

平成 15 年 10 月 21 日

POPs 農薬無害化処理技術実証試験結果 概要

「POPs 農薬無害化処理技術等検討会」における議論を踏まえて、2 技術を選定し、実際に埋設されていた POP 等農薬（ストックホルム条約対象物質のうち日本で農薬として登録実績のあった DDT、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘブタクロルの 6 物質に、埋設農薬の対象となっていた BHC を加えた 7 物質を含む農薬）をサンプルとして、平成 13、14 年度の 2 ヶ年にわたり実証試験を実施した。

・直接溶融ロータリーキルン方式

1. 平成 13 年度試験

(1) 試験の目的

実証試験施設において、試験的に投入された POPs 等農薬が適切に分解されているかどうかを確認する目的で実証試験を行った。同時に無害化プロセスから排出される環境負荷の確認も行った。

(2) 試験施設

- ・施設名 : 月島機械(株)環境プロセス開発センター内 直接溶融ロータリーキルン
- ・排ガス処理 : 2 次燃焼炉 + バグフィルター (石灰を噴霧)

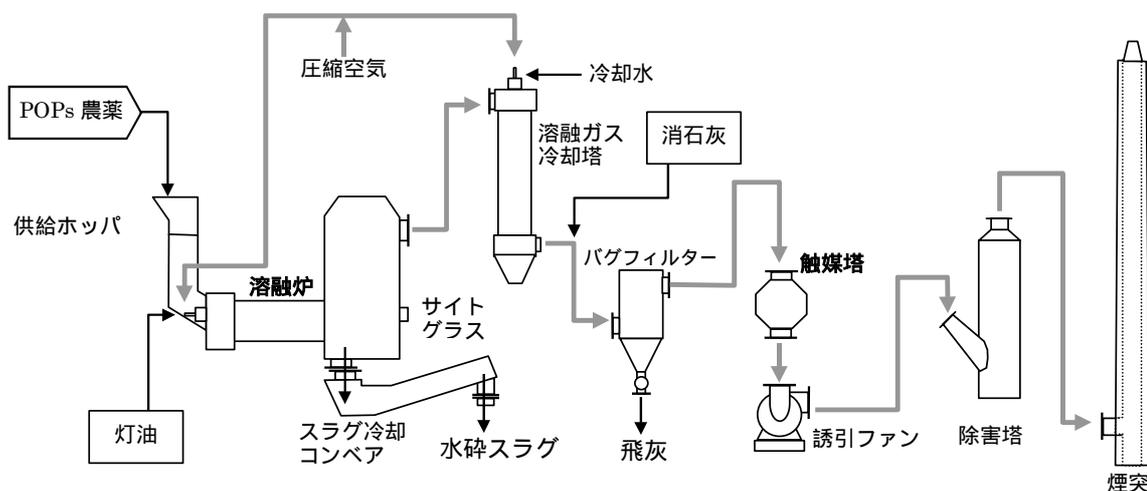


図 1：直接溶融ロータリーキルン炉の構成図

(3) 運転条件

POPs 等農薬は、設備投入口より投入した。運転温度は 1300 とした（温度管理は輻射式温度計により行った）。投入した POPs 等農薬と助燃材の量は以下のとおりである。

- ・ POPs等農薬⁽¹⁾ (水銀を含まないもの): 60kg/時 × 24⁽²⁾時/日 = 1389kg/日
- ・ RDF (廃プラスチックから得た固形燃料): 300kg/時 × 11 時 + 200kg/時 × 13 時
(試験再開後) = 5900kg/日

(4) 試験結果

POPs 等農薬成分の物質収支および無害化処理プロセスにおけるダイオキシン類の濃度を表 1,2 に整理した。

表 1: POPs 等農薬成分の物質収支 (13 年度)

	POPs 等農薬成分総量 (mg)	
	RUN1	RUN2
投入農薬	171,641 × 10 ³	81,803 × 10 ³
排ガス	0	0
処理残さ (スラグ)	79	4.93
処理残さ (飛灰)	2.4	0.34
処理残さ(計)	81	5.27
排ガス + 残さ (合計)	81 (分解率>99.9999%)	5.27 (分解率>99.9999%)

表 2: ダイオキシン類に係る評価 (13 年度)

対象	分析結果	ダイ特法の基準値	評価
排ガス (ng-TEQ/m ³ N) (O ₂ = 12%)	0.036、0.01	0.1	基準を満足している。
スラグ (ng-TEQ/g)	0.024*、0.012	3	管理型最終処分場受入基準を満足
飛灰(ng-TEQ/g)	2.8*、16**	3	管理型最終処分場受入基準を超えるデータがある

*5 点の平均値。 **3 点の平均値。

(5) 考察

本実証試験において、排出ガス濃度からみて、周辺環境に影響を生じないようにして、POPs 等農薬を焼却・溶融処理できた。溶融キルン内は 1100 ~ 1300 と高温で維持されていたため、溶融過程で POPs 等農薬成分がほぼ完全にガス化していると考えられる。物質収支をみると、POPs 等農薬は大部分が分解されるが、スラグ中に微量ながら残る。排ガス、残さ中の POPs 等農薬濃度はいずれも農薬環境管理指針値を下回る値であった。

ダイオキシン類は、排ガス処理段階のバグフィルターにて再合成が見られた(表 5 参照)。但し、触媒塔にて分解されているため、煙突からの排出ガスでは排出基準を満足している。また、飛灰の DNXs 濃度で一部管理型最終処分場受入基準を超えるデータも記録された。ダイオキシン類のバグフィルターにおける再合成が、POPs 等農薬を処理したことによるものか確認する必要があると考えられた。

(1) エンドリン粉剤 2、アルドリン粉剤 4、キングED粉剤、キルソン、ヒトン、三共ガンマ粒剤、キングブラビー
(2) 排ガス性状 (CO) の変動等が激しかったため、約 1 時間停止して、運転条件変更後に試験を再開した

2. 平成 14 年度試験

(1) 目的

実証試験施設（平成 13 年度と同一施設）投入された POPs 等農薬が適切に分解されているかどうかを確認する。平成 13 年度試験で見られたバグフィルター前後でのダイオキシン類再合成の原因が POPs 等農薬を処理したためか、あるいはその他の原因によるものかを見極めを行う。

(2) 試験条件

平成 13 年と同様、設備投入口より投入した。

- ・ POPs等農薬⁽³⁾（水銀を含まないもの） : 60kg/時 × 24 時/日 = 1440kg
- ・ 助燃材（灯油）⁽⁴⁾ : 220L/時 × 24 時/日 = 5280Lkg

(3) 試験結果

POPs 等農薬成分の物質収支および無害化処理プロセスにおけるダイオキシン類の濃度を表 3,4 に整理した。

表 3： POPs 等農薬成分の物質収支（14 年度）

	POPs 等農薬成分総量 (mg)
投入農薬	256,889 × 10 ³
排ガス	0
スラグ	317.27
飛灰	90.75
処理残さ（合計）	408
排ガス + 残さ	408
分解率	>99.9998%

表 4：ダイオキシン類に係る評価（14 年度）

対象	分析結果	ダイ特法の基準値	評価
排ガス (ng-TEQ/m ³ N) (O ₂ = 12%)	0.046*	0.1	基準を満足
スラグ(ng-TEQ/g)	0.016*	3	管理型最終処分場の受入基準を満足
飛灰(ng-TEQ/g)	0.76	3	管理型最終処分場の受入基準を満足

*: 2 点の平均値。

(4) 考察

平成 13 年度において 99.9999%以上の分解率が達成されていたが、平成 14 年度の実験においては POPs 等農薬成分の分解率が 99.9998%以上となっている。これは、平成 14

⁽³⁾ エンドリン粉剤 2、アルドリン粉剤 4、キングED粉剤、ヒトン、三共ガンマ粒剤、キングブラビー

⁽⁴⁾ 平成 13 年度試験においては RDF を助燃材としたが RDF 中の可燃分組成のばらつきによる排ガス性状の変動がみられたため助燃材を RDF から灯油に変更した。今回の実証試験においても灯油を助燃材として試験を行った。

年度の実験における投入農薬の水分が多かったため、キルン内での乾燥ゾーンが長くなる一方、溶融ゾーンが短くなり、反応時間が短くなったためと考えられる。

ダイオキシン類については、平成14年度は、バグフィルターを実験開始前に新品と交換することでバグフィルターでの再合成が見られず、また飛灰のダイオキシン類濃度も管理型最終処分場受入基準を満足する結果となった。よって、平成13年度のダイオキシン類再合成の原因は、特別に POPs 等農薬を処理したことによるものではなく、バグフィルターの維持管理状況による影響と考えられる。

表5：排ガス処理プロセスにおけるダイオキシン類

		バグフィルター前	触媒塔入口	煙突
ダイオキシン類 濃度（実測） （ng・TEQ/m ³ N）	13年度（Run1）	7.5	16	0.036
	14年度（1回目測定）	35	20	0.045
	14年度（2回目測定）	32	20	0.052

・外熱式乾留炉 + 二次燃焼炉方式

1. 平成13年度試験

(1) 試験の目的

直接溶融ロータリーキルンと同様、本炉における実証試験は

- ・ POPs 等農薬が無害化されているか
 - ・ 無害化プロセスから排出される環境負荷が許容範囲内か
- を確認する目的で行った。

(2) 試験施設

- ・ 施設名：三菱重工(株)横浜工場内 外熱式ロータリーキルン炉と二次燃焼炉
- ・ 排ガス処理：二次燃焼炉 + バグフィルター（石灰・活性炭を噴霧）

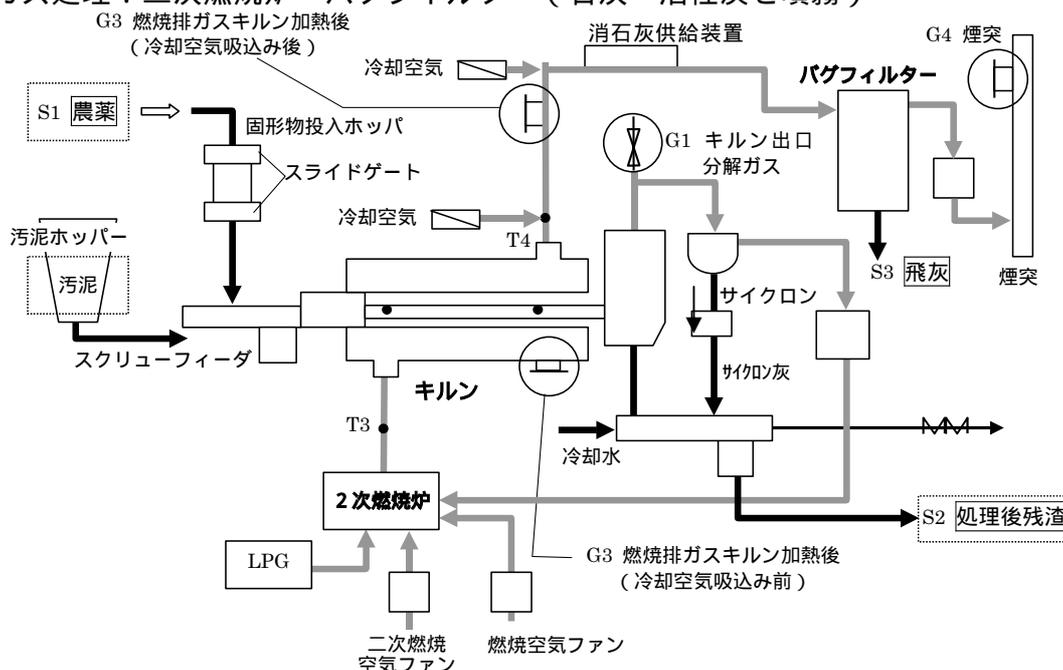


図2：外熱式ロータリーキルン + 二次燃焼炉（RUN2のみ）

(3) 運転条件

POPs 等農薬は、設備投入口より投入した。なお、投入ヤードが屋外にあるため、風雨対策としてシート等で囲った。運転温度をキルン内部と二次燃焼炉出口でそれぞれ 460 、 850 度とした。投入した POPs 農薬等と助燃材の量は以下のとおりである。

- ・ POPs等農薬⁽⁵⁾ : 10kg/時 × 約 6.5 時/日 = 約 65kg/日
- ・ 排水処理汚泥 : 75kg/時 × 約 12 時 = 3120kg/日

(4) 試験結果

POPs 等農薬成分の物質収支および無害化処理プロセスにおけるダイオキシン類の濃度を表 6,7 に整理した。

表 6 : POPs 等農薬成分物質収支 (13 年度)

	POPs 等農薬成分総量 (mg)	
	RUN 1 ⁽⁶⁾	RUN2
投入農薬	3,601 x 10 ³	3,601 x 10 ³
排ガス	38	320
処理残さ (処理後残さ*)	1.0	50
処理残さ (飛灰)	650	2587
処理残さ (合計)	651	2637
排ガス + 残さ	689 (分解率>99.98%)	2957(分解率>99.91%)

*RUN1 ではサイクロン灰は含まないが、RUN2 ではサイクロン灰を含む。

表 7 : ダイオキシン類に係る評価 (13 年度)

対象	分析結果	ダイ特法の基準値	評価
排ガス (ng-TEQ/m ³ N) (O ₂ = 12%)	0.22 、 0.084	5(焼却能力 2t / 時未満)	基準を満足している。
処理後残さ (ng-TEQ/g)	0.019 、 0.039	3	管理型最終処分場受入基準を満足
飛灰(ng-TEQ/g)	5.4* 、 0.76	3	同上

*本試験実施以前からの灰と混合されている可能性がある。

RUN1 の値、 RUN 2 の値

(5) 考察

本施設の実証試験結果を見ると、周辺環境に影響を生じないようにして、POPs 等農薬を炭化・焼却処理できた。外熱キルン内は 500 と比較的低い温度で維持されていたが、処理後残さに飛灰よりも低い濃度の POPs 等農薬しか残っておらず、処理対象物からの POPs 等農薬成分のガス化はこの温度で十分に進む事が確認できた。なお、処理後残さ中の POPs 濃度は、RUN 1 では運転中にサイクロン灰を取り出していなかったため低い濃度

⁽⁵⁾ エンドリン粉剤 2、DDT粉剤、キルソン、キングブラビー

⁽⁶⁾ サイクロン灰取り出しを行わなかった。

となっている。

ダイオキシン類については、RUN2 で処理後残さ中の濃度が高くなっているが、これは先のサイクロン灰の影響と考えられる。また、飛灰については RUN2 でダイオキシン濃度が低下している一方で、飛灰中の POPs 成分濃度は、RUN2 で高くなっている。

このため、ガス化した後の POPs 分解とダイオキシン類生成に係る変動が大きく、RUN1 と RUN2 とで違いが生じたものと考えられる。そこで、燃焼温度を上昇させることにより、これらの機構を安定させ、さらに分解率を高めることが可能か、検討する必要があると考えられた。

また、サイクロン灰による POPs やダイオキシン類の寄与も大きいと考えられたので、その処理方法についても検討する必要があると考えられた。

2. 平成 14 年度試験

(1) 試験の目的

平成 13 年度の試験により、二次燃焼炉付き外熱式キルンガス化炉は、排ガスの環境管理指針値には適合する見通しを得た。平成 14 年度は、POPs の高分解率処理を目的として、同一施設で平成 13 年度より高い燃焼温度およびキルン内温度を達成するため、混合材として前年度の汚泥に代えて土壌を用い、二次燃焼室の温度も 1100 とした。なお、今年度はサイクロン灰を投入ホッパに返送して農薬及び土壌と合わせて投入するようにし、昨年度見られた基準値を超える飛灰中のダイオキシン類濃度の低下と POPs 等農薬の分解率の向上を図ることとした。

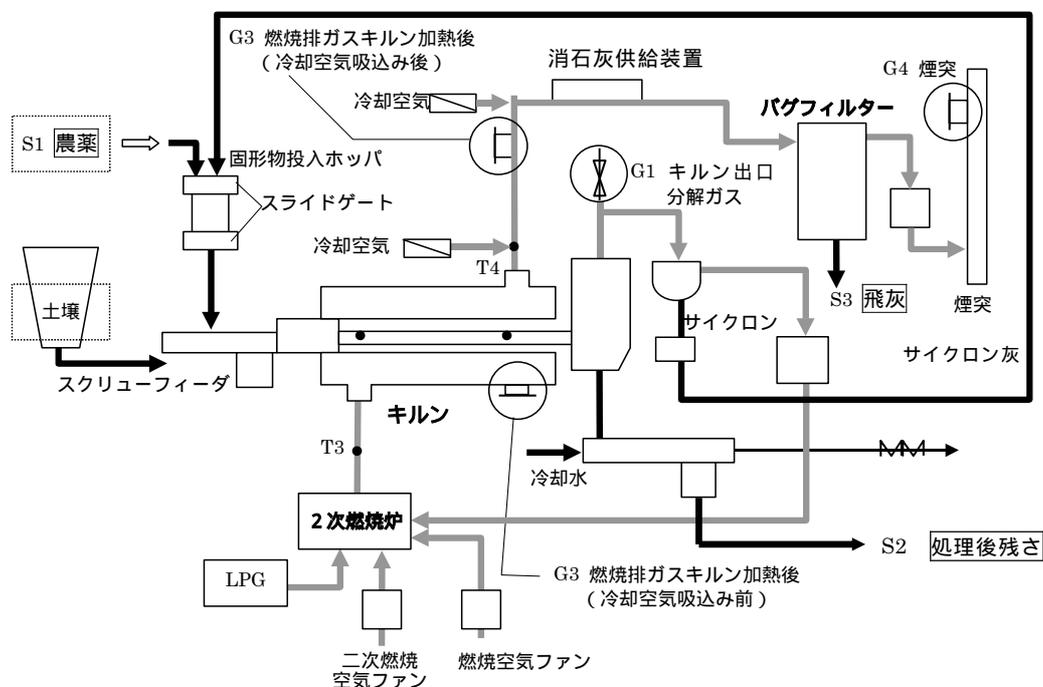


図 3 : 外熱式ロータリーキルン + 二次燃焼炉

(2) 運転条件

運転温度を 1 次燃焼室入口で 750 (出口、500 弱)、二次燃焼室で 1100 とし、実

験を行った。

投入した POPs 等農薬と土壌の量は以下のとおりである(湿ベース)。

- ・ POPs等農薬⁽⁷⁾ : 164.0 kg (Run1: 84.9 kg, Run2: 79.1 kg)
- ・ 土壌 : 315.7 kg (Run1: 172.2 kg, Run2: 143.5 kg)

(3) 試験結果

POPs 等農薬成分の物質収支および無害化処理プロセスにおけるダイオキシン類の濃度を表 8,9 に整理した。

表 8 : POPs 等農薬成分物質収支 (14 年度)

	POPs 等農薬成分総量(mg)	
	Run1	Run2
投入農薬	5,700 × 10 ³	5,310 × 10 ³
投入土壌	30.1	36.0
投入量計	5,700 × 10 ³	5,310 × 10 ³
排ガス	0.781	0.461
処理後残さ	0.213	0.340
飛灰	2.69	3.00
処理残さ (合計)	2.90	3.34
排ガス + 残さ	3.68	3.80
分解率	>99.99993%	>99.99992%

表 9 : ダイオキシン類に係る評価(14 年度)

対象	分析結果	ダイ特法の基準値	評価
排ガス (ng-TEQ/m ³ N) (O ₂ = 12%)	0、0.00081	5 (焼却能力 2t / 時 未満)	基準を満足している
処理後残さ (ng-TEQ/g)	0.00035、 0.0034	3	管理型最終処分場受入基準を満足
飛灰(ng-TEQ/g)	0.11	3	同上

RUN 2 は測定していない

(4) 考察

平成 14 年度は、混合材として土壌を使用したことにより、前年度より高い燃焼温度及び外熱キルン内温度を達成したことと、サイクロン灰を返送して農薬及び土壌と合わせて投入した結果、POPs 分解率に関しては表 6,8 のとおり、前年度の 99.9+% に対し、本年度は 99.9999+% の分解率を得ることができた。あわせて、排ガス、処理残さ中のダイオキシン類についても基準を満足する結果を得ることが出来た。

⁽⁷⁾ エンドリン粉剤、ヒトン、キルソン、DM、キングブラビー粉剤