

1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直し（案）

1. 経緯

(1) 工業分野における暫定排水基準に関する経緯・現状

1,4-ジオキサンについては、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を新設し、直ちに達成できない5業種（工業分野は4業種）については暫定排水基準を設定した。

その後、各業種における排水の排出実態等を踏まえ、ポリエチレンテレフタレート製造業は平成26年5月25日以降、感光性樹脂製造業は平成27年5月25日以降に一般排水基準に移行した。一方、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は、一般排水基準を達成するには更なる取組が必要であり、その取組に一定の期間を要することから、暫定排水基準を引き下げ、適用期間を3年間延長した。

表1 工業分野における1,4-ジオキサン暫定排水基準適用業種及びその基準値

業種 番号	業種分類	1,4-ジオキサン	
		暫定排水基準値 (mg/L)	
		H24年5月 ~H27年5月	H27年5月 ~H30年5月
1	感光性樹脂製造業	200	
2	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
4	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) 工業分野検討会における検討

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を促進するため、取組状況や今後の取組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・経済的側面からの助言及び評価等を行っている。

今般、1,4-ジオキサンの暫定排水基準適用業種（2業種）について、取組状況のフォローアップ調査を実施するとともに、平成30年5月24日に適用期限が到来する暫定排水基準の見直し案について検討、検討結果を取りまとめた。

2. 検討結果

(1) 各業種の取組状況

① 各業種のピーク濃度、平均濃度及び一律排出基準超過事業場数の実績

各業種とも暫定排水基準の適用を受ける事業場は4事業場（表2）であり、排水

中の 1,4-ジオキサン濃度は以下の表 3、表 4 のとおり。

表 2 暫定排水基準適用事業場数（実績）の推移

業種分類	事業場数			
	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8月
エチレンオキサイド 製造業	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)
エチレングリコール 製造業	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)

※1 () 内は下水道に放流している事業場の内数

※2 同じ 4 事業場が両方の業種に該当している。

表 3 ピーク濃度※（実績値）の推移

業種分類	1,4-ジオキサン(mg/L)			
	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8月
エチレンオキサイド 製造業	8.3	2.5	2.6	3.6
エチレングリコール 製造業	8.3	2.5	2.6	3.6

※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

注：平成 27 年 5 月以降のものとして記載のピーク濃度はいずれも B 事業場の値であり、当該事業場は濃縮塔の改造で、ジオキサンを濃縮して高濃度部分は廃液燃焼し、低濃度部分は活性汚泥処理して負荷削減し、一般排水基準を達成する見通し（②参照）。平成 27 年 4 月以前のピーク値は A 事業場のものであるが、B 事業場と同様に一般排水基準を達成する見通し。

表 4 平均濃度※¹（実績値）の推移

業種分類	1,4-ジオキサン(mg/L)			
	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8月
エチレンオキサイド 製造業	0.5	0.5	0.7	0.4
エチレングリコール 製造業	0.5	0.5	0.7	0.4

※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 各業種（事業場）の取組状況（詳細は別紙）

対象となっている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、各事業場の取組状況は以下の通り。

【A事業場・B事業場】

A事業場及びB事業場は、同一企業に属し、両事業場では、回収エチレングリコール濃縮塔の濃縮分離方法を改良して 1,4-ジオキサン含有排水を濃縮・分離し、高濃度 1,4-ジオキサン含有排水を廃液燃焼装置で焼却処理することで、後段の活性汚泥処理（低濃度 1,4-ジオキサン含有排水）の負荷を軽減する取組を行った。

また、A事業場の高級アルコールプラントでは、上記に加え、軽質カッター塔（低

沸点の軽質留分を蒸留によって除く施設（蒸留塔）のフィード位置の変更、充填物の追加や高性能充填物への変更によって1,4-ジオキサン含有排水を濃縮・分離し、回収エチレングリコール濃縮塔と同様に高濃度排水と低濃度排水に分けて処理を行った。

これらの取組によって、A事業場・B事業場の回収エチレングリコール濃縮塔からの排水については平成28年11月以降安定して一般排水基準を満足しており、A事業場の高級アルコールプラントについても改善がなされ、平成30年5月24日以降は一般排水基準に移行できる見込みである。

【C事業場】

C事業場は、排水濃度希釈平準化のための配管設備等の導入工事を実施中であり、配管設備設置後の平成30年5月24日以降は一般排水基準に移行する見込みである。なお、一般排水基準へ移行後も、濃度平準化に加え1,4-ジオキサンの総排出量そのものを削減するための取組として、①活性汚泥処理設備の導入検討、②吸着除去システム、③バッチ蒸留塔の運転改善は継続し、監督する行政機関に状況報告する予定としている。

【E事業場】

E事業場は、既存の長時間曝気活性汚泥処理でのジオキサン濃度低減にも改良を加えた結果、平成26年7月以降はピーク濃度、平均濃度共に最大でも2mg/L程度を維持しており、前回暫定排水基準の見直しが行われた平成27年5月から平成29年8月の間の最大濃度は2.5mg/L（平成29年8月）である。排水の変動を見込んでも暫定排水基準値が3mg/L（注：現行は6mg/L）であれば安定して基準値を達成可能と見込んでいる。

しかしながら、他の事業場（A～C）に比べて排水量・ジオキサンの副生成量が多く、更なる排水濃度の低減を図るためには濃度の平準化や希釈のみでは対応が困難であり、排水処理によるジオキサンの負荷総量削減による一般排水基準の達成に向けて取組を進めている。

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（オゾン処理）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、現在のところ、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えられていないため、導入の見込みが立っていない。同時に、生物学的な処理方法として、平成25年度から1,4-ジオキサン分解菌による新規の生物処理技術に着目し、平成27年度から導入に向けた実証試験等を進めている。

この新規の生物処理技術に関する具体的な取組状況としては、これまでに、処理手法の工夫、pH管理等により、長期間安定的に連続処理が十分可能なことを確認し

ており、また、分解菌生菌の供給に不具合が発生した場合でも継続稼働するため、分解菌の製剤化手法の知見を得るなど、安定稼働に向けた基幹技術の開発を進めている。直近の平成 29 年度には、中心となる生物処理システム前後の整備として、エチレンオキサイド製造施設から排出される原水の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、システム全体としての協調処理を検討している。

しかしながら、新たな排水処理技術であることから、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り、3年間の暫定排水基準の適用期限の延長を要望している。

なお、AOPのみを導入することでの一般排水基準の達成については、高濃度の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、現在のところ処理量が多いため継続的な運用は経済的に困難であり、技術的な検証にも期間を要する見込みだが、生物処理技術を主体としつつ、その処理の安定性等に課題がある場合に備え、生物処理後の排水をバックアップ的に処理する排水処理技術としてはAOPを活用することを検討している。

（参考 1）

当該生物処理技術について、一般排水基準の早期達成とは別の観点からとなるが、検討会では、①工業的な 1,4-ジオキサン含有排水の生物処理技術が未確立である中、将来性がある技術である、②活性汚泥処理で難分解な他の環状エーテル化合物にも適用可能性が高い、③経済性が高く、物理化学的処理技術に比べてCO₂排出量も少なく環境負荷が小さい、といった評価がなされた。

（参考 2）

検討会では、環境負荷、経済性等の観点から既存の物理化学的な処理技術よりも有利な生物処理技術を中心的な処理技術として想定する取組に、技術的な観点からのみならず、社会性や経済性等を踏まえた総合的な観点から支持がなされた。

（2）暫定排水基準の見直し案

現在暫定排水基準の適用を受けている 3 企業・4 事業場には、製造プロセスや事業所の規模、立地環境等の条件の違いがあることを考慮する必要があるが、これらのうち 3 事業場（2 企業）は物理化学的処理法の追加、希釈等で一般排水基準に移行できる見込みである。

残る 1 事業場（E 事業場）については、現在のところ、既存の物理化学的な 1,4-ジオキサンの排水処理技術のみでは一般排水基準の達成見通しが得られておらず、新たな生物学的な処理技術について検討している。これまでに、長期間の安

定的連続処理に必要な排水濃度平準化（前処理）や異常検知と対応システム等に取組んでおり、一定の進展が見られるものの、暫定排水基準の期限（平成30年5月24日）までには一律排水基準を達成することが困難であると認めざるを得ないため、検討会としてはスケールアップ時の課題解決、運転時の安定性確認等のために3年間の暫定排水基準の適用期限の延長が必要と考えられる。

また、見直し後の暫定排水基準は、近年の同事業場の排水濃度の実績を勘案し、基準値を6mg/Lから3mg/Lに強化することが妥当と考えられる。

以上をまとめると、工業分野検討会における今般の1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の見直し案は、以下のとおりとなる。

業 種	1,4-ジオキサン	
	現行 H27.5.25～H30.5.24	見直し(案) H30.5.25～H33.5.24
エチレンオキサイド製造業	6 mg/L	3 mg/L
エチレングリコール製造業	6 mg/L	3 mg/L

3. 今後の課題

延長後も暫定排水基準の適用を受けるE事業場において、取組が適切に実施されているかどうか、引き続きフォローアップを実施する必要がある。

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 年からリーディンググループ (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ジオキサン濃度の測定結果を共有化し、ジオキサンの生成メカニズムや生成箇所をほぼ特定し、一律排水基準達成に向けた道筋を具体化。 <p>【A 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 高級アルコール (HA) プラントについて、平成 24 年、排水濃縮分離装置(蒸留塔)の最適化検討及び現場テストを実施。平成 25 年、排出量削減のため、排水濃縮分離装置の改造及び実運転を実施。平成 27 年、排水濃縮分離装置の内部点検を実施、分離能が低下した原因を究明。最終排出量の挙動確認及び運転最適化方法を検討。平成 28 年、高性能充填物に入れ替えてジオキサンの低減効果を検証。 平成 26 年から、回収 EG 濃縮塔の濃縮分離方法を検討。ジオキサン含有排水を濃縮・分離し、高濃度ジオキサン含有排水を廃液燃焼装置で焼却処理して、低濃度ジオキサン含有排水の活性汚泥処理での負荷を軽減する。工事は平成 29 年 9 月完工予定。 平成 27 年 3 月、活性汚泥 (ジオキサン分解菌が存在) の効率化検討開始、同年 7 月から産総研と共同研究実施 (3 年間)。1 年間の経年変化を取得して分解菌の存在と分解率の相関性を確認。分解菌を通年安定存在させる有効方策は見つからず。 平成 27 年 9 月、DO 増加によるジオキサン分解菌の活性化を狙い、曝気量を増加したが DO 上昇傾向無し。不具合は無いので継続。 <p>【B 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 平成 25 年、グリコールエーテルプラントについて、蒸留塔より排出される排水の一部の処理方法を、活性汚泥から廃液燃焼設備へ変更。 平成 26 年から、回収 EG 濃縮塔の濃縮分離方法を検討、設備改造方法を確定。平成 28 年 9 月に改造完工、10 月より運転開始。12 月までに、回収 EG 塔から活性汚泥処理に排出されるジオキサン量が 3.5kg/日から 0.02kg/日 (検出限界) 以下まで低減することを確認。 <p>【C 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 平成 23 年、湿式酸化法、膜分離・濃縮、活性炭吸着、光酸化分解、微生物処理等を調査したが、実績面で断念。 平成 25 年、促進酸化法を検討したが、実績面、技術面で断念。運転条件によるジオキサン副生量抑制を検討したが、顧客要望生産量を維持できず断念。プロセス改造を検討したが、費用面、工期面で断念。 平成 27 年から、ジオキサン連続分析機器の導入を検討。現在、分析機器メーカーと導入可否を検討中。ジオキサン高濃度排水抽出テスト運転実施中。 平成 28 年、連続分析計設置に向けてサンプル前処理条件を最終確認中。高濃度排水を抜き出した際の排水処理方法として AOP 処理を検討したが、排水 COD が高くて設備規模が大きくなり、設置場所を確保出来ないため導入を断念。 平成 29 年、ジオキサン連続分析計稼働。排水濃度平準化のための送水配管は設計完了し、現地工事予定。ジオキサンの高濃度排水への活性汚泥処理設備、吸着除去システムの導入を検討中。 	<p>【A 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> HA プラントのジオキサン排出量削減のため、軽質カット塔の洗浄頻度を定め、下部充填物を高性能な充填物に入れ替えた。今後、運転条件の最適化を進める。 回収 EG 濃縮塔を改造し、ジオキサン含有排水を濃縮・分離、高濃度排水を廃液燃焼装置で焼却処理することで、活性汚泥の負荷量を低減予定。(平成 29 年 9 月に改造予定) 生物処理は、平成 29 年 9 月まで、産総研と安定処理条件の共同研究を継続予定。有効な方策は見い出せず。 <p>【B 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 回収 EG 濃縮塔を平成 28 年 9 月に改造し、高濃度部分を廃液燃焼処理し、低濃度部分を活性汚泥処理に分割することで、従来は活性汚泥で処理していたジオキサン量 3.5 kg/日 0.1kg/日まで低減して、一律排水基準を達成する。 <p>【C 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> 高濃度でジオキサンを含有する反応循環水を系外に拔出し、他装置 (別排水溝) へ送液してジオキサン排出濃度の平準化を図る。一律排水基準移行前に付帯設備の工事を実施する計画。

これまでの取組実績	今後の取組予定等
<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ジオキサン濃度上昇を抑制し、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し、CO₂ 吸収工程及び EO 脱水工程排水中のジオキサン含有が 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: 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、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の最適化、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)。 	<p>【E 事業場】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・新処理法は、分解菌の初期濃度を維持できる半回分方式、pH5 で管理にすることで、継続して目標を達成できることをラボ試験確認済み。今後は、段階的にスケールアップしていく予定。 ・今後のスケールアップ、早期実用化に向け、大量培養技術の確立を検討中 (提携先の他社で 10m³ 以上のスケールアップを計画)。 ・今後、新たな生物処理法のパッケージ設計等を検討する予定。