるカチオン性単位を有し、4 質量% 食塩水に濃度 0.5 質量% で含有させた際の溶液の粘度が 60 mPa・s 以上になる第 2 のカチオン性ポリマーである。好ましくは 60 ~ 150 mPa・s の範囲であり、より好ましくは 60 ~ 130、さらに好ましくは 60 ~ 100 である。

なお、溶液の粘度はポリマーの分子量の指標となるものであり、溶液の粘度が低い程、分子量が低くなる（あるいは、溶液の粘度が高い程、分子量が高くなる）。よって、第 1 のカチオン性ポリマーは、第 2 のカチオン性ポリマーより分子量が低い。

【0013】

構造式 (1) 中、 R^1 は水素またはメチル基を示す。

R^2 , R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）またはアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）を示す。

R^4 は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）、ベンジル基のいずれかを示す。

また、A は酸素または NH、B は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基（メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基）を示す。

また、構造式 (1) ~ (3) 中の X は、 Cl^- 、 Br^- 、 $1/2 SO_4^{2-}$ を示す。

構造式 (1) で示される単位的具体例としては、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

構造式 (1) ~ (3) のいずれかで示される単位を有していることにより、高分子はカチオン性を示し、汚泥粒子のアニオン性電荷を中和すると共に、表面に吸着架橋し分散粒子を凝集させることができる。さらに畜産廃水のような pH の高い汚泥においても構造式 (1) のカチオン基はその解離度が低下しないので好ましい。

【0014】

構造式 (1) で示されるカチオン性単位を有するポリマーでは、構造式 (1) で示されるカチオン性単位以外の単位として、例えば、(メタ) アクリル酸及び/または(メタ) アクリルアミドなどが挙げられる。ポリマー中に構造式 (1) で示されるカチオン性単位が 1 種含まれていてもよいし、2 種以上含まれていてもよい。また、微量の架橋成分が含まれていてもよい。

構造式 (2) または (3) で示されるカチオン性単位を有する高分子はポリアミジンであり、構造式 (2) および (3) の単位は 40 モル以上であることが好ましい。構造式 (2) および (3) 以外の単位としては、例えば、ビニルアミン単位、アクリロニトリル単位、ビニルホルムアミド単位などが挙げられる。

【0015】

第 1 のカチオン性ポリマーおよび第 2 のカチオン性ポリマーは、周知の重合方法、例えば、水溶液重合、懸濁重合、乳化重合、光重合等により得られる。また、これらポリマーの形態としては、例えば、粉末、溶液、エマルジョン、ディスパーションなどのいずれであっても構わない。

【0016】

高分子凝集剤は水溶液化して畜産廃水に添加することが好ましい。高分子凝集剤を含む

10

20

30

40

50

水溶液（以下、高分子凝集剤水溶液と略す。）中の高分子凝集剤濃度は0.05～0.5質量％であることが好ましく、0.1～0.3質量％であることが好ましい。

高分子凝集剤水溶液には、第1のカチオン性ポリマーおよび第2のカチオン性ポリマー以外に、必要に応じて、ノニオン性、アニオン性の凝集剤や無機凝集剤が含まれていても構わない。

【0017】

高分子凝集剤水溶液の調製方法としては特に限定されないが、プロセスが簡略になることから、畜産廃水に添加する前に、第1のカチオン性ポリマーと第2のカチオン性ポリマーとをあらかじめ混合しておくことが好ましい。第1のカチオン性ポリマーと第2のカチオン性ポリマーとをあらかじめ混合する方法としては、例えば、第1のカチオン性ポリマーと第2のカチオン性ポリマーとを別々に水に溶解し、それらを混合する方法、同時に水に溶解する方法などが挙げられる。

10

【0018】

上記高分子凝集剤が添加される畜産廃水は、例えば、畜産施設より発生する汚濁物質のみを含む廃水であってもよいし、該凝集処理の後工程の曝気槽から引き抜かれた余剰汚泥と前記汚濁物質とを含んだ廃水であってもよい。汚濁物質と余剰汚泥とを含む場合には、汚濁物質と余剰汚泥との質量比が5：5～10：0であることが好ましい。

畜産施設より発生する汚濁物質としては、牛、豚、馬、鶏等の家畜の糞尿が挙げられる。

また、畜産廃水に上記高分子凝集剤水溶液を添加する方法としては特に制限されず、周知の方法を採用できる。

20

【0019】

上記高分子凝集剤を畜産廃水に添加することにより、汚濁物質が凝集して固形分（フロック）が形成する。そして、固形分を各種の分離装置により分離した後、ウェット状態の固形分を脱水する。脱水に使用する脱水装置としては、例えば、プレス脱水、遠心デカンター、スクリーンプレス、多重円盤式脱水機、ロータリープレスフィルター、真空脱水機などが挙げられる。

また、固形分を分離して残存した濾液を、曝気槽に送り、活性汚泥処理し、汚泥を分離除去して処理水を得る。

以上のように畜産廃水を廃水処理することにより、乾燥固形分と処理水とを得る。

30

【0020】

上述した畜産廃水の処理方法では、2種以上の特定の高分子凝集剤を畜産廃水に添加するため、フロックの形成速度（凝集速度）が速い上に、大きく成長させることができ、しかも容易に濾過できるため、固形分分離後の濾液の濁度およびCOD値を小さくすることができる。この理由は定かではないが、高分子凝集剤の分子量により拡散速度が異なり、拡散が速い低分子量凝集剤（第1のカチオン性ポリマー）が先に汚濁物質と反応して微粒子を形成し、続いて、高分子量凝集剤（第2のカチオン性ポリマー）がある程度成長した粒子を結合させるため、それぞれ単独の場合より凝集が速くなっているものと考えられる。なお、第2のカチオン性ポリマーのみではフロックの形成が遅い上に、フロックがべたつき気味で水との分離性が低く、濾過する際の濾過速度が遅い。一方、第1のカチオン性ポリマーのみでは小さいフロックは出来るが大きく成長しないため、濾過が遅い上に、目漏れが多く、濾液が濁る。

40

また、上述した畜産廃水の処理方法では、高分子凝集剤水溶液を希薄にする必要がないから、既存の廃水処理装置を使用できる。

【実施例】

【0021】

以下に、本発明をより具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

以下の例において用いた高分子凝集剤は表1に示すA～Eである。高分子凝集剤A～Cは第2のカチオン性ポリマーであり、高分子凝集剤D、Eは第1のカチオン性ポリマーで

50

ある。

また、A～Eの高分子凝集剤のカチオン性単位は、

A～C：アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 100モル%

D，E：アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 80モル%と

、メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 5モル%

高分子凝集剤における上記カチオン性単位以外の単位は、アクリルアミドである。

なお、高分子凝集剤水溶液の粘度は、次のようにして求めた。すなわち、4質量%食塩水中のポリマー濃度0.5質量%溶液の粘度は、高分子凝集剤2.5g、食塩20gを純水に溶解し、合計500gの水溶液を調製し、その水溶液を25でB型回転粘度計(60rpm)で測定することにより求めた。

【0022】

【表1】

高分子凝集剤	カチオンユニットモル数 (モル%)	高分子凝集剤水溶液の粘度 (mPa・S)
A	80	80
B	60	65
C	40	75
D	85	17
E	40	30

【0023】

(実施例1、2、比較例1～3)

畜産廃水であるA養豚場廃水(固形分3.38質量%)300mlをビーカーにとり、そのビーカーに、表1に示す高分子凝集剤2.5gを475gの純水に溶解させた0.1質量%の高分子凝集剤水溶液を表2に示す添加量で添加した。その後、ビーカー内をスパチュラにより30秒間に100回の割合で攪拌して汚濁物質を凝集させた。

この凝集処理および凝集処理により得たフロックを以下のように評価した。評価結果を表2に示す。

フロック生成時間：攪拌開始からフロックが形成されるまでの時間を計測した。

フロック径：凝集して形成されたフロックの平均径を測定した。

水抜け性：凝集汚泥を48メッシュの濾布で濾過し、10秒間の濾液量を測定して水抜け性を評価した。

濾液濁り：目視により濾液の濁りを判定した。

【0024】

【表2】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
凝集剤	D:C=1:1	D:A=1:1	C	D	D
添加量 (ppm)	150	150	150	150	200
フロック生成時間 (秒)	20	20	30<	20	20
フロック径 (mm)	4	4	—*	1<	2<
水抜け性 (cm ³)	158	165	遅い	60	103
濾液濁り	殆ど無い	殆ど無い	殆ど無い	濁る	濁る

* 固形分が水から分離したがフロックは弱く、粒子を形成しなかった。

【0025】

(実施例3、比較例4～7)

A 養豚場廃水の代わりに B ファーム畜産廃水（固形分 5 . 1 5 質量 %）を用い、高分子凝集剤水溶液を表 3 に示す添加量で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして汚濁物質を凝集させ、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 2 6 】

【表 3】

	実施例	比較例			
	3	4	5	6	7
凝集剤	D:B=1:1	B	D	D	D:E=1.1
添加量（ppm）	300	300	300	350	400
フロック生成時間（秒）	1 8	3 0 <	2 0	2 0	2 0
フロック径（mm）	3	— *	1 <	2	1
水抜け性（cm ³ ）	1 1 9	遅い	4 0	8 5	4 0
濾液濁り	殆ど無い	殆ど無い	濁る	濁る	濁り多い

* 固形分が水から分離したがフロックは弱く、粒子を形成しなかった。

【 0 0 2 7 】

第 1 のカチオン性ポリマーと第 2 のカチオン性ポリマーとを畜産廃水に添加した実施例 1 ～ 3 の処理方法では、凝集速度が速く、フロック径が大きく、濾過の水抜け性が良好であり、濾液の濁りが少なかった。

これに対し、高分子凝集剤が第 2 のカチオン性ポリマーのみである比較例 1 , 4 の処理方法では、凝集速度が遅く、しかもフロックを形成しなかった。

また、高分子凝集剤が第 1 のカチオン性ポリマーのみである比較例 2 , 3 , 5 ～ 7 の処理方法では、フロック径が小さく、水抜け性が低く、濾液は濁っていた。

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 野呂 崇

東京都中央区京橋一丁目12番5号 ダイヤニトリックス株式会社内

(72)発明者 森 康治

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開2004-210986(JP,A)

特開2004-209413(JP,A)

特開2002-177706(JP,A)

特開2003-175302(JP,A)

特開2004-202401(JP,A)

特開平06-218399(JP,A)

特開平06-218400(JP,A)

特開平10-249398(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 21/01

C02F 1/52 - 1/56

C02F 11/00 - 11/20

A01K 1/01