

산업단지 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 유입 및 방류 현황조사

Sampling Survey of Hazardous Water Pollutants in Industrial Wastewater Treatment Plants

박수형 · 정진영* · 김재훈** · 이원태[†]

Soo-Hyung Park · Jin-Young Jung* · Jaehoon Kim** · Wontae Lee[†]

금오공과대학교 환경공학과 · *영남대학교 환경공학과 · **국립환경과학원
Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

*Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

**National Institute of Environmental Research

(Received April 7, 2015; Revised June 23, 2015; Accepted November 30, 2015)

Abstract : Sampling campaigns were conducted for hazardous chemicals and heavy metals in influents and effluents of industrial wastewater treatment plants (WWTPs) in Korea for best management practices (BMPs) of those pollutants through the plants and the receiving water bodies. Twenty seven WWTPs, receiving wastewater from industrial complexes and treating more than 2,000 m³/day, were selected for the sampling campaign. Influent and effluents of each WWTPs were sampled once a month (total three times per plant) between July and September, 2012, and analyzed for 22 hazardous water pollutants among 28 regulated for effluents limits in Korea. Concentrations of mercury, arsenic, 1,1-dichloroethylene, and benzene in the influents were relatively higher; concentrations of mercury and arsenic in effluents were relatively higher than those of other pollutants. Most of the hazardous chemicals and heavy metals were removed (including phase transfer) more than 60% through the treatment processes except for selenium (30% removal) and 1,4-dioxane (18% removal).

Key Words : Industrial Wastewater, Hazardous Pollutants, Influent, Effluent, Activated Sludge Process

요약 : 본 연구는 국내 산업단지 폐수종말처리장의 유입수 및 방류수에 존재하는 특정수질유해물질 농도분포 현황을 조사하여 폐수종말처리장으로부터 수계로 배출되는 특정수질유해물질의 효율적인 관리방안을 마련하는 기초자료를 확보하기 위해 수행되었다. 실태조사는 산업단지에 위치하고 실제 처리 및 방류량 기준 2,000 m³/일 이상 규모인 27개 폐수종말처리장을 대상으로 진행하였다. 시료채취는 2012년 7~9월에 걸쳐 각 처리장별로 3회(월 1회) 실시하였고, 관리대상 특정수질유해물질 28개 항목 중 22개에 대하여 분석하였다. 산업단지 폐수종말처리장 유입수에서는 수은, 비소, 1,1-디클로로에틸렌, 벤젠 등이 특례지역기준대비 높은 농도로 검출되었고, 방류수에서는 수은, 비소 등이 청정지역기준대비 높은 농도로 검출되었다. 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 평균 제거율(상전이 포함)은 셀레늄(30%), 1,4-다이옥산(18%)을 제외하고는 60% 이상을 나타냈다.

주제어 : 산업폐수, 특정수질유해물질, 유입수, 방류수, 활성슬러지공정

1. 서론

산업발달과 인구증가는 수계에 지속적인 오염부하를 가중시키고 있고, 미량신규유해물질 및 특정수질유해물질 등과 같이 기존의 수처리로 처리가 힘든 물질들이 수계로 흘러들면서 인체건강과 수생태계에 여러 문제점들이 야기되고 있다.¹⁾ 특히 산업폐수는 수계로 유입되는 다른 여러 종류의 오염원에 비해 특정수질유해물질들을 다수, 고농도로 포함하고 있어 공공수역으로 배출될 경우 다른 오염원에 비해 큰 위험성을 가지고 있다.²⁾

우리나라는 산업폐수에 대해서 각 업체 별로 특정수질유해물질에 대한 배출허용기준을 설정하고 수계로 배출되는 특정수질유해물질을 관리하고 있다. 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률에서 “특정수질유해물질이라 함은 사람의 건강, 재산이나 동·식물의 생육에 직접 또는 간접으로 위

해를 줄 우려가 있는 수질 오염물질로서 환경부령이 정하는 것을 말한다.”라고 명시하고 있다.³⁾ 국내에서는 1991년 수질환경보전법 제정시 구리(동) 및 그 화합물 등 12개 항목이 특정수질유해물질로 지정되었고, 1999년에는 셀레늄 및 그 화합물, 벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌 등 5개 항목이 특정수질유해물질로 추가 지정되었다. 2008년에는 1,4-다이옥산, 비스(2-에틸헥실)프탈레이트(DEHP), 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름 등 5개 물질이 추가 지정되었고, 2013년에는 나프탈렌, 포름알데히드, 에피클로로하이드린 등 3개의 물질이 추가 지정되어 2014년 1월 1일 총 28종의 특정수질유해물질이 지정되어 관리되고 있다.⁴⁾

환경부의 이러한 노력에도 불구하고 현행 산업폐수관리 체계에서 일반오염물질 처리중심인 폐수종말처리장의 유입수 및 방류수 중에 특정수질유해물질의 검출사례가 빈번

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

하게 보고되고 있다. 특히 산업단지의 개별업체 생산공정에서 발생된 특정수질유해물질 중 일부는 폐수종말처리장에 유입되어 처리가 되지 않고 수계로 방류될 수 있기 때문에 수질오염문제를 일으킬 수 있다.⁵⁾ 특정수질유해물질의 수계유입을 방지하고 효율적으로 관리하기 위해서는 특정수질유해물질을 수계로 직접 배출하는 배출원인 개별처리시설 및 폐수종말처리장에 대한 체계화된 관리시스템이 필요하다. 하지만 국내의 경우 개별업체 배출수에 대한 특정수질유해물질 기준은 있으나, 폐수종말처리장 방류수에 대한 특정수질유해물질 기준이 설정되어 있지 않아 폐수종말처리장으로부터 특정수질유해물질이 수계로 방류되는 것을 방지할 수 있는 법적·제도적 기반이 미약하다. 또한, 특정수질유해물질의 폐수종말처리장 유입·출 실태조사 및 종합적인 관리에 관한 연구가 미흡한 실정이다.⁶⁾ 이에 본 연구를 통해 국내 산업단지 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 유입 및 방류 실태를 조사하고 폐수종말처리장의 효율적인 특정수질유해물질 관리에 필요한 기초자료를 마련하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 조사대상 폐수종말처리장

본 연구에서는 산업단지 폐수종말처리장의 유입수 및 방류수에 대해 특정수질유해물질 검출현황을 파악하기 위하여 현장조사(유입수와 방류수의 채수 및 분석)를 실시하였다. 국내 산업단지 폐수종말처리장 중 2,000 m³/일 이상을 처리 및 방류하는 27개소 폐수종말처리장을 조사대상으로 선정하였다. Fig. 1은 선정된 폐수종말처리장의 전국적 분포를 나타낸다. 폐수종말처리장 별 처리공법 및 시설용량 등은 Table 1에 정리되어 있다. 조사대상 폐수종말처리장의

Table 1. Characteristics of 27 industrial WWTPs surveyed

Main treatment process	Plant No.	Capacity (m ³ /d)
Conventional activated sludge	1, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 17, 22, 26, 27 (n=16)	3,500-80,000 (Average: 35,231)
Biological nutrient removal	5, 14, 18, 19, 24 (n=5)	63,000-115,000 (Average: 76,600)
Sequencing batch reactor	2, 25 (n=2)	14,000-30,000 (Average: 22,000)
Chemical coagulation and sedimentation	12, 21 (n=2)	4,600-16,000 (Average: 10,300)
Contact oxidation	20 (n=1)	5,000
Membrane bioreactor	23 (n=1)	28,000

시설용량은 최소 3,500 m³/일, 최대 115,000 m³/일이었고, 시설용량대비 처리유량은 평균 58%이었다. 폐수종말처리장의 주요 처리 공법은 활성슬러지공법계열(activated sludge process) 16개소, 생물학적처리 5개소, 응집/침전 2개소, SBR (sequencing batch reactor) 2개소, 접촉산화법(contact oxidation) 1개소, MBR (membrane bioreactor) 1개소이었다.

2.2. 조사 및 분석 방법

폐수종말처리장의 특정수질유해물질 모니터링 기간은 2012년 7~9월이었다. 각 처리장의 유입수 및 방류수를 매월 1회(처리장별 3회) 채수하고 특정수질유해물질을 분석하였다. 다만, 한 지점은 2회만 시료를 채취할 수 있어서 전체 시료의 수는 유입수와 방류수 각각 80개이었다.

채수된 시료에 대해 관리대상 특정수질유해물질 28종 중 염화비닐(vinyl chloride), 나프탈렌(Naphthalene), 아크릴아미드(acrylamide) 등 6종을 제외한 22개 항목을 분석하였다. 분석은 공인된 기관인 보건환경연구원(각 관할 지자체 소재)에서 수질공정시험법⁷⁾에 따라 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특정수질유해물질 유입 현황

Fig. 2는 조사대상 27개 폐수종말처리장 유입수 내 특정수질유해물질 모니터링 결과를 나타내며, 각 특정수질유해물질별 농도범위가 정리되어 있다. 27개 폐수종말처리장 유입수의 특정수질유해물질별 평균농도는 구리(0.104 mg/L)와 페놀(0.101 mg/L)을 제외하고는 모두 0.1 mg/L 이하로 검출되었다. 폴리염화바이페닐(PCB)은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 최대농도의 경우 페놀류(2.09 mg/L), 구리(1.306 mg/L), 1,1-디클로로에틸렌(1.134 mg/L) 등이 높게 검출되었다. 1,1-디클로로에틸렌은 대부분의 폐수종말처리장 유입수에서는 평균 농도가 0.022 mg/L로 낮게 검출되었으나, 한 곳의 폐수종말처리장 유입수에서 특례기준과 청정기준 대비 각 1회씩 초과 검출되어 해당 산업단지 내 개별업체에서 다량 배출되고 있을 가능성이 높은 것으로 추정된다.



Fig. 1. Distribution of 27 industrial WWTPs surveyed for this study.

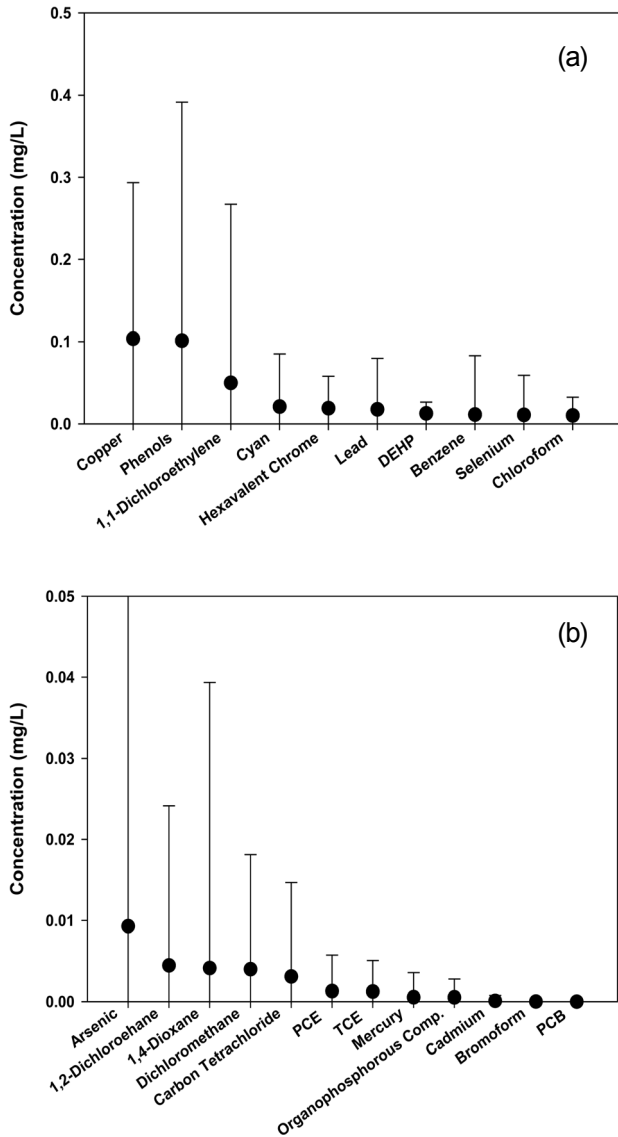


Fig. 2. Concentrations of hazardous water pollutants in influents (considered non-detect "0"): (a) higher concentrations, (b) lower concentrations.

특정수질유해물질별로 위해성 및 독성이 다르므로 절대 농도보다는 수질기준 대비 최대값의 비가 중요한 의미를 갖는다. 현행 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준에는 특정수질유해물질에 대한 기준이 없으므로 배출허용기준을 대상으로 최대값의 비를 계산하였다. 폐수종말처리장 유입수 최대농도가 특례지역기준에 비해 높은 특정수질유해물질은 벤젠(5.7배), 수은(4.2배), 1,1-디클로로에틸렌(1.9배), 비소(1.4배) 등으로 나타났다. 폐수종말처리장 유입수의 특정수질유해물질 검출농도가 특례지역기준 보다 높게 검출된 경우는 벤젠 2회, 수은 2회, 1,1-디클로로에틸렌 3회, 비소 1회이었다.

한편, 조사대상 22종의 특정수질유해물질 중 17종이 청정지역기준에 비해 높은 농도로 검출된 경우가 있었다. 청정지역기준 보다 높게 검출된 경우는 구리 1회, 납 5회, 비

소 4회, 수은 3회, 6가 크롬 3회 등으로 최대농도를 청정지역기준과 비교하면 벤젠 57배, 1,1-디클로로에틸렌 38배, 수은 21배, 사염화탄소 15배 높게 나타났다. 유입수 시료의 특정수질유해물질 농도가 특례지역기준보다 높은 비율은 0.5%, 청정지역기준보다 높은 비율은 3.3%이었다. 따라서 모든 폐수종말처리장의 유입수에서 특정수질유해물질이 높게 검출되는 것이 아니라 항목에 따라 일부 폐수종말처리장에서 높게 검출됨을 알 수 있었다. 이상의 결과를 토대로 볼 때 일부 특정수질유해물질을 다량 함유한 개별배출시설의 배출수가 폐수종말처리장으로 유입되는 경우가 발생할 수 있으며, 이렇게 유입된 특정수질유해물질이 폐수종말처리장의 처리성을 악화시킬 가능성이 있다. 또한 경우에 따라 적정수준 이상의 특정유해물질이 수계로 방류될 수 있음을 시사한다.

처리용량이 2,000 m³/일 이상인 15개 산업폐수 종말처리장(27개 중 15개 처리장에서 자료 제공)에서 자료를 제공받아 개별배출시설 배출수의 산업폐수 종말처리장 유입시 특정수질유해물질의 희석률을 구하였다. 희석률은 유입승인 서상 특정수질유해물질이 기재된 모든 개별업체에서 해당 유해물질을 방류한다고 가정하고 산정하였다. 예를 들어 구리를 포함한 처리수를 배출하는 개별업체의 배출량이 1,000 m³/일이고 산업폐수 종말처리장으로 유입되는 물의 양이 10,000 m³/일 이면 희석률은 10배이다. 분석결과 희석률은 8개소에서 20배 이상으로 나타났고, 나머지 곳에서도 대부분 10배 이상으로 나타났다.

3.2. 특정수질유해물질 방류 현황

Fig. 3은 조사대상 27개 폐수종말처리장 방류수 내 특정수질유해물질 모니터링 결과를 나타낸다. 각 특정수질유해물질별로 농도범위가 정리되어 있다. 27개 폐수종말처리장 방류수의 평균농도는 구리(0.028 mg/L)를 제외한 다른 항목들은 0.01 mg/L 이하로 검출되었다. 유기인(organophosphorous compound), 6가 크롬(hexavalent chrome), 카드뮴(cadmium), 폴리염화바이페닐(PCB), 사염화탄소(carbon tetrachloride) 등은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 최대농도의 경우 구리(0.174 mg/L), 납(0.11 mg/L), 페놀류(0.131 mg/L), 셀레늄(0.214 mg/L) 등이 높게 검출되었고, 다른 특정수질유해물질들은 0.1 mg/L 이하로 검출되었다.

방류수 특정수질유해물질의 최대농도가 청정지역기준에 비해 높은 항목은 수은(3.2배), 셀레늄(2.1배), 비소(1.4배), 납(1.1배) 등으로 나타났고, 수질환경기준에 비해 높은 항목은 페놀(26.2배), 셀레늄(21.4배), 시안화합물(4배), 수은(3.2배) 등으로 나타났다. 방류수의 특정수질유해물질 검출농도가 청정지역기준보다 높게 검출된 경우는 수은 3회, 셀레늄 3회, 비소 2회 등이었고, 수질환경기준보다 높게 검출된 경우는 페놀 13회, 시안화합물 10회, 셀레늄 6회 등으로 나타났다. 방류수 시료의 특정수질유해물질 농도가 청정지역기준보다 높은 비율은 0.7%, 수질환경기준보다 높은 비율은 2.5%이었다. 하지만, 이 값들은 특정수질유해물질별로 다

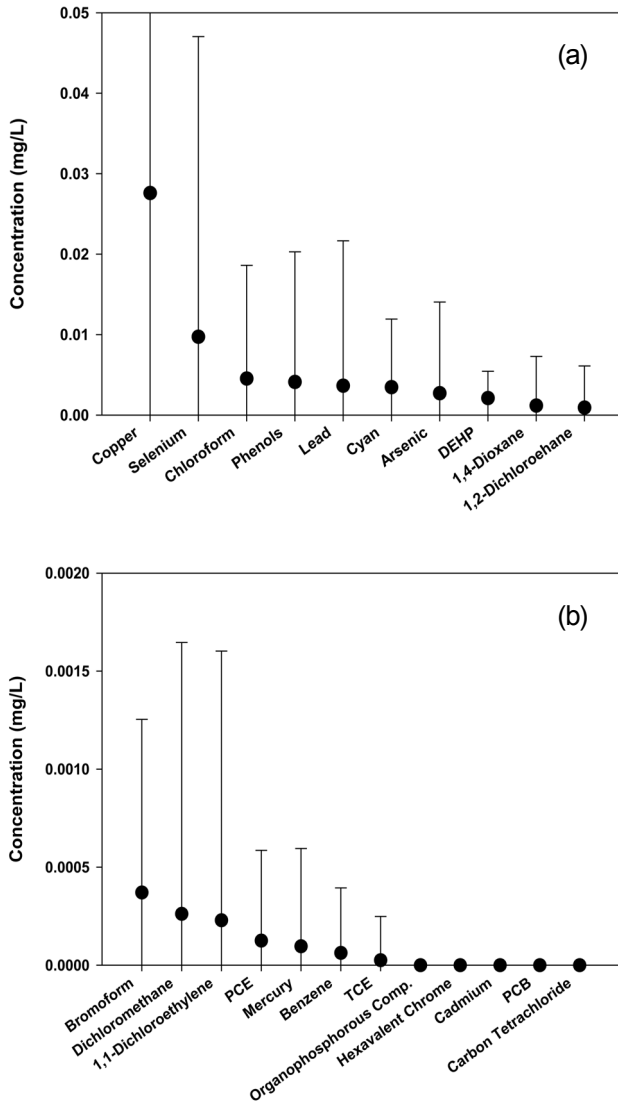


Fig. 3. Concentrations of hazardous water pollutants in effluents (considered non-detect "0") : (a) higher concentrations, (b) lower concentrations.

른 위해성을 감안하여 서로 비교하기 위해 참고로 비교한 것일 뿐, 실제 기준을 초과한 것은 아니다. 앞서 언급한 바와 같이 현행 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준에 특정수질유해물질에 대한 기준이 없다.

3.3. 특정수질유해물질 제거 특성

대부분의 산업단지 폐수종말처리장이 BOD, COD 등 일반항목 처리를 위해 설계되어 운영되고 있으므로 엄밀히 말해서 특정수질유해물질이 제거되었다고 할 수는 없으나,⁸⁾ 본 연구에서는 폐수종말처리장의 유입수 및 방류수 검출현황을 토대로 휘발성유기물의 확산, 중금속의 슬러지 흡착 등 매체간의 이동도 포함하여 제거율을 산정하였다. Fig. 4는 27개 산업단지 폐수종말처리장 유입수 및 방류수의 특정수질유해물질별 제거율을 나타내며, 셀레늄(selenium), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 제외하고는 특정수질유해물질이

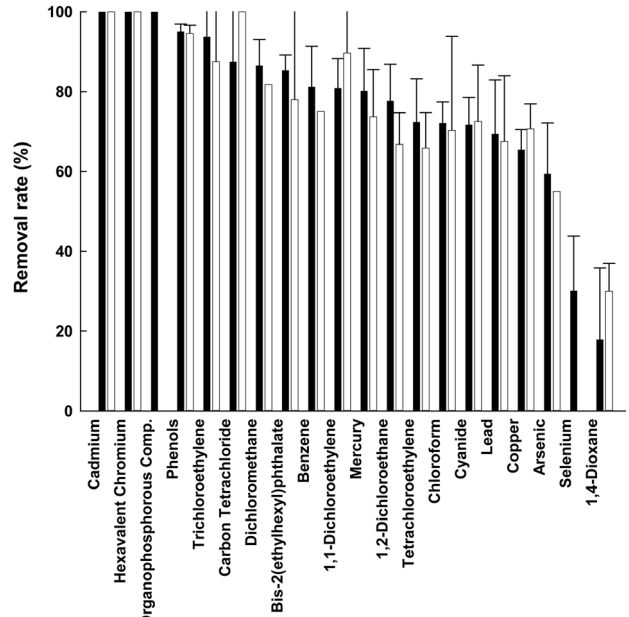


Fig. 4. Removal rates of hazardous water pollutants in 27 industrial WWTPs (■: Overall, □: CAS, I: standard deviation).

60% 이상 제거되었다. 또한, Fig. 4에서는 각 특정수질유해물질의 활성슬러지법, 생물학적처리 등 모든 처리공법(n=27)의 제거율과 활성슬러지공법(n=16)을 사용하는 폐수종말처리장의 제거율을 비교하여 나타내었다. 유기인(organo-phosphorous compound) 및 셀레늄(selenium)의 경우에는 활성슬러지공법을 사용하는 폐수종말처리장에서 검출되지 않아 전체 처리공법의 제거율만 나타내었다.

특정수질유해물질별 유입 및 방류 현황을 토대로 제거율을 분석한 결과, 휘발성 유기화합물류 각각의 평균제거율이 70% 이상으로 높게 나타났다. 대부분의 폐수종말처리장에서 TCE가 모두 제거되어 방류수에서 검출되지 않았으며, 휘발성 유기화합물은 활성슬러지공정의 포기조에서 탈기에 의해 제거(대기로 탈기됨)되는데, 일반적으로 용해도가 낮고 A/V (air-water interfacial area/volume) 비가 높을수록 탈기율이 높다.⁹⁾

휘발성 유기화합물류와 마찬가지로 대부분의 중금속류 평균제거율도 60% 이상으로 비교적 높았다. Fig. 5는 27개 처리장에서 모두 검출된 구리의 제거율을 각 처리공법 별로 분류하여 나타낸 것이다. 폐수종말처리장의 처리공법 별로 분류하여 구리의 제거율을 살펴본 결과 SBR 공법과 접촉산화 공법의 구리 제거율이 다른 공법들에 비하여 상대적으로 낮게 나타났다. 다른 중금속류는 처리장에 따라 검출된 곳도 있고 검출되지 않은 곳도 있어 공법별 처리효율이 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았다. 처리시설의 중금속 제거는 주로 슬러지의 중금속 흡착에 의한 것으로, 일반적으로 슬러지 표면의 카르복시기(carboxylic group) 및 아미노기(amino group)가 중금속을 흡착시키는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

DEHP는 27개의 여러 폐수종말처리장에서 청정지역기준

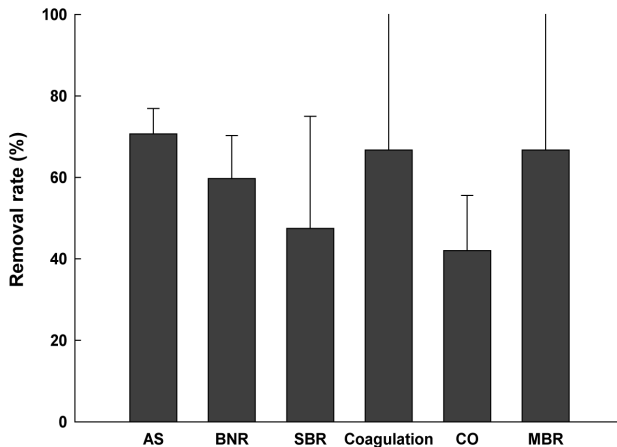


Fig. 5. Removals of copper by various wastewater treatment processes.

- * AS: Conventional Activated Sludge
- ** BNR: Biological Nutrient Removal
- *** SBR: Sequencing Batch Reactor
- **** Coagulation: Chemical Coagulation and Sedimentation
- ***** CO: Contact Oxidation
- ***** MBR: Membrane Bioreactor

을 초과하는 높은 농도로 유입되었으나, 제거율은 평균 85%로 높게 나타났다. DEHP (C₂₄H₃₈O₄)는 소수성물질(pK_{ow} = 7.6)¹³로 슬러지로 흡착이 용이하고 생분해도가 높아 제거율이 높은 것으로 판단된다.^{14,15)}

일부 폐수종말처리장의 경우 셀레늄 제거율이 평균 30%로 다른 물질에 비해 낮아 해당 폐수종말처리장에서 셀레늄에 대한 관리가 필요한 것으로 판단된다. 시안화합물은 일부 폐수종말처리장에서 청정지역기준 이상 농도로 유입되는 경우가 있었으나 제거율이 72%로 높아 방류수내 농도는 모두 청정지역기준 이하로 나타났다. 페놀류도 모든 유입수가 청정지역기준 이하이고 평균제거율 또한 95%로 높게 나타났다. 1,4-다이옥산은 평균제거율이 18%로 낮게 나타났으나, 27곳의 폐수종말처리장 중 2곳에서만 검출되었다. 1,4-다이옥산은 슬러지에 흡착되었다가 물에 쉽게 탈착될 수 있다.¹⁰⁾

4. 결론

국내 27개 산업단지 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 유입 및 방류 실태를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐수종말처리장 유입수에서 특례지역기준 대비 최대농도의 비(= 최대농도/특례지역기준농도)가 높게 검출된 특정수질유해물질은 1,1-디클로로에틸렌, 벤젠, 수은, 비소 등이었고, 방류수에서 청정지역기준 대비 최대농도의 비(= 최대농도/청정지역기준농도)가 높게 검출된 특정수질유해물질은 수은, 셀레늄, 비소, 납 등이었다.

2) 중금속, 휘발성유기화합물, 독성물질 등 대부분의 특정수질유해물질은 폐수종말처리장의 생물학적처리를 통해 60% 이상의 제거(상전이 포함) 효율을 나타냈고, 셀레늄과 1,4-다이옥산의 경우 일부 폐수종말처리장에서 제거효율이 낮은 것으로 나타나 해당 폐수종말처리장에서 이 두 물질에 대한 관리가 필요하다.

3) 현재 산업단지 폐수종말처리장에는 특정수질유해물질에 대한 방류수 수질기준이 없어 처리장으로부터 이들 물질이 방류되는 것을 예방할 수 있는 법적·제도적 장치가 미약하다. 본 연구에 의한 폐수종말처리장의 유입 및 방류수내 특정수질유해물질 검출실태는 향후 폐수종말처리장의 특정수질유해물질 방류수 수질기준을 설정하고 그에 따른 관리방안을 모색하기 위한 기초자료로 활용이 가능할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 국립환경과학원의 연구비 지원(SP2012-335)과 환경부의 “토양지하수오염방지기술개발사업”(The GAIA Project, (2015000560002)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Korea Ministry of Environment, “Study on extended authorization of specific toxic substance and establishment of the effluent standard(I),”(2002).
2. Choi, J. Y., Han, D. H., Kim, Y. K. and Ahn, J. H., “New permit system for management of industrial wastewater facilities,” *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **25**, 169~170 (2011).
3. Korea Ministry of Environment, “Study on extended authorization of specific toxic substance and establishment of the effluent standard(II),”(2003).
4. Korea Ministry of Environment, “Water Quality and Aquatic Ecosystem Conservation Act,”(2010).
5. Park, J. G. and Lee, H. S., “A Study of the Present State and Response Measures of POPs-focus on By-product,” Korea Environment Institute,(2000).
6. Lee, I. S., Sim, W. J., Oh, J. E., Kim, C. W., Chang, Y. S. and Yoon, Y. S., “Evaluation of removal efficiencies of micropollutants in wastewater treatment plants,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(2), 214~219(2007).
7. Korea Ministry of Environment, “Korea Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,”(2011).
8. Wang, L. K., Hung, Y. T. and Shamas, N. K., “Advanced Physicochemical Treatment Processes,”(2006).
9. Na, G. J., “A Study on Removal of VOCs by Air Stripping,” (2012).

10. Ave, A., "Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment," *Sci. Total Environ.*, **227** (1), 41~47(1999).
11. Kumar, A. V. A., Hashimi, S. A. and Hilal, N., "Investigation of kinetics and mechanism involved in the biosorption of heavy metals on activated sludge," *Int. J. Green Energy*, **5**(4), 313~321(2008).
12. Pagnanelli, F., Mainelli, S., Bornoroni, L., Dionisi, D. and Toro, L., "Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge," *Chemosphere*, **75**, 1028~1034(2009).
13. EU Risk Assessment, "General Substance Information," pp. 10~16(2008).
14. Saeger, V. W. and Tucker, E. S., "Biodegradation of phthalic acid esters in river water and activated sludge," *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**, 29~34(1976).
15. Marttinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M. and Rintala, J. A., "Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant," *Water Res.*, **37**(6), 1385~1393(2003).