

## K피혁폐수 처리시설에 대한 배출허용기준 평가

양형재·권오상·김재훈·이성종·정동일·김상훈  
국립환경과학원 환경총량관리연구부

## Assessment of Effluent Limitation for K Leather Industry Wastewater

Hyung-jae Yang · Oh-sang Kwon · Jae-hoon Kim · Sung-jong Lee

Dong-il Jung · Sang-hoon Kim  
*Environmental Cap System Research Dept.,  
National Institute of Environmental Research*

### Abstract

K leather industry wastewater treatment plant(advanced treatment process) was selected to evaluate effluent quality and pollutants removal efficiencies. BOD<sub>5</sub> concentration of effluent was 3.95mg/l and its removal efficiency was 99.8%. Also, most of other pollutants removal efficiencies were over 90% as well. And 95% reliability of effluent concentration were 106.8mg/l of COD<sub>mn</sub>, 86mg/l of SS, 72.04mg/l of TN that is greater than the effluent limitation, 0.98mg/l of ABS, 1.8mg/l of n-Hexane, 9.7mg/l of BOD<sub>5</sub> and 0.11mg/l of Cr.

**Key words** : Effluent Limitation, Leather industry wastewater, BATI

---

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

## I. 서론

우리나라의 폐수배출 허용기준은 지역별·규모별로 차등화 되어 있지만 업종별로는 일률적으로 적용하고 있는 현행 제도 상으로는 폐수배출시설의 적절한 관리가 미흡한 실정이다<sup>1)</sup>. 미국은 NPDES(National Pollutants Discharge Elimination System)에 근거하여, 모든 배출업체는 업종 특성 및 수계의 수질환경에 근거하여 업종별 또는 개별 업체별로 배출허용기준을 차등 적용하고 있다<sup>2)</sup>. 그리고 유럽연합은 IPPC(Integrated system of Pollutant prevention and Control)지침에 근거 회원국들의 배출시설 허가 조건으로서 업체별 차등화하고 하고 있다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 현재의 국가실정을 반영할 수 있는 업종별/배출시설별 처리기술을 평가하고 최적처리기술을 적용하기 위해 가축모피 업체를 대상으로 시범평가를 수행한 결과를 근거로 적정 배출허용기준을 제안하고자 한다.

## II. 현장조사·분석결과 및 고찰

### 1. 분석방법

#### 1.1. 분석항목 및 분석방법

분석항목은 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC, SS, TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cr, ABS, n-H 등이며, 시료채취 및 분석기간은 '05.3월 ~ '05년 10월이다. 분석방법은 전반적으로 수질오염공정시험법<sup>4)</sup>에 준하였으나, COD<sub>Cr</sub>은 미국 Standard Methods를 따랐고, TOC는 자동분석기를 사용하였다.

#### 1.2. 시료채취방법

원폐수, 응집침전처리를 거친 1차 처리수와 최종방류수를 시료로 사용하였다. 시간대별 폐수농도의 변화를 파악하고자 조업시간대인 08:00 ~ 18:00시까지 한 시간 간격으로 원수와 처리수를 일일 2회(11:00, 14:00) 매주 2회씩 채취하였다.

Table 1. Analytical method

분 석 항 목	분 석 방 법
BOD <sub>5</sub>	수질오염공정시험법
COD <sub>Mn</sub>	수질오염공정시험법
COD <sub>Cr</sub>	Standard Methods
TOC	TOC 자동분석기
SS	수질오염공정시험법
총질소	수질오염공정시험법, T-N 자동분석기
총인	수질오염공정시험법
ABS	수질오염공정시험법
Cr	수질오염공정시험법
n-Hexane	수질오염공정시험법
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	수질오염공정시험법

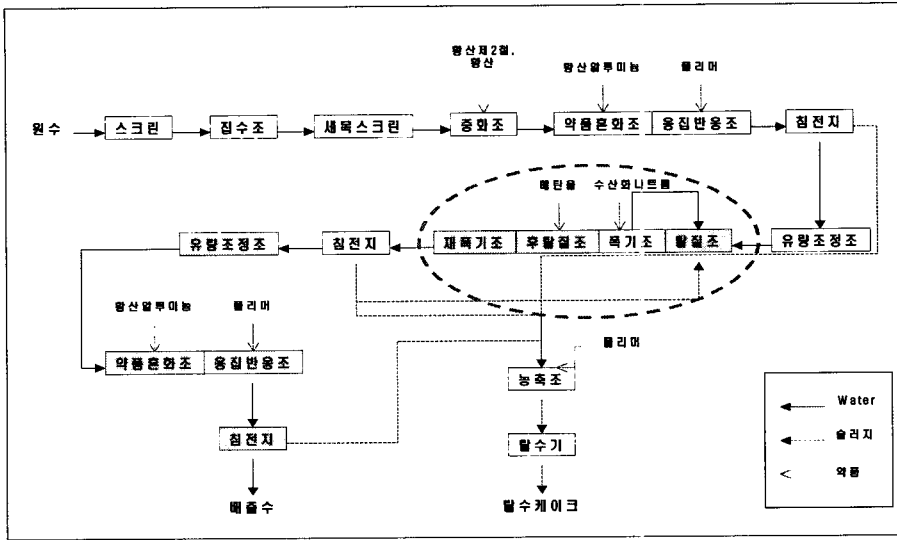


Figure. 1. Flowchart of K leather wastewater treatment Process

2. 조사 대상 폐수처리장 특성

2.1. 폐수처리 공정

K피혁 폐수처리장 공정(후탈질 공정)은 Figure 1과 중화조에서 황산제2철, 제 1 및 2 약품혼화조에서 Alum을 응집제로 사용하므로 중금속의 제거효율은 매우 높다. Alum 주입시 수산화물을 플록을 만들기 위해서는 반응에 필요한 알카리도가 필요하다. 보통의 pH범위 내에서는 중탄산 이온의 형태로 존재하나 알카리도가 충분치 못한 경우에는 수산화물 이온 형태의 알카리도는 수산화칼슘(소석회 또는 생석회) 형태로 공급한다<sup>5)6)</sup>. 본 처리장에서는 알카리도 공급 없이 응집이 잘 이루어지는 것으로 판단되나 알카리도가 부족한 시기에는 수산화칼슘 공급도 고려하여야할 것으로 보인다. 또한 약품혼화조 다음조인 응집반응조에서 폴리머를 주입하는 등 화학적 응집처리가 연속적으로 이루어진다. 탈질화를 위해 탈질조와 후탈질조를 설계하여 운전하고 하고 있는데, 후탈질조에서 완전한 탈질을 위해 부족한 탄소원(Carbon source)으로 메탄올을 주입하고 있다. 최종처리수의 BOD 농도가 매우 낮은 것으로 보아 적정량을 주입하여

탈질시에 탄소원 대부분이 소비되는 것으로 보인다<sup>6)7)</sup>

III. 결과 및 고찰

1. 원폐수 및 방류수 특성 분석

1.1. COD 농도변화 특성

COD 농도는 배출허용기준이 있는 COD<sub>Mn</sub> 과 COD<sub>Cr</sub>로 2가지 모두 분석하였다. 처리수의 COD<sub>Mn</sub> 농도범위는 64 ~ 112 mg/l로 평균농도는 82mg/l였으며, COD<sub>Cr</sub>의 농도 범위는 61 ~ 209mg/l의 범위로 평균농도는 157mg/l였다. 여기에서 평균농도의 COD<sub>Cr</sub>/COD<sub>Mn</sub> 비는 1.9로 나타났다. 원폐수의 농도가 오전에 높고 오후에 낮은 양상을 보이는 등 시간대별로 농도차이가 크게 나타나는 경향을 보이고 있다. 이러한 시간대별 원폐수의 농도차이는 순차적으로 이루어지는 피혁제조 공정과 그에 따라 배출되는 폐수특성이 달라지는 폐수배출특성에 기인한 것이다. 방류수의 경우도 시간대별로 농도차이가 나타나고 있으나 크게 염려할 정도는 아닌 것으로 판단된다(Figure 2 ~ 5).

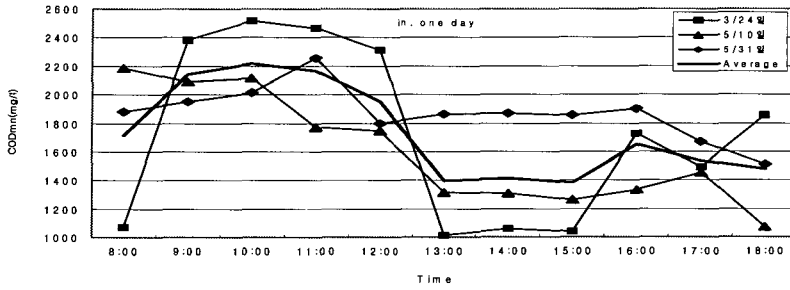


Figure. 2. Variations of Influent COD<sub>Mn</sub> Concentration

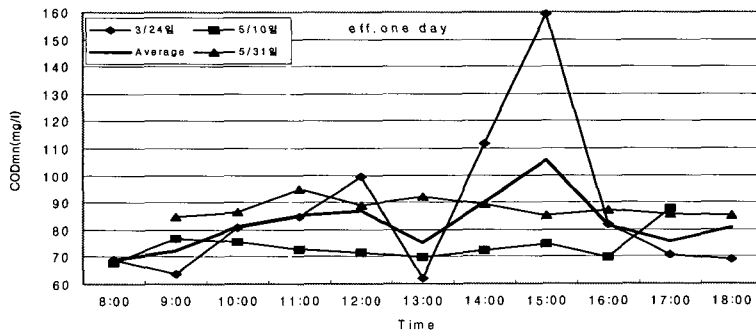


Figure. 3. Variations of Effluent COD<sub>Mn</sub> Concentration

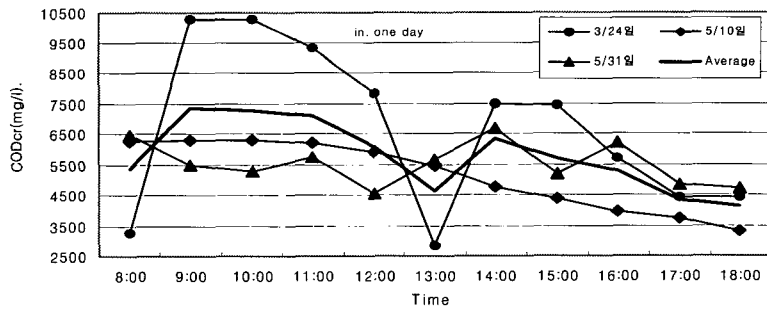


Figure. 4. Variations of Influent COD<sub>CR</sub> Concentration

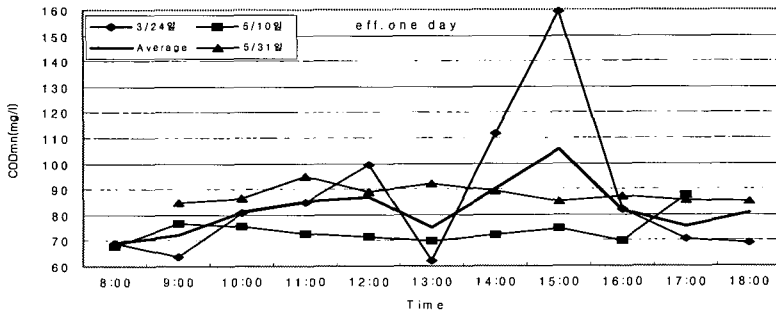


Figure. 5. Variations of Effluent COD<sub>CR</sub> Concentration

1.2. 질소(TN 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)

총질소는 폐수특성을 고려하여 수질공정 시험법의 흡광법과 기기분석(산화법) 2가지로 분석하였다. 흡광법에서는 날짜별로 3. 24일에는 농도가 높고 5. 10일과 31일에는 비교적 낮은 농도였으나, 시간별로 차이는 거의 없었다. 산화법 분석결과에서는 오전에는 낮은 농도를 보이다가 시간별로 농도가 점차 증가하는 양상으로 마지막 시간인 오후 6:00에 최고치를 보였고, 전체 평균농도는 21.1mg/l였다.

그러나 총 질소(흡광법)의 경우, 8회 분석한 7일 평균치의 범위는 16.1~43.4mg/l로 기준치가 45mg/l로 할 경우 100% 만족 가능하다. 2회 분석한 30일 평균농도는 23.0 및 29.1mg/l로 방류수 기준을 30mg/l 까지도 100% 만족 가능한 수치였다. 1회 분석치의 95% 신뢰도 농도 값이 72mg/l이며, 방류수 기준치인 60mg/l를 만족하기 위해서는 신뢰도 93%를 만족하는 기준일 때 가능하며, 7% 정도는 방류수질기준을 만족하지 못하는 것으로 나타났다(Figure 6~8).

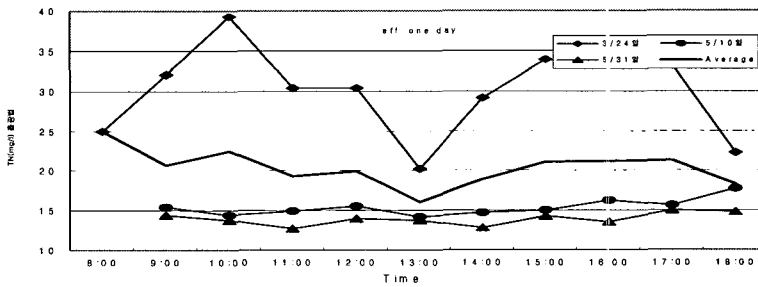


Figure. 6. Variations of Effluent T-N Concentration

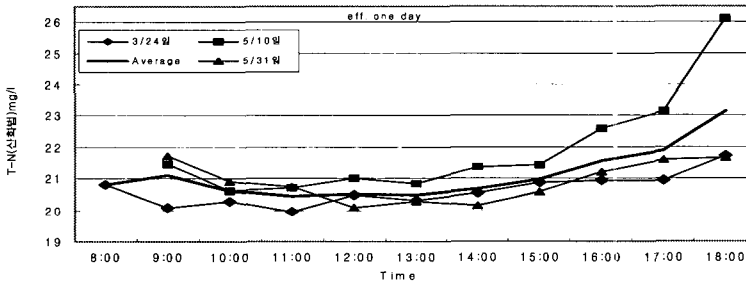


Figure. 7. Concentration change of T-N effluent in day

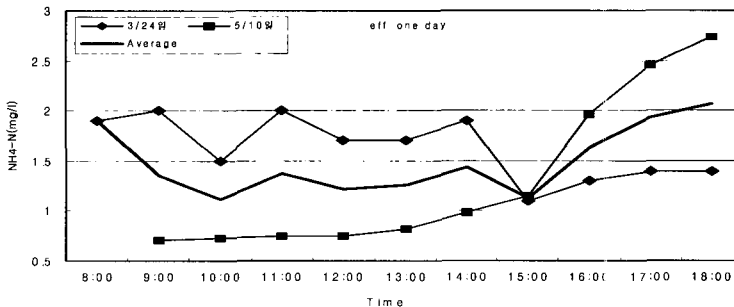


Figure. 8. Variations of Effluent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N Concentration

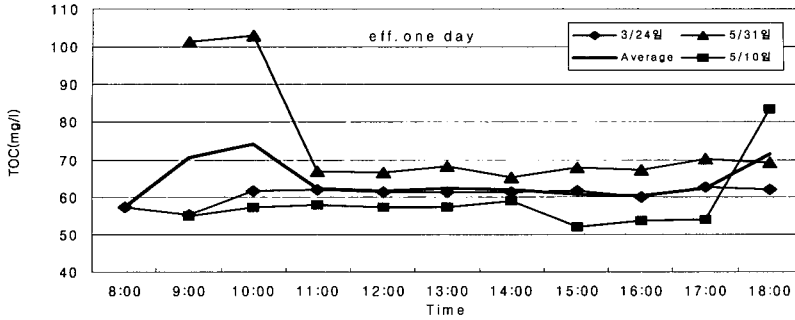


Figure. 9. Variations of Effluent TOC Concentration

Table 2. Removal efficiencies of primary and secondary treatment process

항목	원수농도 (mg/l)	1차 처리수 농도(mg/l)	1차 제거 효율(%)	방류수 평균농도	제거효율 (%)
COD <sub>Cr</sub>	5488	1477	73.1	183	96.7
TOC	2101	567	73.0	75.68	96.4
COD <sub>Mn</sub>	1696	645	62.0	82.0	95.2
SS	3521	153	95.7	63.32	98.2
T-N(흡광법)	315	228	27.6	25.52	91.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	108.8	180.1	-	15.19	86.1
ABS	14.57	3.00	79.4	0.64	95.7
N-Hexane	411	4.7	98.9	0.89	99.8
BOD <sub>5</sub>	1852	854	53.9	3.95	99.8
Cr	73.2	0.35	99.5	0.054	99.9
제거효율 (전체평균)			73.7		96.0

1.3. TOC

처리수의 TOC 농도변화가 가장 큰 5. 31일의 경우, 최고치는 10:00에 103mg/l로 최저치 14:00의 65mg/l에 비해 1.6배 높았으며 전체 평균치는 647mg/l로 나타났다. 3. 24일과 5. 20일의 시간별 농도 차는 크지 않았다(Figure 9).

본 시설의 오염물질 제거효율은 평균 96%로 매우 높은 것으로 나타났으며, 특히

Cr은 99.9%로 최고치를 보인 반면, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 86.1%로 가장 낮은 효율을 보여 최종방류수에 암모니아성 질소의 농도가 15.2mg/l정도가 포함되어있고, 총 질소 평균농도는 25.52mg/l로 방류수 허용기준치보다 훨씬 낮지만 최고치는 79.5mg/l로 방류수질기준치를 초과하고 있음을 알 수 있다 (Table 2~3).

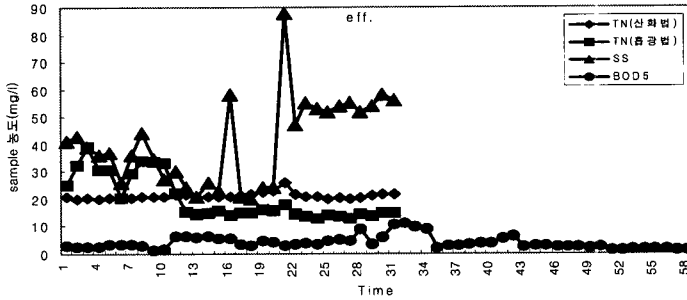


Figure. 10. Variations of Effluent Concentration(T-N, SS, BOD)

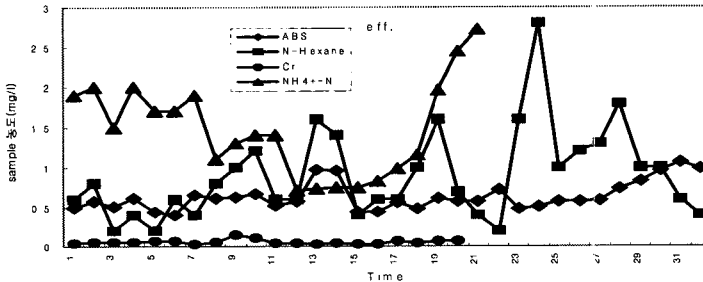


Figure. 11. Variations of Effluent Concentration(ABS, N-Hexane, Cr, NH<sub>4</sub>-N)

2. 방류수(3월~10월)의 수질변화 양상

겨울을 제외한 3월~10월까지의 유출수의 BOD 평균농도는 3.95mg/ℓ로 매우 낮으며, 그 범위는 1.30~11.2mg/ℓ로 표준편차는 2.31이었다. CODmn의 농도범위는 35.0~1171.0mg/ℓ로 표준편차는 19.29, 평균농도는 82mg/ℓ이었고, 신뢰도계수는 0.24로 비교적 낮은 값을 보였다.

T-N의 농도범위는 9.4~79.5mg/ℓ의 범위로 평균농도는 25.5mg/ℓ였다. 그러나 95%신뢰도 값은 72.04mg/ℓ로 배출허용기준치인 60mg/ℓ를 상회하였다. 그리고 변동계수도 0.59로 비교적 높은 값이며, 배출허용기준치에 대한 설계농도(방류수 농도)를 나타내는 신뢰도계수(COR)도 비교적 높은 값

을 나타내고 있다. BAT 평가대상 시설인 본 K피혁 폐수처리장의 처리수의 신뢰도가 가장 낮은 항목이 총질소이다.

총질소의 95%신뢰도를 만족하기 위해서는 배출허용기준은 72mg/ℓ이상으로 높여야 가능하다. 본 시설에 처리효율은 모든 항목에서 95% 신뢰도 값이 배출허용기준을 만족하지만 총질소만은 그렇지 못하다. 질소처리를 위한 공정개선이 필요함을 보여주고 있다(Table 3).

따라서, 본 시설을 BAT로 평가하더라도 총 질소 처리공정에 대해서는 개선방안을 우선제시하고 설치 시에 이를 적용하여야 할 것으로 평가된다.

Table 3. Effluent characteristics of K leather wastewater

	COD <sub>Cr</sub>	TOC	COD <sub>Mn</sub>	SS	T-N (산화법)	T-N (흡광법)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	ABS	N-Hexane	BOD <sub>5</sub>	Cr
시료수	62	62	61	62	62	61	57	32	32	58	20
평균	183	75.68	82.0	36.32	31.41	25.52	15.19	0.64	0.89	3.95	0.054
최고값	317	112.5	171.0	132.0	103.20	79.49	193.6	1.06	2.8	11.20	0.140
최저값	117	53.0	35.0	9.5	17.62	9.42	0.0	0.40	0.2	1.30	0.029
표준편차	34.52	13.53	19.29	25.96	22.24	15.14	37.87	0.18	0.57	2.31	0.028
기준	·	·	130	120	·	60	·	3	5	120	2
95%신뢰값	237	97.3	106.8	86	96.2	72.04	70.2	0.98	1.8	9.72	0.11

### 3. 방류수의 통계학적 특성 분석

#### 3.1. 방류수의 수질특성

K피혁 폐수처리장의 COR 평가가 가능한 방류수 허용기준이 설정된 항목인 BOD<sub>5</sub>, COD, SS, T-N, ABS, n-Hexane 및 Cr에 대한 COR 값은 각각 0.03, 0.63, 0.30, 0.43, 0.21, 0.18 및 0.11 이었다.(0.03~0.63의 범위) BOD<sub>5</sub>의 COR 값은 0.03으로 가장 낮은 값으로 방류수의 평균 농도가 배출허용기준의 3%에 불과한 낮은 농도로 배출하고 있는 것으로 나타났다. 이렇게 낮은 값을 유지하는 것은 처리시설의 제거효율이 뛰어난 것이 원인인 것으로 판단된다. 후탈질조에서 탈질효율을 높이기 위해 적정량의 메탄을 주입하여 질소를 제거하고 탄소원도 함께 제거되기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 후 탈질조로 주입되는 메탄올이 BOD 분석에 어떠한 영향을 주었는지에 대해서는 명확히 알기는 어려웠다.

#### 3.2. 평가항목 및 도출인자

일반적으로 통계분석에서는 표본집단이 모집단의 특성을 나타내기 위해서는 실측 자료수가 전체집단의 66%<sup>8)</sup> 이상 되어야 하며, 이상치(outliers)를 배제하고 분석하는 것이 일반적이지만, 대상처리장의 유입수

농도는 피혁 처리공정에 따라 매우 큰 농도차를 보이므로 이와는 무관하며, 처리수 농도는 약간의 차를 보이지만 이상치와 관계없이 모든 자료를 포함하였다. 본 연구에서의 자료수는 항목에 따라 약간치 차이가 있는데, COD<sub>Cr</sub>, TOC, COD<sub>Mn</sub>, SS 및 TN(산화법)의 시료수는 각각 62개, COD<sub>Mn</sub> 및 TN(흡광법)은 각각 61개, BOD<sub>5</sub>는 58개, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 57개, ABS와 n-Hexane은 각각 32개 그리고 Cr은 20개 이다.

#### 3.3. 방류수질의 통계적 특성

분석한 11개 항목의 표준편차는 0.028~34.52 범위로 크롬이 가장 낮았고, COD<sub>Cr</sub> 이 34.5로 가장 높은 값이었고, 다음은 암모니아로 37.9로 방류수 농도의 편차가 심한 것으로 나타났다. 크롬의 표준편차는 0.028로 가장 작은 값이며, 다음으로는 ABS의 0.18이었다. 크롬은 방류의 농도가 매우 낮고 그 변동도 작아 표준편차가 제일 작은 값으로 나타났고, 방류수질/방류수기준 비인 COR값은 0.11이었다. 수질기준에 포함되어있는 COD<sub>Mn</sub> 농도의 범위는 35~171mg/l이고 표준편차는 19.3으로 나타났다(Figure 12).



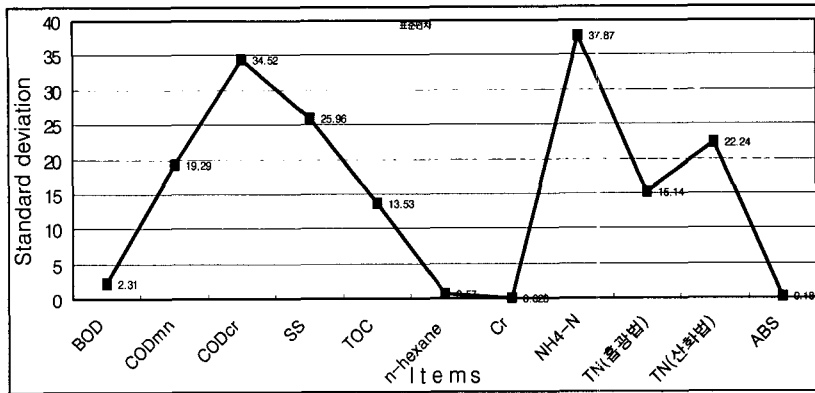


Figure. 12. Comparison of effluent standard deviations

BOD<sub>5</sub>는 방류수의 농도가 매우 낮고 그 변동도 작아 표준편차가 제일 작은 값으로 나타났고, 방류수질/방류수기준 비인 COR 값은 0.03으로 수질기준의 3%의 낮은 농도로 방류하고 있으며, Cr의 COR값 또한 매우 낮은 값(0.11)으로 시설의 처리효율이 뛰어남을 의미한다<sup>9)10)</sup>.

### 3.4. 95% 신뢰도 값

현재의 배출허용기준은 순간 농도측정에서 농도기준을 초과하지 않아야 한다. K피혁폐수처리장에서는 96%신뢰도 값을 배출허용기준으로 정할 경우, 현재의 기준보다 얼마나 강화할 수 있을 것인지에 대한 확인이 필요하다. 신뢰도 값 95%란, 집단에서 95%가 만족 가능한 배출허용농도를 말한다.

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<sup>9)10)</sup>. 목표신뢰도와 변동계수(CV)의 결정 및 신뢰도 계수(COR)의 산정은  $1/Z_{1-\alpha} \cdot CV + 1$ , 그리고 신뢰도계수(COR)를 적용한 설계수질 ( $X_d$ ) = COR \*  $X_s$  이다.

K피혁폐수처리장 처리공정에 의해 설계할 경우 CV 변화에 따른 COR값과 이를 기초로 한 설계수질은 다음 표와 같이 산정할 수 있다. 같은 처리공정으로 청정지역에서 방류수 수질기준 95%를 만족하기 위한 설계수질을 말하는 것으로, 표와 같이 설계할 경우에 방류수 수질은 기준치의 95%를 만족할 수 있다는 뜻이다.

예를 들면, 청정지역에서 폐수처리장 설계 시(시설의 CV=0.5일때), BOD<sub>5</sub> 방류수 수질 40mg/l를 95% 만족하기 위해서는 17 mg/l이하로, COD<sub>Mn</sub>방류수 기준 50mg/l를 95%만족하기 위해서는 30mg/l이하로 설계하여야 한다. 또한 TN 방류수 수질기준 30 mg/l이하, 크롬 0.5mg/l를 95% 신뢰도를 만족하기 위해서는 각각 11mg/l 및 0.25mg/l 이하로 설계하여야 한다.

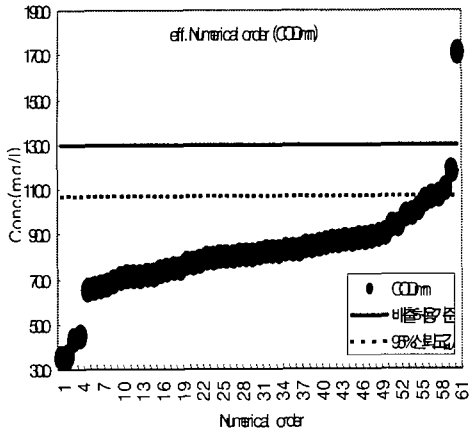


Figure. 13. Probability plot of COD<sub>Mn</sub>

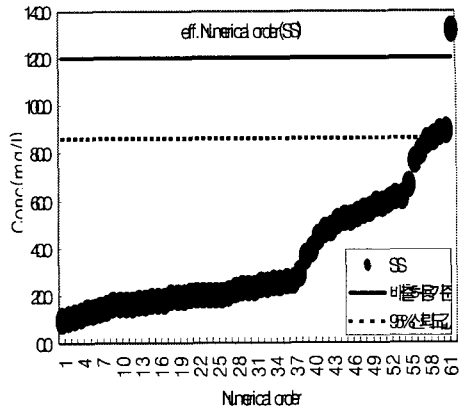


Figure. 14. Probability plot of SS

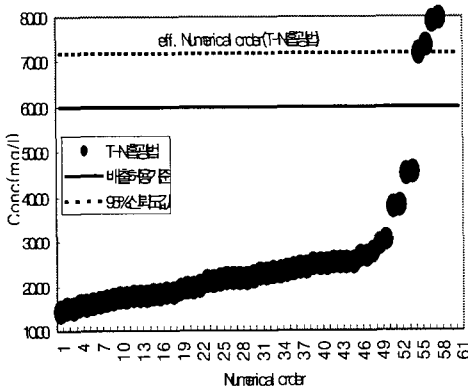


Figure. 15. Probability plot of T-N

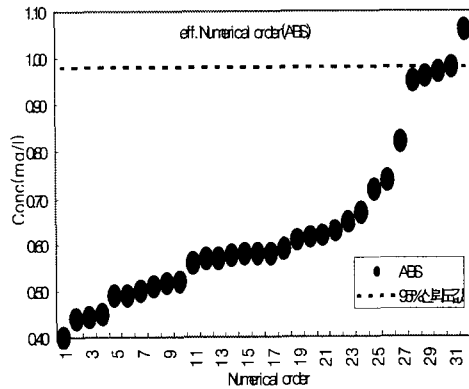


Figure. 16. Probability plot of ABS

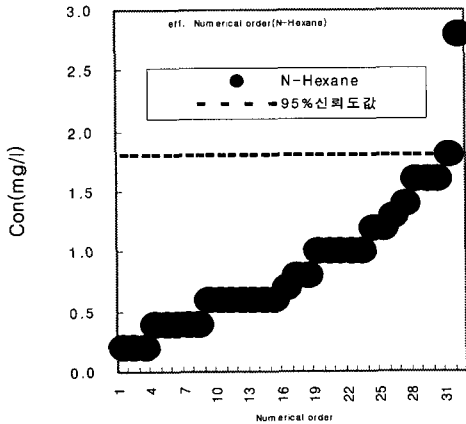


Figure. 17. Probability plot of n-Hexane

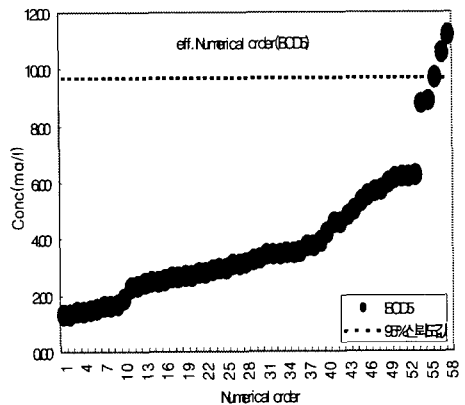


Figure. 18. Probability plot of BOD

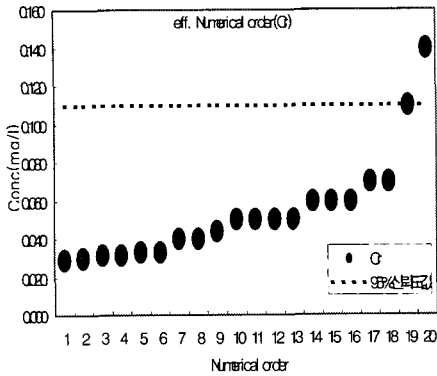


Figure. 19. Probability plot of Cr

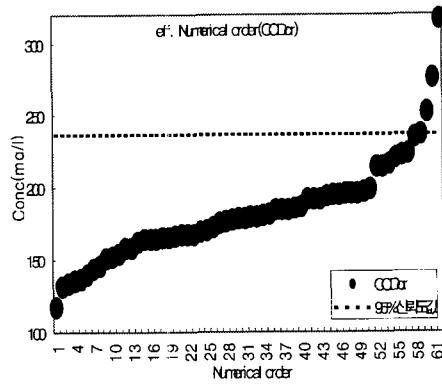


Figure. 20. Probability plot of COD<sub>Cr</sub>

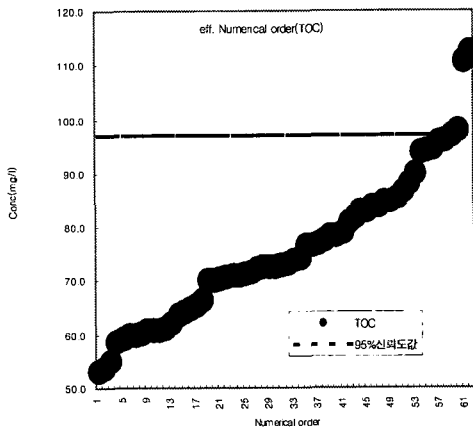


Figure. 21. Probability plot of TOC

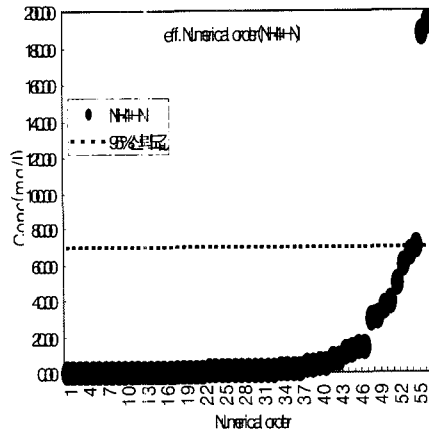


Figure. 22. Probability plot of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> N

청정지역에서 폐수처리장 설계 시(시설의 CV=0.5일때), BOD<sub>5</sub> 방류수 수질 40mg/l를 95% 만족하기 위해서는 17mg/l이하로, COD<sub>Mn</sub> 방류수 기준 50mg/l를 95%만족하기 위해서는 30mg/l이하로 설계하여야한다. 또한 TN 방류수 수질기준 30mg/l이하, 크롬 0.5mg/l를 95% 만족하기 위해서는 각각 11mg/l 및 0.25mg/l이하로 설계하여야하는 것으로 나타났다.

#### IV. 결론

1. 가죽, 모피가공 및 제조업종 중 최적처리

시설로 평가된 폐수처리시설의 방류수 평균 농도는 BOD<sub>5</sub> 3.95mg/l, COD<sub>Mn</sub> 82.0 mg/l, SS 36.3 mg/l, TN 31.4 mg/l, n-Hexane 0.89 mg/l 및 Cr 0.054 mg/l이었다.

2. 95%신뢰도 값은 BOD<sub>5</sub> 9.7mg/l, COD<sub>Mn</sub> 106.8mg/l, SS 86mg/l, TN 72.0mg/l, n-Hexane 1.ABS 0.98mg/l 및 Cr 0.11mg/l로 나타나, 대부분 배출허용기준을 만족하지만, TN은 배출허용기준 60mg/l를 훨씬 초과하여 질소제거를 위한 공정 개선이 필요한 것으로 나타났다. 이를 근거로 적정 배출허용기준은 95%신뢰도 값에 표준편차를 더한

값이 적절할 것으로 판단된다.

3. 청정지역에서 폐수처리장 설계 시(시설의 CV=0.5일때), 방류수 수질기준 95% 신뢰도를 만족하기 위해서는 BOD<sub>5</sub> 17mg/ℓ이하, COD<sub>Mn</sub>는 30mg/ℓ이하, TN 및 크롬은 각각 11mg/ℓ 및 0.25mg/ℓ이하로 설계하여야 하는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

1. 환경부 : BAT 평가기법 비교분석, 2003.
2. US EPA : NPDES Permit Writers' Manual(EPA-833-B-96-00), 1996
3. IPPC : Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins, E.C. Joint Research Centre, 2001
4. 환경부 : 수질오염공정시험방법, 2004.
5. 양병수 : 용수 및 폐수처리, 동화기술, 2001.
6. U.S .EPA, Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category, 2000.
7. 국립환경연구원 : 하수종말처리시설 방류수기준 개선에 관한 연구-방류수 기준치 설정체계를 중심으로, 2004
8. Larsen, R.T. : An air quality data analysis system for interrelating effects, standard, and needed source reductions", J. Air Poll. Control Association., 23 ~ 933, 1973
9. 이해용, 이필영 : 통계학입문, 자유아카데미, 1997
10. 선상운, 신뢰성에 기초한 하수처리장의 설계 및 처리효율평가(2001, 한양대학교 대학원 석사학위논문).