

## 여수국가산업단지 폐수배출시설 산업폐수 공정별 유기물 배출특성

오은하<sup>1,2,†</sup> · 박귀환<sup>1</sup> · 이용운<sup>2</sup> · 김재령<sup>3</sup> · 문희<sup>1</sup> · 박철웅<sup>1</sup> · 송승리<sup>1</sup> · 허동화<sup>1</sup> · 양수인<sup>1</sup>

<sup>1</sup>전라남도 보건환경연구원, <sup>2</sup>전남대학교 환경에너지공학과, <sup>3</sup>동일시마즈

## Characteristics of Organic Matter Discharged from Each Process of Wastewater Treatment Facilities in Yeosu National Industrial Complex

Eun-Ha Oh<sup>1,2,†</sup>, Gui-Hwan Park<sup>1</sup>, Yong-Woon Lee<sup>2</sup>, Jae-Lyeong Kim<sup>3</sup>, Hee Mun<sup>1</sup>,  
Cheol-Wung Park<sup>1</sup>, Seung-Ri Song<sup>1</sup>, Dong-Hwa Heo<sup>1</sup>, and Su-In Yang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jeollanam-do Institute of Health and Environment, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

<sup>3</sup>Dong il Shimadzu, Korea

Received November 16, 2017/Revised November 23, 2017/Accepted December 1, 2017

Aligned with the advancement plan of the Ministry of Environment to regulate organic matter, research on the transformation of total organic carbon (TOC) in public sewage treatment facilities to determine the limits of allowance for organic matter in wastewater discharged from workplaces is in process. However, since TOC emission standards have a great impact on industries, it is essential to establish organic emission standards according to the type of industry. In this study, we have investigated wastewater emission scale 1 production site of synthetic resin and other plastic manufacturing facilities located in Yeosu National Industrial Complex. We have compared and evaluated the organic pollution indices of the mixed raw wastewater generated from each process wastewater, intermediate treatment, and effluent water after final treatment. The rate of oxidation of BOD and COD<sub>Mn</sub> was 50% or less depending on the production process and the treatment process. The use of BOD and COD<sub>Mn</sub> in such a wastewater treatment plant may underestimate the organic matter evaluation due to the low oxidizing power of the degradable organic material. This phenomenon is also observed in the J public sewage treatment plant, where the wastewater discharged from various workplaces in Yeosu National Industrial Complex is collected and processed. Therefore, it is necessary to use TOC as an organic matter index item of industrial wastewater. Additionally evaluation of the pollution loading of each production process and TOC monitoring can contribute to the efficient operation of wastewater treatment plant.

**Key words:** Industrial wastewater, Oxidation rate, Correlation, TOC, Pollution load

### 1. 서 론

환경부의 제2차 물환경관리 기본계획<sup>1)</sup>은 2016년부터 2025년까지 향후 10년동안 우리나라 물환경관리 정책의 목표와 방향을 담은 최상위 계획이다. 이 계획에 따라 안전한 물환경 기반 조성을 위한 핵심전략의 하나로 유기물질 관리를 위해 총유기탄소(TOC) 기준을 도입하기 위한 연구가 진행 중이다. 이는 기존의 유기물 평가 지

표인 BOD, COD와 같은 간접적인 유기물 측정 방식의 한계점을 인식하고 유기물을 직접 측정하는 TOC지표를 도입함으로써 수질악화의 주요 요인인 난분해성 유기물질을 관리하기 위함이다.<sup>1)</sup> TOC는 기존의 유기물 측정 방법인 BOD, COD에 비해 빠른 측정결과와 오차가 상대적으로 낮고 자동화가 쉬우며 기존의 유기물 분석법에서 발생하는 2차 오염이 없어 향후 수질관리의 핵심적인 지표로 활용될 전망이다.<sup>2)</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

이러한 제도의 변화는 그 동안 수질을 개선하기 위하여 많은 노력과 재원을 투자했음에도 불구하고 실제 수질이 만족할 수준으로 개선되지 않았고 결국 공공수역 관리를 위한 배출원 관리의 필요성에 따른 것이라 할 수 있다.<sup>3)</sup> 환경부에서는 새로운 유기물 지표인 TOC 도입을 위해 하·폐수 배출 사업장과 시·군 지방자치단체의 부담을 최소화하고 실용성 제고를 위해 현재 COD기준을 만족하는 수준으로 TOC 배출허용기준(안)<sup>4)</sup>을 설정하였다. 또한 2018년까지 전문가 검토와 이해관계자의 의견 수렴을 거쳐 배출허용기준을 설정하고 2020년까지 사업장에 대한 TOC처리 기술 지원을 실시하여 2021년부터 1종~2종 사업장과 공공 하·폐수처리시설에 우선 시행 후 2022년부터 전면 시행하는 등 단계적으로 도입해 나갈 계획이다.<sup>4)</sup>

그러나 현재까지 TOC도입에 따른 문제점과 개선방안에 대한 현장 환경관리인의 인식은 미비한 상황이며, 다양한 미지의 유기화합물을 함유한 폐수는 생분해성 유기물질이 다량 함유된 하수와 다르게 산업업종별, 배출시설별, 생산공정과 원료에 따라 큰 차이를 보이므로 동일한 기준을 산업체에 적용하는 것은 무리가 있을 수밖에 없다.<sup>5)</sup>

전라남도 여수에 위치한 여수국가산업단지는 배출 승인 사업장수 175개소에 달하는 국내 최대 종합 석유화학공업 단지로 공공폐수처리시설로 배출되는 하·폐수의 유량은 95,000 m<sup>3</sup>/day이며, 이 중 화학 및 석유폐수배출 규모는 85,000 m<sup>3</sup>/day로 공공폐수처리장으로 유입되는 화학 석유계 폐수의 비율이 89.5%에 달한다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 여수국가산업단지 내에 위치한 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설의 폐수처리장과 이러한 폐수들을 모아 함께 처리하고 있는 공공폐수종말처리장 등 2개의 서로 다른 시설을 대상으로 TOC 배출허용기준을 마련하는데 기초자료로 이용하기 위하여 각 시설의 공정별 유기물 배출특성, 오염부하량 및 처리효율 등을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구대상

산업폐수 공정별 유기물 배출특성을 조사하기 위한 폐수배출시설은 여수국가산업단지 내에 위치한 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설인 L제조업체이다. L사업장은 Vinyl Chloride Monomer, Styrene Monomer, 1,3-Butadiene, Ethylene을 주 원료로 사용하며 생산품은 PVC, ABS/PS, PE 등이다. 1일 폐수배출허가량이

13,942 m<sup>3</sup>로 폐수 배출규모에 따른 1종 사업장에 해당하며, EPS 폐수처리장(Expandable Poly Styrene, 처리능력: 2,600m<sup>3</sup>/일), ABS 폐수처리장(Acrylonitrile Butadiene Styrene, 처리능력: 6,000 m<sup>3</sup>/일), PVC K-5 폐수처리장(Poly Vinyl Chloride K-5, 처리능력: 3,800 m<sup>3</sup>/일)의 3개소가 운영 중이다. 각 처리장의 폐수는 물리·화학적 처리와 생물학적 처리가 병행되어 처리되며 이들의 최종 처리수는 여수국가산업단지 공공폐수처리시설인 J처리장으로 간접 방류된다.

본 연구에서는 위에서 설명한 3개의 L제조업체 폐수처리장들 중에서 EPS 폐수처리장을 대상으로 하였다. L제조업체의 생산 공정은 개별 공장마다 차이가 있을 수 있지만 원료투입 → 혼합 → 응집 → 고액분리(탈수) → 제품저장의 프로세스를 따라 진행되며, 발생하는 대부분의 폐수는 공장의 공정과정 중 고액분리 시 건조·탈수시설에서 발생된다. 또한 원료 투입을 위해 타 공장에서 생산된 모노머들을 중합하여 플라스틱 제품으로 사용할 수 있도록 배치 후 클리닝이 필요하며 이때 폐수가 발생된다.

EPS 폐수처리장(Fig. 1)에는 MBS 생산팀에서 배출되는 MBS 공정수(L-1), PMMA 생산팀에서 배출되는 PMMA 공정수(L-2), EPS 생산팀에서 배출되는 EPS 공정수(L-3)와 ABS 폐수처리장의 1차처리 공정수(L-4)가 유입된 혼합원수(L-5)가 응집시설, 부상시설, 폭기시설, 침전시설을 거치며(L-6 ~ L-7) 처리된 최종 처리수(L-8)가 여수국가산업단지 폐수종말처리장으로 방류된다.

제조 공정별 폐수 배출 현황을 살펴보면, MBS 제조시설은 MBS(Methyl-metha-acrylate Butadiene Styrene) 원료의 중합체를 제조하며 MBS는 플라스틱의 성능을 개선하기 위해 사용되는 개질제 중 하나로 경질과 반경질 PVC 및 엔지니어링 플라스틱 등의 제조공정 중 첨가되어 충격강도 및 가공성을 향상시키는 용도로 사용된다. 주요 원료는 Acrylorate, PolyButadiene이다. 이 공정은 반응시설을 거쳐 응집시설에서 응집제로 황산을 투입하며 탈수과정을 거칠 때 799 m<sup>3</sup>/day의 폐수가 발생된다.

PMMA 제조시설은 PMMA(Poly Methyl Metha Acrylate) 수지를 생산하는 시설로 주요 원료는 MMA(Methyl-metha acrylate), MA(Metha Acrylate), BA(Buthyl Acrylate), SM(Styrene Monomer)이며, 제품의 용도는 TV나 모니터 등 투명 고급플라스틱에 사용된다. PMMA 폐수는 반응시설 후 탈수시설을 거칠 때와 건조 후 압출시설을 거칠 때 주로 배출되며 580 m<sup>3</sup>/day

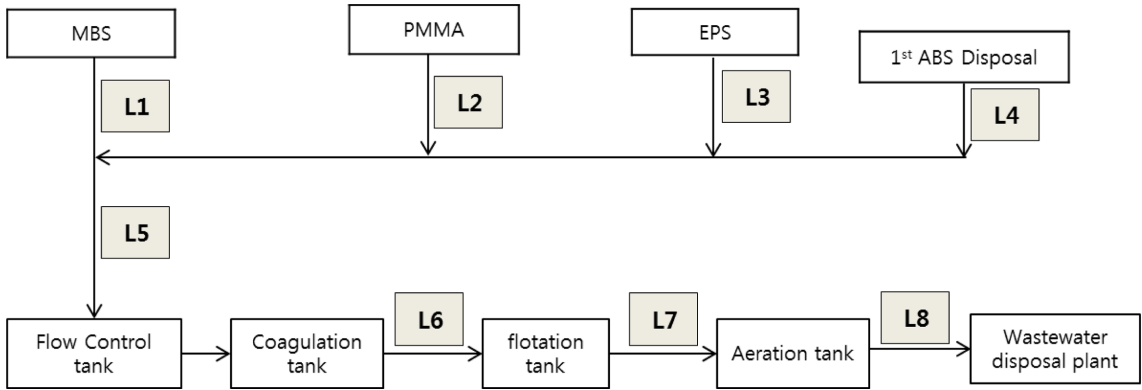


Fig. 1. Wastewater discharge facility process chart and sampling sites.

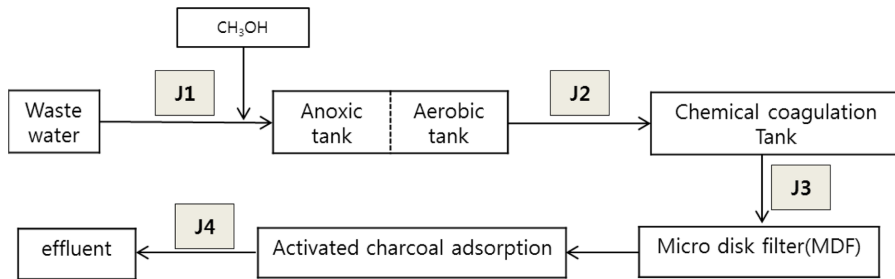


Fig. 2. Public wastewater treatment facility process chart and sampling sites.

의 폐수가 발생된다.

EPS 제조시설의 생산제품은 Expandable Poly Styrene(발포 폴리스타이렌)으로 원료는 Pentane, Styrene monomer를 주로 사용하며, 염산을 이용하여 산세척시설을 거친 후 혼합시설과 원심탈수시설에서 306 m<sup>3</sup>/day의 폐수가 발생된다.

EPS 폐수처리장에는 MBS 폐수, PMMA 폐수, EPS 폐수 외에 ABS 폐수처리장에서 응집조, 부상조를 거친 300 m<sup>3</sup>/day의 1차 처리수가 폐수처리장으로 혼입되어 유량조정조를 거친 후 중화시설, 응집시설, 부상시설, 폭기시설, 침전시설을 거쳐 최종처리수를 배출한다. 생산공정별 공정수와 폐수처리장 처리수의 유기물 지표간 산화율 비교 및 상관성 조사와 각 공정별 유기물 부하량 평가를 위한 시료채취 지점은 Fig. 1에 나타내었다.

여수국가산업단지 공공폐수처리시설은 여수국가산업단지에서 발생한 하·폐수를 적정 처리하여 광양만 및 주변 연안 해역의 수질보전에 기여하기 위한 시설이다. 공공폐수처리시설의 유기물 배출특성과 처리효율 평가를 위한 연구대상은 처리용량 65,000 m<sup>3</sup>/일 규모의 J공공폐

수처리장으로 유입수는 생물학적 처리, 약품응집 침전, 활성탄 흡착 및 UV소독 과정을 거친 후에 광양만으로 최종 방류한다. J공공폐수처리시설의 시료채취 지점은 폐수처리장의 처리공정(Fig. 2)을 따라 유입원수(J-1), 폭기조 후 1차 침전조(J-2), 응집조 후 2차 침전조(J-3), 최종 방류수(J-4)이다.

## 2.2. 조사 시기 및 방법

L제조업체 산업폐수의 공정수와 처리수 시료는 2017년 6월부터 9월까지 10회, J공공폐수처리시설에 대한 시료는 7월부터 9월까지 8회 채취하였다. 시료의 성상파악을 위해 현장에서 시료 채취 시 색깔, 현탁물질 유무, pH, 냄새 등을 시료채취 기록부에 기록하였다.

시료의 보존과 분석방법은 수질오염공정시험기준(2017)<sup>7)</sup>을 따랐으며, 분석결과와 정확도와 정밀도를 향상시키기 위한 정도관리계획은 수질오염공정시험기준의 정도관리에 준하여 실시하였고, 환경분야 KS규격<sup>8)</sup>을 동시에 검토하였다.

BOD 실험을 위한 식중회석수는 자료의 연속성을 위

해 시료채취 하루 전날 남악하수처리장 유입하수를 오후 2시에 채취하고 20°C를 유지한 항온조에서 부유물질을 가라앉힌 후 상등액을 여과하여 실험에 사용하였다. COD<sub>Mn</sub> 실험은 시료의 특성에 따라 염분농도를 고려하여 알칼리성 또는 산성과망간칼륨법으로 분석하였고 COD<sub>Cr</sub> 실험은 다이크롬산칼륨법에 따라 측정하였으며, 모든 시료는 균일화한 후 5분 정지 후 채취하여 실험하였다.

TOC는 기기 분석 동안 시료의 균일한 상태를 유지하기 위해 자석교반기를 이용하였으며 고탁도, 고염분, 부유물질이 다량 함유된 산업폐수 특성을 고려하여 680°C 고온연소산화법을 이용한 산화방식을 이용한 TOC Analyzer(Shimadzu TOC-V, Japan)로 측정하였다. 또한 시료에 충분한 산 주입 여부를 확인하고 자료의 신뢰성 확보를 위해 단계적으로 저농도에서 고농도(5~20% 염산)로 산을 주입한 시료를 분석하고 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 정도관리

본 연구의 측정결과 신뢰성을 확인하기 위해 유기물 지표항목에 대한 실험실 정도관리를 실시하였다. 정도관리 방법으로는 수질오염공정시험기준의 정도관리에 따라 방법검출한계, 검정곡선 검증, 정밀도, 정확도를 통한 판정을 하였다.<sup>7)</sup> BOD, COD<sub>Mn</sub> 표준물질은 Glucose와 Glutamic acid 혼합용액을 사용하였고 TOC, COD<sub>Cr</sub> 표준물질은 Potassium hydrogenphthalate 용액을 사용하였다.<sup>8)</sup>

TOC의 정확도 및 정밀도 측정은 정제수에 정량한계의 1~10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80~120% 이내이어야 하며

정밀도는 측정값의 % 상대표준편차로 계산하며 측정값이 20% 이내이어야 한다.<sup>7)</sup> 또한, 부유물질을 함유한 시료를 분석시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위해 셀룰로오스를 표준물질로 사용한 부유물질 정도관리용 표준용액(100 mg/L)으로 정도관리를 실시하였다. 부유물질 시료에 대한 정도관리 목표는 정확도는 80~120 mg/L이내이어야 하며, 정밀도는 상대표준편차가 20% 이내를 만족해야 한다.<sup>7)</sup>

정도관리 평가결과 TOC의 방법검출한계는 0.0279 mg/L로 목표값인 0.3 mg/L를 만족하였고 검정곡선에 대한 검증은 1.00으로 목표값인 0.98 이상을 만족하였으며 정밀도는 0.3%, 정확도는 100.8%이었다. 부유물질 관리용 표준용액으로 정도관리를 실시한 결과 정밀도는 0.6%, 정확도는 82.1 mg/L로 정도관리 목표를 만족하였으며, 부유물질을 함유한 시료를 분석시에는 부유물질 관리용 표준물질을 이용한 정도관리가 필요함을 알 수 있었다.

부유물질 정도관리 정확도를 개선하기 위해 표준원액 제조시 표준물질을 일정시간 건조하고 표준체(30 um)로 거른 후 미세 분말화하여 셀룰로오스 입자의 균일성을 확보하여 사용하였다. 또한, 시료의 희석으로 인한 오차를 줄이기 위해 시료 희석 구간을 줄여 측정하였고 시료가 분석되는 동안 침전으로 인한 분석오차를 줄이기 위해 지속적인 교반을 유지하였다.

BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 항목에 대한 정밀도는 1.0~3.4%, 정확도는 95.4~102.3%로 만족한 결과로 나타나 연구대상인 유기물 지표 항목에 대한 실험실 정도관리 평가는 모두 만족한 것으로 평가되었다(Table 1).

#### 3.2. I제조업체 폐수배출시설

##### 3.2.1. 수질특성

연구대상인 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설(Fig.

Table 1. Laboratory QC evaluation by items of organic matter index

Items	Standard material	Method detection limit (mg/L)	Calibration curve verification (R <sup>2</sup> )	Precision (%)	Accuracy (%)	Decision
TOC	Potassium hydrogenphthalate	0.0279	1.00	0.3	100.8	Satisfied
TOC with Suspended Solid	Cellulose	-	0.99	0.6	82.1	Satisfied
BOD	Glucose-Glutamic acid	-	-	2.5	101.1	Satisfied
COD <sub>Mn</sub>	Glucose-Glutamic acid	-	-	1.0	102.3	Satisfied
COD <sub>Cr</sub>	Potassium hydrogenphthalate	-	-	3.4	95.4	Satisfied

**Table 2.** Results of water quality analysis in wastewater discharge facility

Samples	pH	Conductivity (mS/cm)	SS (mg/L)	BOD (mg/L)	COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	TOC (mg/L)
L-1	4.7±0.7	7.4±2.2	128.8±88.5	274.2±66.9	343.0±59.6	583.3±102.1	232.6±45.9
L-2	5.6±0.9	0.9±0.4	1541.8±483.8	357.4±50.1	330.9±40.7	1702.0±370.8	988.4±122.5
L-3	2.0±0.1	9.6±1.5	547.5±284.3	597.8±50.1	225.1±22.9	1090.6±119.9	376.6±32.1
L-4	7.3±0.2	8.2±0.6	121.0±62.8	1726.1±244.0	755.8±116.7	2434.9±211.7	1066.5±89.5
L-5	4.0±0.9	5.9±0.9	779.7±151.1	522.6±54.2	464.2±35.8	1275.3±121.1	482.2±52.4
L-6	7.9±1.1	6.0±1.4	14.4±11.1	477.2±54.4	394.4±20.8	752.4±76.0	289.1±54.7
L-7	6.7±0.6	3.8±0.6	81.7±72.8	510.4±56.0	376.0±23.4	743.8±87.4	278.2±39.8
L-8	7.4±0.1	5.7±1.3	64.7±45.1	32.7±14.0	95.3±12.6	142.4±16.1	54.7±8.4

1)에서 발생하는 공정폐수의 수질특성을 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. EPS 폐수처리장으로 유입되는 공정수의 평균 pH는 2.0~7.3 범위이며 혼합원수는 4.0으로 산성에서 중성의 범위였으나, 폐수 최종처리수는 7.4로 안정적으로 방류되었다.

부유물질은 물에 용해되지 않으면서 입자지름이 2 mm 이하로 물 속에서 부유하는 고체상 물질을 말한다.<sup>7)</sup> 일반적으로 오염된 물의 수질을 표시하는 지표이며 BOD, COD, TOC 유기물 측정시 시료의 불균질화로 인한 분석오차를 일으킬 수 있는 물질이다. PMMA 공정수(L-2)의 평균 부유물질량이 1541.8 mg/L로 가장 높았으며 혼합원수는 779.7 mg/L, 최종방류수는 64.7 mg/L로 나타났다. 전기전도도는 전기가 통하기 쉬운 정도를 나타내는 값으로 물 속의 용해성 물질량을 측정할 수 있다. EPS 공정수(L-3)의 전기전도도 평균은 9.6 mS/cm로 공정수 중 가장 높은 값을 보였고, PMMA 공정수(L-2)의 전기전도도 평균은 0.9 mS/cm로 다른 공정수에 비해 가장 낮은 값을 보였다.

L제조업체의 공정별 유기물 지표별 측정결과는 ABS 폐수처리장에서 유입되는 ABS 1차 공정수(L-4)의 BOD는 726.1±244.0 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 2434.9±211.7 mg/L, TOC 1066.5±89.5 mg/L로 가장 높은 경향을 보였다. PMMA 공정수(L-5)의 BOD는 357.4±50.1 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 1702.0±370.8 mg/L, TOC 988.4±122.5 mg/L로 다른 공정수에 비해 편차가 컸는데 이는 공정세척 및 폐수라인 열교환기 세척작업 실시로 인한 영향으로 판단된다. 혼합원수(L-5)의 BOD는 522.6±54.2 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 1275.3±121.1 mg/L, TOC는 482.2±52.4 mg/L로 나타났고 최종 처리수의 BOD농도는 32.7±14.0 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 142.4±16.1 mg/L, TOC 54.7±8.4 mg/L로 나타났다.

이와 같이 연구대상인 합성수지 및 기타 플라스틱 제

조시설에서 발생하는 공정폐수는 고농도, 부유물질이 다량 함유된 수질 특성을 보였고 시료 정상별, 시료채취 시기별로 편차가 큰 것으로 조사되어 산업폐수의 경우 더 많은 기초자료의 확보가 필요한 것으로 판단된다.

### 3.2.2. 생산공정별 유기물 부하량 평가

연구대상인 여수국가산업단지 내 위치한 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설인 L제조업체 공정수에 대한 공정별 유기물 부하량을 6월 27일부터 9월 12일까지 평가해 보았다. 각각의 공정수에 대한 유량은 시료채취일 측정된 유량을 이용하여 산정하였다.

EPS 폐수처리장으로 유입되는 MBS공정수, PMMA공정수, EPS공정수, ABS 공정수를 BOD항목으로 유기물 부하량을 평가한 결과 전체 평가기간 동안 ABS 공정수의 유기물 부하량이 가장 큰 것으로 나타났다(Fig. 3).

같은 기간동안 유기물 부하량을 COD<sub>Mn</sub>으로 평가한 결과는 BOD 유기물 부하량과 상이하게 나타났고 시료 채취일에 따라 일정하게 나타나지 않아 폐수처리장에서 적용하기 어려움이 있을 것으로 판단된다(Fig. 4).

TOC항목을 이용하여 동일한 시료와 기간동안 유기물 부하량을 평가해보았다(Fig. 5). BOD유기물 부하량의 경우 ABS공정수의 부하량이 가장 높았으나, TOC 유기물 부하량의 경우 PMMA공정수의 부하량이 가장 큰 것으로 나타나 유기물 지표별 부하량 평가가 상이하였다. 이는 그동안 유기물량에 대한 BOD, COD<sub>Mn</sub>의 낮은 산화율에 따른 유기물량의 왜곡된 평가로 난분해성 유기물 질량 평가가 제대로 이루어지지 않았음을 보여준다. 또한 유기물량에 대한 잘못된 평가는 폐수처리장 효율적인 운영에 영향을 미쳤을 것이라 판단되므로 정확한 유기물 부하량 평가는 폐수처리장 처리 운영 효율에 필수적인 요소라 판단된다.

실제 현장에서 폐수처리장을 관리하는 환경관리인의

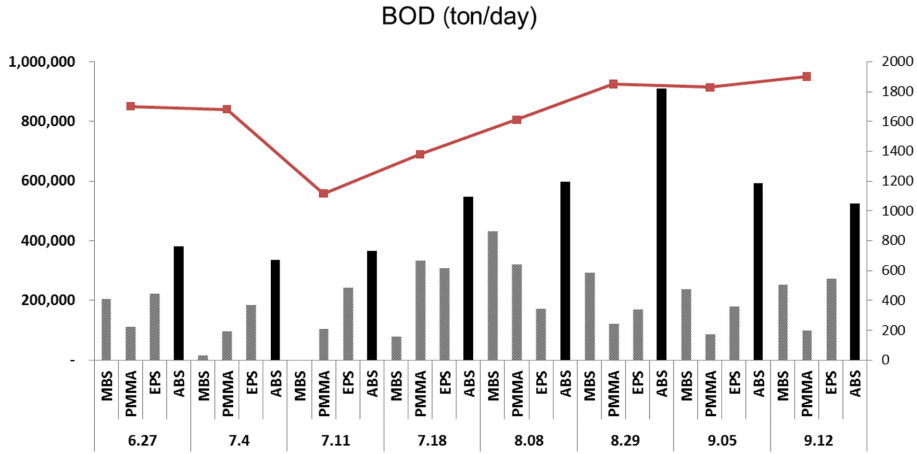


Fig. 3. Evaluation of BOD Organic Pollutant Loading by Waste Water Process.

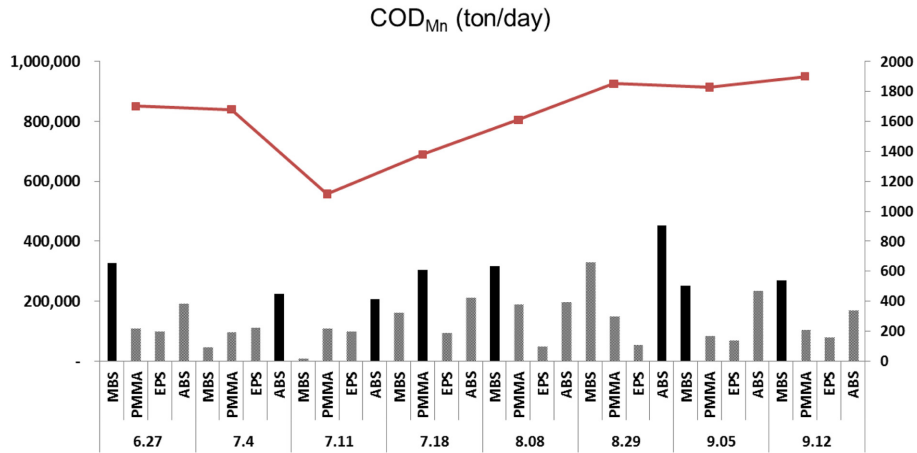


Fig. 4. Evaluation of COD Organic Pollutant Loading by Waste Water Process.

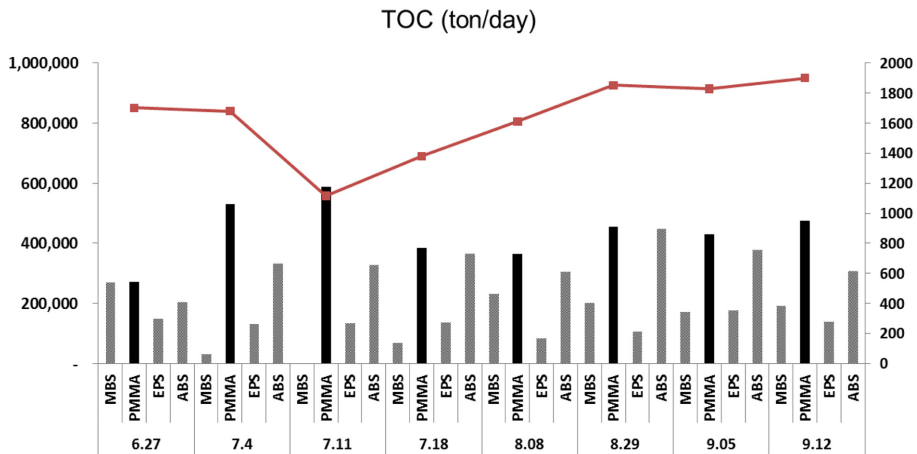


Fig. 5. Evaluation of TOC Organic Pollutant Loading by Waste Water Process.

대부분은 측정 자료에 의한 정밀한 운영보다는 환경관리인의 경력과 경험에 의해 폐수처리장으로 유입되는 공정수의 냄새, 색깔 등을 육안으로 판단하여 운영하고 있는 실정이다. 이는 폐수처리장으로 고농도 공정수가 갑작스럽게 유입되거나 세척 등으로 인하여 평소와 다른 시료가 폐수처리장으로 유입되어 폐수처리장의 문제가 발생하였을 때 효과적인 대응이 어려운 문제가 발생한다. 따라서 최종 방류수 뿐 아니라 폐수처리장으로 유입되는 공정수 농도 파악으로 인한 유기물 부하량에 대한 신속한 자료 확보는 고농도 폐수유입 발생시 저류조에 한시적 저장 또는 위탁처리 등을 통한 사전 관리가 가능하며 이는 폐수처리장 운영과 관리에 도움이 될 것이라 판단된다.

3.2.3. 공정수와 처리수 유기물 지표간 평가

폐수배출 사업장 공정수와 처리수를 대상으로 유기물 지표간 비율을 t-분포표를 이용하여 95% 신뢰구간에서 비교한 결과를 Table 3에 나타냈다. 각 공정수의 TOC에 대한 BOD의 비율은 공정수 종류에 따라 차이가 있었으나 PMMA 공정수(L-2)는  $0.4 \pm 0.11$ ,  $COD_{Mn}/TOC$  비율은  $0.4 \pm 0.08$ 로 나타나 난분해성 물질이 가장 높은 것으로 나타났다. EPS 공정수(L-3)의 BOD/TOC상대비는  $1.6 \pm 0.13$ 로 다른 공정수에 비해 미생물이 산화할 수 있는 비율이 가장 높았으나  $COD_{Mn}/TOC$   $0.6 \pm 0.05$ 로 유기물 지표에 따라 상대비가 상이한 것으로 평가되었다. 각 공정수가 혼합된 혼합원수의 BOD/TOC의 비율은  $1.1 \pm 0.06$ 이고, 최종처리수는  $0.6 \pm 0.15$ 로 산업폐수의 유기물질 평가 지표로 BOD를 사용할 경우 유기물질량을 대표할 수 없는 것으로 나타났다. 혼합원수(L-5)의  $COD_{Mn}/TOC$  비율은  $1.0 \pm 0.15$ , 최종처리수는  $1.8 \pm 0.17$ 로 시료 종류에 따라 차이가 있어  $COD_{Mn}$ 도 산업폐수의 전체 유기물질량을 평가하는데 한계가 있는 것으로 나타났다.

연구대상인 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설에서 공정별로 발생하는 유기물질 지표간의 상관관계를 Table 4와 Fig. 6에 나타내었다. MBS 공정수(L-1)의 BOD,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ 에 대한 TOC 상관계수는 0.856~0.927로 매우 높은 상관성을 보였다. ABS 공정수(L-4)의 BOD,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ 에 대한 TOC 상관계수는 0.677~0.745로 높은 상관성을 보였으며, EPS 공정수의 BOD,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ 에 대한 TOC 상관계수는 0.476~0.781로 보통 또는 높은 상관성을 보였다. 그러나 PMMA 공정수의 경우 BOD,  $COD_{Mn}$ 에 대한 TOC 상관성은 음의 관계를 보이며  $COD_{Cr}$ 는 약한 상관관계를 나타내 PMMA 공정수는 다른 경향을 보였다. 혼합원수는  $COD_{Mn}$ 에 대한 TOC 상관성은 없었으나 다른 항목과는 높은 상관성을 보여 공정수 종류에 따라 유기물 지표간 상관성이 다른 경향을 보였다. 그러나 최종 처리수의 BOD,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ 에 대한 TOC 상관계수는 0.755~0.880으로 높은 상관성을 보였으며 이는 산업폐수 방류수의 유기물 지표와 TOC와의 상관성이 0.9 이상으로 나타난 기존의 연구결과와 유사하다.<sup>9)</sup>

COD는 유기물이 소모되는 산소의 양을 간접적으로 측정하는 것으로 직접적인 측정방식인 TOC와 비교하여 산화율을 구하기 위해 COD 산소의 양은 화학양론비 ( $C/O_2=12/32$ )를 이용하여 곱하고 유기물 산화시 소비되는 산소( $O_2$ )와 산화되는 탄소(C)의 몰비로 환산하였다. 도시 및 산업폐수에 함유되어 있을 것으로 판단되는 487개의 유기화합물질에 대한 이론적 산소요구량과 이론적 총유기탄소의 비율을 조사하여 전체 평균 몰 비를 1.24로 나타난 기존 연구자료<sup>5)</sup>를 바탕으로 연구대상 공정수와 처리수를 대상으로 유기물 지표의 산화율을 평가하였다(Table 3).

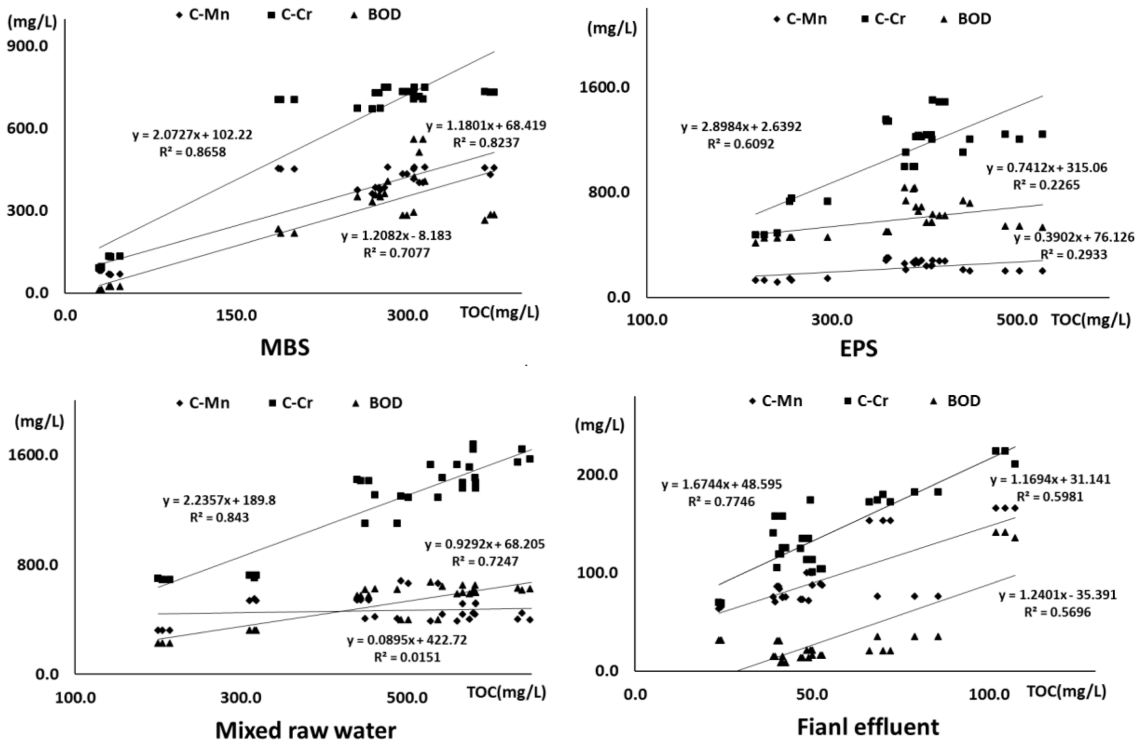
PMMA 공정수의 전체 유기물량에 대한 BOD와  $COD_{Mn}$  산화율은 각각 10.9%, 10.1%로 나타났고  $COD_{Cr}$  산화율 52.1%로 모든 공정수에서 가장 낮은 산

Table 3. BOD, COD/TOC ratios and oxidation

Samples	BOD/TOC	$COD_{Mn}/TOC$	$COD_{Cr}/TOC$	BOD (%)	$COD_{Mn}$ (%)	$COD_{Cr}$ (%)
L-1	$1.0 \pm 0.18$	$1.6 \pm 0.18$	$2.7 \pm 0.20$	35.6	44.6	75.9
L-2	$0.4 \pm 0.11$	$0.4 \pm 0.08$	$1.8 \pm 0.33$	10.9	10.1	52.1
L-3	$1.6 \pm 0.13$	$0.6 \pm 0.05$	$2.9 \pm 0.21$	48.0	18.1	87.6
L-4	$1.6 \pm 0.17$	$0.7 \pm 0.07$	$2.3 \pm 0.14$	48.9	21.4	69.0
L-5	$1.1 \pm 0.06$	$1.0 \pm 0.15$	$2.7 \pm 0.14$	32.8	29.1	80.0
L-6	$1.7 \pm 0.13$	$1.5 \pm 0.14$	$2.6 \pm 0.11$	49.9	41.3	78.7
L-7	$1.9 \pm 0.19$	$1.4 \pm 0.13$	$2.7 \pm 0.15$	55.5	40.9	80.9
L-8	$0.6 \pm 0.15$	$1.8 \pm 0.17$	$2.7 \pm 0.21$	18.1	52.7	78.7

**Table 4.** Results of correlation among BOD, COD and TOC

Samples	Items(y : x)	Eq. of regression	Correlation	n
L-1	BOD : TOC	$y = 1.2082x - 8.1830$	0.856	27
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = 1.1801x + 68.419$	0.903	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 2.0727x + 102.22$	0.927	
L-2	BOD : TOC	$y = -1.0046x + 1345.1$	-0.529	27
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = -1.377x + 1443.8$	-0.456	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 0.1238 + 777.92$	0.375	
L-3	BOD : TOC	$y = 0.7412x + 315.06$	0.476	27
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = 0.3902x + 76.126$	0.542	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 2.8984x + 2,6392$	0.781	
L-4	BOD : TOC	$y = 1.8549x - 255.16$	0.677	24
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = 0.9243x - 227.76$	0.699	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 1.7348x + 587.00$	0.745	
L-5	BOD : TOC	$y = 0.9292x + 68.205$	0.851	30
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = 0.0895x + 422.72$	0.123	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 2.2357x + 189.8$	0.918	
L-8	BOD : TOC	$y = 1.2401x - 35.391$	0.755	30
	COD <sub>Mn</sub> : TOC	$y = 1.1694x + 31.141$	0.773	
	COD <sub>Cr</sub> : TOC	$y = 1.6744x + 48.595$	0.880	



**Fig. 6.** Correlation analysis of TOC and BOD, COD.

화율을 보였다. EPS와 ABS 공정수의 경우 BOD의 산화율은 각각 48.0%, 48.9%이며, COD<sub>Mn</sub> 산화율은

18.1%, 21.4%로 COD<sub>Mn</sub> 산화율이 BOD 산화율보다 낮은 경향을 보여 공정 시료종류에 따라 유기물 지표별 산

화율이 다르게 나타났다.

연구대상인 폐수배출사업장 혼합원수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 산화율은 32.8%, 29.1%, 80.0%이며, 최종 처리수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 산화율은 18.1%, 52.7%, 78.7%로 나타나 공정수와 처리수의 유기물 지표별 산화율이 다른 경향을 보였고 BOD, COD<sub>Mn</sub>의 산화율은 50% 이하로 난분해성 유기물의 산화가 제한적으로 이루어져 전체 유기물 총량을 대표하지 못함으로 인해 BOD와 COD<sub>Mn</sub>을 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설 폐수 내에 함유된 유기물의 지표로 사용시 유기물 평가가 과소평가될 가능성이 있는 것으로 나타났다.

### 3.3. J공공폐수종말처리장 수질 평가

#### 3.3.1. 수질특성

여수국가산업단지 내의 폐수배출사업체에서 발생하는 폐수는 사업체별로 1차 처리된 후 공공폐수종말처리장으로 간접 방류하여 최종처리과정을 거치게 된다. J공공폐수종말처리장으로 유입되는 원수와 중간처리수 및 최종방류수의 수질특성을 조사한 결과를 Table 5에 나타내었다.

J공공폐수종말처리장으로 유입되는 원수(J-1)의 평균 pH는 7.1±0.14, 최종방류수(J-4)는 7.6±0.08 범위로 방류수 수질 기준에 만족하였고 유입원수와 최종방류수의 전기전도도는 각각 16.7 mS/cm, 16.5 mS/cm로 폐수종말처리장 전·후의 변화가 거의 없었다.

J공공폐수종말처리장의 총질소와 총인에 대한 방류수 수질기준은 각각 20 mg/L, 2.0 mg/L 이하이다. 유입원수의 총질소 농도는 22.81 mg/L, 최종방류수 농도는 9.07 mg/L로 최종처리율은 60%로 나타났고 총인의 유입원수 농도는 2.60 mg/L, 최종방류수는 0.59 mg/L로 최종처리율은 77%로 나타나 J공공폐수종말처리장의 영양염류에 대한 방류수 수질기준은 만족하는 수준이었으

나 총질소에 대한 처리율 관리가 필요한 것으로 나타났다.

J공공폐수종말처리장 유입원수(J-1)의 BOD는 36.9±6.21 mg/L, 생물학적 처리후 침전조(J-2)는 3.9±1.36 mg/L, 응집처리후 침전조(J-3)는 2.6±0.93 mg/L, 최종방류수(J-4) 2.6±0.54 mg/L로 유입원수에 대한 최종처리율은 93%이었고 대부분의 유기물 처리는 생물학적 처리공정에서 이루어지는 것을 나타났다. 또한 유입원수(J-1)의 COD<sub>Mn</sub>농도는 75.0±2.08 mg/L, 최종방류수(J-4)는 12.7±0.31 mg/L로 최종처리율은 83%로 나타났고 원수의 TOC 농도는 30.2±1.74 mg/L, 최종방류수는 10.0±0.42 mg/L로 유입원수에 대한 최종처리율은 67%로 나타나 폐수처리장의 유기물 처리효율을 기존의 유기물 지표로 평가했을 때보다 TOC항목으로 평가했을 때 낮은 효율을 보였다. 이는 최종방류수의 유기물 농도를 TOC로 측정했을 때 난분해성 물질에 대한 측정값이 반영된 결과라 판단된다.

#### 3.3.2. 처리수 유기물 지표간 평가

J공공폐수종말처리장의 유입원수와 최종방류수의 유기물질 지표간의 상관관계를 분석한 결과(n=81) BOD에 대한 TOC 상관계수는 0.904로 나타났고 COD<sub>Mn</sub>에 대한 TOC 상관계수도 0.961로 높은 상관성을 보였다(Fig. 7). 그러나 고농도 유입원수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>에 대한 TOC 상관계수는 각각 0.496, 0.395로 약한 상관성을 보였고, 처리수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>에 대한 TOC 상관계수는 각각 0.167, 0.430로 낮거나 약한 상관성을 보였다. 즉 전체 측정자료와 고농도, 저농도 측정자료를 구분하였을 때 결과가 상이하였다. 이는 다양한 측정 자료를 이용한 상관관계 해석시 선형관계를 나타내는 구간의 데이터 분포와 분석구간 범위의 한계로 평가되며, 이를 극복하기 위해 더 많은 연구자료의 확보가 필요한 것으로 판단된다.

**Table 5.** Results of water quality analysis in public wastewater treatment facility (Unit: mg/L)

Items	Samples				Effluent standards	Emission rate (%)
	J-1	J-2	J-3	J-4		
BOD	36.9±6.21	3.9±1.36	2.6±0.93	2.6±0.54	10 or less	26
COD <sub>Mn</sub>	75.0±2.08	15.6±1.33	13.6±0.64	12.7±0.31	40 or less	32
TOC	30.2±1.74	13.2±0.69	12.5±0.55	10.0±0.42	25 or less	40
T-N	22.81±2.95	10.40±1.43	9.53±1.93	9.07±1.73	20 or less	45
T-P	2.60±0.60	1.42±0.27	0.56±0.12	0.59±0.11	2 or less	30
pH	7.1±0.14	7.4±0.09	7.3±0.07	7.6±0.08	-	-
Conductivity (ms/S)	16.7±1.16	16.6±0.85	16.5±0.94	16.5±0.90	-	-
Salinity	10.4±0.65	10.3±0.48	10.4±0.48	10.3±0.45	-	-
SS	75.9±12.90	12.4±3.20	5.5±2.99	3.8±1.35	10 or less	38

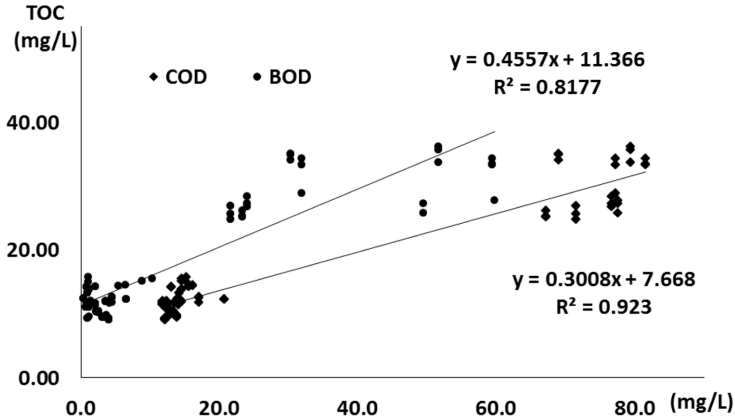


Fig. 7. Results of Correlation among BOD, COD and TOC in public wastewater treatment facility.

연구기간 동안 J공공폐수종말처리장의 최종방류수는 방류수 배출기준을 모두 만족하였으며, 특히 유기물 지표인 BOD, COD<sub>Mn</sub>의 배출비율은 방류수 기준에 비하여 30% 수준으로 나타났고 TOC 농도는 10.0±0.42 mg/L이었다(Table 5). TOC에 대한 배출기준이 현재 설정되어 있지 않으나 환경부에서 제시하고 있는 공공시설 방류수 수질기준(안)인 3~4지역의 25 mg/L를 적용하면 배출비율은 40% 수준으로 방류되는 것으로 나타나, 소규모 또는 처리효율이 낮은 폐수처리장의 경우 배출비율이 더 높아질 것을 감안하면 공공폐수처리장의 유

기물 처리 공법 개선을 위한 시설보완과 폐수처리공정 효율 향상을 위한 방안 도입이 필수적이라 판단된다.

J폐수처리장으로 유입되는 원수와 중간처리수 및 최종 방류수에 대한 유기물 지표간 상대비와 산화율을 Table 6에 나타냈다. 원수의 BOD/TOC의 상대비는 1.2±0.18, 최종방류수는 0.3±0.06이었고 원수의 COD<sub>Mn</sub>/TOC상대비는 2.5±0.13, 최종방류수는 1.3±0.05로 나타나 유입 원수와 방류수 상대비의 차이를 보였다. 유기물 지표간 산화율은 BOD 7.8%, COD<sub>Mn</sub>은 38.6%로 전체 유기물 량에 비해 과소평가될 가능성이 많아 공공수역 수질의

Table 6. COD/TOC ratios and oxidation in public wastewater treatment facility

Samples	BOD/TOC	COD <sub>Mn</sub> /TOC	BOD (%)	COD <sub>Mn</sub> (%)
J-1	1.2±0.18	2.5±0.13	36.9	75.1
J-2	0.3±0.10	1.2±0.13	8.9	35.8
J-3	0.2±0.07	1.1±0.04	6.3	33.0
J-4	0.3±0.06	1.3±0.05	7.8	38.6

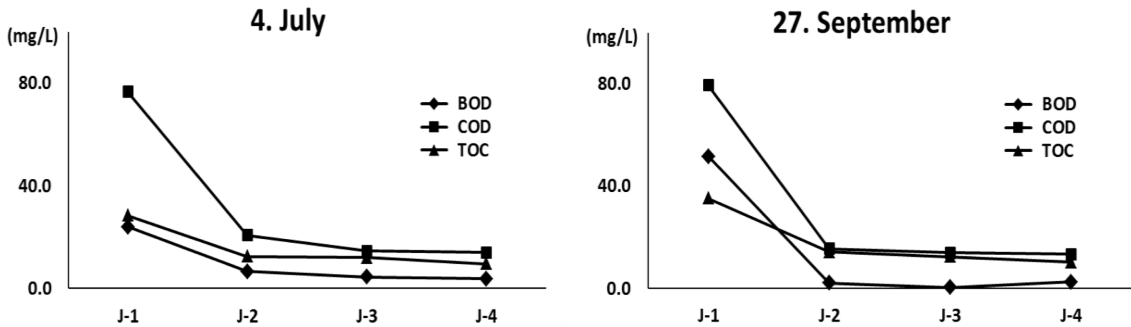


Fig. 8. Wastewater treatment process efficiency in public wastewater treatment facility.

개선을 위해 공공처리시설에서 배출하는 유기물 지표물 전체 유기물질량을 대표할 수 있는 TOC로의 도입이 필요함을 알 수 있었다.

J폐수처리장의 시기별 유기물 처리효율을 살펴보면(Fig. 8) 7월 4일 채취한 시료의 유입원수에 대한 최종방류수의 처리효율은 BOD, COD의 각각 84.6%, 81.9%이며, TOC의 처리효율은 66.6%로 나타났다. 9월 27일 채취한 시료의 경우 BOD, COD의 유입원수에 대한 최종방류수의 처리효율은 95.2%, 83.1%이며, TOC의 처리효율은 70.7%로 시기별로 처리효율이 약간 상이하게 나타났으나 전체적으로 TOC에 대한 처리효율이 다른 유기물 지표에 비해 낮은 것으로 나타났다. 이는 최종방류수의 유기물 평가를 TOC로 전환했을 때 난분해성 유기물질에 대한 비율이 반영되어 전체적인 폐수처리효율은 낮아진 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. 유기물 지표 항목에 대한 실험실 정도관리 평가결과 TOC 방법검출한계는 0.0279 mg/L로 목표값인 0.3 mg/L를 만족하였고 정밀도는 0.3%, 정확도는 100.8%이며 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 항목에 대한 정도관리 평가도 모두 만족하였다.

2. 합성수지 및 기타 플라스틱 제조시설에서 발생하는 L제조업체 공정폐수는 고농도, 고염분, 부유물질이 다량 함유된 수질 특성을 보였고 시료 성상별, 시료채취 시기별로 편차가 큰 것으로 조사되어 산업폐수의 경우 더 많은 기초자료의 확보가 필요한 것으로 나타났다.

3. L제조업체의 생산공정 배출수에 대한 유기물 부하량을 평가한 결과 유기물 지표별 평가가 상이하였다. 이는 그동안 BOD, COD<sub>Mn</sub>의 낮은 산화율에 따른 유기물량의 왜곡된 평가로 난분해성 유기물질량 평가가 제대로 이루어지지 않았음을 보여주며 공정별로 발생하는 유기물 부하량의 신뢰성 있는 자료확보로 폐수처리장 운영 관리에 기여할 것으로 판단된다.

4. L제조업체 폐수배출사업장에서 발생하는 혼합 공정수 BOD/TOC 상대비는 1.1±0.06, 최종처리수는 0.6±0.15이었고 COD<sub>Mn</sub>/TOC 비율은 1.0±0.15, 최종처리수는 1.8±0.17로 나타났으며 유기물 지표별 TOC에 대한 상관성은 공정수 종류에 따라 상관성이 다른 경향을 보였다. 그러나 최종 처리수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>에 대한 TOC 상관계수는 0.755~0.880으로 높은 상관성을 보였다.

5. 또한 이 폐수배출사업장 혼합 공정수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 산화율은 32.8%, 29.1%, 80.0%이며, 최종 처리수의 BOD, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 산화율은 18.1%, 52.7%, 78.7%로 나타나 공정수와 처리수의 유기물 지표별 산화율이 다른 경향을 보였고 BOD, COD<sub>Mn</sub>의 산화율은 50% 이하로 난분해성 유기물의 산화가 제한적으로 이루어져 전체 유기물 총량을 대표하지 못함으로 인해 BOD와 COD<sub>Mn</sub>을 합성수지 및 기타 플라스틱 제조 시설 폐수 내에 함유된 유기물의 지표로 사용시 유기물 평가가 과소평가될 가능성이 있는 것으로 나타났다.

6. J공공폐수종말처리장의 최종방류수의 BOD/TOC 상대비는 0.3±0.06이며 COD<sub>Mn</sub>/TOC상대비는 1.3±0.05로 조사되었다. TOC에 대한 방류수 기준이 현재 설정되어 있지 않으나 환경부에서 제시하고 있는 공공시설 방류수 수질기준(안)인 3~4지역의 25 mg/L를 적용하면 배출비율은 40% 수준으로 방류되는 것으로 나타나, 소규모 또는 처리효율이 낮은 폐수처리장의 경우 배출비율이 더 높아질 것을 감안하면 공공폐수처리장의 유기물 처리 공법 개선을 위한 시설보완과 폐수처리공정 효율 향상을 위한 방안 도입이 필수적이라 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구과제는 환경부 지정 전남녹색환경지원센터의 2017년 연구비 지원에 의해 수행된 연구과제입니다.

#### 참고문헌

1. 환경부, “제2차 물환경관리 기본계획”, 2016, 1-96.
2. D. H. Jeong, Y. S. Cho, K. H. Ahn, H. M. Chung, H. W. Park, and D. H. Han, “A study on the determination method of TOC effluent limitation for public sewage treatment plants”, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 2016, 30.
3. J. H. Park, B. K. Park, J. K. Lee, and D. H. Rhew, “Necessity of refractory organic matters management in total maximum daily loads”, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 2013, 29, 393-399.
4. Ministry of Environment, “Establishment of TOC emission allowance standards for industrial wastewater”, 2015.
5. C. J. Yu, I. W. Choi, J. H. Kim, J. K. Im, S. Y. Kim, and D. H. Rhew, “Application of TOC standards for managing refractory organic compounds in industrial wastewater”, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 2015, 31, 29-34.

6. Environment management corporation, <http://www.emc-env.com>, November, **2007**.
7. Ministry of environment, “Water pollution process test standard”, Ministry of Environment Notice, **2017**, 2017-4.
8. Ministry of Commerce, Industry and Energy, <http://www.standard.go.kr>, November 2007.
9. E. H. Oh, Y. W. Lee, S. H. Yun, G. H. Park, and M. Y. Kim, “Characteristics and TOC effluent standard of organic wastewater discharged from basic compound manufacturer in petrochemicals”, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, **2016**, 16, 373-381.