

## 가죽, 모피가공 및 제조시설의 폐수처리시설 BAT평가

김영노<sup>†</sup> · 임병진 · 권오상

국립환경과학원

## Assessment of Best Available Technology of Wastewater Treatment Facilities in Leather Tanning and Finishing Industry

Youngnol Kim<sup>†</sup> · Byungjin Lim · Osang Kwon

National Institute of Environmental Research

(Received 17 August 2005, Accepted 17 October 2005)

### Abstract

The effluent limitations for individual industry based on the best available technology economically achievable (BAT) have been required to achieve effective regulation. BAT assessment criteria that are suitable for the circumstances of Korean industry were developed in the previous study. The criteria were applied to determine the BAT for leather tanning and finishing industry. For the evaluation BAT, a subcategorization for the industry considering wastewater characteristics, source equipments, raw material and so on should be suggested. Three subcategories: A) Unharing, Chrome Tan, Retan-Wet Finish, B) Chrome Tan, Retan-Wet Finish, and C) Furskins were proposed in this study. Wastewater discharged from the each category contains high concentration of COD, chrome, nitrogen and sulfide. In particular, the concentration of nitrogen from the subcategory A is significantly greater. Twenty sites were surveyed and wastewater qualities were analyzed. Therefore, six different technologies were applied to the subcategory A for the end-of-pipe treatment technology, and a technology was used in the subcategory B and C, respectively. The technology candidates were evaluated in terms of environmental impacts, economically achievability, treatment performance and economical reasonability. As the result, the technology options for each subcategories: A) primary chemical precipitation + modified Ludzak-Ettinger process (MLE) + secondary chemical precipitation, B) chemical precipitation + typical activated-sludge process + Fenton oxidation, C) chemical precipitation + typical activated-sludge process + batch Fenton oxidation or batch activated carbon treatment were selected as the BAT, respectively.

**Keywords :** Best available technology economically achievable (BAT), Effluent limitations, Leather tanning, Wastewater treatment

## 1. 서 론

BAT(Best Available Technology Economically Achievable) 평가는 오염물질 배출시설허가와 관련하여 배출시설의 배출허용기준이나 시설기준 등의 관리기준을 설정할 때 사용하는 기술평가방법으로 미국과 선진유럽국가에서는 오염물질 사감제도에 활용하고 있다(Hill et al., 1996; EC, 2001). 우리나라의 현행 배출허용기준은 배출시설별 폐수특성이 고려되어 있지 않고 폐수배출량과 배출지역 구분으로 차등화하여 적용하고 있다. 이러한 폐수배출시설 분류체계와 일관된 농도규제 위주의 규제기준 적용방법으로는 폐수처리비용에 있어서 산업체간에 논란의 소지가 있으며, 신기술개발과 도입을 지원시키는 간접적인 원인이 되고 있다. 또한 신규물질에 대한 규제기준을 설정함에 있어 환경정책의 효

율성이 제고되지 않는 등 수질개선에 한계가 있으며 국제적 변화 추세의 적절한 대응에 애로가 있다. 특히 오염총량관리제 추진과 관련하여 오염총량관리 기본계획 및 시행계획에 따른 오염부하 삭감 가능량 산정 시 폐수배출시설별 폐수성상 및 처리효율 제고를 고려한 BAT 평가제도는 필수조건으로 고려되어야 한다.

국내의 가죽, 모피가공 및 제조시설을 사용 원재에 따라 분류하면 우피, 양피, 모피, 돈피, 어피가공시설로 크게 분류할 수 있으며 시설규모는 1~5종까지 다양하다. 이 중 자동차시트 원재와 신발피혁을 주로 생산하는 우피가공업체가 전체의 대부분을 차지하며 비교적 시설규모가 크다(1~3종). 우피가공업체 중에는 대규모시설로부터 1차 가공된 피혁을 받아와 임가공하는 영세한 소규모시설도 다수 있다. 양피생산업체는 국제경쟁력 약화로 해외로 이전하는 등 국내에서는 점차 줄어드는 추세에 있으며 그 밖에 모피, 돈피, 어피 등의 기타 피혁 가공업체 들은 종업원 수 10명이내의 소규모 사업장이 대부분으로 그 수 또한 극히 적다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ynkim@me.go.kr

2000년 현재 가죽제조업이 국내 제조업 전체에서 차지하는 비중은 약 0.4%이나 섬유염색, 펠프·제지산업과 더불어 용수를 많이 사용하는 산업으로 폐수발생량이 많고 폐수 중에 고농도의 유기물과 질소 및 크롬을 함유하고 있다(환경부, 2003; 임 등, 2003). 이 중 질소는 기존 시설로 2003년 폐수배출허용기준에 추가된 질소 배출허용기준을 만족시키기가 곤란함에 따라 2005년 12월 31일까지 총질소(TN)에 대한 배출허용기준을 200 mg/L으로 완화 받고 있는 상황이다. 하지만 이를 시설에 질소처리공정이 도입된 사례가 적어 업체들이 적합기술에 대한 충분한 검증결여와 시설투자에 대한 경제적 부담으로 인해 기술도입이 늦어지고 있다. 따라서 본 배출시설의 질소처리기술에 대한 BAT 평가는 현 상황에서 매우 시급하다고 할 수 있다.

본 연구는 가죽, 모피가공 및 제조시설에 대한 국내의 폐수처리수준을 알아보기 위한 것으로, 대상시설의 폐수배출 특성에 따른 세분류방안을 검토하고, 기 발표한바 있는 BAT 평가방안(김 등, 2005)을 이용하여 각 세분류시설의 처리시설에 대한 BAT 평가를 수행하였다.

## 2. 연구방법

조사대상은 2001년도 환경부 폐수배출시설조사자료(환경부, 2002)에 등록되어있는 183개 시설 중 산업단지 폐수종말처리장에 연계처리하는 시설을 제외한 125개(전체 업체 중 70%에 해당)의 개별배출시설에 대하여 다음과 같은 항목에 대한 설문 조사를 실시하였다.

- 일반현황(부지, 종업원 수 등)
- 생산시설현황(가동일 수, 제품생산량, 매출, 원료 및 용수 사용량, 에너지사용량 등)
- 폐수처리시설현황(처리방법, 처리용량, 투자비용, 운전 및 유지비용, 수질 등)
- 기타(재이용 및 재활용, 청정기술 등)

설문조사를 실시한 업체 중 다시 지역과 규모 등을 고려하여 19개 업체(설문조사업체의 15%에 해당)를 선정하여 처리시설에 대한 상세조사와 수질분석을 실시하였다.

각 업체에서 채수한 원폐수 및 배출수(처리수)는 일반오염물질과 유해오염물질 등 총43개 수질항목에 대해서 분석하였다. 분석방법은 전반적으로 수질오염공정시험법(환경부, 2000)에 준하였으나, PCBs와 VOCs 등 유해오염물질은 일본 환경청의 SPEED 98(일본환경청, 1998)과 미국 APHA의 Standard method (APHA, 1998)에 준하였다.

이상 조사결과로부터 폐수배출특성(생산공정, 사용원료, 제품종류, 폐수특성 등)을 고려하여 배출시설 세분류 방안을 검토하고 한국표준산업분류, 미국 EPA의 배출시설세분류, 일본의 배출시설분류와 비교·검토하여 타당성을 확인하였다. 세분류배출시설별 처리기술의 BAT는 기 개발한 BAT평가방안(김 등, 2005)에 따라 도출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 국내·외 배출시설분류 검토 및 세분류(안)

한국표준산업분류(통계청, 2005)에서는 피혁산업을 봉제의복 및 모피제품 제조업(분류코드 18)과 가죽, 가방 및 신발 제조업(분류코드 24)의 대분류 안에 Table 1과 같은 세분류시설로 분류하고 있다.

현행 수질환경보전법 상의 폐수배출시설분류는 가죽, 모피가공 및 제조시설(배출시설 구분번호 20)로 단일 분류되어 있으며 표준산업분류상의 분류코드 18201과 19101의 시설에 해당한다고 되어있다. 미국은 Leather Tanning and Finishing point source category 안에 폐수성상에 영향을 미치는 단위공정의 종류와 사용원자체의 특성에 따라 Table 2와 같이 총 9개 시설로 세분류하고 있다(US EPA, 2005).

일본은 우리나라의 현행 배출시설분류와 유사하게 세분류 없이 피혁제조업(구분번호 52)으로 단일 분류하고 있으나 포함하는 폐수발생 단위공정을 세정시설, 석회적시설, 탄닝적시설, 크롬욕시설, 염색시설로 상세히 기술하고 있다(일본 환경성, 2005).

피혁제조업의 폐수는 주로 염장 또는 피클링된 상태로 수입되는 원피를 수세하고(수적공정) 원피의 털을 제거(석회적공정)하는 준비공정과 동물피(날가죽)를 가죽으로 가공하는 탈회, 침산, 유성(Tanning)공정에서 발생한다. 석회적 공정에서는 모근의 이완작용에 의해 탈모된 털이 높은 pH와 유화물에 의해 용해되어 고농도의 유기물, 유화물과 함께 고농도의 질소가 발생한다. 석회적을 하는 우피업체들의 대다수는 폐수의 질소농도를 줄이기 위하여 이완해서 떨어져 나온 털을 용해되기 전에 스크린으로 회수하는 모회수 탈모법(Hair saving process)을 도입하여 병행하고 있다. 탈

**Table 1. Korean standards for classifying industries (Leather Tanning and Finishing Industry)**

Code	Industrial classification
18201	Processing of Furskins
18202	Manufacture of Natural Fur Articles
19101	Treating of Raw Hides and skins
19102	Manufacture of Reconstituted Leather and Special Treated Leather

**Table 2. Subcategory of Leather Tanning and Finishing Industry (US EPA)**

Leather Tanning and Finishing Industry (40 CFR part 425)	
A	Hair Pulp, Chrome Tan, Retan-Wet Finish
B	Hair Save, Chrome Tan, Retan-Wet Finish
C	Hair Save or Pulp, Non-Chrome Tan, Retan-Wet Finish
D	Retan-Wet Finish-Sides
E	No Beamhouse
F	Through-the-Blue
G	Shearing
H	Pigskin
I	Retan-Wet Finish-Splits

회 공정에서는 탈회제로 염안( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )이나 유안( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )과 같은 질소계 탈회제를 많이 사용하는데 이 과정에서 고농도의 암모니아성질소가 발생한다. 유성공정에서는 유제로 3가 크롬을 사용하며 이 과정에서 고농도의 유기물과 크롬 폐수가 발생한다. 이 밖에도 염색공정 등에서 폐수가 발생하거나 상기공정보다 낮은 농도의 유기물 함유 폐수가 발생한다.

이와 같이 피혁폐수는 단위공정별로 확연히 다른 폐수가 발생되어 각 단위 공정의 유무에 따라 배출시설을 분류할 수 있다. 피혁제조시설별 폐수성상을 Table 3에 정리하였다. ①의 우피가공시설은 준비공정과 유성공정 및 염색 등의 마무리 공정을 모두 포함하는 시설로 높은 유기물과 질소를 함유한 폐수가 발생한다. ②의 양피가공시설은 양모를 회수한 생가죽을 원료로 사용하므로 석회적공정이 없어 ①시설에 비해 폐수 중의 질소농도가 낮으나 동물성유지성분이 많아 유기물농도는 높다. ③의 상혁가공시설은 석회적 또는 유성공정까지 거친 원피를 할피한 하층피(상혁)를 가공하는 시설로 준비공정이 없다. 따라서 유기물과 질소농도가 ①시설보다 낮은 폐수가 발생한다. ④와 ⑤의 모피가공시설은 가죽과 함께 털을 같이 가공하는 시설로 탈모를 위한 석회적공정이 없어 ②시설과 유사한 농도를 보이며 특히 염색(재유성 포함)가공만 하는 ⑤시설의 경우 타 시설에 비해 가장 낮은 유기물농도를 보인다. Cr(III)은 유성공정이 있는 모든 시설에서 높은 농도로 배출되었다. ⑤시설 폐수가 타 시설의 폐수에 비해 Cr농도가 높게 나타났는데 이는 이 시설에 준비공정이 없어 물 사용량이 적은 관계로 타 시설에 비해 상대적으로 높아진 것으로 사료된다. Table 3에 나타낸 시설 이외에도 돈피가공시설과 어피가공시설이 있으나 두 시설 모두 국내 업체 수가 매우 적고 시설규모 또한 매우 작으며 대부분이 산업단지의 공동방지시설로 연계처리하고 있어 본 연구에서는 제외하였다.

Table 3. Raw water quality

	①	②	③	④	⑤
BOD	1,438.6 <sup>a</sup>	1,914.3	846	1,320	270.9
	± 560 <sup>b</sup>	± 1,020	-	± 349	± 12.6
$\text{COD}_{\text{Mn}}$	1,453.1	1,702	648	1,400	435.0
	± 662	± 687.3	-	± 302	± 1.41
$\text{COD}_{\text{Cr}}$	4,379	7,124.0	2,138	2,850	906.8
	± 3,120	± 4,290	-	-	± 372
SS	2,446.7	1,969.0	650	1,380	283.0
	± 1,580	± 1,100	-	± 390	± 43.8
TN	557.0	167.5	200	205	65.0
	± 251	± 65.3	-	-	± 7.07
TP	10.778	121.55	1.525	15.46	2.2
	± 7.14	± 119	-	-	± 2.07
$\text{Cr}^{+3}$	63.299	21.127	33.09	66.71	126.43
	± 49.6	± 11.8	-	-	± 4.4

Unit: mg/L, ①: Cattle hides treating process, ②: Sheepskins treating process, ③: Splits treating process, ④: Furskins treating process, ⑤: Furskins treatment process (dyeing only)

<sup>a</sup>average, <sup>b</sup>standard deviation

Table 4. Subcategory of Leather Tanning and Finishing point source

Proposed subcategory in this study	EPA (425) <sup>a</sup>	Japan <sup>b</sup>
A: Unhauling, Chrome Tan, Retan-Wet Finish	A, B	52
B: Chrome Tan, Retan-Wet Finish	E, G, I	52
C: Furskins	G	52

<sup>a</sup>A: Hair Pulp, Chrome Tan, Retan-Wet Finish; B: Hair Save, Chrome Tan, Retan-Wet Finish; C: Hair Save or Pulp, Non-Chrome Tan, Retan-Wet Finish; D: Retan-Wet Finish-Sides; E: No Beamhouse; F: Through-the-Blue; G: Shearing; H: Pigskin; I: Retan-Wet Finish-Splits

<sup>b</sup>52(Manufacture of leather): washing process, unhauling process, tanning process, chrome tanning process, dyeing process

이상 살펴본 바와 같이 폐수성상은 준비공정의 유무에 따라 달라진다. 따라서 가죽, 모피가공 및 제조시설을 Table 4와 같이 가죽가공시설과 모피가공시설로 나누고 다시 가죽가공시설을 준비공정의 유무에 따라 구분하여 총 세가지시설로 세분류하였다. 모피가공시설은 ④시설과 ⑤시설의 폐수성상이 크게 다르나 시설수가 매우 적어 하나의 시설로 세분류하였다.

이상 가죽, 모피가공 및 제조시설을 세 가지 시설로 세분류하였으나 국내시설의 대부분이 세분류‘A’시설에 해당되며 세분류‘B’시설과 세분류‘C’시설은 규모가 작고(양피가공시설이외에는 대부분 4종 이하) 그 수가 점점 줄고 있다. 따라서 향후 세분류‘B’시설과 세분류‘C’시설은 통합하여 관리하는 것이 합리적일 것으로 사료된다.

### 3.2. BAT 평가 (세분류‘가’ 시설)

BAT 평가과정은 가죽, 모피가공 및 제조시설 중 조사업체수가 가장 많은 세분류‘A’시설을 대표적으로 제시하였으며 나머지 세분류배출시설에 대해서는 동일한 평가과정을 통해 선정된 BAT와 수질수준만을 제시하였다.

#### 3.2.1. 오염원 특성

본 세분류배출시설에서 발생되는 폐수에는 석회적 및 탈회공정에서 발생되는 고농도의 유기물, 질소, 황화물과 크롬유성공정에서 발생되는 3가크롬이 함유되어있다. 이 중 황화물은 배출규제물질은 아니나 산화되기 쉬워 생물학적 처리 시 폭기조의 용존산소농도를 저하시키는 원인이 되며 황화수소발생으로 악취의 원인이 될 수 있다. 또한 처리되지 않고 배출수에 남아있을 경우 COD값을 증가시키는 원인이 될 수 있으므로 생물학적처리 전에 반드시 제거되어야만 한다. 특히 질소는 2003년 1월부터 배출수질소농도규제가 실시되면서 본 배출시설의 가장 비중이 큰 처리대상 오염물질로 되어졌다. 이로 인해 일부 대규모업체들은 질소처리시설을 도입하였으며 소규모 업체들도 적합한 기술도 입을 검토 중에 있다. 크롬 이외의 유해물질은 VOCs가 미량 검출되었을 뿐 거의 검출되지 않는 것으로 나타났다. 따라서 본 세분류배출시설의 주 처리대상오염물질을 유기오염물질지표 중  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 과 TN, Cr으로 선정하였다.

### 3.2.2. 후보기술

폐수처리공정을 기술별로 분류한 결과 Table 5와 같이 6개의 기술군으로 분류되었다.

각각의 기술들의 처리용량평균으로부터 산정한 기준처리용량은 1,000 m<sup>3</sup>/d로 이 값에 대응하는 각 기술들의 설치비용 및 운전비용 산출결과를 Table 6에 정리하였다. 표 안의 계수  $k$ 는 기준처리용량으로 환산하기 위한 설치용량변환계수(김 등, 2005)로 처리용량변환식은 아래와 같으며 각 업체들의 해당 값을 식에 대입하여 산출하였다.

$$\frac{C_1}{C_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^k \quad (1)$$

여기서,  $V_1$ 과  $V_2$ 는 처리용량을 나타내며,  $C_1$ 과  $C_2$ 는 각각의 설계처리용량에 대응하는 투자비용 또는 운전비용이다.

**Table 5. Technology options**

Option	Treatment unit <sup>a</sup>
A	CP + AP
B	CP + CP + AP
C	CP + CP + AP + SF
D	CP + BP + CP
E	CP + AP + FP
F	CP + MP + FP

<sup>a</sup>CP: chemical precipitation, AP: typical activated-sludge process, SF: sand filtration, BP: Bardenpho process, FP: Fenton process, MP: modified Ludzak-Ettinger process

**Table 6. Investment and O&M cost**

Op-tion <sup>a</sup>	Invest-ment. cost <sup>b</sup>	O&M cost [1,000 WON/yr]				
		Sum	Chem-i-cals	Elec-trical	Sludge disposal	Others <sup>c</sup>
A	1,366,714	499,218	147,763	118,764	140,384	92,307
B	1,632,284	538,272	166,402	130,031	117,171	124,668
C	1,867,075	763,768	336,355	168,319	122,668	136,426
D	1,910,324	688,298	344,298	81,340	149,160	113,500
E	1,835,228	1,282,100	789,856	96,400	145,640	250,204
F	1,811,910	783,409	224,525	148,197	307,280	103,407
$k$	0.80	-	0.81	0.77	0.92	0.51

<sup>a</sup>Treatment capacity: 1,000 m<sup>3</sup>/d, <sup>b</sup>unit: 1,000 WON, <sup>c</sup>included with O&M labor cost

### 3.2.3. 법규 순응평가

법규 순응평가는 “나”지역 배출허용기준을 기준으로 평가하였다. 후보기술 모두 모든 수질항목을 배출기준 이내로 준수하고 있어 법규를 순응하는 수용 가능한 기술로 판단하였다.

### 3.2.4. 환경인자(비수질) 평가

본 배출시설의 처리시설에서 발생하는 악취 원인물질은 대부분 원폐수에 함유되어 있는 고농도의 황화물과 암모니아이다. VOCs도 악취원인물질이 될 수 있으나 전술한 바

와 같이 괴역폐수에는 VOCs가 미량 함유되어 있어 악취에 미치는 영향은 적을 것으로 판단된다. 이들 악취 원인물질들의 대부분은 집수조 또는 처리공정에서 폭기 등에 의해 휘발된다고 가정할 수 있다(US EPA, 2000a, 2000b). 후보기술 모두 저류용량 1일이상의 대용량의 집수조를 보유하고 있어 휘발되는 악취원인물질량의 기술간 차이는 적다고 판단된다. 한편 슬러지발생량 및 에너지 사용량에 대해서도 기술 간에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 후보기술 중 비수질환경에 상대적으로 영향이 큰 기술은 없고 모든 기술이 수용 가능한 것으로 판단하였다.

### 3.2.5. 경제적 수용가능성 평가

경제적 수용가능성 평가는 식 (2)와 같이 대상기술도입이 업체의 경상이익보다 큰 경우(AL값이 0이하가 될) 업체가 폐쇄된다고 보고 업체 폐쇄로 인한 경제파급효과를 검토하였다(김 등, 2005). 대상기술을 기존기술에 도입함으로써 발생하는 비용증가분(IC) 산정 시 ‘기존기술’은 국내에 BAT기준이 적용된 사례가 없어 정해진 기준기술이 없으므로 조사된 기술 중 가장 간단한 기술인 기술A를 기존기술로 가정하였다. 폐수배출시설 운영상의 손실보전분(CP)은 0으로 가정하였다. 구하여진 변수를 이용하여 각각의 후보기술의 AL값을 산정한 결과 0 이하의 값을 갖는 업체는 없는 것으로 나타났다. 따라서 각 후보기술도입으로 인해 폐쇄되는 업체는 없으며 모든 후보기술이 경제적으로 수용 가능한 것으로 판단하였다.

$$AL = FE - IC/(1-CP) \quad (2)$$

여기서,  $AL$ 은 수용한계치(Acceptable Limit),  $FE$ 는 투자비용 상환기간 동안의 경상이익(Future Earning),  $IC$ 는 대상기술을 기존기술에 도입함으로써 발생하는 비용증가분(Incremental Cost),  $CP$ 는 폐수배출시설 운영상의 손실보전분(Percent Cost Pass-through)이다.

### 3.2.6. 기술적 인자 평가

각 후보기술별 처리수 수질을 Table 7에 정리하였으며, BAT평가방안(김 등, 2005)에 따른 본 세분류배출시설의 COD<sub>Mn</sub> 및 TN의 가치인자척도와 기술별 가중가치인자 평가결과를 Table 8, Table 9, Table 10에 각각 나타내었다. 가중인자(WF)는 각 분야 전문가의 겸종을 거쳐 선정된 값을 적용하였으며 처리효율은 Table 8에 근거하여 평가하였다. 그 외의 정성적 평가항목인 운전 및 유지관리용이성, 기존공정에의 도입용이성, 처리성능의 안정성에 대해서는 전문가 평가결과 중 최고 및 최저값을 제외한 나머지 값의 평균을 평가결과로 하였다.

기술A의 정성적 평가항목 점수는 기술A를 기존기술로 보고 운전 및 유지관리용이성과 처리성능의 안정성을 “보통”인 5점으로 하였으며 기존공정에의 도입용이성은 기술A를 기존기술로 가정하였으므로 별다른 기술도입이 필요 없다고 판단하여 10점으로 하였다.

**Table 7.** Effluent qualities

Option	BOD [mg/L]	COD <sub>Mn</sub> [mg/L]	COD <sub>Cr</sub>		SS [mg/L]	TN [mg/L]	TP [mg/L]	Cr		T-Toxicity [eq. mg/L]
			[mg/L]	[%] <sup>c</sup>				[mg/L]	[%] <sup>c</sup>	
A	52.5 <sup>a</sup> ± 32.9 <sup>b</sup>	84.3 ± 13.3	176.6 ± 92.4	96.0	41.2 ± 20.9	299.2 ± 171	1.132 ± 1.24	0.107 ± 0.0448	99.8	0.346 ± 0.110
B	20.3 ± 6.2	45.5 ± 13.3	101.8 -	97.7	18.5 ± 11.6	193.0 ± 125	1.557 -	0.107 -	99.8	0.362 ± 0.137
C	18.7 ± 7.6	34.3 ± 7.3	22.3 -	99.5	14.8 ± 8.3	210 -	1.714 ± 0.607	0.107 -	99.8	0.520 -
D	20.8 ± 11.3	58.1 ± 7.4	103 -	97.6	18.6 ± 8.5	28.7 ± 16.2	0.244 ± 0.136	0.057 -	99.9	0.365 -
E	18.1 ± 8.9	50.2 ± 17.6	133 -	97.0	14.2 ± 7.5	196.9 ± 44.4	0.026 -	0.046 -	99.9	0.483 -
F	9.1 ± 5.5	35.0 ± 6.1	74.3 -	98.3	15.0 ± 6.8	33.5 ± 3.8	0.287 ± 0.061	0.194 -	99.7	0.498 -

<sup>a</sup>average, <sup>b</sup>standard deviation, <sup>c</sup>removal ratio**Table 8.** Criteria for establishing value factors of treatment efficiency

	Value factor										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
COD <sub>Mn</sub> [mg/L]	≥116	116>, ≥106	106>, ≥96	96>, ≥86	86>, ≥76	76>, ≥66	66>, ≥56	56>, ≥46	46>, ≥36	36>, ≥26	26>
TN [mg/L]	≥217	217>, ≥197	197>, ≥177	177>, ≥157	157>, ≥137	137>, ≥117	117>, ≥97	97>, ≥77	77>, ≥57	57>, ≥37	37>

Note: Average concentrations (M) of the effluent COD<sub>Mn</sub> and TN were 71 and 187 mg/L, respectively.**Table 9.** Technical performance comparison results (COD<sub>Mn</sub>)

Technology issues	Option A		Option B		Option C		Option D		Option E		Option F	
	WF	VF	WVF	WF	VF	WF	VF	WVF	WF	VF	WF	WF
Treatment efficiency	60	4	240	8	480	9	540	6	360	7	420	9
Simplicity of O & M	15	5	75	4	60	3	45	3	45	4	60	3
Applicability to the existing facilities	10	10	100	8	80	8	80	3	30	8	80	4
Stability of performance	15	5	75	6	60	8	120	8	120	9	135	9
TWVF			490		680		785		555		695	

WF : value factor, WVF : weighted value factor = WF×VF

WF : weight factor, TWVF : sum of issue WVFs for an option ( $\Sigma$ WVFs)**Table 10.** Technical performance comparison results (TN)

Technology issues	Option A		Option B		Option C		Option D		Option E		Option F	
	WF	VF	WVF	WF	VF	WF	VF	WVF	WF	VF	WF	WF
Treatment efficiency	60	0	0	2	120	1	60	10	600	2	120	10
Simplicity of O & M	15	5	75	4	60	3	45	2	30	4	60	3
Applicability to the existing facilities	10	10	100	8	80	8	80	3	30	8	80	4
Stability of performance	15	5	75	5	75	5	75	10	150	5	75	8
TWVF			250		335		260		810		335	

WF : value factor, WVF : weighted value factor = WF×VF

WF : weight factor, TWVF : sum of issue WVFs for an option ( $\Sigma$ WVFs)

기술B의 운전관리용이성은 기술A에 비해 응집처리공정이 하나 더 있어(2차응집공정) 기술A에 비해 더 많은 운전관리가 필요하다고 판단되어 4점이 주어졌으며, 기존공정에의 도입용이성은 기존기술에 비교적 소규모의 응집처리공정을 추가하는 것은 용이하다고 판단되어 8점이 주어졌다. 처리성능의 안정성은 원수의 부하변동으로 인한 고부하 유입 시 1차응집처리공정에서 처리되지 않은 유기물을 2차응집처리공정에서 처리할 수 있어 기술A보다는 안정적으로

처리되나 타 후보기술에 비해서는 추가된 기술의 처리성능이 떨어진다고 판단하여 6점이 주어졌다. 한편 질소에 대해서는 질소제거공정이 없는 관계로 기술A와 같은 5점이 주어졌다.

기술C의 운전관리용이성은 기술B에 비해 급속여과기가 더 있어 급속여과기의 역세 등을 고려하여 기술B보다 낮은 3점이 주어졌으며, 기존공정에의 도입용이성은 콤팩트한 급속여과기의 추가는 용이하다고 판단되어 기술B와 동일하게

8점이 주어졌다. 유기물에 대한 처리성능의 안정성은 급속여과기의 높은 고형물제거성능을 고려하여 기술B보다 높은 8점이 주어졌으며 질소에 대해서는 기술B와 같은 이유로 기술A와 같은 5점이 주어졌다.

기술D의 운전관리용이성은 생물학적질소제거공정의 SRT 관리 및 약품관리와 추가되는 2차응집침전처리공정의 관리를 고려하여 2점이 주어졌으며, 기존공정에의 도입용이성은 기존기술에 비교적 대규모의 토목공사가 필요한 탈질조의 중설이 용이하지 않다고 판단되어 3점이 주어졌다. 유기물에 대한 처리성능의 안정성은 대용량으로 중설된 생물학적 처리공정의 용량이 원수의 부하변동을 완충시켜줄 수 있으며 탈질조와 2차응집침전공정에서의 유기물제거능 등을 고려하여 8점이 주어졌다. 질소에 대한 처리성능의 안정성은 전탈질과 후탈질공정의 조합은 전탈질만 있는 경우에 비해 안정적이고 고효율의 질소제거능을 얻을 수 있어 10점이 주어졌다.

기술A에 Fenton공정이 추가되어 있는 기술E의 운전관리용이성은 Fenton 공정이 응집공정과 운전이 유사하므로 기술B와 같은 4점이 주어졌으며, 기존공정에의 도입용이성은 응집공정과 같은 이유로 8점이 주어졌다. Fenton의 강한 유기물산화능력을 고려하여 유기물에 대한 처리성능의 안정성은 9점이 주어졌으며 질소에 대한 처리성능의 안정성은 질소제거공정이 없는 관계로 기술A와 같은 5점이 주어졌다.

기술F의 운전관리용이성은 탈질조 부분을 고려하여 기술E보다 낮은 3점이 주어졌으며, 기존공정에의 도입용이성은 탈질조가 1개로 기술D보다 설치가 용이하다고 판단하여 4점이 주어졌다. 유기물에 대한 처리성능의 안정성은 기술E와 같은 이유로 9점이 주어졌으며 질소에 대한 처리성능의 안정성은 기술F의 MLE (modified Ludzak-Ettinger)공법이 후탈질조를 가지고 있는 기술D의 Bardenpho공법보다 질소제거능이 떨어지므로 8점이 주어졌다.

### 3.2.7. 총괄평가 및 BAT 선정

COD<sub>Mn</sub> 및 TN에 대한 경제성 검토결과를 Table 11과 Table 12에 각각 나타내었다. COD<sub>Mn</sub>에 대한 총가중가치인자(TWVF)값은 기술 C가 가장 높았으나 연간오염물질제거량은 499.6 ton에서 517.9 ton으로 기술 간의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

한편 TN에 대한 총가중가치인자(TWVF)값은 기술D와 기술F가 가장 높은 것으로 나타났으며 그이외의 기술은 질소제거공정이 없는 관계로 상위 두 기술에 비해 크게 낮은 값을 나타내었다. 연간오염물질제거량도 기술D 및 기술F와 나머지 기술 간에 큰 차이가 나는 것으로 나타났으며 상위 두 기술의 비용효과를 산정해본 결과 기술D와 기술F 각각 2,340 천원/ton과 5,063 천원/ton으로 기술D가 기술F보다 다소 경제성 있는 기술임을 알 수 있었다. Table 7에 나타낸바와 같이 크롬처리능에서의 기술 간의 차이는 없었으며 연간유해물질 배출량도 기술 간의 차이가 미소한 것으로 나타났다.

Table 11. Cost effect evaluation for BAT selection (COD<sub>Mn</sub>)

Option	TWVF	Removed COD a year [ton/yr]	Costs a year <sup>a</sup> [1,000 Won/yr]	Figure of merit <sup>b</sup> [1,000 Won/ton]
C	785	517.9	850,794	15,983
F	760	517.6	1,054,446	27,282
E	695	512.1	1,296,271	58,632
B	680	513.8	629,482	4,656
D	555	509.2	794,372	24,063
A	440	499.6	563,365	-

<sup>a</sup>The Cost includes annualized investment cost and O&M cost

<sup>b</sup>Each of values was compared with option A

Table 12. Cost effect evaluation for BAT selection (TN)

Option	TWVF	Removed TN a year [ton/yr]	Costs a year <sup>a</sup> [1,000 Won/yr]	Figure of merit <sup>b</sup> [1,000 Won/ton]
D	810	192.8	794,372	2,340
F	805	191.1	1,054,446	5,063
B	335	132.9	629,482	1,704
E	335	131.4	1,296,271	19,649
C	260	126.7	850,794	8,817
A	200	94.1	563,365	-

<sup>a</sup>The Cost includes annualized investment cost and O&M cost

<sup>b</sup>Each of values was compared with option A

이상의 결과를 종합하여 판단한 결과 기술D와 기술F가 가장 우수한 기술이라 할 수 있다. 단 기술F가 기술D에 비하여 질소처리효율과 비용효과의 차이는 작은데 반해 COD<sub>Mn</sub>처리능력이 우수하다고 판단하여 기술F를 본 세분류 배출시설 (20-A)의 BAT로 최종 선정하였다.

나머지 세분류배출시설에 대한 BAT평가도 이상과 동일한 평가과정을 거쳐 도출하였다. 결과, 세분류‘B’시설의 BAT는: 응집침전처리 + 생물학적처리(폭기조) + Fenton처리, 세분류‘C’시설의 BAT는: 응집침전처리 + 생물학적처리(폭기조) + 회분식Fenton처리로 선정되었다. 하지만 세분류 ‘B’와 ‘C’시설은 현재 질소제거공정을 도입한 업체가 없어 기 도입된 기술범위에서 도출된 상기의 BAT기술로는 앞으로 강화되는 질소배출허용기준을 만족하지 못한다. 따라서 향후 이들 시설에 대한 질소제거공정의 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료된다.

### 3.2.8. BAT 기준

이상 도출된 각 세분류배출시설의 BAT 처리수준을 Table 13에 정리하였다. BOD와 TN 등의 일반오염물질은 세분류 ‘A’시설이 타 시설에 비해 가장 낮게 나타났다. 그 밖의 수질항목에서는 세분류시설 간에 큰 차이 없이 중금속, VOCs 중 Toluene 등이 미량 검출되었을 뿐 POPs 물질은 검출되지 않았다.

## 4. 결 론

가죽, 모피가공 및 제조시설에 대한 세분류 방안을 검토

**Table 13.** BAT Effluent qualities

Pollutant	Unit	Subcategory		
		A	B	C
BOD	[mg/L]	9.1±5.5	38.6±25.1	39.9±18.0
COD <sub>Mn</sub>	[mg/L]	35.0±6.1	72.5±20.8	87.0±17.2
COD <sub>Cr</sub>	[mg/L]	74.3	86.4±57.6	578
SS	[mg/L]	15.0±6.8	19.7±9.8	52.0±20.8
TN	[mg/L]	33.5±3.8	152.5±53.0	200
TP	[mg/L]	0.29±0.06	0.15±0.21	0.382
Cr	[µg/L]	194.0	108.0±91.2	246.0
Cu	[µg/L]	17.0	68.4±55.8	9.0
Pb	[µg/L]	265.0	198.4±44.3	140
Cd	[µg/L]	2.0	2.9±1.27	N.D.
Hg	[µg/L]	N.D.	N.D.	N.D.
As	[µg/L]	17.0	7.27±12.6	N.D.
PCBs	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Benzene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Chloroform	[ng/mL]	N.D.	0.800±1.39	13
1,2-dichloroethane	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,1-trichloroethane	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Trichloroethylene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Toluene	[ng/mL]	1.0	1.53±1.39	20
Tetra-chloroethylene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Ethylbenzene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	3.8
m,p-xylene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	12.1
Styrene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	0.7
1,4-dichlorobenzene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-trichlorobenzene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Naphthalene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pyrene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Pyrene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
4-chloro-3-methylphenol	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,6-trichlorophenol	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-trichlorophenol	[ng/mL]	N.D.	0.17±0.289	N.D.
2,3,4,6-tetra-chlorophenol	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
penta-chlorophenol	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Hexa-chlorobenzene	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Heptachlor	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Aldrin	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
trans-chlordane	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
cis-chlordane	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Endrin	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
o,p'-DDT	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
p,p'-DDT	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.
Mirex	[ng/mL]	N.D.	N.D.	N.D.

Note: N.D. means not detected

한 결과, A) 준비공정 및 크롬유성공정을 포함하는 원피가공시설, B) 준비공정이 없으며 크롬유성공정을 포함하는 원피가공시설, C) 모피가공시설의 총 세 가지 시설로 세분류하였다. 단 국내피혁시설의 대부분이 세분류 'A'시설에 해당되며 세분류 'B'시설과 세분류 'C'시설은 규모가 작고 그 수가 점점 줄고 있어 향후 세분류 'B'시설과 세분류 'C'시설은 통합하여 관리하는 것이 합리적일 것으로 사료된다.

각 세분류배출시설별 BAT를 선정하여 총 43개 수질항목에 대한 처리수준을 도출한 결과, 세분류 'A'시설의 BAT는 모든 항목에서 현행기준보다 크게 낮은 수질을 보였다. 하지만 세분류 'B'시설과 세분류 'C'시설의 BAT는 앞으로 강화되는 질소배출허용기준을 만족하지 못하였다. 따라서 향후 이들 시설에 대한 질소제거공정의 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구는 오염물질 처리공정에 대한 체계적 평가와 최적처리공정 및 기술 도출에 적용할 수 있는 기틀을 제공하였으며, 평가된 배출시설별 BAT 처리수준은 폐수배출시설별 처리기술 수준을 판단할 수 있는 평가자료 및 처리기술 수준에 근거한 업종별 폐수배출허용기준의 차등화연구에 주요자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 BAT 평가는 향후 국내 업체들의 수처리기술을 일총 향상시키는 견인차역할과 환경부에서 추진하고 있는 산업폐수관리체계 개선 및 21세기 산업폐수관리정책 수립에 필요한 기초 자료로 활용이 기대된다.

## 사    사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 김영노, 임병진, 권오상, 처리기술수준 근거의 폐수배출허용 기준 설정을 위한 BAT평가 도입방안, *한국육수학회지*, 38(3), pp. 281-288 (2005).
- 일본 환경성, 수질오염방지법, <http://law.e-gov.go.jp/thmldata/s46/s45/s45ho138.html> (accessed Jun 2005).
- 일본 환경청, 내분비계장애물질에 대한 분석방법(Speed 98) (1998).
- 임재명, 이상호, 정재춘, 유태종, 이장훈, 원찬휘, 배해룡, 김동일, 산업폐수처리공학, 동화기술 pp. 432-437 (2003).
- 통계청, 한국표준산업분류, <http://www.nso.go.kr/newnso/standard/industry/industry.html> (accessed Jun 2005).
- 환경부, 수질오염공정시험방법 (2000).
- 환경부, 2001 폐수배출시설조사 (2002).
- 환경부, 환경통계연감 제16호 (2003).
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C. (1998).
- European Commission (EC), *The Impact of Best Available Techniques (BAT) on the Competitiveness of European*

- Industry* (2001).
- Hill, R., Lepow, S., Levine, M., Michaud, J., Neugeboren, S., Siciliano, C. and Witt, R., *Outline of Clean Water Act* (1996).
- US EPA, *Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category* (2000a).
- US EPA, *Leather Tanning and Finishing Industry Effluent Guidelines*, 40 CFR 425 (2005).
- US EPA, *Technical Development Document for the Final Action Regarding Pretreatment Standards for the Industrial Laundries Point Source Category* (2000b).