資料４－１　参考資料⑨

平成１３・１４年度POPs農薬無害化処理技術実証等検討調査結果

社団法人 土壌環境センター

平成　１３　年度

はじめに

古くから農業生産活動において使用されていた農薬等の中には、その残留性･有害性が高いため、1970 年代に使用が禁止された農薬がある。それらの中には、DDT、エンドリン等の残留性有機汚染物質（POPs）といわれる農薬成分があり、当時はその適切な処理方法が無かったため、当時の方法としては最善と考えられた「地中埋設処理」により、一般環境から隔離する方策がとられた。

しかしながら、その後、地球全体において POPs 成分が移動していることが明らかになり、POPs 成分の地球上からの削減を目的とした POPs 条約が提案されることとなった。同条約の批准により、我が国においても、POPs 成分の削減/処理に係る国内行動計画を定めて遂行する必要がある。その中で、POPs を含む埋設農薬等については、適切に掘削して安全に保管するとともに、適切な技術により無害化することが求められる。

そこで、本調査は、POPs 成分を含む埋設農薬等を適切に無害化するための技術を検討するために、環境省水環境部農薬環境管理室において企画され、当センターが受託した。検討に当たっては、国立環境研究所中杉修身センター長を座長とする検討会と永田勝也早稲大学教授を部会長とする技術検討部会の学識経験者の皆さんのご議論･ご検討を踏まえて、作業を進めた。

調査を進めるに当たり、ご協力を頂いた自治体･団体ならびに検討委員の方々に深く感謝すると共に、ご指導を賜った農薬環境管理室の皆さんに厚くお礼を申し上げる次第である。

最後に、本調査の成果が、POPs 農薬等の適切な処理ならびに環境保全に資する事を心より祈念するものである。

平成 14 年 3 月
社団法人 土壌環境センター

ＰＯＰｓ（残留性有機汚染物質）農薬無害化処理技術等検討会委員名簿

氏 名	所　　属	技術部会
伊東 祐孝	JAセレサ川崎営農経済本部 技術顧問	
岩本 公宏	三井化学株式会社 環境安全役員付部長	
上野 文男	北海道環境生活部環境室 廃棄物対策課長	
北原 武	東京大学大学院農学生命科学研究科教授	
酒井 伸一	(独)国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長	○
鈴木 規之	(独)国立環境研究所 内分泌かく乱化学物質及びダイオキシン類のリスク評価と管理プロジェクトグループ総合化研究チーム 総合研究官	○
◎ 中杉 修身	(独)国立環境研究所 化学物質環境リスク研究センター長	
永田 勝也	早稲田大学 理工学部機械工学科教授	○部会長
細見 正明	東京農工大学工学部応用化学科教授	○
松岡 俊和	北九州市環境局総務部計画課長	

（五十音順） ◎：座長

平成１３年度 POPs 農薬無害化処理技術実証等検討調査 報告書

目次

１．平成13年度実証試験対象技術の選定

１．１ 選定に当たっての基本的考え方・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

１．２ 選定過程と結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6

２．実証試験計画の立案･検討

２．１ 実証試験におけるPOPs農薬等に関する処理目標値について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8

２．２ 直接溶融キルン方式における実験計画・・・・・・・・・・・・・・・・１４

２．３ 外熱式乾留炉+二次燃焼炉における実験計画・・・・・・・・・・・・１７

３．実証試験結果の概要

３．１ 直接溶融キルン方式における実験結果・・・・・・・・・・・・・・・２０

３．２ ＜外熱式乾留炉＋乾留ガス分解塔＞方式における実験結果・・・・・５４

４．今後の試験に向けての課題

４．１ 対象農薬の性状について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７３

４．２ 無害化水準の確認方法について・・・・・・・・・・・・・・・・・・７３

４．３ 農薬処理の方向性について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７４

ｉ．平成13年度実証試験対象技術の選定

本年度は、「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つの技術を選定して、実証試験を行った。

１．１ 選定に当たっての基本的考え方の検討

（１）POPs 農薬無害化の対象物の性状について

無害化処理技術に求められる要件を考えるに当たって、まず無害化の対象とする POPs 農薬等の性質やそれらが実際に回収される際の状態を整理しておく。

1) POPs 農薬ストックパイルの性状

POPs 条約で対象となる農薬は 9 種類（うち我が国で実際に農薬としての登録のあったものは 6 農薬)である。これらの農薬ストックパイルの性状を整理すると次のようになる。

① 条約で対象となる農薬を含む製剤は多岐にわたる
② 対象となる製剤は POPs 農薬を数種類混合している場合が多い
③ POPs 農薬の濃度は多岐にわたっている
④ 製剤には、珪藻土等活性成分以外の増量材や添加物が多く含まれている
④ POPs 物質以外に水銀や砒素、銅等の無機化合物を含む有効成分と複合している製剤も多い
⑤ 製剤の形状としては、粒状、粉末、乳剤、液体（エマルジョン含む）等がある
⑥ 農薬容器は、プラスチック容器、ガラス容器、紙袋等がある。

2) POPs 農薬等の保管実態

POPs 条約の対象となる農薬は、既に登録が失効しており、国内では過去の行政指導等に則って、原則、地中埋設の形態で保管されている。ただし、埋設漏れ等により農家の納屋等において保管されているものもある。

（ア）地中に埋設されている農薬

地中に埋設されている農薬は、行政指導や農水省からの通達に則って、処置された経緯がある。その形態や規模は、処置された時期によって大きく異なり、これまでの回収経験によるとおおよそ次のような形態になっている。

① コンクリート性保管槽内に農薬を詰め込み、セメントで封じた上で、土砂で覆土している
② 地中に穴を掘り土木用作業シートを敷いた上に農薬を置き、シート全体で包み込んで封じた上で埋め戻している
③ 農薬類を厚手のビニル袋に詰めたものを、セメントモルタルと一緒に詰め込んだ上で埋め戻している
④ 既設の水槽等を利用して、農薬類を封じこめている

なお、このようにして周囲から隔離された状態で埋設されていても、その後の保管状況により、雨水が浸入したり、内部でガラス瓶などの農薬容器が破損していることもある。

（イ）納屋に保管されている使用残農薬類の性状

使用中あるいは使用残の農薬類は厳重に保管庫で保管することとなっているが、有効期限切れや失効した農薬等の古い農薬は、納屋等の奥に保管されている場合がある。いずれの場合にも、POPs 農薬以外のものも一緒に保管されている。これらの農薬類を回収する場合には,次のような性状で回収されると予想される。

① 最近まで使用されていた農薬類も一緒になっている

② 最近の農薬類の保管容器であるプラスチック瓶やラミネート袋も排出される可能性がある

（２）POPs 農薬ストックパイルの回収時の状況と回収物の性状

1）農薬類の回収時の状況

上記の２つの農薬ストックパイルについて、その無害化処理のために回収する場合、次のような性状で回収されるものと予想される。

（ア）埋設農薬類の回収に際して

① 条約で対象となる POPs 農薬を含む製剤以外のものも大量に含まれている

② 有機物以外に水銀や砒素、銅等の無機化合物有効成分を含んだ農薬も同時に回収される

③ 農薬の製造工程で添加された珪藻土等活性成分以外の増量材や各種の添加剤等、無機材料も含まれている

④ 埋設場所･保管槽内にて農薬の容器が破損した場合には、他の農薬も全て破損した容器内の農薬で汚染されている可能性が高い

⑤ 乳剤等の液状の農薬が散乱したり、雨水が浸透した場合には、当該場所内の農薬は全て、散乱している農薬で汚染されており、滞留水も汚染されている

⑥ 容器が破損し、内部で散乱した場合、保管容器や保管槽そのものも農薬で汚染されている

⑦ 粉末の農薬類に水分が加わると、柔らかい泥状になり取り扱いが難しい状態になる

⑧ 埋設時期にもよるが、粉末の農薬は紙あるいは厚手のビニル袋に入っており、液状の農薬はガラス瓶に入っている

⑨ 内部に雨水が浸透したり容器が破損しない限りは、袋のラベルは認識可能である

⑩ 保管槽等の破損が酷い場合、シートで包んだ場合には、周辺土壌等も農薬類で汚染されている可能性がある

⑪ 埋設状況によっては、周辺土壌と混在して回収される場合もある。

（イ）使用残農薬類の回収に際して

① 容器は破損せずに回収可能である

② 古い農薬以外に比較的新しい農薬も回収される可能性が高い

③ 比較的新しい農薬類の容器として、プラスチックやラミネート容器等も回収される可能性が高い

④ 容器のラベルの多くは認識可能であるが、古いものは認識不可能なものも多い

2) 回収物の性状

上記のとおり、POPs 農薬ストックパイルを回収しようとした場合には、農薬そのもの以外に次のようなものも同時に回収されることになる。

① 農薬容器（ガラス瓶、紙袋、ビニル袋、プラスチック瓶、他）
② 農薬で汚染された保管槽（コンクリート）や梱包用ビニルシート
③ 農薬で汚染された滞留水と泥状の農薬
④ 同時回収または混入した周辺土壌

実際には、以下のような物体が処理対象となると考えられる。

① 保管されていた農薬で容器に入ったもの
② 保管されている間に容器が破損し周辺に散乱した農薬
③ 破損した容器で農薬により汚染されているもの
④ 農薬を保管していたコンクリート槽で農薬類に汚染されているもの
⑤ 梱包用シートで農薬類に汚染されているもの
⑥ 埋設場所周辺の土壌、混入した土壌
⑦ 埋設場所内に浸透し、農薬類を含有する汚水･汚泥
⑧ 農薬類の回収作業を通じて使用された小道具類（手袋･マスクなど）

（３）POPs 農薬無害化の要件について

1) 無害化対象物の性状に基づく要件

POPs 農薬無害化の対象となる農薬類の性状は前項で整理したとおりである。したがって、これらの性状や回収時の状況を鑑みて、処理技術の選定にあたっての要件を整理すると、次のようになる。

① POPs 農薬などの有機化合物を分解できる
② 様々な農薬が混合した状態のものでも分解できる
③ 水銀や砒素、銅等の無機化合物が含有されていても、一括で処理できる
④ ガラス容器やビニル袋などの共存物があっても、一括で処理できる
⑤ コンクリートや土壌等が一部含まれていても、一括で処理できる
⑥ 増量材等の無機添加物（珪藻土等）も含めて処理できる
⑦ 農薬等に汚染された水や汚泥状の農薬類も一括で処理できる

2) 無害化施設の処理に係る基本要件

（ア）分解効率

POPs 農薬等の無害化の効率を評価する視点としては、以下の２つの考え方があるが、本検討会においては、後者の方法を採用することとした。

① PCB 廃棄物等の処理を鑑み､農薬の分解効率は 99.9999%を目標とする｡また、土壌等も合わせて処理する場合にも同等とする。
② 当該施設から排出される排ガス･排水･処理残さについて､ADI 値等に基づき別途定めた指針値を下回っている。

（イ）副生成物

処理に伴うダイオキシン類等環境汚染物質の排ガス、残渣、排水にかかる基準値を満足する。

3) 無害化施設の運転に係る要件

無害化施設の運転に係る要件としては、次のように整理できる。

（ア）処理過程の安定性

・安定した状態で、対象となる農薬等を確実に分解可能である。

・分解により無害化している

・対象物を分解するために必要な、所定の運転条件等を適正に維持可能である。

（イ）処理過程の安全性

・POPs 農薬を安全に処理できる。

・処理対象物を外界から適切に隔離した状態で、無害化設備に投入可能である。

（ウ）設備そのものの安定性

・設備自体が頑強で、耐腐食性がある。

・無害化設備からの排ガス・排水を適切に処理できる。

（エ）分解過程･周辺環境影響の監視

・分解状況を適宜点検可能である。

・周辺環境への排出影響を監視可能である。

（オ）経済性

・無害化設備の初期投資ならびに運転管理費用が小さい。

１．２ 選定過程と結果

（１）調査対象企業の選定と調査票の発送・回収

永田部会長と事務局の協議に基づいて、調査対象企業 10 社を選定し、別添の技術調査票を作成し、発送した。

全社から回答があった。回答表を取りまとめたものが参考資料１である。

（２）回答のあった技術の中からヒアリング対象の選定

回答のあった技術を表１のように整理し、永田部会長ならびに技術部会委員からの意見を参考にして、5 社を選定した。選定された技術は以下のとおりである。

・間接過熱式汚染土壌処理設備
・回転式表面溶融
・熱溶融（ロータリーキルン）
・溶融キルンシステム
・外熱式乾留炉＋二次燃焼炉

（３）ヒアリングの実施

上記の 5 技術に対して、技術部会におけるヒアリングを実施した。その際には、技術の概要とともに実証試験の可能性についても質疑応答があった。特に、実証に当たっては、水銀等を含む農薬を投入・処理可能である点、ならびに新たに付属設備等を整備する必要がない点について質疑がなされた。

その結果、以下の２つの施設（技術）が実証試験の候補として選出された。

・溶融キルンシステム
・外熱式乾留炉＋二次燃焼炉

表1.1 POPs農薬無害化処理技術ヒアリング候補回答概要

適用可能な処理技術				技術の名称	原理	処理可能物の物理化学的性状	処理可能物質の範囲	実証施設の処理可能量(t)	追加が必要な後処理プロセス（公害対策含む）	必要となる前処理の内容	夾雑物による影響	実証施設の所在地	処理能力
運転中施設数	実証用施設数	研究・開発中	その他										
2(可搬)	1(可搬)			ジオメルト法溶融固化技術	天然の土壌成分を溶融媒体としたバッチ式溶融熱分解	・特に制限無し ・農薬原体ベースで総溶融量の10～30%	・水分、石、金属等の混入可	0.02～0.2t/ﾊﾞｯﾁ (運転中1t/ﾊﾞｯﾁ 3～100t/ﾊﾞｯﾁ)	・二次加熱装置 ・排ガス処理設備(湿式除冷→除塵吸収工程→HEPAﾌｨﾙﾀｰ→活性炭ﾌｨﾙﾀｰ) ・排ガス洗浄水は系外処理(ﾀﾞｲｵｷｼﾝ対策としては固液分離→活性炭処理)			宇部市(可搬式) つくば市(可搬式) 宇部市(可搬式)	10tﾊﾞｯﾁ/2日 100tﾊﾞｯﾁ/5日
	3			間接加熱式汚染土壌設	加熱＋アルカリ触媒分解	・特に無し(前処理施設で加工) ・受入物中廃農薬50%程度	(DXN)汚染土壌、水銀汚染土壌対応として開発)	10kg/h 200kg/h 3t/h	・排ガス処理設備(除塵→酸化分解→冷却→洗浄→活性炭吸着) ・排水処理設備(凝集沈殿→ﾌｨﾙﾀｰ→酸化分解→活性炭吸着→ｷﾚｰﾄ樹脂。処理水系内再使用)	・性状加工(必要な場合)		袖ケ浦	0.24t/日 5t/日 72t/日
11(内、汚泥溶融以外5)				回転式表面溶融	1300℃以上で加熱・溶融＋550℃から180℃まで水噴霧により急冷	・30mm以下 ・受入物中廃農薬100%可能	・鉄類は溶融不適	運転中（～24t/日) 実証炉（00～150kg/h)	・排ガス処理設備(後燃焼→水噴霧急冷→NaOH・消石灰・活性炭噴霧→集塵。水銀対応：湿式洗浄付加) ・排水処理設備(凝集沈殿→砂ろ過→活性汚泥処 同上	・破砕、鉄類除去 同上	・鉄類は溶融不適 同上	運転中(5施設とも一般廃棄物処理施設) 大阪市淀川区新淀川環境プラントセンター内	運転中(最大100t/日・1基) 実証炉（00～150kg/h)
1				光化学分解技術	紫外線とオゾンを用いた水中の有害化学物質分解技術	(水処理施設)		(運転中120m^3/日)	・排水処理(凝集・膜ろ過→(光化学分解)微量有害物質除去→活性炭吸着(排ｵｿﾞﾝ分解)→ｷﾚｰﾄ処理→放流 (排ガス施設不要)			(滋賀県彦根市)	
(宇部興産と同じと考えられる)				ジオメルト	電気抵抗式溶融による熱分解								
	1			超臨界水によるダイオキシン等汚染土壌の無害化技術	高温高圧水の融解特性、分解特性を利用した難分解性有機物の抽出分解	・粉体又は液体		0.0002t/8時間	・排ガス処理設備 (水は運転中循環利用、終了後系外処理)	・10～20L耐食性ﾍﾞｰﾙ缶(蓋部と胴部が固定できるもの)への封入 ・Cl含量に応じたpH調整			
	2(内、可搬式1)			SP法(金属Na分散体法)	炭化水素系溶媒にPOPsを溶解/分散し、Na分散体を添加反応させて分解無害化。汚染物の形態により、必要に応じて前処理として被処理物試料よりPOPsを抽出する工程(還元加熱法や溶媒抽出法)を付加。	・液状又は粉末状(液中で十分に分散または溶解できること) ・原則全量農薬でも可	(PCB処理用に開発)	20L 500L(可搬式)	・排ガス処理施設 ・排水処理施設(重金属類：蒸発固化→化学的安定化処理)	・破砕・乳化		神戸市 神戸市	0.01～0.1t/日
	1 (1予定)			加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)	固形状POPsを低濃度酸素雰囲気下(2%以下)で加熱還元分解(350～550℃)	・粉末・粒子状＜10mm	(ダイオキシン処理用に開発)	0.1t/日 0.2t/日(2002年1月製作予定)	・排ガス処理設備 ・排水処理設備	・破砕		兵庫県宍粟郡環境美化センター	0.02～0.1t/日
			1(関連会社にて運転中)	塩化揮発法	ロータリーキルン	・水銀含有物は不可	農薬処理実績あり		・排ガス処理設備	・水銀類は選別が必要		北九州市(光和精鉱㈱)戸畑製造所)	(産廃処理量として20,000t/月)
	国内4 海外1			熱処理	ロータリーキルン(熱分解、焼却)と廃ガス処理設備(廃ガス二次燃焼、活性炭処理)	・固形物・液状物共に可 ・200Lドラム缶以下	農薬処理実績あり		・排ガス処理設備 ・排水処理設備			千葉、岡山、愛知、愛媛 マレーシア	110t/日
	実証施設					・容器等は不可		10ｔ/日	・重金属等に対しては、スクラバー等が必要			新居浜	10ｔ/日
	実証施設				同上（バッチテスト機)			1～2kg/h	・排ガス処理整備済み			同上	1～2kg/h
(現在のところ、所有技術なし)													
10(内、国内1)	1			溶融キルンシステム	高温燃焼(+灰溶融)+二次燃焼	・受入物中廃農薬50%程度(0.5m×0.7m以内、長さ1.2m以内)		(運転中100t/日)	・排ガス処理施設 ・排水処理施設(苛性ソーダ使用量が少ない場合、排ガス洗浄水も再利用可能)			栃木県鹿沼市(㈱鹿沼環境美化センター(産廃処理))	40～100t/日
						同上		～190kg/h	・排ガス処理施設は整備済み			千葉県市川市	～190kg/h
			関連技術	高温ガス化直接溶融炉	コークスと共に1600℃に加熱・溶融	(確証試験が必要)							
				高性能土壌洗浄法		(確証試験が必要)							
2				高温キルン式焼却設備	キルンで廃棄物を1100～1300℃の高温で燃焼分解								
	1					・容器等は不可		100kg/h 20L/h	・水銀等に対してはスクラバー等が必要	・破砕		舞鶴工場内	固形物：100kg/h 液状物：20L/h
	1			汚染土壌の加熱脱塩素化処理装置	加熱分解	・粉体が望ましい		12t/日					
1				水熱分解法	高温熱水中での炭酸ナトリウムの活性を利用し、有機化合物から脱塩素を行うと共に、酸化剤によって酸化を行い、無害な食塩と水と炭酸ガスに分解する。	・液体		0.012t/日				長崎造船所内	0.012t/日
	1	○		排水処理場汚泥炭化設備	熱分解炭化(外熱キルン炉＋二次燃焼炉)	・20mm角以下 ・粉体＆液体：容器に入れる)		2t/日				横浜製作所内	2t/日