

총유기탄소 연속자동측정기를 이용한 산업폐수 유기물관리 방안

오은하^{1,†} · 김재령² · 박귀환¹ · 하훈¹ · 양수인¹ · 이용운³

¹전라남도 보건환경연구원, ²동일시마즈, ³전남대학교 환경에너지공학과

Organic Matter Control in Industrial Wastewater by Online TOC

Eun-Ha Oh^{1,†}, Jae-Lyeong Kim², Gui-Hwan Park¹, Hun Ha¹,
Su-In Yang¹, and Yong-Woon Lee³

¹Jeollanam-do Institute of Health and Environment

²Dong il Shimadzu

³Dept. of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

Received November 7, 2016/Revised December 14, 2016/Accepted December 16, 2016

The reduction of organic loading in waste water is the one of the chief purposes of waste water treatment processes. In this study, we measured the movement of organic matter continuously during the treatment process and monitored its concentration by using online TOC analyzer. Using this method, we attempted to evaluate the effectiveness organic matter management using with a online TOC analyzer. We also attempted to develop waste water treatment monitoring technology. Wastewater treatment plants that processed waste from basic petrochemical compound manufacturing facilities using chemical and biological treatments, that resulted in acidic or alkaline waste waters were investigated. Two kinds of inlet waters and one kind of mixing water were studied to monitor the movement of organic matter. Waste water influx and settling tank, aeration tank, and filter were used to monitor three kinds of water remotely. Laboratory and online measurement results were compared periodically to verify the reliability of the test results. After real-time monitoring, the movement of organic materials in inlet water and the impact of organic matter on loading changes were verified during the waste water treatment process. This monitoring was carried out twice over six weeks. The first attempt focused on quality control and adjustment of the measurement conditions and the second one focused on the actual monitoring. Due to insufficient pH control due to the influx of unknown alkaline samples, abnormal results were estimated in the first attempt, and reliable results were only obtained in the second attempt. More than 10 times the expected amount of abnormal results were obtained ; these can be attributed to high wastewater tank cleaning and process work. In conclusion, we were able to determine the effectiveness of real-time monitoring of organic matter movement in waste water treatment plants and suggest improvements for long term monitoring and automatic treatment of waste water.

Key words: Industrial wastewater, monitoring, correlation, TOC, COD, TMS

1. 서 론

유기물은 수질악화의 주요인으로 수질관리에 있어 핵심적인 관리 지표로 활용되고 있다. 과거 산업이 발달하지 않았을 때는 오염의 대부분이 생물학적으로 분해가 가능한 생분해성 물질이었으므로 BOD를 통한 관리가

가능하였으나 산업의 발달에 따라 난분해성 유기물질의 종류와 발생량이 증가되었다.

그동안 국내의 총 유기탄소(TOC, Total organic carbon) 관련 연구는 2000년대 초 기존의 BOD, COD 항목 중심의 수질관리의 한계성을 인식하고 COD_{Mn}의 대안으로 COD_{Cr} 항목의 비교 연구를 시작하면서부터이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

그러나 당시에는 COD_{Cr}에 비해 턱없이 부족한 분석 자료, 관련 장비의 구입으로 인한 경제성 문제, 인식부족 등으로 관심을 받지 못하였으며 관련 연구실적도 매우 한정적이었다. 이런 국내의 사정과 다르게 외국의 경우는 1960년대부터 유기오염물질 관리를 위한 TOC 연구가 활발하게 진행되어 공공수역에 대한 환경기준 및 평가기준으로 TOC를 도입하고 폐수 배출허용기준 항목으로 관리하는 등 여러 방면에서 활용 중에 있다.¹⁾

최근 우리나라도 국제적 수질관리 항목의 변경 흐름과 연계한 수질관리의 선진화 전략, 난분해성 유기물질 저감 필요성, 분석기술의 발달, 유기물질 총량관리의 필요성에 따라 TOC의 중요성이 날로 높아져 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 그 결과 2016년 1월부터 COD_{Mn}의 대안으로 TOC 항목을 수질 및 수생태계 하천과 호소 생활환경 기준에 도입하였고, 2021년부터는 수질오염총량관리제에 TOC를 유기물 지표인 BOD를 대신할 수 있는 물질로 변경하는 정책을 수립 추진 중이다.²⁾

이와 같이 우리나라의 공공수역에 대한 TOC 환경기준이 마련됨에 따라 목표수질 관리기준을 달성하기 위해 수역 내로 유입되는 환경기초시설 방류수 및 폐수배출사업자 배출수의 기존 유기물 지표인 COD와 TOC 항목의 비교 연구와 다양한 미지의 유기화합물질을 함유하고 있는 산업폐수의 업종에 따른 배출허용기준에 대한 설정이 중요한 과제로 떠올랐다.³⁾ 현재 공공하수처리시설, 폐수중말처리시설, 폐수배출 사업장은 방류수 수질을 실시간 관리·점검하여 수질오염사고 예방하고 사업장 스스로 계절별, 시간대별 수질현황을 분석·관리하여 자체 공정개선을 유도하며, 배출오염도를 정확히 파악하여 합리적이고 객관적인 배출부과금 산정 등을 위해 수질원격감시체계(TMS, Tele-Monitoring System)를 운영 중이다.⁴⁾

수질TMS는 산업폐수 관리체계 개선을 위한 합리적인 관리를 위해 2004년 폐수배출업소 TMS 관리계획을 수립하였고 자동 측정자료의 수집, 보관 및 행정자료 활용을 위한 수질TMS 관제센터를 구축하였으며, 수질자동 측정기기를 이용한 pH, BOD 또는 COD, SS 등의 수질항목, 유량을 실시간으로 측정한다. 한편, 수질자동 측정기들이 폐수처리장 방류수 특성 및 측정기기 작동방식에 따라서 상대적으로 큰 오차를 발생하고 있으나, 지금까지 배출시설을 대상으로 TOC를 현장에 적용한 관련 연구사례는 2009년 한국환경공단에서 연구한 “TOC 자동측정기기 운영 시범사업”으로 사업장 수질자동 측정기기 분석을 통해 COD와 TOC 상관경향을 조사한 사

례가 유일하다.⁵⁾

본 연구는 우리나라 현행 82개 폐수배출시설 대상 중 석유화학계 기초화합물 제조시설을 대상으로 공정수와 배출수의 유기물 배출특성을 조사하고 실험실간 상대정확도 측정으로 TOC 연속자동측정기의 신뢰성을 조사하며 TOC 연속자동측정기를 이용한 산업폐수 유기물 관리 현장 적용성을 평가하고, 이를 바탕으로 산업폐수 공정효율개선, 수질관리 선진화 방안을 마련코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상

조사대상은 20개 통합환경관리대상 업종 중 기초화학물질 제조업 분야를 선정하였고, 석유화학계 기초화합물 제조시설 업체의 폐수처리시설을 대상으로 하였다. 기초화학물질 제조업은 크게 석유화학계 기초화합물 제조시설, 석탄화합물 제조시설, 천연수지 및 나무화합물 제조시설, 기타 기초유기화합물 제조시설, 기초무기화합물 제조시설 등 7가지 배출시설을 가진 업종으로 분류된다.

대상 시설은 전라남도 도내에 위치한 1987년 준공된 업체로 주요 생산품은 옥탄올, 부탄올, 가소제, 아크릴산이다. 선정된 업체는 사업장 대상규모 1일 폐수배출량이 700~2,000 m³ 미만인 제2종 사업장이며, 배출허용기준이 지역으로 구분된다. 폐수 처리형태는 생물화학적 처리(폭기조)와 물리적 처리(유수분리기, 가압 부상조, 섬유�필터)를 병행하여 처리한 후 영산강으로 직접 방류하며 폐수배출량은 1일 1,907 m³이다.

폐수처리장으로 유입되는 공정수는 가소제 제조공정(Dioctyl Phthalate produce, DOP-6004)과 아크릴산 제조공정(Acrylic acid produce, WWIS-6006)에서 발생되는데, 가소제 제조공정은 옥탄올과 무수프탈산이 에스테르 반응하여 제품을 만들며 반응 중 생성된 물에 미 반응된 옥탄올과 정제과정 중 발생된 DOP가 포함된 폐수가 폐수처리장으로 유입된다. 아크릴산 제조공정은 프로필렌과 산소가 반응하여 생성된 아크릴산을 물에 용해하여 제품을 제조하는데 정제과정 중 분리된 물은 폐수로 발생되고 소각공정을 거치는데 먼지 제거를 위해 스크러버에 살수되는 용수가 폐수로 변경되어 폐수처리장으로 유입된다.

산업폐수 유기물 배출특성과 TOC연속자동측정기의 현장 적용 가능성을 조사하기 위해 폐수 유입 공정수 3개, 폐수 중간 처리수 3개, 최종 방류수 1개 지점을 선정하였다. 조사지점은 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. The current situation of sampling sites

No.	Samples	Sampling sites	Reference
A-1	WWIS - 6006	Acrylic acid produce	Treatment water
A-2	DOP - 6004	Diocetyl Phthalate produce	
A-3	Reservoir	Conflux tank out	
A-4	Effluent	Settling tank out	Process water
A-5	DAF out	Dissolved-air flotation tank	
A-6	Filter out	Fiber filters tank out	
A-7	Final effluent	Final reservoir	

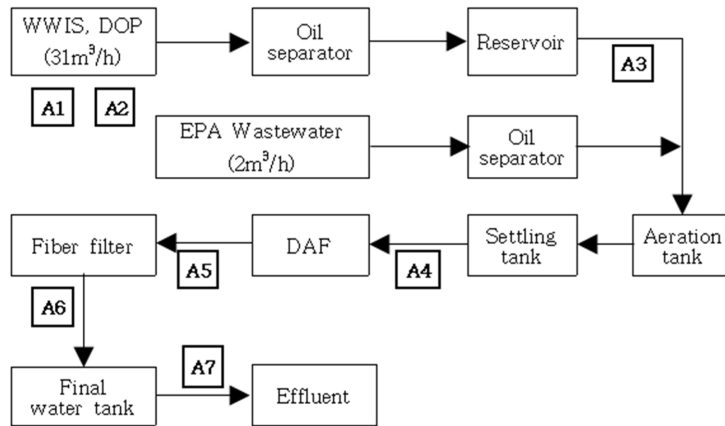


Fig. 1. Wastewater treatment process chart and sampling sites (WWIS: Acrylic acid produce, DOP: Diocetyl Phthalate produce, DAF: Dissolved-air flotation tank).

2.2. 조사 시기 및 방법

COD는 BOD의 단점인 긴 측정시간과 측정 오차를 개선하기 위한 방법으로 유기물 산화제로 $KMnO_4$ 를 이용하여 COD_{Mn} 이 널리 측정되나 $KMnO_4$ 의 낮은 산화력 때문에 대체 산화제로 $Ce(SO_4)_2$, KIO_3 , $K_2Cr_2O_7$ 등이 이용되었고 이 중 $K_2Cr_2O_7$ 이 산화효율이 높아 대부분의 나라에서 표준 산화제로 사용하며 COD_{Cr} 로 표현하고 있다.⁶⁾

TOC는 탄산염과 중탄산염, 이산화탄소, 탄소 원자를 제외한 대부분의 결합 형태의 탄소를 지칭한다. 특히 수소와 결합하여 에너지원으로 활용 가능한 물질을 유기탄소라 말하며, 이 모든 유기탄소의 합을 총 유기탄소라 한다. 일반적으로 순수 상태의 물일 경우 유기탄소가 함유되어 있지 않아야 하며 자연 상태에서는 매우 낮은 농도(0.5 mg/L)를 유지한다. 만약 0.5 mg/L 이상 측정될 경우 인위적인 오염이 있다고 판단하여 이를 평가의 지표로 활용한다. 총 유기탄소의 측정원리는 유기물질에 포함된 탄소를 열연소 또는 화학산화를 통한 연소로 이

산화탄소로 산화하고 이를 비분산적외선(NDIR) 또는 기타 검출기로 검출하여 정량한다.⁷⁾

최초의 총 유기탄소 측정기는 1,000°C 이상의 고온연소산화방법을 사용하여 낮은 농도(2 mg/L 이하)의 TOC를 측정할 수 없었다. 이를 보완하기 위하여 화학적 산화를 이용하는 습식산화방법이 개발되었고 낮은 농도의 TOC 분석에 우수한 결과를 나타내었으나 고농도 시료, 입자성 유기물질, 탁도 유발 물질 함유 시료에서 상대적으로 편차가 크고 다양한 방해 요인(염소이온, 산화성 물질)에 영향을 받아 비교적 깨끗한 시료에 적용성이 좋은 것으로 알려져 있다.⁷⁾

산업폐수 유기물 배출특성을 조사하기 위한 공정수와 배출수 시료분석은 2차에 걸쳐 실시하였다. 1차 시기는 2016년 3월부터 4월 중순까지 약 6주이며, 2차 시기는 5월 중순부터 6월까지 약 6주로 총 12주를 실시하였다. 측정시기에 대한 상대정확도를 평가하기 위한 시료채취는 1차 시기에 5회, 2차 시기에 2회로 총 7회 실시하였다. 평가방법은 수질오염공정시험기준에 따라 30분 간격

Table 2. Analysis equipment by items

Item	Method	Equipment	Note
TOC	NPOC	SHIMADZU, TOC-V CPH, Japan	Laboratory
	NPOC	SHIMADZU, TOC-4200, Japan	Field

으로 3회 연속으로 시료를 채취하고, 실험실 측정 자료와 연속자동측정기기의 측정 자료 비교하여 적용 가능성을 평가하였다.⁸⁾

산업폐수 중의 총 유기탄소 함량을 분석하기 위하여 Table 2와 같이 실험실용 Lab TOC analyzer와 현장설치용 Online TOC analyzer를 각각 사용하였다. Lab TOC analyzer는 TOC-V CPH 모델(SHIMADZU, Japan)을 사용하였으며, 현장의 Online TOC analyzer는 TOC-4200 모델(SHIMADZU, Japan)을 설치하였다. 측정조건은 Lab TOC와 Online TOC를 동일하게 설정하였다. 산화방법은 두 모델 모두 고온연소산화법으로 680°C 고온 연소로를 이용하고 있으며, 검출기는 항온기능(65°C)을 내장하여 습기나 기체 온도에 따른 변화가 없는 NDIR 검출기를 이용하고 있다. TOC를 정량하기 위해 두 모델 모두 비정화성유기탄소법(NPOC≒TOC)을 적용하였으며, 검량범위는 0~500 mg/L로 설정하였다. 검량범위를 초과하는 시료에 대해서는 정제수로 적절히 희석하여 측정하였다. 무기탄소를 제거하기 위해 주입하는 산은 1차 연구시기에 2N HCl을 사용하였으나, 공정유입 시료가 때때로 강 알칼리성 시료로 급변하는 경우가 발생하여 보다 강산인 8N H₂SO₄로 대체하였다. 이것은 1차 시기에 강 알칼리성 시료 유입 시 pH 2 이하로 산성화하지 못하여 정확한 TOC농도를 측정할 수 없었기 때문이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. QA/QC

본 연구의 측정결과의 신뢰성을 확인하기 위해 Lab

TOC에 대한 정도관리를 실시하였다.⁹⁾ 정도관리 방법으로는 유기물질의 TOC 회수율을 평가하였으며, TOC 표준물질인 potassium hydrogenphthalate를 기준으로 유기물질에 대한 이론적 TOC의 회수율을 측정하였다. 유기물질로는 glucose, glutamic acid를 사용하였으며, 혼합한 용액도 평가하였다. 평가 결과는 Table 3에 나타내었다. Potassium hydrogenphthalate 용액의 경우 TOC 10.0 mg/L의 측정결과가 10.0 mg/L로 100%의 정확도로 나타났고 TOC가 37.5 mg/L인 glucose의 경우 36.4 mg/L로 정확도가 97.0%로 측정되었으며, TOC가 50.0 mg/L인 glutamic acid 용액의 경우 48.3 mg/L로 정확도가 96.5%로 나타났다. glucose-glutamic acid 혼합액에 대해서도 정확도가 96.8%로 나타났다. 또한 정밀도 결과도 모두 0.6% 이하로 나타나 정확도와 정밀도가 만족한 수준으로 조사되었다.

연구기간 중 실험실간 오차를 비교하기 위하여 J-실험실과 D-실험실간 측정자료를 4회 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다. J-실험실의 평균 측정결과를 기준으로 한 D-실험실의 상대정확도 평가 결과 공정수(A-1~3)의 경우 WWIS-6006(A-1)와 DOP-6004(A-2)에서 1차 평가시에 각각 136.1%, 125.3%로 ±25% 범위를 벗어났으나 무기탄소를 제거하기 위한 산농도 변경(8N H₂SO₄) 이후인 2차 평가시부터는 ±25% 이내로 나타났고, 저류조(A-3)에서는 모두 82.7~89.6%로 나타났다. 처리수(A-4~7)의 J-실험실의 표준편차는 0.06~0.49로 나타났고, J-실험실의 평균 측정 결과를 기준으로 비교한 D-실험실과의 결과는 75.6~118.2% 범위로 나타나 수질오염공정시험기준에서 제시한 ±25% 수준에서 만족하였다. 이상의 결과로부터 공정수의 처리수에 대한 상대정확도는 모

Table 3. Recovery rate of organic compounds TOC in Lab (Unit: mg/L)

Organic compounds Samples	Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Glutamic acid (C ₆ H ₉ NO ₆)	Glucose- Glutamic acid	Potassium hydrogenphthalate (C ₈ H ₅ O ₄ K)
TOCt	37.5	50.0	60.5	10.0
Avg. Recovery	36.4	48.3	58.5	10.0
Std. dev.	0.041	0.114	0.086	0.063
Precision (%)	0.1	0.2	0.1	0.6
Accuracy (%)	97.0	96.5	96.8	100.0

TOCt: Theoretical total organic carbon

Table 4. Laboratory intercomparison in Samples (Unit: mg/L)

Samples	Items	J-Lab Avg.	J-Lab Std. dev.	D-Lab	Accuracy rate(%) (Lab-D / Lab-J)
A-1		20.5~99.1	0.14~0.31	22.9~134.8	100.6~136.1
A-2		1,397~1,982	4.16~103.9	1,751~2,081	105.0~125.3
A-3		298.2~441.3	1.27~5.56	264.1~382.7	82.7~89.6
A-4		8.8~11.9	0.07~0.49	7.1~11.6	75.6~109.3
A-5		7.3~9.4	0.06~0.11	6.1~8.7	79.4~93.1
A-6		7.3~9.8	0.06~0.22	6.5~9.2	84.8~93.1
A-7		5.8~7.3	0.10~0.36	5.0~8.3	80.3~118.2

Table 5. Lab - online TOC intercomparison in Samples (Unit: mg/L)

Samples	Items	Online TOC Avg.	Online TOC Std. dev.	Concentration gap (Lab - online)	Accuracy rate (%)
A-1		37.3~210.4	1.16~28.9	- 2.8~111.4	94.6~212.5
A-2		1,764~6,258	5.66~558.2	262~2,064	117.5~161.6
A-3		242.5~929.9	3.25~62.4	- 46.0~134.0	81.3~116.8
A-4		9.7~40.6	0.33~1.51	- 0.4~6.2	99.0~147.9
A-5		6.7~36.9	0.12~1.41	- 3.0~2.4	91.3~127.2
A-6		7.1~36.5	0.23~1.57	- 2.1~3.5	94.5~135.6
A-7		5.4~13.9	0.11~0.93	- 1.0~2.1	84.5~124.0

두 만족한 수준으로 평가되었다.

3.2. 실험실과 Online TOC 상대정확도 비교 평가

조사기간 중 J-실험실 측정결과와 online TOC 측정 결과 간의 표준편차와 상대정확도를 조사하여 online TOC의 적용 가능성을 평가하였다(Table 5). 공정수의 online TOC 측정결과 표준편차는 A-1과 A-3의 경우 1.16~62.40 범위이며, A-2의 경우 5.66~558.2 범위로 처리수에 비하여 편차가 큰 것으로 조사되었는데, 폐수 처리장 유입 공정수는 시료 특성상 처리수에 비해 유기물과 염분 농도가 높고 부유물질이 많으며 산업공정에 따른 변화가 심하여 시료 채취 시기에 따라 측정 자료의 편차가 큰 것으로 판단된다. 특히 DOP 공정수는 시료 특성상 염분이 많이 함유되어 있어 시료 채취 과정에 따라 측정 자료의 편차가 매우 크며 각 공정수가 혼합되는 저류조의 유기물 부하량에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

공정수의 실험실 결과와 online TOC 측정 결과간의 상대정확도 빈도수는 80~120% 범위는 10건, 120% 이상은 11건으로 A-1, A-2 공정수의 경우 실험실 측정 결과와 비교하여 대부분 120% 이상의 범위로 나타났는데 이는 A-1의 pH는 2.0~12.7, A-2의 pH는 6.0~12.3의 범위로 시점에 따라 산도의 편차가 매우 커 online TOC 특성상 산 주입 농도조절 대응에 실패하여 시료 내 무

기 탄소가 제거되지 않아 과량의 유기물량으로 측정된 것으로 판단되며, 2차 연구기간에는 효과적인 무기탄소 제거를 위해 산 주입 시 2N 염산을 강산인 8N 황산으로 대체하여 산 농도를 높이고, 염분에 의한 폭기관 막힘 현상을 개선하여 문제를 해결하였다. 한편 다양한 유입 공정수가 혼합되는 저류조(A-3)는 pH 중화과정을 거치므로 상대정확도가 81.3~116.8%로 나타나 만족한 수준으로 조사되었다.

처리수의 경우 online TOC 측정 결과의 표준편차가 0.11~1.57 범위로 양호하였으며, 실험실 측정 결과를 기준으로 비교한 상대정확도는 94.5~147.9% 범위로 침전조 후 (A-4)에서 $\pm 25\%$ 를 벗어났다. 빈도수를 살펴보면 80~100% 범위는 8건, 101~120% 이상의 범위는 8건, 121~130% 이상의 범위는 12건으로 online TOC 결과가 실험실 측정 자료에 비해 다소 높은 농도로 측정됨을 알 수 있었다. 이는 online TOC의 경우 24시간 연속적으로 운영됨에 따라 실험실에 비해 적정 산 주입 농도 결정이 즉각적으로 이루어지기 힘들고, 1차 연구기간 산업폐수의 시료특성 정보가 부족한 결과로 판단된다. 그러나 최종 방류수의 상대정확도는 84.5~124.0%로 오차율 범위에서 만족하였다.

이와 같이 산업폐수의 실험실과 online TOC 측정 자료 비교 결과 현장에서 실시간 모니터링과 신뢰성 있는 측정결과를 얻기 위해 산업공정에 따른 시료의 특성 과

약이 매우 중요하며, 시료 특성에 따른 기기 분석조건 설정과 소모품 교체, 기기 점검 시기의 결정이 중요한 인자임을 알 수 있었다.¹⁰⁾

3.3. 공정수에 대한 Online TOC 실시간 모니터링 평가

A-1과 A-2 공정수에 대해 online TOC를 이용하여 폐수처리장의 유입 공정수에 대한 평가 결과를 Fig. 2에 나타내었다. A-1의 경우 모니터링 기간 동안 평상시에는 50~150 mg/L의 TOC 농도 범위를 보였으며, 특정기간에는 1,200 mg/L까지 상승하는 것으로 측정되었다. 그리고 다수의 구간에서 유량 감소나 시료 공급관의 일시적인 막힘으로 TOC를 측정하지 못하는 경우도 발생하였다. A-2의 경우에는 평상시에 1,800~2,500 mg/L의 TOC 농도 범위를 보이다 특정 기간에는 약 3,800 mg/L까지 상승하였다. 또한 어떤 기간 동안 급격히 감소하여 약 100 mg/L 정도의 TOC 값을 나타내기도 하여 변화의 폭이 매우 컸으며 유입 공정수 중 가장 높은 유기물 농도값이 측정되었다. 이 구간은 공장운영에 따른 가동 일시 정지와 세척수 주입으로 급격히 감소한 것으로 파악되었다.

A-3는 공장 유입 공정 폐수(A-1, A-2)가 혼합되는 곳으로 각 유입수의 유기물질 변화가 영향을 미칠 수 있는 곳이다. 모니터링 기간 동안 저류조의 변화를 보면 평상시에 300~500 mg/L의 TOC 농도 범위를 보였다. 그러나 일부 구간에서 급격히 감소하는 약 100 mg/L 정도의 TOC를 나타내기도 하였다. 이 구간은 A-2의 유기물 농도 감소 구간과 일치하는 것으로 확인되어 저류조의 유입 유기물 부하에 가장 큰 영향을 미치는 공정수가 A-2 공정수임을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 그러나 정확한 유기물 부하량을 산정하고 공장 유입 공정 폐수가 혼합되는 폐수가 저류조에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 각각의 유기물질 농도와 유량을 확인할 필요가 있으나 본 연구에서는 이를 모두 측정하지 못하여 아쉬움이 있었다.

3.4. 처리수에 대한 Online TOC 실시간 모니터링 평가

폐수처리공정은 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 유입된 폐수를 폭기조에서 호기성 미생물을 이용하여 유기물질을 제거하고 침전조를 거쳐 가압 부상조를 통과한다. 이후 부유 유기물질을 제거하기 위해 섬유 필터 여과조를

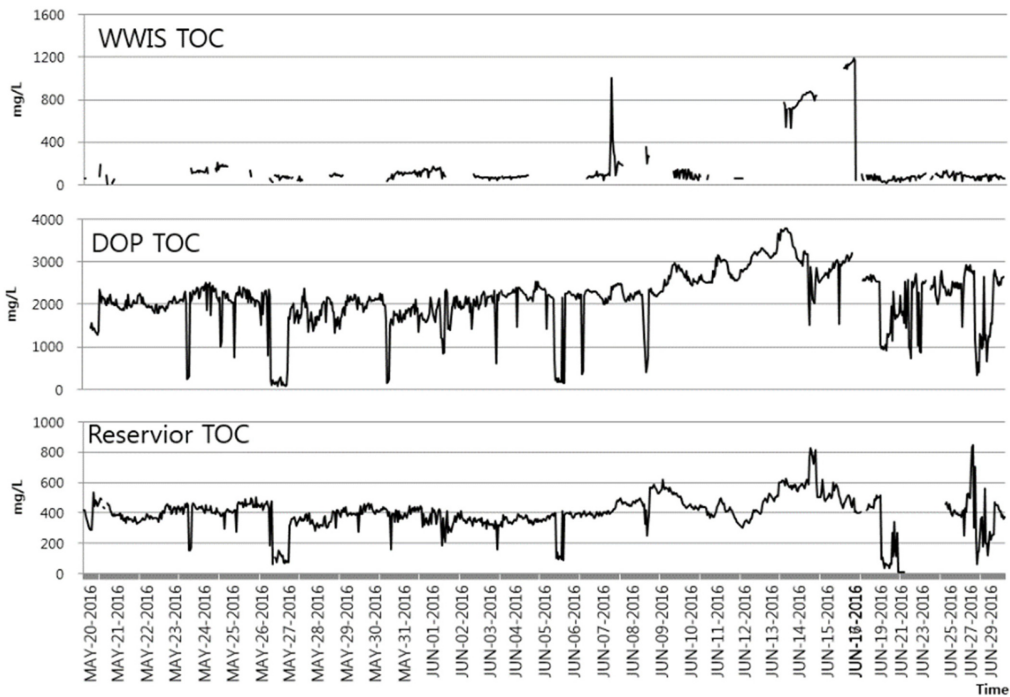


Fig. 2. 2nd period online TOC flow in process wastewater.

거친 후 최종 방류 탱크에 저장되어 방류된다.

연구 기간동안 TOC는 미생물의 영향을 배제하기 위해 침전조 이후부터 단계별로 용존되거나 부유하는 유기물질에 대해 모니터링하였으며 각 단계별 TOC 실시간 모니터링 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 침전지를 거친 1차 방류수(A-4)의 경우 TOC 값이 평상시 15~25 mg/L 정도의 범위로 측정되었으며, 가압 부상조 후 시료(A-5)는 10~15 mg/L 정도를 나타냈다. 이것은 침전조에서 방류된 처리수가 가압 부상조에서 약 20~30% 정도 TOC를 제거하는 효과가 있는 것으로 판단된다. 이후 섬유 필터조 후 시료(A-6)에서는 가압 부상조와 유사한 10~20 mg/L 정도의 TOC를 나타내 가압 부상조보다 같거나 다소 높은 TOC 값이 측정되었다. 이는 섬유 필터 여과 공정에서 TOC를 더 이상 제거하지 못하거나 여과 필터에 유기물질 성분이 누적되어 용출되는 것으로 추정되므로 이를 개선하기 위해서는 여과 필터의 교체시기나 역 세척 주기를 조절하여 관리할 필요가 있다.

또한 폐수 유입 공정수 흐름과 폐수처리 공정을 비교하여 유기물 처리효율을 평가해본 결과 일부 구간에서 폐수처리 공정상 높은 TOC를 나타내는 구간이 모니터링 되었는데 이는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 유입수의 농도 변화에 따라 처리 효율이 다소 낮아져 배출수의 유기물량이 높아지는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 폐수처리공정에 유입되는 폐수의 유기물질이 급격히 낮아지는 경우 폐수처리장의 미생물의 활성도가 낮아지고, MLSS의 변화에 따라 나타나는 것으로 추정된다. 따라서 유입폐수의 농도가 급감하는 경우 폐수처리장의 TOC

처리 효율은 낮아지고 배출수의 TOC 농도는 높게 나타나는 것으로 판단된다.

그러나 최종 방류수에 대한 TOC 모니터링 결과는 특별한 변화가 없이 5~10 mg/L 정도의 안정적인 TOC를 나타내었다. 앞선 처리공정에서 일부 높은 TOC가 방류 탱크에 유입되는 것으로 측정되었으나 최종방류 탱크가 일정 정도 완충 구역으로 작용한 것으로 생각된다.

3.5. 상대정확도 평가를 통한 배출허용기준 설정 방안 제시

수질오염공정시험기준에 따르면 총유기탄소-연속자동 측정방법 중 상대정확도 시험은 측정기 측정값(연속자동 측정기의 측정값)과 주시험방법 측정값(주시험방법 또는 기준측정기)을 각각 3개 이상 구하여 계산한 결과의 최대값을 상대정확도 값으로 취하는 주시험방법에 의한 방법과 주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 배출기준의 50% 미만일 경우 배출기준에 의한 식으로 상대정확도를 구하는 배출기준에 의한 방법이 있다. 이때 연속자동측정기의 상대정확도는 10% 이하를 만족하여야 한다.

현재 연구 대상 사업장 폐수처리장 배출수의 유기물 배출허용기준은 COD를 기준으로 90 mg/L이나 실제 배출농도는 배출허용기준의 최대 20% 정도로 수준으로 방류되고 있는 것으로 조사되어 TOC 배출농도도 COD 배출농도 수준일 것이라 가정하고 주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 배출기준의 50% 미만일 경우를 적용하였다.

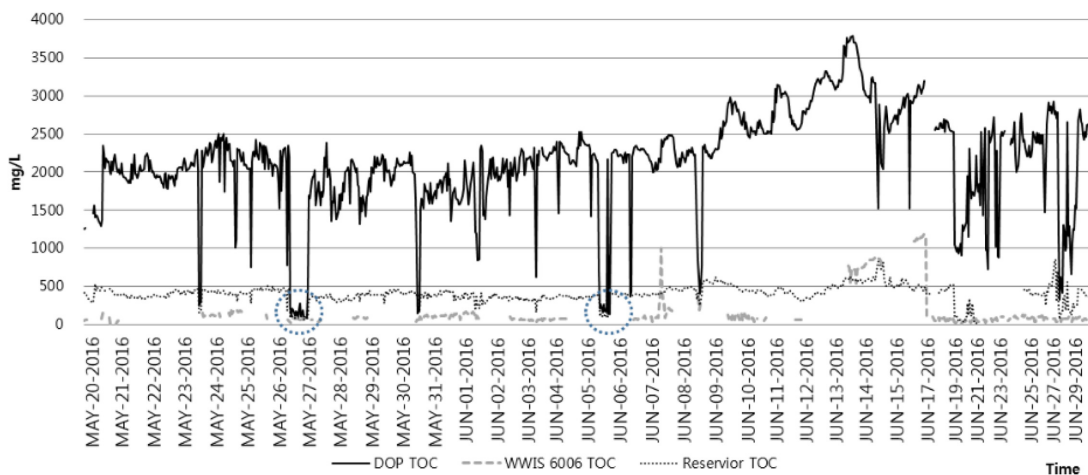


Fig. 3. DOP TOC has a great effect on the concentration of reservoir TOC.

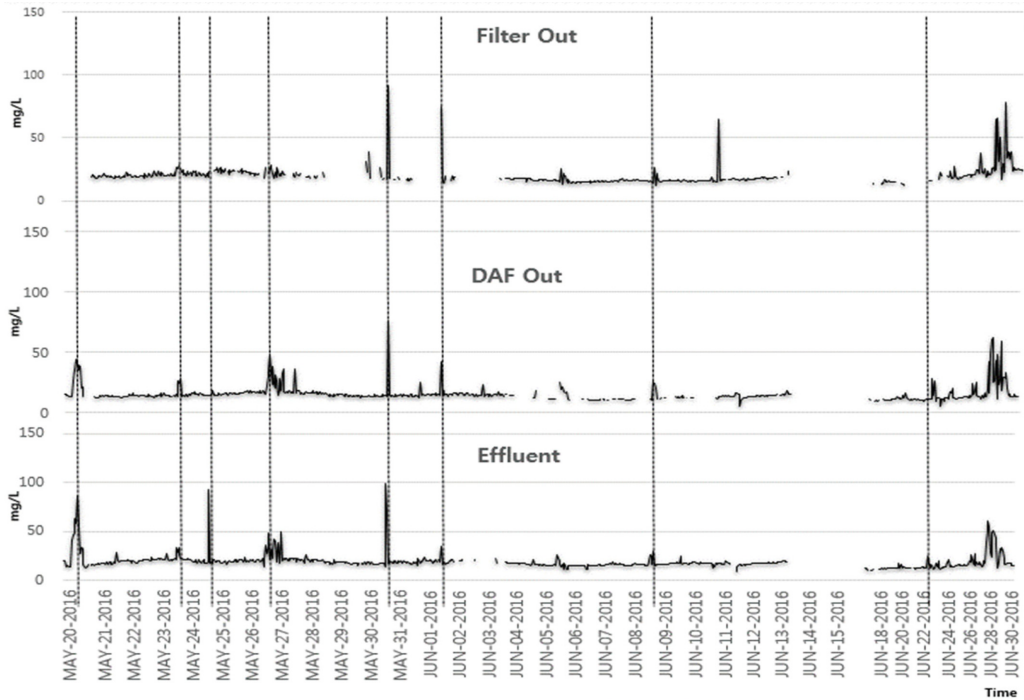


Fig. 4. 2nd period online TOC flow in stepwise wastewater treatment process.

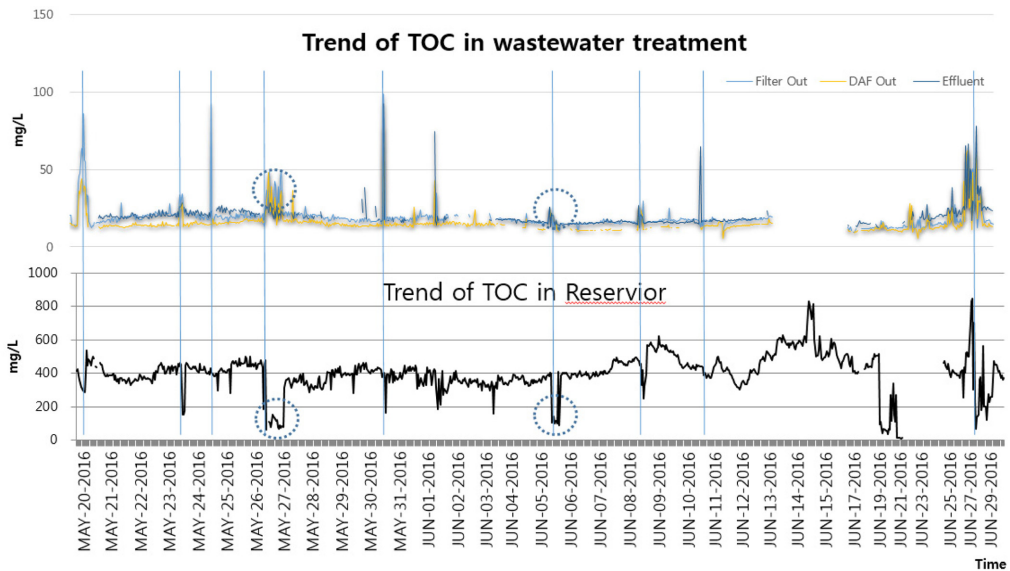


Fig. 5. Monitoring organic matter change in wastewater treatment process.

연구대상 폐수처리 공정에서 online TOC로 측정된 값을 측정기 측정값으로 하고 실험실 측정자료를 주시험

방법 측정값으로 하여 계산한 상대정확도 결과가 수질 오염공정시험방법에서 제시한 10%를 만족할 경우 배출

Table 6. Lab - online TOC Emission standard rate in Treatment water

Items	Lab-online Error rate (%) = on - Lab / (Lab*2)	Lab-online Error rate (%) = on - Lab / (Lab*3)	Lab-online Error rate (%) = on - Lab / (Lab*5)
Samples			
A-4	1~24	0~16	0~10
A-5	4~14	3~9	2~5
A-6	2~18	1~12	1~7
A-7	1~12	1~8	0~5

(Lab * 5 ≡ Emission standard)

기준에 의한 방법에 따라 배출허용기준을 역산하여 평가해 보았다. 즉, 수질오염공정시험 연속자동측정방법 상대정확도 평가를 위해서는 배출허용기준의 TOC가 존재해야 하지만 아직 제도적으로 배출허용기준이 없는 관계로 최종 방류수(A-7)의 실험실에서 측정된 TOC결과를 주시험방법 측정값으로 하고 주시험방법 측정값의 2~5배까지 산정한 값을 배출기준으로 평가하여 상대정확도 10%를 만족하는 범위를 구하였다(Table 6).

주시험방법 측정값의 2배를 배출기준으로 상대정확도를 평가하였을 때 폐수처리장 침전조 후 방류수(A-4)의 상대정확도는 최소 1%에서 최대 24%까지 나타나며, 최종 방류수(A-7)의 경우 최대 12%까지 차이를 보여 상대정확도 기준인 10%를 만족하지 못하였다. 주시험방법 측정값의 3배를 배출기준으로 산정하면 A-4의 상대정확도는 0~16%이며, A-7는 1~8%였다. 또한 주시험방법 측정값의 5배를 배출기준으로 상대정확도를 평가하였을 때 A-4의 상대정확도는 0~10%, A-5는 2~5%, A-6는 1~7%였으며 A-7는 0~5%로 나타나 상대정확도 기준인 10%를 모두 만족하였다.

이와 같은 자료를 바탕으로 연구대상인 석유화학계 기초화학물 제조시설 사업장(2,000 m³/일 미만 제2종 사업장, 가 지역)의 방류수 TOC 배출허용기준을 수질오염공정시험기준의 연속자동측정기 상대정확도 평가방법을 기준으로 제시하고자 한다. 폐수처리장 방류수의 실험실 TOC 평균 농도는 앞서 Table 4에 5.8~7.3 mg/L 범위이므로 주시험방법 측정값을 최대 8.0 mg/L로 하여 상대정확도 10%를 만족하는 배출허용기준을 주시험방법 측정값의 5배인 40.0 mg/L로 제시하여도 무방할 것이다.

이와 같은 결과는 기존 환경부의 연구결과¹⁾인 배출지역과 배출량에 따른 배출허용기준인 60 mg/L 이하(2,000 m³/일 미만, 가 지역) 또는 통합업종별 적용범위에 따른 배출허용기준 70 mg/L 이하(기초화학물제조업)보다 더 엄격하다. 이는 환경부의 배출허용기준 설정은 사업장 배출수가 배출기준의 50% 이하 또는 이상으

로 배출되는 시설 구분 없이 조사되었고, 배출허용기준 달성률 80%를 기준으로 설정된 바 전체 대상 사업장의 폐수처리시설 설비와 규모 및 현재 배출되는 COD배출농도와 배출허용기준의 비율을 고려하여 설정하였기 때문이라 판단된다.

이와 같이 연속측정기의 상대정확도 평가방법을 이용한 배출기준 설정방법으로 향후 다양한 폐수배출시설 사업장의 방류수 TOC 농도기준을 산정하는데 도움이 될 것으로 생각된다. 그러나 이러한 연구결과는 석유화학계 기초화학물 제조시설 1개 폐수처리장 배출수를 대상으로 도출된 결과로 향후 다양한 업종의 폐수처리시설의 방류수를 대상으로 한 추가 연구가 필요하다.

4. 결 론

1. TOC에 대한 유기물질별 정확도와 정밀도를 평가한 결과 glucose에 대한 회수율이 97.0%, Glutamic acids는 96.5%, 혼합액에 대해서도 96.8%의 높은 정확도를 보였고 정밀도는 0.6% 이하로 나타나 만족한 결과를 나타냈다.

2. J-실험실과 D-실험실 간의 상대정확도를 평가한 결과 폐수처리수의 경우 75.6~118.2%로 수질오염공정기준인 ±25%를 만족하였고 공정수는 82.7~136.1% 범위로 나타났다.

3. 최종 방류수의 실험실과 현장 online TOC 상대정확도는 84.5~124.0%로 만족한 수준이었고, 공정수는 종류에 따라 오차를 벗어난 경우가 있었으나 중화과정을 거친 저류조는 81.3~116.8% 범위로 만족하였다. 이는 유입수의 경우 시료 종류에 따라 다양한 특성을 보이고 유기물 농도 편차가 커 online TOC 특성상 현장에서 급변하는 시료의 적절한 대응이 어려워 측정결과와 오차를 벗어난 것으로 판단된다.

4. 유기물질 농도와 pH 변동이 큰 산업폐수의 online 모니터링 시스템 운영은 무기탄소 제거를 위한 산농도 적정 변경(8N H₂SO₄)에 의해 신뢰성 있는 측정 결과를

얼 수 있으므로 측정 대상 시료에 대한 충분한 검토와 변화의 범위를 신속히 파악하여 적용한다면 산업폐수의 유기물질의 실시간 모니터링이 가능할 것으로 판단된다.

5. 연구대상인 석유화학계 기초화학물 제조시설 사업장의 방류수 TOC 배출허용기준을 상대정확도 평가방법을 이용하여 평가하였을 때 주시험방법 측정값의 5배일 경우 상대정확도 10%를 만족한 것으로 나타났고 이와 같은 연속측정기의 상대정확도 평가방법을 이용한 배출기준 설정방법은 향후 다양한 폐수배출시설 사업장의 방류수 TOC 농도기준을 산정하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

6. 위 결과를 바탕으로 폐수배출사업장 공정수와 방류수에 TOC연속자동측정기를 설치하여 공장 유입 농도 흐름과 전체 폐수처리공정을 모니터링한다면 효율적인 공장운영에 도움이 되며 폐수처리 효율을 높여 사업장 배출수 관리에 기여할 수 있을 것이다. 또한, 수계 내에 배출되는 정확한 유기물 농도 파악으로 올바른 수질정책 수립에 기여하고 깨끗한 수질보전에 이바지할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 “환경분야 시험·검사의 국제적 적합성 기반 구축” 사업에 따른 국고보조금이 일부 지원되어 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, “Establishment of TOC emission allowance standards for industrial wastewater”, **2015**.
2. National Institute of Environment Research Water Environment Information System, <http://water.nier.go.kr>, November, **2016**.
3. National Institute of Environment Research, “Investigation of actual condition of TOC emission in industry and improvement of regulation standard”, **2012**.
4. Ministry of Environment, Korea Environment Corporation. “Water quality management TMS installation work operation manual for advanced science”, **2012**.
5. Korea Environment Corporation, “TOC automatic measurement equipment operation pilot project”, **2009**.
6. C. J. Yun and S. W. Kang, “A study on the relation between COD_{Mn} and each industrial wastewater”, *Busan Institute Health and Environment*, **2004**, 14135-14149.
7. Shimadzu, “Total organic carbon analyzer user manual”, **2000**, 1-20.
8. Ministry of Environment, “Water pollution process test standard”, **2016**, Ministry of Environment Notice 2016-65.
9. National Institute of Environment Research, “Environmental test QA/QC handbook”, **2011**, Second Edition, 1-495.
10. W. H. Seo, et al., “Improvement of performance standard of water quality automatic analyzer”, *Journal of Korean Society of Water Environment*, **2007**, 10, 148-153.