

## 第3章 水銀を含む POPs 等農薬の無害化処理に関する情報の収集

### 3.1 水銀を含む POPs 等農薬の処理に関する課題

平成13年度から15年度において、水銀を含まない POPs 等農薬については、焼却による無害化処理実証試験を実施し、環境上適切に処理を行うにあたっての知見が得られたところである。しかしながら、水銀を含む混合剤の処理や、POPs 等農薬と同時に埋設されている水銀剤を分別して処理することが困難な場合には、水銀の混入を前提とした処理を行う必要がある。そのため、本年度は水銀を含む POPs 等農薬の実処理を想定し、以下に示す課題について情報収集等を行う検討した。

- (1) 一般廃棄物/産業廃棄物の焼却処理を行っている施設において水銀を含む POPs 等農薬を処理した際における問題点や課題、適切な処理法についての情報の整理
- (2) 水銀と POPs 等成分を同時に無害化処理する技術の検討を行うことが可能な許可施設<sup>1</sup>を確保するための実態調査

---

<sup>1</sup> 許可施設：特別管理産業廃棄物（水銀を含む汚泥、廃酸、廃アルカリ等）処理の許可施設など、廃棄物中の水銀濃度がある程度高くても処理が可能な施設

### 3.2 水銀を含む廃棄物等の熱処理に関する文献情報の整理

水銀を含む廃棄物等の焼却処理に関する情報を把握するため、関連文献の収集を行った。その結果、得られた情報を以下に整理する。

以下の文献を対象として整理を行った。

- ・ UNEP(United Nations Environmental Programme、国連環境計画) Chemicals, “Global Mercury Assessment”, December 2002(以下、[GMA])
- ・ U.S. EPA の、水銀を含む有害廃棄物処理に関する行政文書(以下、文献 A)
- ・ 文献検索(JST Plus ((独) 科学技術振興機構)により収集した文献

以下をキーワードとして検索を行った結果から、(a)水銀を含む汚泥や土壌等の熱処理を行っている事例、(b) 水銀を含む廃棄物等の熱処理に伴う排ガスの処理に関する情報を中心に文献を選択した。基本的に最近 10 年程度に発表された文献を選択した。

キーワード:「水銀?(前方一致)」を含み、「熱?(前方一致)」「熱処理」「熱分解」等を想定)もしくは「無害化」を含む文献

#### (1) 焼却時における水銀に関する基礎的な情報(文献[GMA] 第 8 章 回避抑制技術と実施事例)より(抜粋参照))

- ・ 廃棄物等を高温に加熱した時は、水銀は元素水銀 ( $\text{Hg}^0$ ) に変わる。排ガスが冷却される時  $\text{Hg}^0$  は、 $\text{Hg}^0$  のまま存在するか、水銀イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ ) に酸化される。また、 $\text{Hg}^0$  および  $\text{Hg}^{2+}$  が粒子に吸着され、粒子に結合した水銀  $\text{Hg}(p)$  を作る可能性もある。
- ・ スクラバー等の排ガス処理装置では無機水銀(例えば塩化水銀)が比較的容易にトラップされ、元素水銀がトラップされにくい。
- ・ ラボ試験の結果、Cl - と  $\text{NO}_2$  が潜在的な酸化剤としての性質を持っている。投入廃棄物等に塩素が大量存在する時、 $\text{HgCl}_2$  が生成しやすい。
- ・ 焼却施設等からの水銀の排出量を決定するパラメーターは以下に示す通り：
  - 排ガス処理装置に流入する排ガス中の水銀の量および speciation (= 排ガス中の  $\text{Hg}^0$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Hg}(p)$  の比率)
  - 排ガス処理装置の種類
  - 排ガス中のほかの成分 ( $\text{NO}_x$ 、Cl )
  - 排ガス処理装置の運転温度
- ・ (都市ごみ用の廃棄物焼却炉の)  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、PM (粒子状物質) の除去を目的とした排ガス処理装置は水銀にもある程度効果的。さらに、水銀の排出量は、活性炭吸着を追加することにより削減できるが、除去率 100%ではなく、これらの過程で水銀を含む廃棄物が発生する。
- ・ 水銀の大気中への排出量を削減する control option として以下の 3 つがあげられる。

#### 前処理(pre-treatment measures)

- 投入物から水銀を分別する方法

#### 燃焼機構の変更 (combustion modifications)

- 燃焼方法の変更により排ガス中の水銀濃度を減らす方法
- 排ガス処理装置で水銀がキャプチャしやすいようにする方法  
(例えば、流動床焼却炉、mass burn / waterwall combustor、low-NOx burner 等)  
(low-Nox 技術は比較的低温で運転するため排ガス中の水銀量は低い)
- 排ガス中の炭素 (carbon content) を増やす (炭素により水銀の吸着を増やす方法)

#### 排ガス処理/エンド・オブ・パイプ的な措置

- NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、PM の除去装置は効果がある (効果の程度については様々な報告がなされている)。
- 排ガス処理装置の前に、活性炭あるいはカルシウムを主成分とする吸収剤を注入することによりさらに水銀を制御することが可能 (米国で開発・実証中だが商用化されていない)。
- 経済的な「複数汚染物質 (NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、PM と Hg) 総合的除去装置」の開発も進められているが米国では実規模では実証されていない。スウェーデンでは廃棄物焼却施設等で実証されている。
- 水銀捕捉の主な方法は、固体表面への吸着と湿式スクラバーにより水銀の溶媒化 (solvation) である。水銀はフライアッシュ (または噴流吸収粒子: entrained sorbent particle) に吸着させ、PM 除去装置で除去することが可能である。また、水銀は複数の溶剤を含む packed bed によっても捕捉することが可能である。
- HgCl<sub>2</sub> のような水溶性の高い水銀は湿式スクラバーで除去できる。Hg<sup>0</sup> は水溶性が低い固体面に吸着させるか、酸化させてイオン状にしてスクラバーでたたき落とす必要がある。
- Speciation は廃棄物の組成、燃焼状況および排ガス処理装置の種類で決まる。特に塩素が Speciation に与える影響が大きい。塩素が多いと Hg<sup>0</sup> が Hg<sup>2+</sup> (例えば、HgCl<sub>2</sub>) に変換され、フライアッシュの炭素に吸着され、ESP (electrostatic precipitator 電気集塵機) や FF (fiber filter: バグフィルター) にキャプチャされる可能性がある。
- 湿式排煙脱硫(Flue Gas Desulfurisation、FGD)装置における水銀の除去  
湿式排煙脱硫装置では低温のため揮発成分が凝縮し除去されると考えられるが、水銀についてはその除去率が 30% ~ 50% である。  
水銀のマスバランスを取ることが難しい。
- 乾式排煙脱硫装置  
スプレー乾燥塔による水銀の除去率は 35% ~ 85% と報告されている。  
後段にバグフィルターを備えたシステムで高除去率であった。

都市ごみ焼却施設における一般的な排ガス処理装置の水銀処理率([GMA]表 8.7)  
(Pirrone et al, 2001<sup>2</sup>)

都市ごみ焼却施設における 排ガス処理技術・装置	制御方式の組み合わせ、水銀除去・コントロール効果、排ガス中の最終濃度、等
(a) Mass burn/ waterwall (MB/WW) 型燃焼炉	(a) 他の種類の焼却炉よりは水銀の排出量が高い
(b) 高効率電気集塵機 (ESP)	(b)+(c)により 75%の削減、そのうち 50-70%は (b)によるもの
(c) 乾式(スプレー乾燥塔)排煙脱硫 装置	一般に 35 ~ 85%の削減、(d)で補強された場合 はそのうちの高い除去率
(d) 後段へのバグフィルター (FF)	

廃棄物焼却における水銀制御方策([GMA]表 8.14)  
(Pirrone et al, 2001<sup>1</sup>に基づく)

制御方策	水銀除去率* (%)
都市ごみまたは医療系廃棄物焼却炉	
電気集塵機(ESP)のみ	10
バグ・フィルター(FF)のみ	29
ESP または FF + 活性炭フィルター・ベッド	99
活性炭吹き込み + ESP または FF	50-90 +
湿スクラバー(Polishing wet scrubber) + ESP または FF	85

\* (当資料作成者注) 除去率は、投入量に対するものと考えられる。

<sup>2</sup> EU Ambient Air Pollution by Mercury(Hg) Position Paper.(2001)  
(<http://europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury>)

( 2 ) 水銀を含む廃棄物等の熱処理を行っている事例

- ・ 米国においては、陸上処分規制 ( LDR ) プログラムにより、焼却残さ以外の、有機物質を含み 260mg/kg 以上の水銀を含む ( 有害 ) 廃棄物の処理は、乾留 ( roasting or retorting、水銀を揮発させ、ついで凝縮させて回収することが可能なものに限る ) もしくは焼却によって処理することとされている。 ( 260mg/kg 未満の場合は特に方法は指定されていない ) ( 40CFR § 268.40 )

残さは、毒性溶出試験 ( TCLP ) で 0.025mg/L ( 乾留処理の場合は 0.20mg/L )、排水は 0.15mg/L となるように処理することとされている。 ( 40CFR § 268.48 一般処分基準 ( UTS ) )

なお、米国及び EU における、水銀を含有する廃棄物を熱処理する施設からの排ガス中の水銀濃度に関する基準は以下のとおりである。

国名等	水銀化合物に関する規制値	備考
米国	有害廃棄物焼却炉 ( O <sub>2</sub> 7% ) ( 既設 ) 130 μg/乾 m <sup>3</sup> 、( 新設 ) 45 μg/乾 m <sup>3</sup>	CAA ( 大気清浄法 ) に基づく NESHAP ( HAPs ( 有害大気汚染物質 ) ) に対する国家排出基準 ( 40CFR § 63.1203 )
EU	廃棄物焼却施設 ( 273K、1013hPa、O <sub>2</sub> 11%、乾燥状態 ) ( 既設 ) 0.1 mg/乾 m <sup>3</sup> 、( 新設 ) 0.05 mg/乾 m <sup>3</sup> ( 最低 30 分間、最高 8 時間の平均 ) 洗煙排水 : 0.03mg/L	廃棄物焼却指令 ( 2000/76/EC )

・ 米国における乾留処理事例

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
1	SepraDyne システム ( 廃棄物 ) => 乾溜装置 ( 外熱式 ) => インピンジャー ( 冷却 ) => 凝縮器 => ( 水銀を含む汚泥 )	( インピンジャー ) => } ( 凝縮器 ) =====> } => デミスター => 活性炭カラム ( => 燃焼 ( 乾溜装置加熱 ) ) ( => 外気放出 )	パイロット・プラント ( 容量 1.5 立方フィート ) 銅精錬プラントからの脱水汚泥を、 40 ~ 83 ポンドづつ処理。 処理温度 : 427 ~ 649 処理時間 : 1.5 ~ 4.0 時間 乾溜装置内部圧力 : 76 torr ( 1/10 気圧 ) 水銀濃度 : ( 投入廃棄物中 ) 565 ~ 1260 mg/kg ( 処理済物質中 ) 0.065 ~ 5.91 mg/kg、 ( 排ガス中 ) 1 ~ 10 μg/m <sup>3</sup>

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
2	(廃棄物) (=>投入システム) =>乾溜装置(鋼製回転ドラム、外熱式) (=>物質排出システム(冷却))	(乾溜装置) =>スプレー・スクラブ =>シーグ・トレー・スクラブ 貯槽 =>蒸気分離装置(ミストを分離し、貯槽に戻す) =>活性炭キャニスタ (=>外気放出)	車載移動式装置による、汚染土壌、廃棄物のか焼廃棄物** 処理量：0.54～4.51m <sup>3</sup> /時(4～25回転/分) 水銀濃度： (汚染土壌)>450 mg/kg (処理後)1.0～7.3 mg/kg、 (か焼廃棄物)>260 mg/kg (処理後)4.6～41.2 mg/kg、 排ガス中濃度は不明
3	MRS/PMET 水銀除去/回収システム* (汚染土壌、産業廃棄物) =>破碎、添加剤混合 =>低体積、低速空気流中での二段階加熱(低温乾燥=>1000～1200°F(540～650))による水銀揮発	(低温加熱段階) =>活性炭吸着 (=>外気放出)  (水銀揮発段階) =>熱交換器(金属水銀回収) =>活性炭吸着(硫黄含浸) (=>外気放出)	低レベル放射性廃棄物(mixed waste)の処理 水銀揮発温度：590～650 運転時間：1.0～3.2 水銀濃度： (投入)3335.5～6913.1 mg/kg (処理後)0.44～1.92 mg/kg 除去率：99.97～99.98% 一般に水銀含有量40%(湿)までの廃棄物で除去率99.99%

\* MRS=Mercury Recovery Services, Inc.、PMET=Pittsburgh Mineral & Environmental Technology, Inc.

\*\* か焼=ある物質を強く熱して脱水・分解などを起こさせ、揮発成分を除くこと

・日本での汚染土壌の処理事例

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
4	(汚染土壌) =>間接加熱、または、 テラスチーム法(水蒸気蒸留) または、 BCD法(アルカリ剤を添加して加熱)	(排ガス) =>バグフィルタ =>凝縮器(コンデンサ) =>洗浄器(ガススクラブ) =>活性炭吸着塔 (=>外気放出)	農薬工場跡地の水銀汚染土壌(テラスチーム法、処理量約10万t) 水銀濃度、除去率：記載無し (一説に、無機水銀土壌中最高5200ppm、汚染土壌量66000m <sup>3</sup> とされる))

### (3) 水銀を含む廃棄物等の熱処理に伴う排ガスの処理に関する情報

米国での状況

- ・ 有害有機物質制御装置に加えて、活性炭によって、水銀は効果的に制御される。固定床及び流動床、注入装置はいずれも、水銀除去率<sup>\*</sup>90%以上、中には99%以上の性能を示した。(文献A、第3章大気汚染制御技術、3.9 特定金属類制御技術、3.9.1 吸収、活性炭吸収)

\* (当資料作成者注) 除去率は、投入量に対するものと考えられる。

- ・ 水銀に特化した制御技術として以下がある。(文献A、第3章大気汚染制御技術、3.9 特定金属類制御技術、3.9.2 水銀に特化した制御)

#### セレン被覆フィルター

もともと欧州の金属精錬において開発された技術である。セレン・フィルターは、セレンを含浸させた多孔質の物質を含む円柱状の容器からなる。セレンは、水銀に強い親和力を持ち、水銀と結合して形成されるセレン化水銀(HgSe)は、大変安定した化合物である。フィルターは、一次粒子状物質制御装置の下流に設置し、目詰まりを避ける。使用上の問題点として、ガス温度が60以下でなくてはならないこと、粒子状物質が除去されていないこと、使用済物質の廃棄に注意が必要なこと、フィルターの目詰まりと二次汚染の可能性があることなどである。使用済フィルターは製造者に戻し再充填(recharging)すれば、数十年の寿命がある。

#### 硫化ナトリウム注入

欧州及びカナダの都市廃棄物焼却施設で成功裡に使用されており、米国でも1施設で試験された。硫化ナトリウムの結晶を、水に溶かして水溶液とし、粒子状物質制御装置の上流で、排ガスに噴霧し、排ガス中の水銀をHgSとして安定化させる。通常排ガス温度130~150で注入される。50~90%の捕捉効率を持つとされる。使用上の問題点として、硫化ナトリウムが開梱された際に硫化水素の蒸気が放出される可能性があること、ノズルやズック製品への付着、生成した二次廃棄物の適正処分、溶液の適切な霧状化、粒子状物質制御装置では捕捉が困難な細かい粒子として生成するHgS、CaSのスケールが供給ラインに付着する可能性があるためスプレー乾燥塔吸収剤供給とは一緒には使用できないことがあげられる。

#### 水銀洗浄塔

次亜塩素酸ナトリウムなどの化学物質、あるいはキレート剤及び塩化第二銅と水銀を反応させて、水溶性の形態とし、通常の湿洗浄塔で除去する。90~95%の水銀除去率が示されている。汚染された洗浄液の処理が主要な問題点である。

欧州での導入事例

文献番号	排ガス処理フロー	排ガス中の水銀除去率等
5	スプレー乾燥塔吸収式(SDA)システム：スプレー乾燥塔吸収器内で、煙道ガスに石灰スラリーを水で溶解して噴霧	
	Komnekemi (デンマーク)4号炉 (1989年設置) (煙道ガス=>)SDA=>バグフィルター(=>外気放出)	排ガス中の水銀濃度： (ガス態)81及び174 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 、 (粒子態)<0.2及び<15 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (乾、10% $\text{O}_2$ ) (6ヶ月隔たった2試験の結果)
	Sakab(スウェーデン)(1990、1991年試験) (煙道ガス=>)SDA=>バグフィルター=>活性炭注入システム(=>外気放出)	水銀濃度： (煙道ガス)10.1～14.2 (排ガス)1.65～2.3 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 及び (煙道ガス)369～523 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (排ガス)11.0～23.3 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (乾、10% $\text{O}_2$ ) 除去率：84～86% (上記低濃度時)及び96～97% (上記高濃度時)
Biebesheim(ドイツ) (湿スクラバー=>)SDA=>電気集じん機=>活性炭注入システム(=>外気放出)	スプレー乾燥塔排気温度：160 水銀濃度： (湿スクラバー排ガス)37 (電気集じん機出口)<6 (煙突排ガス)<8 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (湿) (活性炭10kg/時)	

・開発事例

文献番号	排ガス処理フロー	排ガス中の水銀除去率等
6	MercOX法：スクラバー液として $\text{H}_2\text{O}_2$ を使用 ・下水汚泥焼却施設(ドイツ)での適用例 (電気集じん機) =>酸化反応器(35% $\text{H}_2\text{O}_2$ 噴霧) =>冷却部 =>充填カラムスクラバー(Hg、 $\text{SO}_2$ 、HClの除去) (=>外気放出)	処理能力：350 $\text{m}_\text{N}^3$ /時、乾重量(バイパスに設置) 5日間(120時間)の連続運転の結果： 電気集じん機出口温度：140 水銀濃度：(出口)平均20 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 総水銀平均除去率：83% 元素水銀除去率：>80%
	・汚染土壌焼却施設(スウェーデン)での例 (汚染土壌=>ロータリーキルン=>2次燃焼=>冷却=>バグフィルター(ガス温度入口210、出口25)) =>MarcOXプロセス( $\text{H}_2\text{O}_2$ を酸化剤として使用し、脱硫、金属水銀の酸化・添加剤を含む酸スクラバー液での捕集) (=>外気放出)	総水銀濃度：(処理後ガス)実験期間を通じ<50 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 元素水銀濃度： (未処理ガス)20,000 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (処理後ガス)<10 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$

日本の事例：京都市東北部クリーンセンター（「全国一クリーンな」一般廃棄物焼却施設）

	排ガス処理フロー	水銀除去率等
	（廃棄物=>ストーカ炉（約 900 ）=>過熱器=>エコノマイザ） =>急冷塔 =>消石灰吹込み =>バグフィルター =>湿式洗浄塔（液体レートを投入し水銀を除去、苛性ソーダを吹きかけ脱硫・塩化水素除去） =>再加熱器 =>活性炭吸着塔 =>触媒脱硝塔（アンモニア吹込み） （=>外気放出）	水銀排ガス基準（自主基準）：0.05 mg/ Nm <sup>3</sup> 以下（50 μg/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> 以下）

資料：京都市環境局ホームページ

（<http://www.city.kyoto.jp/kankyo/shisetsubu/shisetsuseibi/13touhokubucc.html>）

#### （４）水銀を含む廃棄物を加熱した際の水銀の挙動等に関する研究事例

##### ・都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥の加熱実験（文献 7）

都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥中のダイオキシンを分解するために、焼却炉に戻して焼却処理を行う場合、水銀が系内で循環する可能性があるが、予め洗煙排水汚泥を加熱処理して水銀を蒸発させる処理を検討している。

洗煙排水汚泥（全水銀含有濃度 940mg/kg（乾））を 30 分間加熱処理した実験からは、200 で汚泥中の水銀の約 90% が蒸発し、ダイオキシン類の還元雰囲気熱分解温度である 350～400 よりも低温域で水銀のほとんどが蒸発した。蒸気圧の比較によっても 200 で汚泥を加熱処理することで水銀を蒸発させてダイオキシン類と分離することが可能であると考えられるとしている。

200 で加熱した際の蒸発水銀の形態は、360 μg/m<sup>3</sup>（3.9%）が水溶性、8800 μg/m<sup>3</sup>（96.1%）が非水溶性であり、大部分が金属水銀であったとしている。この金属水銀は、排水処理設備でキレート錯体に固定された水銀が、200 で加熱した際にキレート剤のキレート形成基が切れて、金属水銀となって蒸発すると考えられるとしている。

##### ・水銀セル塩化アルカリ製造から発生する水銀を含む廃棄物の加熱実験（下線は当資料作成者による）（文献 8）

対象廃棄物は、米国の有害廃棄物、K106、D009 である。いずれも多様な性状を示すが、K106 は硫化水銀ろ過物を含むフィルター・ケーキで、HgS と珪藻土やセルロースなどのろ材を含み、D009 は汚水溜めのスラッジや土壌、変質したグラファイト、活性炭、塩素化されたゴム、プラスチック（PVC、PP、PE）、金属、木や布、紙などのその他の廃材を含む。K106 中の水銀のほとんどは HgS であり、元素水銀及び塩化物はこれより少なかった。D009 はほとんどが元素水銀で、塩化物、酸化物、硫化物はこれより少なかった。

熱力学的な検討を経た、室内燃焼試験からは以下の結果が得られている。

- (1) 石英製のチューブ反応器を用いて、20g の試料を次の条件で熱した：温度（650～800）、時間（40～240分）、ガス流量 0.5～1.0L/分、ガス組成（空気あるいは窒素、乾燥あるいは水蒸気飽和）、投入物組成（K106 及び D009 廃棄物に、異なる量の NaCl、金属水銀、HgS、Cu、Pb、珪藻土、セルロース、Ca(OH)<sub>2</sub>、KCl）。上記の範囲内のガス流量、温度、雰囲気、時間で試験した結果のか焼物は、EPA の総水銀含有量 260ppm を大きく下回り、EPA の変更 TCLP 溶液中の総水銀含有量 200 µg/L(ppb)を下回った。廃棄物への NaCl 及び Ca(OH)<sub>2</sub>、KCl、Cu、Pb、珪藻土、セルロースの添加は、水銀の除去に影響しなかった。NaCl の熱加水分解による HCl の生成について、塩を 15%含む珪藻土と純粋塩を用い湿度 25%の空气中で 800、60 分で検討した結果、加水分解された塩は 3～5%で、HCl の生成は限定されるであろうことが示された。
- (2) 石英製ロータリーキルン(径 4 インチ、長さ 10 インチ、容積 132 立方インチ、試料 114g まで)を用いて、チューブ反応器で良好であった試験条件を確認試験を行った。当初 800 で試験したところ、多分共融塩混合物が形成されたためにキルン壁に付着が生じた。温度を 750 及び 650 に下げたところ、水銀の回収率を損なうことなく、この問題を解消できた。良好な水銀除去率を得るには、投入する固形物重量に対する空気流量の比が重要であった。この比はキルン形態によって決まると考えられるが、十分な空気流量と十分な混合の重要性が確立された。か焼物は約 5ppm の総水銀を含み、TCLP 溶液は 2ppb 未満の水銀を含んでいた。

この結果を踏まえ、パイロット規模の試験が行われた(結果未入手)。

< 概要整理対象文献 >

GMA の関連箇所の抜粋を章末資料 3 に、文献 1～8 の要約を資料編に添付する。(文献 A の抜粋は添付していない。)

A U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Draft Technical Support Document for HWC MACT Standards, Volume I: Description of Source Categories (February 1996)

([http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/tech/tsd\\_v1.pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/tech/tsd_v1.pdf))

- 1 HAWK G G, AULBAUGH R A, High vacuum indirectly-heated rotary kiln for the removal and recovery of mercury from air pollution control scrubber waste.( 大気汚染抑制スクラバー廃棄物内水銀の除去や回収用の高真空・間接加熱式回転炉)、Waste Manag (Oxf) VOL. 18 NO. 6/8; PAGE. 461-466; (1998)
- 2 COTTEN G B, ROTHERMEL J S, SHERWOOD J, HEATH S A, LO T Y R,、Mercury Retorting of Calcine Waste, Contaminated Soils, and Railroad Ballast at the Idaho National Engineering Laboratory.( アイダホ国立工学研究所におけるか焼廃棄物,汚染土壌及び鉄道道床の水銀レトルト乾溜)、US DOE Rep INEL-95-00462; PAGE. 13P; (1996/02/28)
- 3 KOSHINSKI C J, MCLAUGHLIN J B, WEYAND T E, Removal and recovery of mercury from mixed wastes.( 混合廃棄物からの水銀の除去と回収)、Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996; PAGE. 181-187; (1996)
- 4 金子博太郎、化学機械 間接加熱式汚染土壌浄化設備、産業機械 NO. 614; PAGE. 10-13
- 5 CHRISTIANSEN O B, BROWN B, Control of Heavy Metals and Dioxins from Hazardous Waste Incinerators by Spray Dryer Absorption Systems and Activated Carbon Injection.( スプレー乾燥塔吸収システムと活性炭注入法による有害廃棄物焼却炉からの重金属及びダイオキシンの抑制)、Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc VOL. 85th NO. Vol 10; PAGE. 92.41.06,1-12; (1992)
- 6 PAUR H-R, BUECHELE H, SCHRADER C, BOLIN P, WINKLER W M, Removal and measurement of mercury in the thermal treatment of wastes.( 廃棄物熱処理における水銀除去と測定)、ASME FACT (Am Soc Mech Eng Fuels Combust Technol Div) VOL. 23 NO. Vol.1; PAGE. 443-448; (1999)
- 7 高尾彰一, 宇治貞宏, 菊池昭二美, 岡島重伸, 小島健, 服部孝一, 矢野浩三、洗煙排水中ダイオキシン類及び洗煙汚泥中の水銀の挙動について、全国都市清掃研究発表会講演論文集 VOL. 22nd; PAGE. 333-335
- 8 KENNEY C W, HANSEN B J, Development of a process for treating chlorine industry wastes: treatability tests and process development study.( 塩素工業の廃棄物処理工程の開発: 処理可能性試験とプロセス開発研究)、Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996 PAGE. 193-200; (1996)

### 3.3 我が国における水銀を含む廃棄物の処理が可能な施設について

平成 17 年度に実施予定の実規模試験（水銀を含む POPs 廃農薬等の無害化処理試験）の対象施設の選定のため、許可施設（水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設）を把握することとした。

水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設（水銀を含有する特定有害廃棄物の処理の許可を持っていなくても、例えば、水銀を含む廃酸、廃アルカリの処理許可と汚泥の処理の許可を持っている施設等も含める。但し、処理法が 焼却、 ばい焼、 溶融、 金属回収、 焼結のいずれかである施設に限る）は、全国に 15 施設あった。

表 3-1 水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設

	都道府県	施設名	処理技術
1	北海道	野村興産(株)	ばいしょう、固化
2	岩手県	クボタリテックス(株)	焼却処理
3	茨城県	中央電気工業(株)	溶融固化
4	千葉県	日本パール(株)	焼却
5	愛知県	サンエイ(株)	焼却
6	三重県	三重中央開発(株)	焼却、焙焼（焼成）
7	福井県	(株)北陸油化	焼却、灰溶融
8	広島県	東邦亜鉛(株)	焼結
9	山口県	共英製綱(株)	溶融・焼却
10	山口県	共栄リサイクル(株)	溶融・焼却
11	愛媛県	住友金属鉱山(株)	金属回収
12	いわき市	呉羽環境(株)	焼却・熱分解、中和、薬品処理、酸化・還元、不溶化
13	千葉市	ジャパンリサイクル(株)	焼却
14	下関市	中央工業(株)	焼却
15	北九州市	光和精鉱(株)	塩化揮発法による金属回収

章末資料2 水銀化合物の物理化学的性状

	物理的性状	沸点 ( )	融点 ( )	比重 (水 = 1)	水への 溶解性	蒸気圧	相対蒸気 密度 (空気 = 1)	20 での蒸気 / 空気混合気 体の相対密度 (空気 = 1)	昇華点	引火点	発火点
水銀	無臭、銀色の流動性 液状重金属	357	-39	13.5	溶けない	0.26Pa (20 )	6.93	1.009			
農薬に含まれる主な水銀化合物											
塩化水銀( )	白色の結晶または粉 末	302	276	6.5g/cm <sup>3</sup>	7.4g/100ml (20 )	0.1Pa (20 )					
塩化メチル水銀*	白色結晶、特異臭		170	4.063							
塩化エチル水銀 (EMC)*	銀色薄片状の結晶		192.5 ~ 196								
(ヒド'ロ'ジ'エチル'アト)ヒ' ス(エチル水銀)(EMP)*	固体		176**		230g/1L**						
オキシシアン化水 銀(II)*	白色又は微灰色の結 晶又は結晶性粉末			4.44	13000ppm						
酢酸フェニル水銀 (PMA)	無臭で、白色または 白色 ~ 黄色の吸湿性 の結晶性粉末		148 ~ 153		0.44g/100ml (20 )	0.016Pa (25 )	11.6	1		37.8 (C.C.)	
塩化フェニル水銀 (PMC)**			245 ~ 251		10ppm						
ヨウ化フェニル水 銀(PMI)**			269		4ppm						
ホウ酸フェニル水 銀*	結晶性粉末		112 ~ 113		可溶						
その他の水銀化合物											
塩化水銀( )	白色結晶性粉末		400*	7.15g/cm <sup>3</sup>	溶けない				400 ~ 500		
酸化水銀( )	黄、橙黄あるいは赤 色の、結晶性で重い 粉末		500 (分解)	11.1g/cm <sup>3</sup>	溶けない						
臭化水銀(I)*	白黄色の正方晶系結 晶又は粉末、無臭、 昇華性		390 (分解)	7.307	不溶		19.3				

章末資料 2 水銀化合物の物理化学的性状 (続き)

	物理的性状	沸点 ( )	融点 ( )	比重 (水 = 1)	水への 溶解性	蒸気圧	相対蒸気 密度 (空気 = 1)	20 での蒸気 / 空気混合気 体の相対密度 (空気 = 1)	昇華点	引火点	発火点
臭化水銀(II)*	白色結晶又は結晶性粉末。白色又は帯微黄色結晶又は結晶性粉末、昇華性	322	237	6.109	冷水に溶けにくく熱水に溶ける	1.33 ~ 32.1					
硝酸フェニル水銀	白色の結晶または灰色の結晶性粉末		176 ~ 186		溶けにくい						
硝酸水銀(I)*	無色の結晶				少量の水に溶けるが多量の水を加えると黄色の沈殿を生じる						
硝酸水銀( )	無色の結晶または吸湿性の粉末		79	4.4g/cm <sup>3</sup>	よく溶ける						
酢酸水銀( )	白色の結晶または白色の結晶性の粉末		178	3.28g/cm <sup>3</sup>	40g/100ml (20 )						
硫酸水銀( )	白色の結晶性粉末		融点(450 )以下で分解する	6.5g/cm <sup>3</sup>	反応する						450
ジメチル水銀	無色の液体	93 ~ 94	-43	2.961g/cm <sup>3</sup>	溶けない			1.5		5	
ジエチル水銀*	無色の液体	159		2.466g/cm <sup>3</sup>	水に不溶						
ジイソプロピル水銀*	液体	63					9.9				
ジブチル水銀*	液体	105		1.779		14.4hPa					
ジプロピル水銀*	無色液体	190		2.0208	不溶						
シアン化水銀(II)	無色、正方晶系柱状晶又は白色粉末		320 (分解)	3.996	330000ppm						
チオシアン化水銀*	白色粉末、白から微黄色の粉末、無臭				冷水には少し温めるとより多く溶ける。水にはほとんど溶けない						

出典 ) 日本語版 ICSC、\*Kis-Net、\*\*最新農薬データブック(1989年版)(ソフトサイエンス社)

(前略)

## 8 Prevention and control technologies and practices

(中略)

### 8.3 Reducing mercury releases

(中略)

#### 8.3.1 Nature of mercury emissions

629. In order to fully appreciate the relevance of various emission control technologies, it is first necessary to review the context of these mercury emissions (Pacyna and Pacyna, 2000, as modified by US comments to an earlier draft of this report).

- Concentrations of mercury in coals and fuel oils vary substantially depending on the type of fuel and its origin. The mercury in coal may be associated with the organic or the inorganic constituents (mineral matter) of coal. When it is associated with mineral matter such as sulfides it can often be removed by physical coal cleaning techniques. The removal of mercury from the organic fraction of coal is much more difficult and costly.
- Most of the processes generating atmospheric emissions of mercury employ high temperature. During these processes, including combustion of fossil fuels, incineration of wastes, roasting and smelting operations in non-ferrous and ferrous metallurgy, and cement production, mercury introduced with input material volatilizes and is converted to elemental mercury ( $\text{Hg}^0$ ) in the high temperature region of the process. As the flue gas is cooled to flue gas cleaning temperatures the mercury may remain as  $\text{Hg}^0$  or part of it may be oxidized to ionic mercury [ $\text{Hg}(\text{II})$ ]. Further,  $\text{Hg}^0$  and/or  $\text{Hg}(\text{II})$  may be adsorbed onto particles to form particle-bound mercury [ $\text{Hg}(\text{p})$ ]. The relative magnitude of  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$ , and  $\text{Hg}(\text{p})$  in flue gas is called the speciation of mercury.
- Mercury oxidization can result from gas-phase or gas-solid reactions (heterogeneous reactions). Laboratory experiments and thermal-chemical studies have implicated atomic chlorine ( $\text{Cl}$ ) and nitrogen oxide ( $\text{NO}_2$ ) as two potential oxidizing agents. Thermal-chemical equilibrium studies indicate that the preferred oxidation product is  $\text{HgCl}_2$  when sufficient chlorine is present in the fuel or waste (i.e., when the concentration of chlorine is substantially higher than the concentration of mercury in the flue gas). Fly ash and other surfaces within the combustion system can catalyze or mediate mercury oxidization reactions. Major factors that affect mercury speciation are the fuel (or waste)

composition, the combustion conditions, and the type of flue gas cleaning methods used.

- Various technologies within the same industry may generate different amounts of atmospheric emissions of mercury. It can be generalized for conventional thermal power plants that the plant design, particularly the burner configuration, fly ash characteristics, etc., have an impact on the emissions.<sup>3</sup>
- The major parameters that determine the amount and characteristics of mercury emitted to the atmosphere from high-temperature processes are the amount and speciation of mercury entering the flue gas cleaning devices, the type of flue gas cleaning devices used, the concentrations of other constituents (chlorine, NO<sub>x</sub>), and the temperature at which the flue gas cleaning devices are operated.

### 8.3.2 Available options

630. The options available for reducing mercury releases from various processes may be organized in two categories: non-control-technology options, and control- technology options.

631. The best-known **non-control-technology options** include such measures as:

- Conversion to natural gas, oil, or a non-fossil power generating technology;
- Improved energy efficiency (reductions of CO<sub>2</sub>-emissions as foreseen in the Kyoto Protocol to the UN Framework Convention on Climate Change are expected to help reduce mercury emissions from fossil fuel power generation);
- Banning mercury in products;
- Taxes or other disincentives to the use of mercury in products; and
- Product labeling.

---

<sup>3</sup> Cyclone- and pulverized coal- (PC) fired boilers both operate at temperatures that volatilise the mercury in coal and convert it to Hg<sup>0</sup> in the high-temperature regions of the furnace. The difference in stack emissions of mercury from these two types of units is probably due to the amount and characteristics of fly ash. In cyclone-fired units most of the mineral matter is converted to slag, which is removed in a molten form in the bottom of the combustion unit. A relatively small amount of the mineral matter is converted to fly ash, which in turn contains a relatively small amount of unburned carbon. In PC-fired boilers, approximately 90 percent of the coal mineral matter is converted to fly ash. The use of low- NO<sub>x</sub> burners tends to increase the amount of carbon in fly ash, increasing the amount of mercury that is adsorbed and subsequently captured as Hg(p) in a downstream electrostatic precipitator (ESP) or fabric filter (FF).

A similar phenomenon has been observed in systems that burn municipal solid waste. Some mass-burn-water-wall incinerators exhibit very good combustion and low fly ash carbon concentrations. Well operated mass-burn units equipped with spray dryer and fabric filters (SD/FFs) exhibit little if any mercury capture. Alternatively, US tests on one refuse-derived-fuel (RDF) combustor equipped with a SD/FF exhibited mercury captures ranging from 96 to 99 percent. In a similar fashion, fluidized bed incinerators typically emit relatively large amounts of fly ash with a high carbon content. While improved mercury capture by fly ash sometimes correlates with low NO<sub>x</sub> emission, there does not appear to be a cause

632. Banning and taxes are reasonably self-explanatory. Product labelling has advantages and disadvantages, but has proven rather effective in some cases, in combination with other measures. For example, in the case of consumer batteries, consumers paid significant attention to labels concerning the content of mercury and cadmium.

633. Control-technology options for reducing releases may be thought of in the following three categories, which are further elaborated in the next section:

- A. Pre-treatment measures;
- B. Combustion modifications; and
- C. Flue gas cleaning or end-of-pipe controls.

634. It should be noted that the descriptions of techniques and technologies for emission reductions that follow are general, and not intended to prescribe methods or equipment that should be used to control mercury releases from any specific site or plant. The ultimate appropriateness and effectiveness of any given technique or technology is site specific, and needs to take into consideration local circumstances.

### 8.3.3 Reducing mercury emissions from utility and non-utility boilers and incinerators<sup>4</sup>

#### A. Pre-treatment measures

635. **Pre-treatment** measures typically include coal washing, hand-sorting of waste at an incinerator or disposal site, the production of refuse-derived fuel at an incinerator site, or the separation of waste at a material recycling and handling facility.

#### B. Combustion modifications

636. **Combustion modifications** act to change the combustion process. These modifications may be used to reduce mercury concentrations in the process flue gas, or they may be used to change the characteristics of the flue gas stream so that mercury is more easily captured in downstream flue gas cleaning equipment. The modifications may include using technologies such as fluidized bed combustor, mass burn/waterwall combustor, low-NO<sub>x</sub> burner, etc.

637. As an example, combustion modification-based low-NO<sub>x</sub> technologies should reduce mercury emissions in the exhaust gases due to lower operating temperatures, although very limited information on this technology makes it difficult to draw firm conclusions. While some sources indicate that a reasonable reduction can be achieved,

---

and effect relationship between the flue gas concentration of NO<sub>x</sub> and mercury capture.

<sup>4</sup> For considerably more detail about recent US developments in this field, the reader is invited to consult US EPA (1998), Brown *et al.* (1999) and US EPA (2002).

other preliminary results of staged combustion in atmospheric fluidized bed combustion (AFBC) units indicated that low-NO<sub>x</sub> had little effect on trace element emissions.

638. Switching to the same type of fuel, but with lower mercury content, which does not involve pretreatment, may also be considered a combustion modification.

639. Other examples of modifications that can potentially be used to improve capture of mercury are combustion modification techniques that increase the carbon content and subsequent mercury adsorption capacity of fly ash. Increased fly ash carbon content occurs during the use of low-NO<sub>x</sub> burners or the use of a NO<sub>x</sub> control technology called reburning. This results from fuel-rich regions within the combustion system. While increased mercury capture has been shown to occur with increased fly ash carbon, this phenomenon has not been used in commercial practice for the control of mercury emissions, and it should be considered a potential control option that might be available in the future.

#### C. Flue gas treatment (end-of-pipe) controls

640. **Flue gas treatment, or end-of-pipe, controls** are currently deployed for control of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and PM: SO<sub>2</sub> controls include a variety of wet and dry scrubbers; NO<sub>x</sub> may be controlled by selective catalytic or selective non-catalytic reduction; and PM may be controlled by fabric filters (FFs) or electrostatic precipitators (ESPs). There has been extensive testing of the mercury removable capabilities of these systems on a wide range of coal-fired utility boilers in the USA. The average results ranged from 0 to 96 percent dependent on a variety of factors as described in detail below. Generally speaking:

- A specific technology, or combination of technologies, produced a range of mercury reduction for any coal type;
- The type of coal strongly affected the mercury control achieved, with average percent removal increasing as coal “rank” increased from lignite through subbituminous to bituminous. Within any given rank, a range of removals was achieved. Note also that world coals represent a wider range of coal rank (e.g. brown coal) and characteristics (e.g. sulfur, ash) than US coals.

641. Additional mercury control can be achieved by injection of a sorbent (carbon-and/or calcium-based) prior to the flue gas treatment system. These technologies are currently under development and demonstration in the USA, but are not yet commercially deployed.

642. Research so far has indicated that the most cost-effective approach to mercury control may be an integrated multipollutant (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, and mercury) control technology. A number of these technologies are in the pilot-scale development stage in the USA, but have generally not yet been demonstrated at full-scale. Recent Swedish

experience has demonstrated the economic as well as technical efficiency of such systems in full-scale waste incinerators and utility burners (Hylander *et al.*, 2002, as cited in comments from Uppsala University, Sweden).

643. The potential impact of mercury control technology on by-product utilization and/or disposal needs to be evaluated. For example, increased mercury concentration in the gypsum collected in flue-gas scrubbers may exceed the level permitted in wallboard; or an increased carbon content in the by-product may limit its use in aggregate used for road surfacing. Furthermore, any by-product must be in a stable form for disposal if it cannot be utilized. Either of these potential impacts would affect the cost-effectiveness of the process.

644. The major mercury capture mechanisms include the adsorption of mercury onto solid surfaces and the solvation of mercury in liquid scrubbers. Mercury can be adsorbed onto fly ash or entrained sorbent particles for subsequent capture in particulate matter (PM) control devices. Mercury can also be captured in packed beds containing a variety of sorbents.

645. Distribution of mercury within the various streams of wet flue gas desulfurisation (FGD) systems has been studied in a number of countries. These studies have shown that mercury capture in wet FGD systems depends on the rank of coal burned, and the design and operating conditions of the FGD system. Wet FGD scrubbers were generally preceded by PM control devices (i.e., ESPs or FFs). The total amount of mercury captured in a boiler equipped with a scrubber depended on the amount of mercury captured in the upstream PM control device and the soluble  $\text{Hg}^{2+}$  captured by the scrubber. Flue gas from the exhausts of units burning bituminous coals exhibited higher levels of  $\text{Hg}^{2+}$  than flue gas from burning of lower rank coals; this mercury was readily captured in the PM control device and downstream scrubber. Mercury in the exhausts of units burning low rank coals tended to be  $\text{Hg}^0$ , and mercury capture in these units tended to be minimal. The scrubber chemistry must also be controlled to insure that  $\text{Hg}^{2+}$  that is dissolved in the scrubber liquor is not converted back to  $\text{Hg}^0$  and re-entrained in the flue gas. Scrubber sludges must also be handled in an environmentally acceptable manner.

646. Pacyna reported that some wet FGD systems are unable to remove more than 30 percent of the mercury in the flue gas, but in general the removal efficiency ranges from 30 to 50 percent (Pacyna and Pacyna, 2000). Short-term tests in the USA have exhibited emission reductions for units firing bituminous coals that range from 40 to 95 percent. The best capture was found for a unit equipped with a FF and a wet limestone (a type of FGD) scrubber.

647. Soluble forms of mercury can be captured in wet scrubbers. Soluble forms of mercury include mercuric chloride [Hg(Cl<sub>2</sub>)] and other ionic forms of mercury. Hg<sup>0</sup> is relatively insoluble in aqueous solutions and it must either be adsorbed onto a solid, or it must be oxidized to an ionic form that can be captured by scrubbing. Wet FGD systems used on units burning bituminous coal (which emit relatively more of the water soluble ionic mercury) perform much better than do such systems on units burning subbituminous coal (which emit relatively more non-soluble elemental mercury).

648. Major factors that affect mercury speciation are the fuel (or waste) composition, the combustion conditions, and the type of flue gas cleaning methods used. Coal rank and chlorine content are extremely important factors in the speciation and capture of mercury with different types of air pollution control technologies. In the USA, bituminous coals tend to have relatively high concentrations of chlorine (Cl). This can result in the oxidization of Hg<sup>0</sup> to Hg<sup>2+</sup> (primarily HgCl<sub>2</sub>). The Hg<sup>2+</sup> can be adsorbed onto fly ash carbon and captured in an ESP or FF. Bituminous pulverized-coal (PC) fired boilers equipped with an ESP or FF may exhibit total mercury captures ranging from 20 percent to more than 90 percent. The higher levels of capture are believed to be associated with a higher fly ash carbon content. However, carbon in fly ash can negatively impact its use as a by-product in concrete, as well as negatively impact plant heat rate. Units that burn bituminous coal, and that are equipped with dry flue gas desulfurization (FGD) scrubbers or wet FGD scrubbers, also exhibit high levels of mercury capture. In contrast, low rank US coals (subbituminous coal and lignite) are alkaline, have a relatively low chlorine content, and have fly ash with a low carbon content. Mercury in the exhausts of plants burning low rank coals tends to be predominately Hg<sup>0</sup>. The capture of mercury from the flue gas from these plants tends to be low, whether the units are equipped with an ESP, FF, dry FGD scrubber, or wet FGD scrubber.

649. Conventional mercury measurement methods must be carefully performed to effectively determine the critical speciation distribution (i.e., Hg<sup>0</sup>/Hg<sup>2+</sup>). In addition, continuous emission monitors (CEMs), intended to provide a direct determination of either total Hg<sup>0</sup> and/or Hg<sup>0</sup> and Hg<sup>2+</sup> are currently under development and evaluation in the field.

#### **(1) Wet FGD systems**

650. Distribution of mercury within various streams of the wet FGD system was studied in a number of countries. The relatively low temperatures found in wet scrubber systems helped many of the more volatile trace elements to condense from the vapour phase and thus to be removed from the flue gases. Due to the special characteristics of mercury, wet FGD facilities are sometimes unable to remove more than

30 percent of the mercury in exhaust gases. In general, however, removal efficiency for mercury ranges from 30 to 50 percent (Pacyna and Pacyna, 2000).

651. Removal of trace elements from exhaust gases by wet FGD systems has been studied in the Netherlands, where only pulverized coal-fired dry-bottom boilers are used, equipped with a high-efficiency electrostatic precipitator (ESP) and an FGD design that consists of a wet lime/limestone-gypsum process with “prescrubber.” Mostly bituminous coals (lower mercury content) imported mainly from the USA and Australia are burnt. In one study the mercury concentration upstream of the FGD system was 3.4 g/m<sup>3</sup> and downstream was 1.0 g/m<sup>3</sup>. The relative distribution of mercury among bottom ash, collected pulverised-fuel ash and fly-ash in the flue gases and in the vapour phase was about 10 percent on fine particles and about 90 percent in vapour phase. 87 percent of the mercury content of the coal was released in the flue gases, and up to 70 percent of that was removed by the wet FGD system. About 60 percent of mercury removal takes place in the prescrubber and about 40 percent in the main scrubber. These mercury removal stages are summarized in figure 8.2 below (Pacyna and Pacyna, 2000).

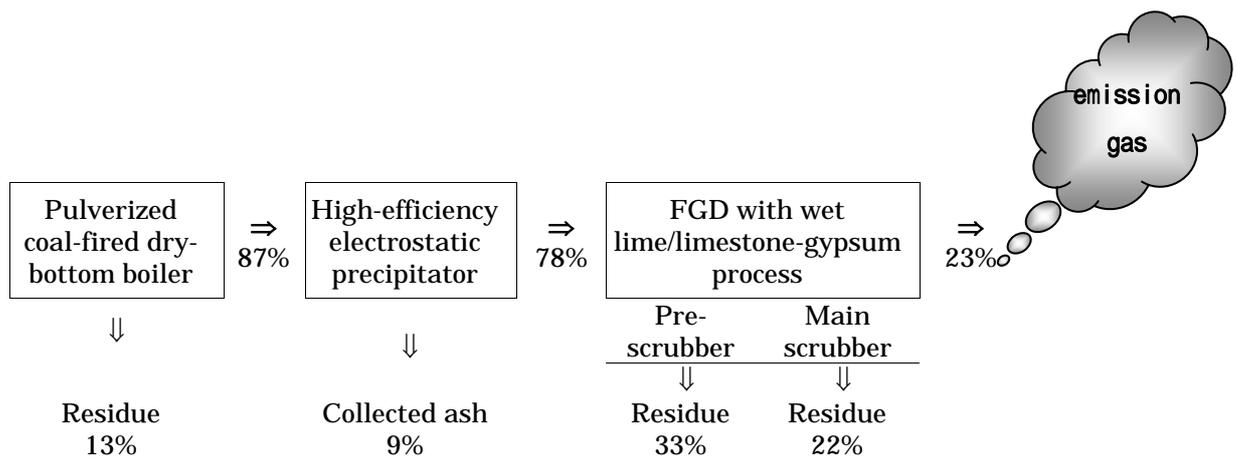


Figure 8.2 Reducing mercury emissions with wet FGD systems

652. Mercury mass balances are difficult to make. They are dependent on equipment configurations and operating conditions used at each individual site. For example, the partitioning of mercury among bottom ash (residue), collected fly ash, scrubber residues, and stack emissions may vary substantially depending on the coal rank, the boiler design, plant operating conditions, and the flue gas cleaning methods used.

**(2) Dry FGD systems**

653. Retention of vapour phase mercury by spray dryers has been investigated in Scandinavia and the USA for coal combustors and for incinerators. In summary, the overall removal of mercury in various spray dry systems varied from about 35 to 85 percent. The highest removal efficiencies were achieved in spray dry systems fitted with downstream

fabric filters (Pacyna and Pacyna, 2000).

### (3) Mercury-bearing particle emissions

654. Coal-fired power plants and municipal incinerators are most frequently equipped with either electrostatic precipitators (ESPs) or fabric filters. ESPs are particularly efficient in removing all types of particles with diameters larger than 0.01  $\mu\text{m}$ , including those bearing mercury after condensation within exhaust gases. Particles containing trace elements are concentrated mostly in two size ranges:

1) at ca. 0.15  $\mu\text{m}$  diameter and 2) between 2 and 8  $\mu\text{m}$  diameter. Mercury can be found on particles in both size ranges. ESPs can tolerate operating temperatures as high as 720 K (Pacyna and Pacyna, 2000).

655. **Fabric filters** are also used in coal-fired power plants. The particle collection efficiency (not the same as the mercury collection efficiency) is always very high, and even for particles of 0.01  $\mu\text{m}$  diameter, exceeds 99 percent. However, the durability of fabric filters is very dependent upon the working temperature and their resistance to chemical attack by corrosive elements in exhaust gases. The temperature of exhaust gases often exceeds the temperature tolerance for fabric filter material, and therefore limits the application of fabric filters (Pacyna and Pacyna, 2000). According to comments from the US, fabric filters capable of temperatures seen in coal-fired boilers are available in the US.

656.

(中略)

#### D. Control of incinerator emissions

661. Various countries rely to a greater or lesser extent on controlled waste **incineration**, which reduces the waste volume and (optimally) makes use of the energy contained in the waste materials. Because of its low boiling point, most of the mercury content of the waste evaporates during combustion, and is emitted directly to the atmosphere, unless the exhaust gas is properly controlled. In many countries emission controls on waste incinerators have been improved during the last decade, and this is reflected in decreased emissions of mercury (AMAP, 2000). In units fitted with control technologies, Pirrone *et al.* (2001) found that 35-85 percent of the mercury is removed by flue gas controls.

662. According to compliance tests recently conducted at 115 of the 167 large municipal waste incinerators, MWIs, in the USA, the average and median mercury control efficiencies for large MWIs were 91.5 percent and 94 percent, respectively. The average control efficiency at each site was based on a 3-test average determined by measuring the total flue gas concentration of mercury both before and after the control system at each site (injection

of powdered activated carbon upstream of either a spray dryer and fabric filter baghouse, or a spray dryer and electrostatic precipitator).

663. The mercury eliminated from exhaust gases is retained in incineration residues and, for some types of filtering technology, in solid residues from wastewater treatment (from the scrubbing process). These residues are generally sent to landfills or – depending upon their content of hazardous materials and other characteristics – used for special construction purposes (wallboard, roadbeds or similar). In some cases such solid residues are stored in special deposits for hazardous waste, which are additionally secured with a membrane or other cover that eliminates or reduces releases by evaporation and leaching (Pacyna and Pacyna, 2000).

664. Typical control efficiencies for a municipal waste incinerator are shown in figure 8.5 below, and a greater range of common control measures in table 8.7. Note that additional releases from deposited ashes and residues are not reflected in the figure.

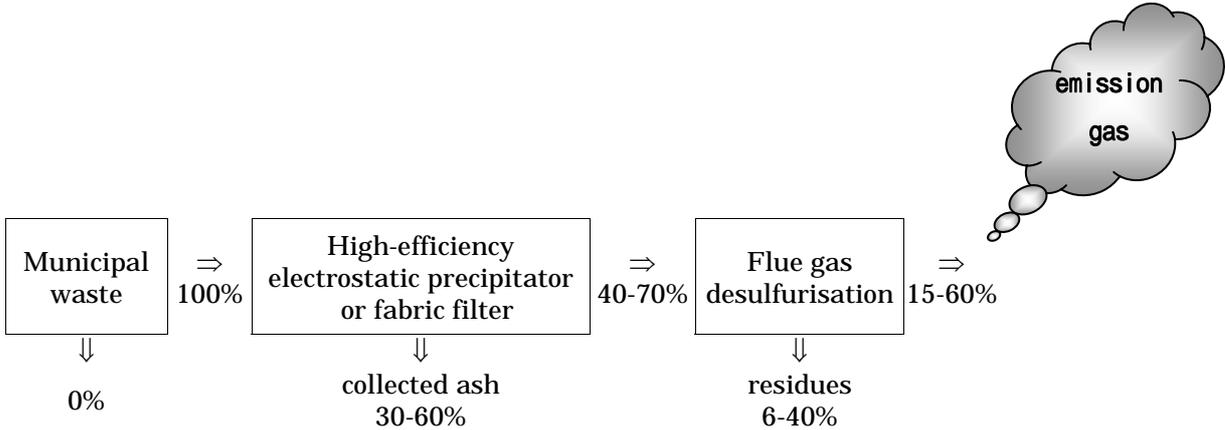


Figure 8.5 Reducing mercury emissions from waste incinerators – typical efficiencies of key technologies (based on Pirrone et al., 2001)

Table 8.7 Efficiency of common mercury control technologies for incinerators (based on Pirrone et al., 2001)

Emission source and control technologies for incinerators	Control combinations, percent reduction of mercury emissions, final concentration of mercury in effluent, etc.
<b>Municipal waste incinerators (MWI)</b> a) mass burn/waterwall (MB/WW) type of combustor b) high-efficiency electrostatic precipitator (ESP) c) spray dry FGD system d) downstream fabric filter ("baghouse")	(a) emits higher levels of mercury and compounds than other types of MWI (b)+(c) achieve 75% reduction, of which 50-70% by (b) (Bergstrom, 1983) (c) achieves typical 35-85% reduction, in the higher range when supplemented by (d)
<b>Sewage sludge incinerators</b> a) fluidized bed (FB) combustor b) multiple hearth (MH) technique	(a) emits lower levels of mercury to the atmosphere than other incinerators, and (b) emits more mercury than most

Abbreviations: ESP - Electrostatic precipitator  
 FB - Fluidized bed  
 FGD - Flue gas desulfurization  
 MH - Multiple hearth

Note: This table does not include the use of activated carbon injection as a control option. However, recent advances in the use of this technology are mentioned in previous paragraphs.

665. For comparison, figure 8.6 shows the behaviour of mercury in a specific Japanese incinerator (data provided by the Republic of South Korea). According to measurements, 98.2 percent of the mercury in the waste moves to the emission gas treatment facility, and only 2 percent remains in slag residues. Then, 14 percent of the mercury is removed by the electrostatic precipitator and remains in the collected ash and 91 percent of the mercury that passes the electrostatic precipitator (77 percent of total mercury) is removed by the gas cleaning facility. Finally, 7 percent of the mercury originally contained in the waste is emitted to the atmosphere.

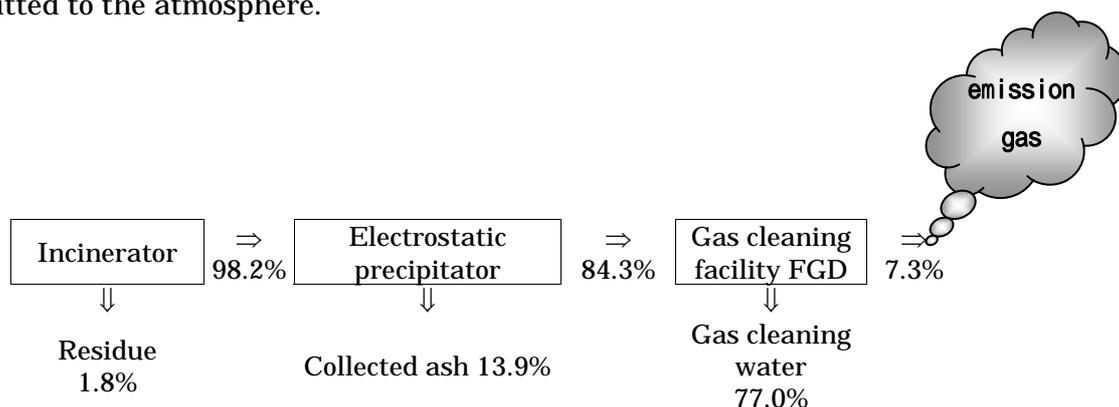


Figure 8.6 Behaviour of mercury in a Japanese incinerator (Nakamura, 1994).

( 中略 )

## 8.5 Mercury control costs and effectiveness

707. While the costs of control technologies are highly variable, depending on the country and location, local circumstances, availability of equipment and technicians, characteristics of raw material being combusted or waste being incinerated etc., this section draws on several key sources to provide some comparative estimates of these costs.

### 8.5.1 Costs of reducing mercury emissions from boilers and incinerators

(中略)

#### B. Mercury control costs for incinerators

712. Incinerators employ many of the same mercury control technologies used in utility boilers. However, the cost structure is much different, so it is useful to present them in a separate table, and to compare incinerator control costs with other incinerator control costs rather than with utility boiler control costs. Once again, it should be kept in mind that the costs calculated in table 8.13 assume that the entire cost of emission controls is allocated to mercury alone, which is clearly not representative of the real world situation. Each of the control options discussed in the table has some effect on greenhouse gases and other emissions, and these effects must be taken into consideration before final decisions on multi-pollutant control technologies are made.

713. In conclusion, the relative costs and mercury removal effectiveness of the most common control technologies applied to incinerators are presented in table 8.14. In this case activated carbon injection seems to clearly lead the field in cost effectiveness, although its ability to remove other pollutants from the flue gas is greatly limited. It is therefore combined with an electrostatic precipitator or a fabric filter.

Table 8.13 Control technologies and cost effectiveness for incinerators (US EPA, 1997)

Source	Mercury control technique	Cost effectiveness		Cost comments
		\$US/g Hg removed	Other indicators	
Municipal waste combustor (MWC)	Material separation (batteries)	\$3.19	\$0.41/metric tons MSW	Costs very community specific; results shown based on one community's program. The potential for product substitutions requires that the specific circumstances of each situation be examined; general cost estimates are not possible. Costs assume an 85% reduction; the range of costs covers two model plants. Costs equivalent to 1.3% (large unit) to 6.9% (small unit) calculated cost increase* Range of costs covers two model plants.
	Product substitution (e. g., batteries, thermometers etc.)	[see comment]	[see comment]	
	Activated carbon injection	\$0.46 – 1.92	\$0.77-3.85 metric tons MSW	
	Carbon filter beds	\$1.13 – 2.39	\$5.98-10.33/metric tons MSW	
	Polishing wet scrubber	\$3.52 – 7.31	\$5.83-14.85/metric tons MSW	Costs assume an 85 percent reduction; range of costs covers two model plants.
Medical waste incinerator (MWI)	Material separation (batteries)	less than \$3.19 [see comment]	less than \$0.41/metric tons MSW [see comment]	Costs vary on a site-specific basis; no costs were available; cost effectiveness for a hospital program would be assumed to be better than for a community program. For cost- effectiveness estimates for individual facilities, the reader should consult <i>Hospital/ Medical/ Infectious Waste Incinerators: Background Information for Promulgated Standards and Guidelines - Regulatory Impact Analysis for New and Existing Facilities</i> (EPA- 453/ R- 97- 009b)
	Good combustion, wet scrubber or dry scrubber with carbon injection	--	--	
	Switching with waste segregation		0.01-0.04% calculated cost increase*	
	Switching without waste segregation		0.02-0.09% calculated cost increase*	

\* "Calculated cost increase" is the estimated cost increase in the service or product to cover the cost of these emission controls.

Abbreviation: MSW - municipal solid waste

Table 8.14 Cost-effectiveness of mercury control measures in waste incinerators (based on Pirrone et al., 2001) (ton = metric ton)

Control option	Mercury Removal efficiency (percent)	Costs			
		Investment (\$US 1000/ton waste)		Operation & maintenance (\$US 1000/ton waste/yr)	
<b>Municipal waste combustor</b>					
capacity of MWC		~180 t/day	~2000 t/day	~180 t/day	~2000 t/day
ESP only	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FF only	29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ESP or FF + carbon filter bed	99	31.7	80.0	6.5	15.6
Activated carbon injection + ESP or FF	50-90+	0.3	0.8	0.25	1.3
Polishing wet scrubber + ESP or FF	85	10.3	22.9	1.9	4.9
<b>Medical waste incinerator</b>					
capacity of MWI		~60 kg/hr	~460 kg/hr	~60 kg/hr	~460 kg/hr
ESP only	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FF only	29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Activated carbon injection + FF	50-90+	56.5	127.0	89.0	84.0
Polishing wet scrubber + FF	85	400.0	400.0	100.0	100.0

Abbreviations: ESP - Electrostatic precipitator  
 FF - Fabric filter (baghouse)  
 FGD - Flue gas desulfurization  
 SDA - Spray dryer absorber

MWh - Megawatt-hours  
 MWC - Municipal waste combustor  
 MWI - Medical waste incinerator

(後略)