

폐수종말처리장으로 유입되는 특정수질유해물질에 대한 개별 업체의 걱정 배출허용기준 설정

권혜옥 · 김성준 · 최성득[†]

울산과학기술원 도시환경공학부

Determination of Effluent Limitations for Priority Water Pollutants from Industrial Facilities to Terminal Disposal Plants for Wastewater

Hye-Ok Kwon, Seong-Joon Kim, and Sung-Deuk Choi[†]

School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
Ulsan 44919, Korea

Received August 6, 2015/Revised August 28, 2015/Accepted August 31, 2015

In this study, a practical method to establish effluent limitations for priority water pollutants (PWP) from industrial facilities was developed. As a case study, we collected influent and effluent wastewater samples from a terminal disposal plant for wastewater in Ulsan, Korea. Five water quality parameters and 17 PWP were analyzed, and their discharge loads to the terminal disposal plant were calculated. In addition, the treatment efficiencies of PWP were estimated by measuring concentrations and flow rates using the direct calculation method and the Monte Carlo simulation. If treatment efficiencies of PWP are higher than 20%, the effluent limitations for industrial facilities can be maintained or relaxed in comparison with the Ministry of Environment (MOE) limitations for terminal disposal plants. Furthermore, a range of effluent limitations for the industrial facilities with various operating conditions of the terminal disposal plant (0-100%) were suggested. The method for establishing PWP limitations developed in this study can be applied to any terminal disposal plants.

Key words: Priority water pollutants, Effluent limitation, Wastewater, Terminal disposal plant

1. 서 론

환경부령에 의한 수질오염물질에는 총 47종이 있으며,¹⁾ 이 중에서 건강, 재산, 동·식물의 생육에 위해를 줄 우려가 있는 물질은 특정수질유해물질(Priority Water Pollutants: PWP)로 지정되었다. 구리 및 그 화합물 등 12개 항목이 1991년에 처음으로 특정수질유해물질로 지정되었고, 1999년에는 5개 항목(셀레늄 및 그 화합물, 벤젠, 사염화탄소, 다이클로로메탄, 1,1-다이클로로에틸렌)이 추가되었다. 2006년에는 1,2-다이클로로에탄과 클로로폼이 추가되었으며, 2008년에 1,4-다이옥산, 비스프탈레이트, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름이 추가

되어 총 24종이 되었다. 2010년에 아크릴아미드가 추가되었으며, 2013년에 나프탈렌, 포름알데하이드, 에피클로로하이드린이 추가되어 현재 총 28종의 특정수질유해물질이 있다.²⁾

수질오염물질의 배출허용기준은 1963년 공해방지법에 서 하수처리장이 있는 지역과 없는 지역으로 구분하여 공장 또는 사업장 폐액을 대상으로 21개 항목(크롬, 수은, 시안 등)을 규제하면서 적용되었다.³⁾ 이후 2009년 수질오염물질 47종 중 36종에 대한 배출허용기준이 마련되었으며, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙(제6조 별표 4)에서는 특정수질유해물질과 중금속이 포함된 폐수의 배출여부에 따라 폐수배출시설의 적용기

[†]To whom correspondence should be addressed.

준을 달리하도록 하였다. 수질오염물질의 배출허용기준(제34조 관련)에 따르면, 배출허용기준은 청정지역, 가 지역, 나 지역, 특례지역에 따라 달리 적용된다: (1) 청정 지역: 매우 좋음(Ia) 등급의 수질을 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역, (2) 가 지역: 좋음(Ib), 약간 좋음(II) 등급, (3) 나 지역: 보통(III), 약간 나쁨(IV), 나쁨(V) 등급, (4) 특례지역: 환경부 장관이 공동처리구역으로 지정하는 지역.⁴⁾

산업단지 입주업체의 폐수를 종말처리시설에 전량 유입하여 처리하는 경우에는 환경부 고시 제2012-10호에 따라, 배출업체의 배출허용기준이 2012년 1월 31일부터 완화되었다.⁵⁾ 생물학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand: BOD)은 80 mg/L에서 600 mg/L, 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand: COD)은 90 mg/L에서 570 mg/L, 부유물질(Suspended Solids: SS)은 80 mg/L에서 400 mg/L, 총 질소(Total Nitrogen: TN)는 60 mg/L에서 140 mg/L, 총 인(Total Phosphorus: TP)은 9 mg/L에서 80 mg/L로 각각 기준이 완화되었다. 그러나 이러한 배출기준 완화에 있어 특정수질유해물질의 배출농도를 고려하지 않았다. 그러므로 폐수종말처리장으로 유입되는 특정수질유해물질의 농도가 증가할 가능성이 크며, 만약 고농도의 특정수질유해물질이 유입되면 폐수종말처리장의 전반적인 처리효율이 저하될 가능성이 있다. 최종적으로는 방류수의 오염물질 농도가 증가하여 배출수역 수생태계 오염으로 이어질 수 있다.^{6,8)} 그러므로 폐수종말처리장의 특정수질유해물질에 대한 처리효율을 평가하고, 이를 고려하여 산업단지 입주업체에 대한 배출허용기준을 설정할 필요가 있지만 이와 관련된 연구는 매우 부족하다.

본 연구에서는 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 처리효율을 평가하고 배출업체들의 적정 배출허용기준을 설정하는 방법을 제안하고자 한다. 이를 위해 울산석유화학산업의 폐수종말처리장을 시범사례로 선정하고, 유입수와 유출수의 부하량과 특정수질유해물질 처리효율을 이용하여 입주업체의 적정 배출허용기준을 설정하는 방법을 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

석유화학산업은 울산의 주력산업 중 하나이며, 울산시 남구 일원에 울산석유화학공단이 있다. 석유화학제품 생산공정에서 발생한 오염물질을 처리하는 과정에서 다량

의 폐수가 발생하며, 개별 업체가 일차적으로 처리한 폐수는 용암폐수종말처리장으로 보내져 최종처리되어 두왕천으로 방류되고 외항강으로 흘러들어 동해로 유입된다. 이러한 산업단지 공동 폐수종말처리장은 기업의 수처리 투자 부담을 줄이고 경제적으로 수질관리를 할 수 있다.⁹⁾ 용암폐수종말처리장은 2011년 준공되었으며, 처리 설비용량은 85,000 m³/d이고 19개 업체로부터 폐수가 유입된다.⁵⁾ 유입 폐수는 침사지, 수질균등조, 생물반응조, 이차침전지, 고속응집침전조를 통과하면서 방류수 수질기준에 적합하도록 처리된 후 하천에 방류된다.⁵⁾ 19개 업체의 주요 업종은 석유정제, 화학물질 제조, 기계 관련 등이며, 평균 폐수배출량은 1,000 m³/d 이하부터 9,000 m³/d 이상까지 업체별로 큰 차이를 보인다.

본 연구에서는 용암폐수종말처리장의 처리효율을 평가하기 위해 유입수와 유출수를 채취하여 기기분석을 수행하였다. 계절에 따라 폐수종말처리장의 처리효율이 다를 수 있으므로, 2013년 5월 9일(봄), 8월 8일(여름), 9월 5일(가을), 10월 10일(가을)에 걸쳐 총 4회 시료채취를 수행하였다. 강우로 인한 희석효과를 배제하기 위하여 맑은 날을 선택하여 시료를 채취하였다. 일별 시료의 대표성을 확보하기 위해서 혼합시료채취기(Composite sampler, WS700-IBO, USA)를 사용하여 24시간 동안 시료를 채취하였다.

2.2. 기기분석과 오염부하량

2.2.1. 수질오염물질 기기분석

본 연구의 분석대상항목은 방류수 수질기준물질 5종과 특정수질유해물질 17종으로 총 22종이다: 생물학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 부유물질(SS), 총 질소(TN), 총 인(TP), 아크릴로니트릴(Acrylonitril), 비소(Arsenic: As), 벤젠(Benzene), 카드뮴(Cadmium: Cd), 클로로폼(Chloroform), 6가 크롬(Chromium (VI): Cr⁶⁺), 구리(Copper: Cu), 시안(Cyanide ion: CN⁻), 다이클로로메탄(Dichloromethane), 다이에틸헥실프탈레이트(Diethylhexyl phthalate: DEHP), 납(Lead: Pb), 수은(Mercury: Hg), 페놀(Phenol), 셀레늄(Selenium: Se), 총 크롬(Total chromium: Cr), 아연(Zinc: Zn), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane). 한국화학융합시험 연구원에 시료분석을 의뢰하였으며, UV 흡광도법과 유도결합플라즈마 발광광도법 등으로 기기분석을 수행하였다.¹⁰⁾ 이후, 분석항목별 농도와 정량한계를 제공받아 본 연구에 사용하였다.

2.2.2. 오염부하량 산정

폐수종말처리장으로 유입되는 19개 업체 폐수의 오염물질 농도와 배출량 수준이 다르므로 업체별 오염물질 총량을 비교할 필요가 있다. 이를 위해서 오염물질 농도(mg/L)와 폐수 배출량(m³/d)을 곱하여 오염부하량(kg/d)을 계산하였다.^{11,12)} 업체별 오염부하량 자료를 확보하면, 저농도로 많은 양을 배출하는 업체와 고농도로 적은 양을 배출하는 업체를 비교할 수 있으며, 이를 통해 업체별·항목별로 폐수종말처리장에 대한 오염부하 기여율을 계산할 수 있다.

이론적 유입·유출 부하량과 실측 유입·유출 부하량으로 나누어 오염부하량을 계산하였다. 이론적 부하량의 경우, 폐수종말처리장 설계유량과 별도 배출허용기준을 적용하여 유입 부하량을 계산하였으며, 설계유량과 폐수종말처리시설 방류기준을 적용하여 유출 부하량을 계산하였다. 실측 부하량의 경우에는 별도 배출허용기준과 방류기준 대신 폐수종말처리장에서 채취한 유입수와 유출수의 실측 농도를 적용하였다.

2.3. 처리효율 평가와 배출허용기준 설정

2.3.1. 물질별 처리효율 평가

폐수종말처리장의 물질별 처리효율에 대해서는 방류수 수질기준이 있는 5개 항목과 특정수질유해물질로 구분하여 평가하였다. 폐수종말처리장으로 유입·유출되는 물질의 농도 차이를 유입농도로 나누어 물질별 처리효율을 계산하였다. 방류수 수질기준 항목의 경우, 직접계산법으로 처리효율 평가가 가능했다. 그러나 특정수질유해물질은 유입수 농도 자체가 방류수 수질기준 항목에 비해 낮으며, 폐수종말처리장 유입과정에서 희석되어 정량한계 이하를 나타내는 항목이 많았다. 특정수질유해물

질은 저농도에서도 유해한 영향을 미치는 경우가 있으므로 정량한계 이하로 분석되더라도 처리효율을 추정할 필요가 있다. 본 연구에서는 BOD와 COD의 차이(난분해성 유기오염물질)를 특정수질유해물질 농도수준으로 간주하였다.¹³⁾ BOD는 생물학적으로 분해 가능한 유기오염물질에 비례하며, COD는 생물학적으로 분해 가능한 유기오염물질과 난분해성 유기오염물질의 합을 의미한다.

2.3.2. 특정수질유해물질 배출허용기준 설정

개별 업체의 배출폐수 중에 함유된 특정수질유해물질의 배출허용기준을 설정하기 위해, 폐수종말처리장 배출허용기준, 처리효율, 유입농도를 이용하여 오염부하량 개념을 적용하였다(Fig. 1). 우선 수질오염물질의 배출허용기준 중 특례지역 기준 농도와 방류량으로 부하량을 계산하였다. 이 부하량에 폐수량과 처리효율을 역으로 적용하여, 특정수질유해물질의 업체별 배출허용농도를 계산하였다. 이때 배출량을 하나의 수치로 표현하거나 단일 수치에 근거하여 의사결정을 하면 문제가 발생할 수 있으므로, 몬테카를로 시뮬레이션(Crystal ball, Oracle)을 이용하여 단일 수치가 아닌 확률분포를 제시할 필요가 있다.¹⁴⁾ 이러한 모형을 이용하게 되면, 농도분포에 따른 처리효율 범위를 확률적으로 추정할 수 있다.¹⁵⁾

몬테카를로 시뮬레이션의 입력인자는 유입농도, 유입폐수량, 처리 후 유출농도, 유출폐수량이었으며, 정규분포(Normal distribution), 균등분포(Uniform distribution), 삼각분포(Triangular distribution) 중의 하나로 가정하고 입력하였다. 정규분포는 데이터의 불확도 범위가 작거나 변동계수(표준편차/평균)가 30% 미만일 때 사용되며,^{14,16)} 유출유량의 평균과 표준편차를 입력하였다. 균등분포는

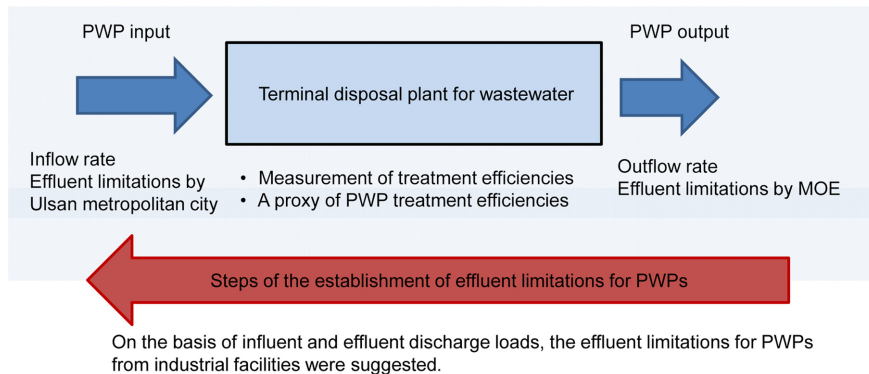


Fig. 1. Establishment of the effluent limitations for priority water pollutants (PWPs) from industrial facilities.

상한값과 하한값이 존재할 때 사용되며,¹⁶⁾ 유입유량의 최소·최대값을 입력하였다. 삼각분포는 상한값과 하한값에 대한 확실성은 있으나 분포의 모양을 정확히 알 수 없을 때 사용하며,¹⁴⁾ 최소, 최대, 평균 처리효율을 입력값으로 적용하였다. 유출농도의 경우에는 단일 상수로 입력하였다. 유출 부하량에 처리효율을 적용하여 유입 가능한 부하량을 산정하였다. 이렇게 산정된 유입 부하량을 유입 폐수량으로 나누어 배출허용기준을 계산하였다. 유출유입 부하량은 단일 값이 아닌 범위로 입력되었으므로 배출허용기준 역시 범위로 산출되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농도수준

폐수종말처리장의 유입수와 처리 후 배출되는 유출수 중 방류수 수질기준 항목과 특정수질유해물질의 분석결과를 정리하였다(Table 1, Fig. 2). 유입수 중 방류수 수질기준 5개 항목의 4회 평균 농도수준은 BOD, COD, SS, TN, TP 각각 46.5 mg/L, 110.3 mg/L, 89.8 mg/L, 17.3 mg/L, 1.9 mg/L였으며, 유출수에서 4.9 mg/L,

26.3 mg/L, 9.3 mg/L, 9.4 mg/L, 0.3 mg/L였다. 유출수에서의 농도는 4회 모두 폐수종말처리구역의 방류수 수질기준(20 mg/L, 40 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 4 mg/L)을 만족하였다. 유입수에서의 농도는 계절에 따라서 두 배 이상 차이를 나타내기도 했으나 유출수에서는 항목별로 일정한 수준이었다. 이러한 결과는 유입수 농도가 폐수종말처리장의 처리용량 범위 이내인 것을 의미한다.

특정수질유해물질 중에서는 아크릴로나이트릴, 6가 크롬, 시안화이온, 다이클로로메탄, 디에틸헥실프탈레이트, 페놀, 아연, 1,4-다이옥산이 정량한계 이상으로 검출되었으며, 나머지 항목은 대부분 정량한계와 비슷하거나 더 낮은 농도수준이었다. 특히, 수은, 납, 셀레늄의 농도는 4회 모두 유입수와 유출수에서 정량한계 이하였다. 분석 항목 대부분이 계절별로 농도 차이가 별로 없으나 다이클로로메탄과 1,4-다이옥산은 차이를 보였으며, 이 두 물질이 가장 높은 농도로 검출되었다. 다이클로로메탄은 5월 유입수에서 가장 높게 검출되었고, 유출수에서는 8월에 가장 높게 검출되었다. 1,4-다이옥산은 10월 유입수에서 다른 계절에 비해 가장 높은 농도로 검출되었으

Table 1. Concentrations of 22 parameters in influent and effluent wastewater samples from the Yong-am terminal disposal plant in Ulsan

Parameter (mg/L)	Effluent limitation	LOQ	May		August		September		October	
			Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent
Acrylonitrile	1	0.005	0.410	< LOQ	0.080	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.050	< LOQ
Arsenic	0.25	0.006	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.007	< LOQ
Benzene	0.1	0.005	0.010	< LOQ	0.010	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cadmium	0.1	0.004	< LOQ	< LOQ	0.006	< LOQ	0.005	0.005	0.005	0.004
Chloroform	0.8	0.005	0.010	< LOQ	0.010	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Chromium (VI)	0.5	0.004	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Copper	3	0.006	0.010	0.010	0.008	< LOQ	0.007	< LOQ	0.013	< LOQ
Cyanide ion	1	0.001	0.020	0.020	0.010	0.005	0.010	< LOQ	0.010	< LOQ
Dichloromethane	0.2	0.005	4.950	< LOQ	< LOQ	0.010	< LOQ	< LOQ	0.010	0.330
Diethylhexyl phthalate	0.8	0.025	0.140	< LOQ	0.049	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Lead	0.5	0.04	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Mercury	0.005	0.0005	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Phenol	5	0.007	< LOQ	< LOQ	0.010	0.010	0.100	< LOQ	0.020	< LOQ
Selenium	1	0.03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Total chromium	2	0.007	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.009	< LOQ
Zinc	5	0.002	0.050	0.030	0.026	0.015	0.035	0.025	0.035	0.019
1,4-dioxane	4	0.01	1.51	0.11	5.36	2.46	5.01	0.41	6.59	0.34
BOD	20		47.3	2.0	74.0	8.1	28.7	7.1	36.1	2.3
COD	40		71.3	21.7	132.0	31.9	102.0	30.1	136.0	21.6
SS	4		77.0	7.0	60.0	8.0	120.0	7.0	102.0	15.0
TN	20		17.0	10.9	15.6	6.9	17.9	9.9	18.5	9.9
TP	40		2.3	0.3	1.4	0.3	1.9	0.3	2.2	0.3

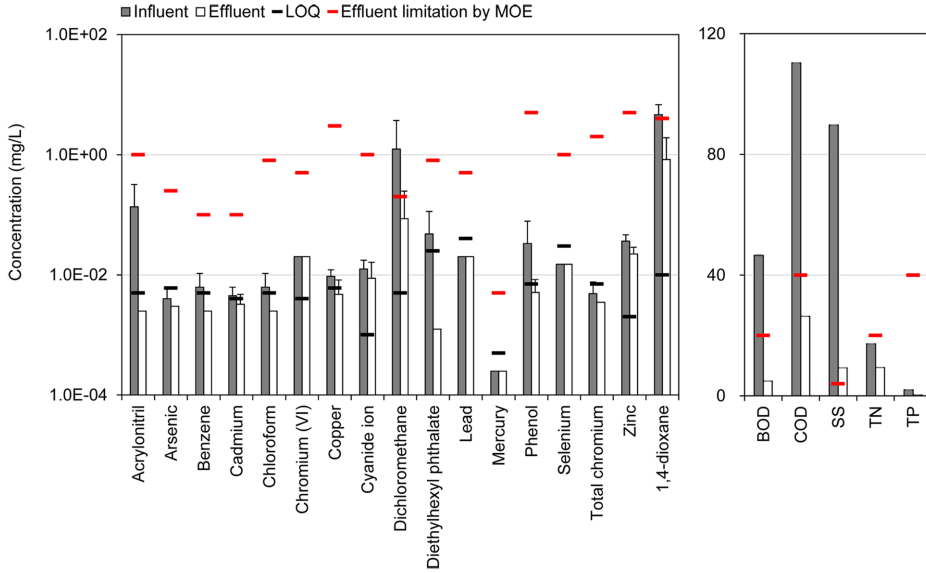


Fig. 2. Average concentrations (n=4) of 22 parameters in the influent and effluent wastewater samples collected from the Yong-am terminal disposal plant with limits of quantification (LOQ) and effluent limitations by the Ministry of Environment (MOE).

며, 유출수에서는 8월에 높은 농도로 검출되었다.

다이클로로메탄은 색과 냄새가 없으며, 상온에서 액체로 존재하고 휘발성과 불연성이다. 주요 배출원은 페인트 박리제, 제약공장 용매, 중금속 세척제 등이다.¹⁷⁾ 세계보건기구와 미국 환경보호청은 다이클로로메탄을 발암 가능물질인 2B로 분류하여 관리하고 있다.¹⁸⁾ 다이클로로메탄 농도는 5월 유입수에서 매우 높았으며(4.95 mg/L), 수질오염물질 배출 특례지역 기준(0.2 mg/L)보다 매우 높았다. 그러나 유출수에서는 정량한계 이하를 나타내어 특례지역 기준을 만족하였다. 8월 다이클로로메탄 농도는 유입수에서 정량한계 이하였으나 유출수에서는 0.01 mg/L로 검출되었다. 이 농도는 특례지역 기준 농도보다는 낮으나, 유입수에서 검출되지 않은 다이클로로메탄이 유출수에서 검출된 경우이다. 10월 역시 유입수보다 유출수에서 다이클로로메탄 농도가 높게 나타났으나 특례지역 기준을 만족하는 수준이었다. 이와 같이 유출수에서 더 높은 농도로 검출된 이유는 폐수처리 공정 단계별 체류시간으로 인해 시료채취 이전에 유입된 다이클로로메탄이 영향을 준 것으로 추정된다.

1,4-다이옥산은 미국 환경보호청 지정 발암 가능물질(2B)이며 용제, 세정제, 안정제로 사용된다.¹⁸⁾ 토양과 부유물질에 잘 흡착되지 않기 때문에 지하수에서 높은 농도를 나타내며, 공장유출수에서 흔히 발견된다. 주로 폴

리에스터 중합공정 중에서 에스터 반응의 부산물로 배출된다.¹⁹⁾ 1,4-다이옥산은 8월, 9월, 10월 모두 특례지역 기준(4 mg/L)보다 높은 수준으로 유입되었으며, 유출수에서는 특례지역 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 유출수 농도수준이 배출허용기준 이하더라도, 많은 양이 지속해서 하천에 유입되면 하천생태계에 영향을 미칠 수 있으므로 주기적인 모니터링이 필요하다.

3.2. 폐수종말처리장의 오염부하량과 처리효율 평가

3.2.1. 오염부하량과 처리효율

용암폐수종말처리장의 설계유량, 별도 유입수질 농도, 유출수 기준농도를 이용하여 이론적 유입 부하량을 계산하였다. 폐수종말처리장의 설계유량은 85,000 m³/d이며, 항목별로 유입 가능한 수질기준을 적용하였다(예: BOD 600 mg/L). 유출 부하량을 계산하기 위한 이론적 설계유량은 85,000 m³/day로 동일하며, 폐수종말처리시설 유출수 기준을 적용하였다. 예를 들어, BOD의 폐수종말처리시설 유출수 기준은 10 mg/L이므로 설계유량과 농도의 곱으로 이론적 유출 부하량을 계산하였다(85,000 m³/d×10 mg/L). 실제 부하량을 계산하기 위해서는 설계유량과 실측 유입·유출 농도를 이용하였다. BOD의 평균 유입농도는 60.0 mg/L이고 유출농도는 4.9 mg/L이므로(Table 1), 실측 유입·유출 부하량은 각각 5,102

kg/d와 414 kg/d로 산정되었다.

방류수 수질기준 5개 항목의 유입·유출 농도는 계절에 따른 변화가 작으므로, 부하량 역시 일정한 것으로 나타났다. BOD, COD, SS, TN, TP의 이론적 부하량과 실제 부하량의 비율(유입수: 12, 8, 7, 10, 50, 유출수: 16, 3, 4, 3, 9)을 고려할 때, 해당 폐수종말처리장의 수질기준 5개 항목에 대한 처리용량은 충분하다. TN의 이론적 처리효율은 86%로 가장 낮았으며, TN을 제외한 모든 항목이 90% 이상으로 처리되었다. 특히, BOD의 이론적 처리효율은 98%로 가장 높았다. 수질기준 항목의 실제 처리효율을 산정한 결과(Fig. 3a), BOD와 SS는 89% 처리되었으며, COD는 75% 처리되었다. TN은 다소 낮은 처리효율(46%)을 보였으며, TP의 처리효율은 86%로 나타났다. 모든 항목에 대해 계절에 따른 처리효율 변화는 크지 않았다. TN의 이론적 처리효율과 실제 처리효율에 많은 차이(40%P)가 있었으나, 유출수에서의 농도는 방류수 수질기준을 충분히 만족하였다.

특정수질유해물질 중에서 납, 비소, 크롬 등 일부 물질들은 유입수와 유출수에서 모두 정량한계 미만으로 검출되어 처리효율 평가가 불가능했다. 또한, 다이클로로메탄은 유출수에서 농도가 유입수에서의 농도보다 높거나 유입수와 유출수 모두 정량한계 미만으로 검출되어 평균 처리효율이 음수를 나타내었다. 이러한 항목들을 제외한 처리효율을 Fig. 3b에 나타내었다. 특정수질유해물질의 처리효율에 대한 구체적인 사항은 3.2.2에서 다루었다.

3.2.2. 난분해성 유기오염물질 처리효율 평가

특정수질유해물질이 정량한계 미만으로 검출되면 직접계산법으로 처리효율을 산정할 수 없다. COD와 BOD의 차이를 난분해성 유기오염물질의 총 농도로 간주하고, 난분해성 유기오염물질의 처리효율이 특정수질유해물질의 처리효율과 같다고 가정하였다. 용암폐수종말처리장에서는 매주 1회 자체적으로 BOD와 COD를 분석하고 있으므로, 4월부터 8월까지의 자체 분석 자료를 입수하여 난분해성 유기오염물질 처리효율을 계산하였다. 8월에 제거율(46%)이 가장 높았으며 평균적으로는 38% 제거되었다. 본 연구에서 4회 시료를 채취하여 분석한 결과에서는 10월에 가장 높은 처리효율(80%)을 보였으며, 평균 66%가 제거되어 폐수종말처리장 자체 분석결과보다 28% 포인트 높았다(Table 2). 그러나 폐수종말처리장 자체 분석횟수가 월등히 많으므로 이 자료를 사용하는 것이 더욱 신뢰성이 있을 것으로 판단하고, 난분해성 유기오염물질 처리효율을 40%로 추정하였다. 이 결과를 바탕으로, 처리효율 산정이 불가능한 특정수질유해물질들의 처리효율을 40%로 가정하여 배출허용기준을 설정하였다.

3.2.3. 몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 방류수 수질 기준항목의 처리효율 평가

앞에서 언급한 바와 같이 직접계산법에 의한 BOD의 이론적 처리효율은 98.3%였으며, 몬테카를로 시뮬레이션으로 산정한 처리효율(용암폐수처리장 자체분석 결과 사용)은 99.0~99.7%로서 폐수종말처리장 처리조건의 모

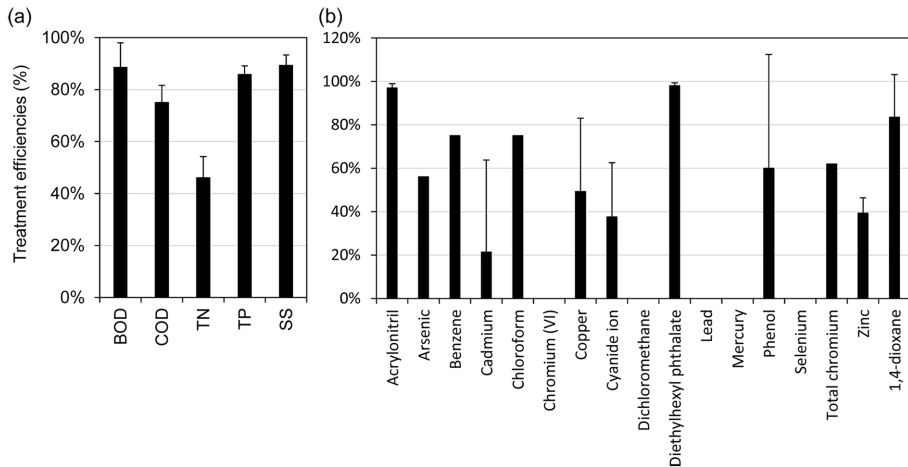


Fig. 3. Treatment efficiencies of (a) water quality parameters and (b) priority water pollutants based on the discharge load in the Yong-am terminal disposal plant.

Table 2. Calculation of treatment efficiencies of priority water pollutants using levels of non-biodegradable pollutants estimated by COD minus BOD

Month	Data from the terminal disposal plant			Analyzed data in this study		
	Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Treatment efficiency (%)	Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Treatment efficiency (%)
May	32.0	21.2	33.7	24.0	19.7	17.9
August	42.0	22.4	46.8	58.0	23.8	59.0
September	33.7	22.3	33.9	73.3	23.0	68.6
October	32.5	20.7	36.2	99.9	19.3	80.7
Mean	35.1	21.7	38.2	63.8	21.5	66.4

든 범위(0~100%로 제시된 시뮬레이션 결과)에서 높았다(Table 3). 기본적으로 BOD의 처리효율이 다른 항목에 비해 높고, 실측값의 표준편차가 작기 때문에 몬테카를로 시뮬레이션 결과도 처리효율이 높고 범위가 작게 산출되었다. COD의 직접계산법에 따른 이론적 처리효율은 93.0%였으나, 시뮬레이션 결과는 69.1~84.9% 범위로서 비교적 낮은 수준이었다. SS의 이론적 처리효율은 97.5%였으며, 시뮬레이션 결과는 94.0~97.4%로서 두 결과가 비슷한 수준이었다. TN의 경우, 이론적 처리효율은 85.7%인데 비해 시뮬레이션 결과는 45.0~68.6%로 전반적으로 낮은 처리효율을 보였다. TP의 몬테카를로 시뮬레이션 결과는 76.7~92.0%로서 이론적 처리효율(97.5%)보다 낮은 수준이었다.

실제 처리효율을 이론적 처리효율과 비교해보면, COD와 TN은 이론적 처리효율보다 다소 낮은 결과를 보였다. 그러나 COD는 최고 80% 이상의 처리효율을 나타내므로 만족할 만한 수준이었다. TN의 경우, 몬테카를로 시뮬레이션 결과에서는 최고 처리효율이 68.6%였으나, 실제 폐수종말처리장 유출수 농도가 기준치를 만족

하고 있으므로 문제가 되지 않는다. 그러나 폐수처리장 운전조건이 최적상태가 아니면 50% 미만의 처리효율을 나타낼 수 있으므로, 향후 폐수종말처리장 운전조건에 따른 TN 처리효율에 대해 검토할 필요가 있다.

3.3. 특정수질유해물질의 배출허용기준 설정

3.3.1. 직접계산법에 의한 폐수배출업체의 배출허용기준 설정

특레지역 배출허용기준과 폐수종말처리장의 설계유량을 곱하여 항목별 유출 부하량을 계산하였다. 이러한 유출 부하량은 개별 유해물질을 폐수종말처리장에서 처리한 이후에 최대로 배출할 수 있는 양을 의미한다. 그러므로 개별 유해물질에 대한 처리효율을 알고 있다면, 폐수종말처리장으로 유입 가능한 배출업체의 유출 부하량을 계산할 수 있다. 예를 들어, 페놀의 특레지역 배출허용기준은 5 mg/L이고, 폐수종말처리장의 설계배출량을 고려하면 방류 가능한 부하량은 425 kg/d이다. 페놀에 대한 처리효율이 40%라고 가정하면, 폐수종말처리장으로 유입 가능한 페놀 부하량은 708 kg/d이다. 이렇게 계

Table 3. Treatment efficiencies of five water quality parameters calculated by the Monte Carlo simulation using concentration data from the Yong-am terminal disposal plant for wastewater

Operation condition	Treatment efficiency (%)				
	BOD	COD	SS	TN	TP
0%	99.0	69.1	94.0	45.0	76.7
10%	99.2	75.9	95.2	53.3	82.7
20%	99.3	76.9	95.5	55.3	84.0
30%	99.3	77.6	95.7	56.4	84.9
40%	99.3	78.2	95.9	57.5	85.5
50%	99.4	78.7	96.0	58.5	86.0
60%	99.4	79.3	96.2	59.2	86.6
70%	99.4	79.7	96.3	60.2	87.2
80%	99.5	80.5	96.5	61.3	87.8
90%	99.5	81.3	96.7	63.1	88.6
100%	99.7	84.9	97.4	68.6	92.0
Theoretical efficiency	98.3	93.0	97.5	85.7	97.5

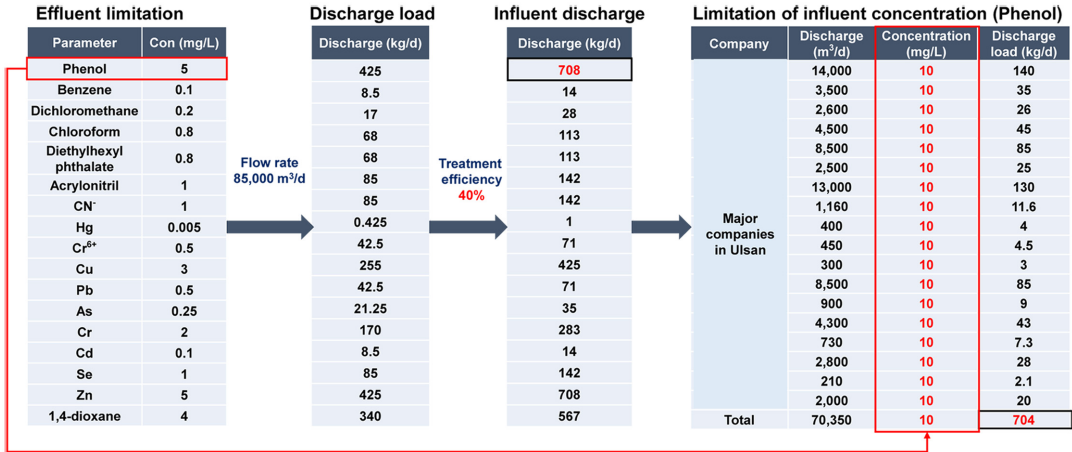


Fig. 4. Example of the establishment of an effluent limitation for phenol assuming 40% treatment efficiency in the Yong-am terminal disposal plant.

산된 부하량은 전체 배출업체 부하량의 합이므로, 업체별 폐수배출유량을 고려하면 페놀의 배출허용기준(10 mg/L)을 계산할 수 있다(Fig. 4). 이와 동일한 과정을 통해 페놀 이외의 다른 물질에 대한 배출허용기준을 산정할 수 있다.

정량한계 이상으로 검출된 특정수질유해물질의 경우, 해당 농도를 이용하여 부하량과 처리효율을 계산할 수 있다. 정량한계 이하로 검출된 특정수질유해물질의 업체별 배출허용기준을 설정하기 위해서는 BOD와 COD를

이용한 난분해성 유기오염물질의 처리효율(Table 2)을 해당 물질의 처리효율로 가정하고 배출허용기준을 설정할 수 있다. 모든 항목의 처리효율을 40%로 가정한 기준설정의 예를 제시하였다(Table 4). 이에 따르면, 처리효율에 따라 폐수종말처리장의 배출허용기준을 개별 업체에 그대로 적용하거나(유지) 강화할 수 있다. 페놀의 경우, 폐수종말처리장의 배출허용기준이 5 mg/L이며 40% 처리효율 기준으로 개별 업체에서 배출가능한 농도가 10 mg/L이므로(Fig. 4), 기존 특례지역 배출허용기준을 두

Table 4. Establishment of the effluent limitations for 17 priority water pollutants from industrial facilities assuming 40% treatment efficiency in the Yong-am terminal disposal plant

Parameter	Effluent limitations (mg/L)	Suggested limitations for industrial facilities (mg/L)	Action plan with treatment efficiencies
Phenol	5	10	Higher than 20%: To be maintained or relaxed in comparison with the MOE limitations
Benzene	0.1	0.2	
Dichloromethane	0.2	0.4	
Chloroform	0.8	1.6	
Diethylhexyl phthalate	0.8	1.6	
Acrylonitril	1	2	
Cyanide ion	1	2	
Mercury	0.005	0.01	
Chromium (VI)	0.5	1	
Copper	3	6	
Lead	0.5	1	
Arsenic	0.25	0.5	
Total Chromium	2	4	
Cadmium	0.1	0.2	
Selenium	1	2	
Zinc	5	10	
1,4-dioxane	4	8	

배 완화하여 개별 업체에 적용할 수 있다(Table 4). 그러므로 개별 물질에 대한 처리효율 20%를 기준으로 기존 폐수종말처리장의 배출허용기준을 강화하거나 완화하여 개별 업체에 적용할 수 있다. 그러나 이는 편의상 개별 업체에 대해 특정수질유해물질별로 동일한 배출허용기준을 제시한 것이며, 궁극적으로는 배출총량제를 고려하여 업체별로 상이한 배출허용기준을 설정할 필요가 있다.

3.3.2. 몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 폐수배출업체의 배출허용기준 설정

몬테카를로 시뮬레이션을 이용하여 특례지역 기준 대

상 32개 항목의 배출허용기준을 설정하였다. 처리효율을 계산하기 위한 유출농도는 특례지역 기준을 이용하였다. 본 연구를 통한 분석결과가 있는 경우에는 해당처리효율을 이용하였고, 분석결과가 없으면 40%로 가정하였다. 이러한 과정을 통해 폐수종말처리장으로서의 유입가능 부하량을 계산하고 최종적으로 개별 업체의 배출허용농도를 산정하였다. 이 시뮬레이션 결과는 폐수종말처리장의 최하(0%)~최상(100%) 처리조건에 따른 개별 업체의 배출허용기준이다(Table 5). 예를 들어, 폐놀의 특례지역 기준농도는 5 mg/L이며 직접계산법에 의한 업체별 배출허용기준은 10 mg/L로 계산되었다. 반면, 몬테카를로 시뮬레이션에 의하면, 폐수종말처리장 처리조건이 최하일

Table 5. Effluent limitations with operation conditions of the Yong-am terminal disposal plant estimated by the Monte Carlo simulation

Parameter (mg/L)	Operation condition (%)											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Acrylonitrile	1	2	3	3	4	5	6	7	10	17	58	
Anionic surfactant	7	9	9	10	11	11	12	14	18	24	119	
Arsenic	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	7	
Barium	15	17	19	20	21	23	25	29	34	48	257	
Benzene	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	4.6	
Bromoform	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.4	6.8	
Cadmium	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.2	0.23	0.26	0.31	0.43	2.35	
Carbon tetrachloride	0.11	0.14	0.15	0.16	0.17	0.19	0.21	0.24	0.29	0.42	2.13	
Chloroform	1.1	1.6	1.9	2.1	2.4	2.8	3.2	3.8	4.7	6.5	25.7	
Chromium (VI)	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.5	1.8	2.6	12.6	
Copper	4	5	6	7	7	8	8	10	12	16	90	
Cyanide ion	1	2	2	2	2	2	3	3	4	5	48	
Dichloromethane	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7	1	6.5	
Diethylhexyl phthalate	1.2	1.7	2.2	2.5	3.1	3.8	4.6	6.2	9.1	15.8	46.2	
Fluorine	14	17	19	20	21	23	25	29	34	47	422	
Iron	14	17	18	19	21	23	25	30	36	50	281	
Lead	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.5	1.8	2.6	19.8	
Manganese	14	17	19	20	21	23	26	30	36	49	354	
Mercury	0.007	0.009	0.009	0.01	0.011	0.012	0.013	0.015	0.019	0.026	0.133	
Nickel	4	5	6	6	7	7	8	9	11	15	120	
Organic phosphorus	1	2	2	2	2	2	3	3	3	5	28	
Phenol	7	9	11	12	13	14	16	18	22	32	176	
Polychlorinated biphenyls	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006	0.007	0.008	0.009	0.011	0.015	0.092	
Selenium	1	2	2	2	2	2	2	3	3	5	33	
Tetrachloroethylene	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5	2.7	
Total chromium	3	4	4	5	5	6	6	7	9	13	63	
Trichloroethylene	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.5	15.5	
Vinyl chloride	1	2	2	2	2	2	3	3	4	5	42	
Zinc	7	8	9	10	10	11	12	14	18	24	150	
1,1-dichloroethylene	0.8	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8	2.2	3	13.2	
1,2-dichloroethane	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.5	12.2	
1,4-dioxane	6	8	10	11	13	16	19	23	28	40	186	

때는 7 mg/L로 계산되었으며, 최상이면 176 mg/L로 범위가 매우 크게 나타났다. 두 결과를 비교하면, 10~30% 하위 처리조건에서 실제 처리효율이 나타난 것으로 보인다.

4. 결 론

울산석유화학단지과 같이 특례지역으로 인정되어 개별 업체의 방류수 수질기준이 완화 적용되는 경우에는 특정수질유해물질 역시 폐수종말처리장에 다량으로 유입될 가능성이 있다. 특정수질유해물질은 생물학적 처리공정에 직접적인 영향을 줄 수 있으므로 폐수종말처리장의 전반적인 수질오염물질 처리효율에도 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 특정수질유해물질의 적정 유입량을 산정하여, 개별 업체에 대한 배출허용기준을 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 울산석유화학단지 폐수종말처리구역에서 배출되는 폐수를 전량 처리하는 용암폐수종말처리장을 시범사례로 선정하여, 시료채취와 기기분석을 통해 개별 물질에 대한 처리효율을 평가하고, 직접계 산법과 몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 배출허용기준 설정 방법을 제안하였다. 특정수질유해물질 모니터링을 주기적으로 수행하여 물질별 처리효율을 더욱 정확히 산정할 경우, 신뢰성 있는 적정 배출허용 범위의 산정이 가능할 것이다. 본 연구결과는 향후 해당 폐수종말처리장뿐만 아니라 타 폐수종말처리장 운영에 직접적으로 활용될 수 있다.

감사의 글

이 연구는 UNIST 미래전략과제(1.110052.01), 울산 녹색환경지원센터 연구사업, 환경부 생활공감 환경보건 기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 시료채취와 자료정리에 도움을 준 UNIST 대학원생들에게 감사의 마음을 전합니다.

참고문헌

1. 환경부, “수질 및 수생태계 보전에 관한 법률”, 법률 제 12519호, 2015.
2. 환경부, “수질 및 수생태계 보전에 관한 법률”, 환경부령 제600호, 별표 3, 2013.
3. 정동환, 신진수, 신기식, 김재훈, 김용석, 류덕희, “산업계 배출수에서 포름알데히드의 배출허용기준 설정방안 고찰”, *환경영향평가지*, 2013, 22, 203-217.
4. 환경부, “수질오염물질의 배출허용기준”, 제34조 별표 13, 2012.
5. 환경부, “수질오염물질 배출허용기준 중 별도배출허용기준 지정 · 고시”, 환경부 고시 제2012-10호, 2012.
6. K. Y. Fung and C. Wibowo, “Design of industrial wastewater treatment plants: a multi-faceted problem”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2013, 2, 455-460.
7. E. Llorens, F. Thiery, S. Grieu, and M. Polit, “Evaluation of WWTP discharges into a Mediterranean river using KSOM neural networks and mass balance modelling”, *Chemical Engineering Journal*, 2008, 142, 135-146.
8. 이형재, “공장폐수내 난분해성 유기물이 하수처리장 운영 관리에 미치는 영향 연구”, 2008, 전북대학교 석사학위논문.
9. 환경부, “폐수종말처리시설 설치 및 운영관리지침 개정”, 2013.
10. 환경부, “수질오염공정시험기준”, 2014.
11. S.-K. Kim, J.-K. Im, Y.-M. Kang, S.-Y. Jung, Y. L. Kho, and K.-D. Zoh, “Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs)”, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201-202, 82-91.
12. N. Ozaki, Y. Takamura, K. Kojima, and T. Kindaichi, “Loading and removal of PAHs in a wastewater treatment plant in a separated sewer system”, *Water Research*, 2015, 80, 337-345.
13. 원주지방환경청, “호소의 수계내 완충기능에 대한 사례 연구”, 2011.
14. Crystal ball, <http://www.crystalball.co.kr>, 2015년 10월.
15. 국립환경과학원, “울산지역 유해대기오염물질(HAPs) 조사 연구”, 2010.
16. 황수림, “은실가스 배출계수 불확도 평가 연구”, 2010, 세종대학교 석사학위논문.
17. 김성욱, “입상 활성탄을 이용한 디클로로메탄의 흡착 제거 연구”, 2010, 연세대학교 석사학위논문.
18. 국제암연구소, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification>, 2015년 3월.
19. 서유덕, “1,4-다이옥산 함유폐수의 처리공정 개발”, *환경관리학회지*, 2009, 15, 91-97.