

1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直しの検討結果 (令和2年度排水処理技術検討会（工業分野検討会）検討結果)

1. 目的

排水処理技術検討会（工業分野検討会）では、工業分野における暫定排水基準の適用を受ける事業者の効果的な取組みを促進させることを目的に、取組状況や今後の取組みの方向性等に関するフォローアップ及び学識経験者による技術的・経済的側面から助言及び評価等を行っている。

今年度の排水処理技術検討会（工業分野検討会）では、1,4-ジオキサンの暫定排水基準適用業種について、取組状況のフォローアップ、技術的・経済的側面から助言及び評価等を実施するとともに、暫定排水基準の見直しを検討する。

2. 経緯・取組状況

(1) 暫定排水基準設定に関する経緯及び現状

1,4-ジオキサンは、平成24年5月25日から水質汚濁防止法に基づく一般排水基準が新設され、直ちに達成できない5業種（工業分野は4業種）に対して暫定排水基準が設定された。

その後、各業種における排水の排出実態等を踏まえ、工業分野については、ポリエチレンテレフタレート製造業が平成26年5月25日以降、感光性樹脂製造業が平成27年5月25日以降に一般排水基準に移行した。エチレンオキサイド製造業及びエチレングリコール製造業は、一般排水基準を達成するにはさらなる取組みが必要であり、その取組に一定の期間を要することから、平成27年5月、平成30年5月に暫定排水基準を引き下げ、適用期間を3年間延長している（暫定排水基準適用期限は令和3(2021)年5月24日）。

今年度は、エチレンオキサイド製造業及びエチレングリコール製造業の取組状況の点検と技術的助言、暫定排水基準の見直しの検討を行った。

表1. 工業分野における1,4 ジオキサン暫定排水基準

(単位：mg/L)

業種分類	H24年5月～ H27年5月	H27年5月～ H30年5月	H30(2018)年5～ R3(2021)年5月
感光性樹脂製造業	200	—	—
エチレンオキサイド製造業	10	6	3
エチレングリコール製造業	10	6	3
ポリエチレンテレフタレート製造業	2*	—	—

※ ホリエチレンテレフタレート製造業の適用期間：H24年5月～H26年5月

(参考) 一般排水基準：1,4-ジオキサン 0.5mg/L

(2) 今年度の取組状況

① 各業種のピーク濃度、平均濃度及び一般排水基準超過事業場数の実績

エチレンオキサイド製造業及びエチレングリコール製造業について、暫定排水基準の適用を受け一般排水基準を超過する事業場における排水中の1,4-ジオキサン濃度は表2、3のとおり。現在、当該事業場数はいずれも1事業場（同一事業場が両業種に該当）である（表4）。

表2. ピーク濃度^{※1}（実績値）の推移 (単位：mg/L)

業種分類	H25年5月 ～H26年4月	H26年5月 ～H27年4月	H27年5月 ～H28年4月	H28年5月 ～H29年4月
エチレンオキサイド製造業	8.3 (2.1)	2.5 (1.9)	2.6 (1.3)	3.6 (2.3)
エチレングリコール製造業	8.3 (2.1)	2.5 (1.9)	2.6 (1.3)	3.6 (2.3)
業種分類	H29年5月 ～H30年4月	H30年5月 ～H31年4月	R1年5月 ～R2年4月	
エチレンオキサイド製造業	(2.5)	(2.1)	(1.9)	
エチレングリコール製造業	(2.5)	(2.1)	(1.9)	

※1 対象業種の事業場で、その年の最大値となっている事業場のピーク濃度

※2 ()内は下水道放流の事業場の値

表3. 平均濃度^{※1}（実績値）の推移 (単位：mg/L)

業種分類	H25年5月 ～H26年4月	H26年5月 ～H27年4月	H27年5月 ～H28年4月	H28年5月 ～H29年4月
エチレンオキサイド製造業	0.5 (1.3)	0.5 (1.3)	0.7 (1.6)	0.4 (1.1)
エチレングリコール製造業	0.5 (1.3)	0.5 (1.3)	0.7 (1.6)	0.4 (1.1)
業種分類	H29年5月 ～H30年4月	H30年5月 ～H31年4月	R1年5月 ～R2年4月	
エチレンオキサイド製造業	(1.9)	(1.5)	(1.3)	
エチレングリコール製造業	(1.9)	(1.5)	(1.3)	

※1 平均濃度＝各事業場の平均濃度（年平均）の和÷全事業場数

※2 ()内は下水道放流の事業場の値

表 4. 一般排水基準超過事業場数（実績値）の推移

業種分類	H25年5月 ～H26年4月	H26年5月 ～H27年4月	H27年5月 ～H28年4月	H28年5月 ～H29年4月
エチレンオキサ イド製造業	3 (1)	3 (1)	3 (1)	3 (1)
エチレングリコー ル製造業	3 (1)	3 (1)	3 (1)	3 (1)
業種分類	H29年5月 ～H30年4月	H30年5月 ～H31年4月	R1年5月 ～R2年4月	
エチレンオキサ イド製造業	(1)	(1)	(1)	
エチレングリコー ル製造業	(1)	(1)	(1)	

※1 () 内は下水道放流の事業場の値

※2 同じ4事業場が両方の業種に該当している。

② 各業種の取組状況（詳細は別紙）

エチレンオキサイド製造業及びエチレングリコール製造業について、一般排水基準を超過する事業場（以下、「E事業場」という。）の取組状況は以下のとおり。

E事業場は、既存の長時間曝気活性汚泥処理での1,4-ジオキサン濃度低減などにも改良を加えた結果、平成30年5月以降はピーク濃度、平均濃度共に最大でも1.5～2.1mg/L程度を維持しており、最大濃度は2.1mg/L（平成30年8月）である。

これまでに、物理化学的な処理方法として、共沸蒸留、活性炭素繊維フィルター、AOP（促進酸化法）を検討し、一般排水基準達成の可能性を確認したが、いずれの技術も国内で導入実績があり工期も短いもので1年程度と見込まれるものの、排水処理量の規模（約670m³/日（28m³/hr×24hr）への適用、環境負荷、経済性の面で有効性の検証が十分に終わっていないため、導入の見込みが立っていなかった。同時に、生物学的処理方法として、平成25年度から1,4-ジオキサン分解菌による新規生物処理技術に着目、平成27年度から導入に向けた実証試験等を進めていた。

新規生物処理技術に関する具体的取組状況は、これまでに、処理手法の工夫、pH管理等により、長期間安定的連続処理が十分可能なことの確認、分解菌生菌供給の不具合発生時でも継続稼働するための分解菌製剤化手法の知見取得など、安定稼働に向けた基幹技術の開発を進めていた。

AOP（促進酸化法）は高濃度の1,4-ジオキサン排水部分（約340m³/日（14.3m³/hr×24hr））を抜き出して処理を行う場合でも、処理量が多いため継続運用は経済的に困難で、技術的検証にも期間を要する見込みだが、既存活性汚泥処理の改造等（MBR追加、SRT延長）でCOD、SS成分や低濃度1,4-ジオキサンを除去した後段にAOPを組み合わせることで装置の小型化を検討している。また、AOP処理の過程で生じ

る副生成物として変異原性物質が生じ、この影響で水生生物への毒性が懸念されることから、処理水の毒性試験を行い環境リスクの低減のための検討も行った。

中心となる処理システム前後の整備として、これまでには上記以外にも、エチレンオキサイド製造施設から排出される原水の 1,4-ジオキサン濃度平準化ピット設置の検討、常時監視による異常検知と対応システムの検討、処理水量低減のための高濃度ジオキサン排水の抜き出し装置の検討を行なうなど、システム全体の最適化を行っている。

大規模な AOP（促進酸化法）や新生物処理技術は、システム全体を最適化し、実運用までの開発（スケールアップ、安定性確保等）をするには暫くの時間を要する状況にあったが、検討の結果、暫定排水基準適用期限までに新生物処理技術で一般排水基準に移行することは困難と判断し、AOP（促進酸化法）設備の設置を決定して令和元年度に設置工事を開始。令和 2(2020)年 9 月末に設置工事が完了し、同年 10 月から試運転を開始し、AOP（促進酸化法）設備稼働時の水質測定結果（事業場境界末端）では一般排水基準を達成できていることが確認できている。

なお、生物処理（既存活性汚泥処理施設の活用）の検討は AOP（促進酸化法）設備の負荷軽減を目的に検討を継続することとしている。

3. 1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直しの検討結果

1,4-ジオキサンの暫定排水基準適用業種は、調査票、ヒアリング資料から、本検討会が設定した遵守事項、昨年度検討会での指摘事項・フォローアップすべき事項について、取り組んでいることを確認した。

特に、今年度は、令和 3(2021)年 5 月 24 日の暫定排水基準適用期限までに確実に一般排水基準に移行するため、AOP（促進酸化法）設備の設置、試運転を開始し、事業場の境界末端で一般排水基準を達成できていることが確認できた。

今後は、令和 3(2021)年 5 月 24 日の暫定排水基準適用期限までに、AOP（促進酸化法）設備の安定した処理を行うための手直し改善を図り、令和 3(2021)年 5 月 25 日以降は一般排水基準を達成できる見込みである。

以上を踏まえると、令和 3(2021)年 5 月 25 日以降は一般排水基準に移行することが妥当である。

表 5. 工業分野における 1,4-ジオキサン暫定排水基準見直しの検討結果
(単位：mg/L)

業種分類	暫定排水基準値 H30 年 5 月～ R3 年 5 月	検討結果 R3 年 5 月～
エチレンオキサイド製造業	3	一般排水基準に移行
エチレングリコール製造業	3	一般排水基準に移行

(参考) 一般排水基準：1,4-ジオキサン 0.5mg/L

エチレンオキサイド製造業、エチレングリコール製造業の取組状況概略

対象物質：1,4-ジオキサン

これまでの取組実績	今後の取組予定等
<p>【業界団体】</p> <ul style="list-style-type: none"> 平成 22 年からリキグ・ゲープ (WG) を年数回開催。処理技術情報の探索、講演会参加等、情報収集を実施。 WG でエチレンオキサイド (EO) 及びエチレングリコール (EG) 製造工程内の複数箇所の 1,4-ジオキサン濃度の測定結果を共有化し、1,4-ジオキサンの生成メカニズムや生成箇所をほぼ特定し、一般排水基準達成に向けた道筋を具体化。 <p>【E 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 平成 23～24 年、(RO 膜+) 共沸蒸留法を検討したが費用面で保留。平成 25～26 年、活性炭素繊維 (K フィルター) を検討したが技術面で保留。その後、新処理方法 (生物処理) のバックアップとして検討を継続したが、新たな管理要員や設備材質が高グレードとなり、費用面で検討を中止。 平成 24 年から、活性汚泥設備の曝気量を増加させ、1,340kg/年(Δ25%)の 1,4-ジオキサン負荷量を削減。継続中。 平成 24 年から、一時貯蔵ピットの設置及び排水経路変更により、シャットダウン時の 1,4-ジオキサン濃度上昇を抑制、事業場出口の最大濃度を 7mg/L から 2.1mg/L に低減。継続中。 平成 26 年、処理水量削減のため工程排水を継続監視、CO₂ 吸収工程及び EO 脱水工程排水中の 1,4-ジオキサン含有が EO プラント全排水中の 8 割以上、排水量約 300m³/日と把握。 平成 25 年から、新処理法を検討中。ラボ試験を実施。平成 27 年からパイロット試験。連続処理では、約 20 日間継続的にほぼ目標値をクリアしたが、それ以上長期間の継続的再現に至らず (原因：1,4-ジオキサン分解菌濃度が初期濃度を維持できていない)。平成 28 年度に、半回分処理、pH5 での管理に変更して、継続的に目標を達成。今後のスケールアップの検討のため、1,4-ジオキサン分解菌の大量培養の検討開始、2 kL までスケールアップ成功。施設立ち上げ時に必要な分解菌大量培養のため、発酵メーカーとタイアップして大量培養条件の知見を取得。維持管理での不具合発生時の分解菌補給のため、製剤化を検討し、乾燥後でも高い活性を発現できる手法の知見取得。 平成 29 年、パイロット試験として半回分処理プロセス最適化、スケールアップ、付帯設備 (負荷平準化のための濃度調整ピット、異常早期検知・緊急対応システム) 等を検討中。 新たな生物処理法の安定性等をバックアップする排水処理技術としては AOP を選択し、この部分についてはパッケージ設計まで完了 (発注～試験運転まで約 1 年の見込み)。 平成 29 年 8 月以降、既存活性汚泥処理の SRT 延長によって 1,4-ジオキサンを分解できることを確認できたが、1L ラボスケールの 1,4-ジオキサン除去率 80%が 1m³ パイロットスケールでは 40%に低下したため原因究明に取組中。 平成 30 年、AOP 処理の環境リスク検討 (処理水の毒性試験) を行い、AOP 処理水で水生生物に毒性発現を確認 (その後、事業場内の他プラントからの排水と合流した後の事業場出口を想定した排水 (10 倍希釈) では毒性がないことを確認したとの報告あり)。 新たな生物処理法は半回分 (フェッドバッチ) 方式であり処理水量には限界があることから、排水量の少ない高濃度の 1,4-ジオキサン排水(11m³/h, 40mg/L)のみを処理するとして検討を進めていたが、当該排水に共存する COD 成分の影響が確認され、事前除去のための前処理設備等が必要となり設備費用が想定以上に高額になることが判明。 令和元年、新たな生物処理技術を用いた 1,4-ジオキサン処理 	<p>【E 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 既存活性汚泥処理 SRT 延長以外の技術を含めて検討 (最適化検討) AOP 設備の設置 <p>《本運転開始までのスケジュール》</p> <ul style="list-style-type: none"> R1 年下旬 現地着工 R2 年 9 月末 竣工 R2 年 10 月～ 試運転開始、改善 (AOP 稼働時は一般排水基準達成を確認済み) R3 年 5 月～ 本運転開始 (一般排水基準達成)

これまでの取組実績	今後の取組予定等
<p>について、技術保有者と導入の可能性について調整を進めた結果、暫定排水基準の適用期限である R3 年 5 月までに本技術を導入することは困難と判断した。</p> <ul style="list-style-type: none"> 既存活性汚泥の 1/130,000 スケールの連続実験設備を作成し、ラボ試験の結果（1 L スケール）を再現するテストを進めているが、R1 年 8 月現在、ベンチマークである既設活性汚泥の現状の除去率（～20%）を再現することができず、最適な条件を見出すまでに至っていない。現状の除去率を再現できた後は、除去率向上に向けた最適な運転条件の検討を引き続き進めていく予定だが、今後も検討には相当の時間を要する見込みで、R3 年 5 月までに法律の要求する基準値を満足することが困難であると判断。本技術は既存活性汚泥での処理で 1,4-ジオキサン濃度を低減できる技術であり、AOP 導入後も AOP の運転負荷低減に寄与する技術であるため、今後も引き続き検討を進める。 R 元年度下旬に AOP 設備設置工事及び既存活性汚泥処理施設に MBR を導入する工事に着工、R2 年 9 月末に工事完了、10 月から試運転開始。AOP 稼働時には事業場境界末端で一般排水基準を達成できていることを確認。 	