

특정제조업 폐수처리시설에 대한 신뢰성 평가

양형재 · 김재훈 · 이성종

국립환경과학원 환경총량관리연구부

Reliability Assessment of Industrial Wastewater Treatment Plant

Hyung-Jae Yang · Jae-Hoon Kim · Sung-Jong Lee

Environmental Cap System Research Dept.

National Institute of Environmental Research

Abstract

A wastewater treatment plant, operating process is physico-chemical/biological activated sludge attached sand filtration, was selected to evaluate effluent quality and pollutants removal efficiencies consideration for deriving the technology-based effluent limitation for petroleum refining industry discharge. The results of influent and effluent analysis were as follows:

Average effluent quality were 0.076mg/l of copper, 0.084mg/l of lead, 0.036mg/l of zinc, 0.005mg/l of nickel and 0.004mg/l of cadmium, and the range of coefficient of reliability from 0.007 of copper to 1.0 of lead. Also, 95% of reliability, 0.112, 0.15, 0.063, 0.015 and 0.009mg/l, respectively, were remarkably lower than their effluent limitations. And to reach 95% reliability of effluent limitation at cleanness area, designed effluent quality of copper, lead, zinc and cadmium should be 0.268, 0.099, 0.526 and 0.008mg/l, respectively.

Key words : Petroleum refining industry, Coefficient of reliability, 95% reliability

*Corresponding author E-mail : hjyang@me.go.kr

I. 서론

산업에서 사용되는 화학물질의 사용량이 매년 400여종 이상의 신규물질 국내 유입되고 총 4만 여종의 화학물질이 유통되고 있다. 이에 따라 폐수에 함유된 유해물질 또한 증가하고 있다. 국내에서 유통이 많은 화학물질을 대상으로 하는 배출량 조사에서, 대상 388종 화학물질 중 약 20%인 75종이 수계로 유입되고 있는 것으로 확인되었다¹⁾. 또한, 산업이 발전하고 기술이 다양해짐에 따라 그 성상과 배출의 특성을 파악하기 힘들어졌으며 그 양도 계속 증가하여 산업폐수에 의한 하천과 호소의 오염이 가속화되고 있다¹⁾. 이러한 산업폐수를 효과적으로 관리하기 위해서 우리나라에서는 현행 배출시설에 대한 사전허가 및 신고 제도를 운영하고 있다⁷⁾. 폐수배출시설 설치, 허가 제도는 오염물질이 환경에 미치는 영향을 직접 규제하는 대표적인 관리 방법으로 배출시설에서 오염물질을 환경으로 배출하는 최소한의 요건을 정하는 것이다.

산업체에서 사용되는 화학물질, 중금속 등의 사용량이 증가함에 따라, 폐수에 함유된 중금속 또한 증가하고 있다. 산업이 발전하고 기술이 다양해짐에 따라 그 성상과 배출의 특성을 파악하기 힘들어졌으며 그 양도 계속 증가하여 산업폐수에 의한 하천과 호소의 오염이 위협받고 있다. 앞으로 우리나라의 산업폐수관리는 업종별 폐수특성, 오염물질의 종류,

최적처리기술 등에 따른 차등적 배출허용기준 도입방안을 마련하여 보다 과학적이고 합리적인 산업폐수관리체계 근거를 마련할 필요가 있다.

본 연구에서는 외국의 사례분석을 통하여 개발한 최적처리기술 평가기법을 활용하여 국내 석유정제품제조시설을 대상으로 평가한 최적처리기술에 대해 중금속을 대상으로 한 통계처리를 통해 처리시설효율과 방류수설계농도를 산정하였다.

II. 연구방법

1. 시료채취 방법

석유산업을 대상으로 원폐수, 각 공정별 처리수, 최종방류수에 대해 시료를 채취하여 수질분석을 실시하였다. 먼저 원수 및 최종방류수의 시간대별 변화특성을 파악하기 위해 (00:00시부터 22시까지 12회/일) 시간대별로 시료를 채취하여 오염물질의 일간 변화를 조사하였고, 그 결과를 바탕으로 9월 1회 10월 2회 시료를 채취하여 (09:00부터 18시 까지 4건/일)분석하였다.

2. 분석항목 및 방법

분석항목은 Cd, Pd, Zn, Ni, Cu 등이며, 전반적으로 우리나라의 수질오염공정시험법에 준하였다.

Table 1. An items and analysis method

항목	분석방법
Cd	수질오염공정시험법
Pb	수질오염공정시험법
Zn	수질오염공정시험법
Ni	수질오염공정시험법
Cu	수질오염공정시험법

Table 2. Characteristics of Effluent

대상물질 \ 통계항목	시료수	평균	최고값	최저값	표준 편차	CV (변동계수)	Skewness (왜곡도)	Kurtosis (첨도계수)
Cu	45	0.036	0.083	0.001	0.016	0.45	0.367	1.245
Pb	45	0.090	0.230	0.040	0.038	0.42	1.552	3.469
Zn	45	0.255	0.500	0.087	0.115	0.45	0.406	-0.845
Ni	8	0.034	0.060	0.022	0.013	0.40	1.415	1.056
Cd	45	0.007	0.040	0.000	0.008	1.11	2.758	7.678

III. 결과 및 고찰

1. 유입수의 특성 분석

유입수중의 중금속농도는 구리 0.036, 납 0.090, 아연 0.255, 니켈 0.034 및 카드뮴 0.007mg/l이며, 표준편차는 각각 0.016, 0.038, 0.115, 0.013 및 0.008로 다른 오염물질에 비해 현저히 낮았다. 변동계수의 범위는 0.40(Ni) ~ 1.11(Cd)로 나타났다.

2. 방류수질의 특성

방류수중의 중금속 평균농도는 구리 0.076, 납 0.084 아연 0.036, 니켈 0.005

및 카드뮴 0.004mg/l이며, 변동계수의 범위는 0.33(Cu) ~ 1.05(Ni)로, 또한 95%신뢰도는 각각 0.112, 0.150, 0.063, 0.015 및 0.009mg/l로 나타났다. 표준편차는 각각 0.025, 0.039, 0.018, 0.005 및 0.002로 중금속 외의 다른 오염물질과 비교하면 현저히 낮았다(그림 1). 산포도를 표시하는 방법에서 평균편차가 갖는 문제점을 해결하기 위해서는 편차의 제곱을 이용하면 보다 편리하고 효과적인데, 이러한 편차의 제곱을 이용한 개념이 분산(Variance)이고 분산의 양의 제곱근이 표준편차(standard deviation)이다(김해진 등, 1998).

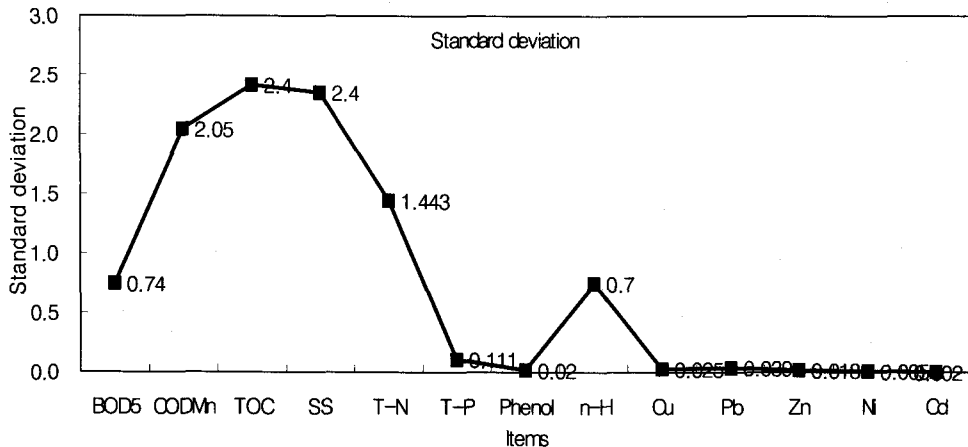


Fig. 1. Comparison Standard deviations of heavy metals and others.

3. 석유산업 폐수처리시설의 신뢰성 평가

석유정제품제조시설 폐수처리장 1개 시설에 대해 중금속 통계분석을 실시하고 이를 기초로 처리장의 효율을 최적처리시설로 평가한 결과를 제시한다. 신뢰도 계수(COR)를 구하여 처리장의 효율을 설계에 반영할 수 있는 방안을 모색하였다. 또한 각 처리장의 처리효율을 바탕으로 실시되고 있는 일률적인 방류수 수질기준에 대한

재검토에 필요한 근거를 마련하여 새로운 배출허용기준에 대해서도 고찰하기 위해 통계처리한 결과를 표 1에 제시 하였다.

현재의 배출허용기준은 순간 농도측정에서 농도기준을 초과하지 않아야한다. 여기서 설명한 95% 신뢰도 값이란, 집단에서 95%가 만족 가능한 배출허용농도를 말한다.

Table 3. A statistical chart of effluent

통계항목 대상물질	시료 수	평균	최고값	최저값	표준 편차	CV (변동계수)	Skewness (왜곡도)	Kurtosis (첨도계수)	기준	95% 신뢰도값	COR	Z _{1-α}	95%값 +표준편차
Cu	45	0.076	0.123	0.012	0.025	0.33	-0.647	0.441	3	0.112	0.025	114.95	0.137
Pb	45	0.084	0.200	0.030	0.039	0.46	1.010	1.605	1	0.15	0.084	23.53	0.189
Zn	45	0.036	0.073	0.007	0.018	0.49	0.150	-0.778	5	0.063	0.007	277.22	0.081
Ni	8	0.005	0.015	0.001	0.005	1.05	1.239	0.545	-	0.015	-	-	0.02
Cd	45	0.004	0.010	0.000	0.002	0.53	0.930	0.787	0.1	0.009	0.041	44.13	0.011

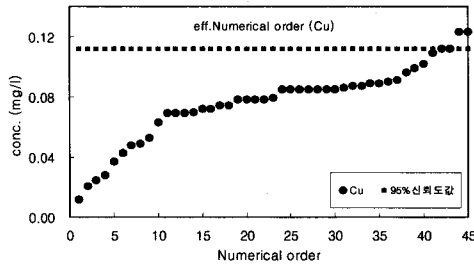


Fig. 2. Probability plot of copper.

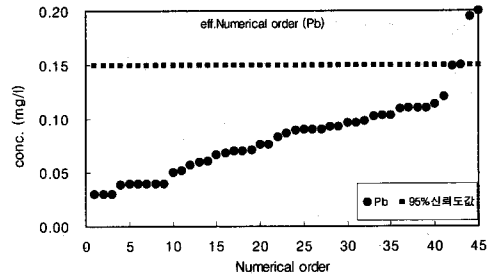


Fig. 3. Probability plot of lead.

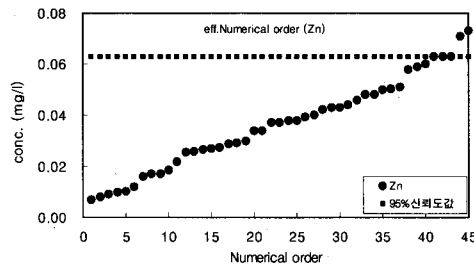


Fig. 4. Probability plot of Zinc.

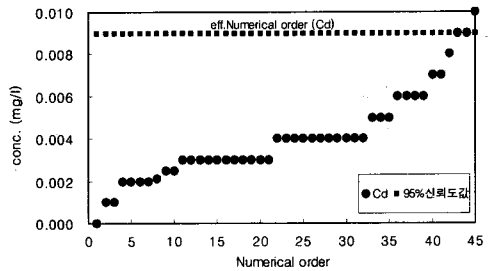


Fig. 5. Probability plot of Cadmium.

4. 청정지역 방류수질 기준을 적용할 경우의 처리시설 평가

석유산업 폐수처리시설의 처리수 방류지역은 나 지역(2,000m³/d 이상)에 해당하지만, 본 시설을 석유정제품 제조시설 폐수처리시설에 적용 가능한 최적기술인지를 평가하기 위해서는 청정지역의 방류수질 기준에 근거하여 평가하는 것이 타당할 것이다. 현재의 기준은 최고치 1회 분석에서도 방류수질 기준을 초과하지 않아야 되므로, 95%신뢰도 값에 대한 신뢰도 계수 그리고 최고치에 대한 신뢰도 계수를 살펴보면 양쪽 모두 COR 값이 1.0미만으로 나타나 청정지역 수질기준을 적용하더라도 수질기준을 만족할 수 있는 것으로 평가된다.

5. 신뢰도 계수의 산정 및 적용방법

5.1. 설계수질의 산정

백분위 ⇒ 정규 백분위 ⇒ 변동계수의 결

정 ⇒ 신뢰도 계수의 산정 ⇒ 설계수질의 결정

5.2. 신뢰성 평가

평균, 표준편차의 계산 ⇒ 변동계수의 계산 ⇒ 신뢰도 계수의 계산 ⇒ 정규백분위의 계산 ⇒ 신뢰성 평가

신뢰도 계수는 대상 폐수처리시설의 성능평가와 이 결과를 설계에 반영하는 수단으로 사용하였다. 신뢰도 계수의 산정과 이를 이용하여 처리효율을 평가하는 절차에 따라 정리한다.

5.3. 신뢰도 계수를 이용한 설계수질의 결정

5.4. 백분위로부터 정규백분위(Z_{1-a}) 산출

$$Z_{1-a} = \frac{X - X_{mean}}{6X}$$

Table 4. 청정지역 수질기준에 대한 처리장의 신뢰도 평가

항목	기준 (mg/l)	평균값 (mg/l)	COR	최고값 (mg/l)	COR	95%신뢰도값 (mg/l)	COR
Cu	0.5	0.076	0.1524	0.123	0.2460	0.112	0.2240
Pb	0.2	0.084	0.4207	0.200	1.0000	0.150	0.7500
Zn	1	0.036	0.0364	0.073	0.0730	0.063	0.0630
Cd	0.02	0.004	0.2034	0.010	0.5000	0.009	0.4500

Table 5. Determination of Design effluent quality

	백분위 (Percentiles)								
	25	50	75	80	85	90	95	99	100
Cu	0.069	0.078	0.089	0.090	0.096	0.102	0.112	0.123	0.123
Pb	0.052	0.083	0.103	0.109	0.110	0.113	0.150	0.200	0.200
Zn	0.022	0.037	0.048	0.050	0.058	0.060	0.063	0.073	0.073
Ni	0.001	0.002	0.008	0.009	0.009	0.015	0.015	0.015	0.015
Cd	0.003	0.004	0.005	0.006	0.006	0.007	0.009	0.010	0.010

Table 6. Determination of Normal Percentiles using reliability

	정규백분위(Normal Percentiles)								
	25	50	75	80	85	90	95	99	100
Cu	-0.2800	0.0800	0.5200	0.5600	0.8000	1.0400	1.4400	1.8800	1.8800
Pb	-0.8205	-0.0256	0.4872	0.6410	0.6667	0.7436	1.6623	2.9744	2.9744
Zn	-0.7778	0.0556	0.6667	0.7778	1.2222	1.3333	1.5000	2.0556	2.0556
Ni	-0.8000	-0.6000	0.6000	0.8000	0.8000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000
Cd	-0.5000	0.0000	0.5000	1.0000	1.0000	1.5000	2.5000	3.0000	3.0000

Table 7. Designed effluent quality to achieve 95% Reliability at present effluent limitation

	Cu	Pb	Zn	Cd
CV 0.5	1.744	0.542	2.857	0.044
CV 0.8	1.394	0.425	2.273	0.033
방류수질기준(mg/l이하)	30	10	50	0.1

분포곡선의 일정구간에서 확률을 구하기 위해서 정규분포함수를 필요할 때마다 적분하는 것은 매우 귀찮고 번거로운 일이므로, 정규확률변수 X를 표준화하여 표준정규분포(Standard normal distribution)를 생성하여 이용한다. 여기서 확률변수 X를 표준화 한다는 것은 개별적인 확률변수 값으로부터 평균을 뺀 편차를 표준편차로 나누어 새로운 확률변수로 변환하는 것을 말한다. 따라서 새롭게 변환된 확률변수를 표준정규변수(Standard normal variable)라 한다(이해용, 1997, pp.125).

5.5. 목표신뢰도와 변동계수(CV)의 결정 및 신뢰도 계수(COR)의 산정

$$COR = \frac{1}{Z_{1-\alpha} * CV + 1}$$

5.6. 신뢰도계수(COR)를 적용한 설계수질

(X_d)의 산정

$$X_d = COR * X_s$$

석유정제품 폐수처리시설 처리공정에 의해 설계할 경우 CV 변화에 따른 COR값과 이를 기초로 한 설계수질은, 현재 석유산업 폐수처리시설에 적용되고 있는 방류수 수질기준을 근거로 하면 다음 표 7과 같이 산정할 수 있다. 현재의 방류수 수질기준은 공공 하수종말처리시설의 방류수질기준에 포함된 항목인 BOD₅, COD_{Mn}, SS, TN 및 TP는 기타지역 기준으로 각각 10, 40, 10, 20 및 2mg/l이하로 되어있다.

표 7에 설계한 자료는, 석유정제품 폐수처리시설 공정을 청정지역에 설치할 경우에 대해 분석한 자료이다. 95% 신뢰도 값은 전체 분석자료 중 수질기준을 95% 만족하기 위한 설계수질을 말하는 것으로, 이와 같이 설계할 경우에 방류수는 기준치의 95%를 만족할 수 있다는 뜻이다.

본 폐수처리기술을 청정지역에 적용할 경우, 배출허용기준을 95%만족하기 위해서는 시설의 변동계수 CV=0.6 일 때, BOD₅, COD_{Mn}, TN 및 TP를 각각 5.09, 0.48, 0.48 및 0.50mg/ℓ이하로, Phenol, n-Hexane, 구

리 및 납 등은 0.63, 0.52, 0.27 및 0.10mg/ℓ이하로 설계하여야 하는 것으로 나타났다.

중금속의 경우는, Cu 0.268, Pb 0.099, Zn 0.526 및 Cd 0.008mg/ℓ이하로 설계하여야 하는 것으로 나타났다.

Table 8. Designed effluent quality to achieve 95% Reliability at cleanness area

	Cu	Pb	Zn	Cd
CV 0.5	0.291	0.108	0.571	0.009
CV 0.8	0.232	0.085	0.455	0.007
방류수질기준(mg/ℓ이하)	0.5	0.2	1.0	0.02

Table 9. Determination of Designed effluent quality by the Treatment process at present effluent limitation

		Cu	Pb	Zn	Cd
CV 0.1	COR	0.8741	0.8553	0.8696	0.8000
	Xd	2.622	0.855	4.348	0.080
CV 0.2	COR	0.7764	0.7471	0.7692	0.6667
	Xd	2.329	0.747	3.846	0.067
CV 0.3	COR	0.6983	0.6633	0.6897	0.5714
	Xd	2.095	0.663	3.448	0.057
CV 0.4	COR	0.6345	0.5963	0.6250	0.5000
	Xd	1.904	0.596	3.125	0.050
CV 0.5	COR	0.5814	0.5417	0.5714	0.4444
	Xd	1.744	0.542	2.857	0.044
CV 0.6	COR	0.5365	0.4962	0.5263	0.4000
	Xd	1.609	0.496	2.632	0.040
CV 0.7	COR	0.4980	0.4577	0.4878	0.3636
	Xd	1.494	0.458	2.439	0.036
CV 0.8	COR	0.4647	0.4248	0.4545	0.3333
	Xd	1.394	0.425	2.273	0.033
CV 0.9	COR	0.4355	0.3963	0.4255	0.3077
	Xd	1.307	0.396	2.128	0.031
CV 1.0	COR	0.4098	0.3714	0.4000	0.2857
	Xd	1.230	0.371	2.000	0.029
방류수질기준(나 지역)		3.0	1.0	5.0	0.1

※ 나지역의 방류수 수질기준에 따라, 95% Reliability를 만족하기 위한 설계농도

Table 10. Determination of Designed effluent quality by the Treatment process at cleanness area

		Cu	Pb	Zn	Cd
CV 0.1	COR	0.8741	0.8553	0.8696	0.8000
	Xd	0.437	0.171	0.870	0.016
CV 0.2	COR	0.7764	0.7471	0.7692	0.6667
	Xd	0.388	0.149	0.769	0.013
CV 0.3	COR	0.6983	0.6633	0.6897	0.5714
	Xd	0.349	0.133	0.690	0.011
CV 0.4	COR	0.6345	0.5963	0.6250	0.5000
	Xd	0.317	0.119	0.625	0.010
CV 0.5	COR	0.5814	0.5417	0.5714	0.4444
	Xd	0.291	0.108	0.571	0.009
CV 0.6	COR	0.5365	0.4962	0.5263	0.4000
	Xd	0.268	0.099	0.526	0.008
CV 0.7	COR	0.4980	0.4577	0.4878	0.3636
	Xd	0.249	0.092	0.488	0.007
CV 0.8	COR	0.4647	0.4248	0.4545	0.3333
	Xd	0.232	0.085	0.455	0.007
CV 0.9	COR	0.4355	0.3963	0.4255	0.3077
	Xd	0.218	0.079	0.426	0.006
CV 1.0	COR	0.4098	0.3714	0.4000	0.2857
	Xd	0.205	0.074	0.400	0.006
방류수질기준(청정지역)		0.5	0.2	1.0	0.02

※ 청정지역의 방류수 수질기준에 따라, 95% Reliability를 만족하기 위한 설계농도

IV. 결론

본 연구에서 석유정제 폐수처리시설의 중금속에 대한 표준편차, 변동계수, 신뢰도 계수, 왜곡도, 첨도계수 산정 등 통계분석을 통해 처리시설을 평가한 주요결과는 다음과 같다.

1. 분석대상 5개 물질의 청정지역 수질기

준에 대한 신뢰도계수 COR 값은 Zn이 0.007로 가장 낮고 납이 0.084로 가장 높았다. 변동계수는 Cu가 0.33으로 가장 낮고, Pb, Zn 및 Cd가 각각 0.46, 0.49 및 0.53이었으며 Ni이 1.05로 가장 높았다.

2. 모든 항목의 95% 신뢰도 값은 방류수질 기준치보다 현저히 낮게 나타나, 본 기술을 적용할 경우 오염물질 방류부하량을 줄이는데 기여할 수 있을 것으로 보인다.

3. 석유산업의 폐수처리기술을 청정지역에 적용할 경우, 배출허용기준을 95%만족하기 위해서는 시설의 변동계수 CV=0.6 일 때, 구리, 납, 아연 및 카드뮴은 각각 0.268, 0.099, 0.526 및 0.008mg/l이하로 설계하여야 하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Authorization to Discharge under the Nation Pollutant Discharge Elimination System, Massachusetts Water Resource Authority, USA
2. European Commission (EC), (2001), The Impact of Best Available Techniques (BAT) on the Competitiveness of European Industry
3. European Commission(EC), 2003, IPPC Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry.(I)
4. European Commission(EC), 2003, IPPC Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. (II)
5. Hill, R., Lepow, S., Levine, M., Michaud, J., Neugeboren, S., Siciliano, C., Witt, R., (1996). OUTLINE OF CLEAN WATER ACT, October 1
6. IPPC, (1998), Draft Reference Document on Best Available Techniques in Iron and Steel industry, E.C. Joint Research Centre
7. U.S. EPA, (2004c), Technical Support Document for the 2004 Effluent Guidelines Program Plan.
8. 국립환경과학원 (2005), 폐수배출시설의 최적처리기술 평가기법 연구(I)
9. 이해용, 이필영, (1997), 통계학입문, 자유아카데미
10. 환경부(2000), 수질오염공정시험방법
11. 환경부(2006), 산업폐수관리체계 개선방안 연구