

Analytical method for combustible waste contaminated by the HF leakage from industrial process

Young-Yeul Kang, Yong-Jun Kim, Woo-Il Kim[★] and Cheol-Woo Yoon,
Jin-Mo Yeon, Sun-Kyoung Shin and Gil-Jong Oh

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received October 28, 2013; Revised June 7, 2014; Accepted June 7, 2014)

산업공정에서 불산누출로 오염된 가연성 폐기물의 분석방법 연구

강영렬 · 김용준 · 김우일[★] · 윤철우 · 연진모 · 신선경 · 오길종

국립환경과학원 환경자원연구부 자원순환연구과
(2013. 10. 28. 접수, 2014. 6. 7. 수정, 2014. 6. 7. 승인)

Abstract: Hydrofluoric acid (HF), a typical inorganic acid, has been used in the industry for its various usage and classified as the toxic compound, because it can cause the pneumonia and pulmonary edema when it was exposed to respiratory organs. The official environmental analytical method for fluorine and its compound in waste has not been developed. For this reason, we have faced some problem to treat the contaminated wastes by the HF leakage from industrial process. In this study, prepared for analytical method for combustible waste (crop, trees, etc.) generated from HF leaking accident and to be applied as the official analytical method for fluorine contaminated waste when the fluorine and its compound will be regulated as a hazardous material by the waste management law later.

요 약: 불화수소는 유리의 식각, 금속의 녹 제거 등 산업계에서 많이 사용되는 대표적인 무기산이며 노출 시 눈, 코, 목안을 강하게 자극하고, 흡입 시 폐렴, 폐수종 기관지염을 일으키는 대표적인 유독물질에 해당하는 화학물질로 구분되어 있다. 현행 폐기물공정시험기준에는 불소화합물에 대한 함량분석방법이 마련되어 있지 않아 최근 발생한 불화수소 누출사고로 발생한 불산에 오염된 농작물, 수목 등 가연성 폐기물의 신속하고 안전한 처리방법 마련에 어려움을 겪었다. 본 연구에서는 불화수소 누출사고로 발생한 가연성 폐기물(농작물, 수목 등) 중 불소 및 불소화합물의 함량분석방법 마련을 통해 폐기물의 불산 오염여부를 판단하고 적절한 폐기물 처리방법을 제시하고, 향후 이 방법을 폐기물 관리법상에 지정폐기물에 함유된 유해물질로 불소 및 불소화합물에 대한 항목 추가 시 폐기물공정시험기준으로 활용하고자 한다.

Key words: Hydrofluoric acid (HF), leaking accident, combustible waste, analytical method

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7511 Fax : +82-(0)32-568-1656

E-mail : lskpmr@hanmail.net

1. 서 론

플론의 대체원료나 불소수지의 원료, 유리표면 가공, 골프클럽 티탄헤드나 냄비 등의 금속의 표면처리 또는 반도체 표면처리제로 사용되는 불화수소는 흡입 또는 피부에 접촉하거나 삼키면 매우 유독하고 심한 화상을 일으키는 유독물에 해당하는 화학물질이다.¹⁻² 또한, 불화수소는 공기 중으로 누출 시 인체나 식물의 표피의 물에 녹아 불산이 되며 조직 내 미네랄성분과 결합하여 독성을 나타내는 것으로 알려져 있으며,³⁻⁸ 식물의 생장저해 및 불소에 오염된 식품 섭취 시 인체에 악영향을 준다는 연구결과가 보고된 바 있다.⁹

해외에서 발생한 인도 보팔시의 MIC (Methyl isocyanide) 누출사고, 이탈리아 세베소의 다이옥신 누출 사고, 스위스 바젤제약회사 화재사고, 미국 미시간주 PBB 사고와 국내에서 발생한 2012년 경북 구미, 2013년 경기도의 불화수소 누출사고는 수많은 인명피해와 재산피해 및 사고 후유증을 유발하는 화학물질 누출사고로서 유해화학물질에 대한 안전관리 및 관련 법·제도의 정비 필요함을 보여준다.¹⁰⁻¹¹ 또한, 국내의 불화수소 누출사고로 인하여 사고지역의 농작물, 수목 등에 대한 불화수소의 오염여부 판별방법과 불화수소에 오염된 가연성 폐기물에 대한 신속하고 안전한 처리방법이 요구되었다.

본 연구에서는 폐기물의 불화수소 오염여부를 판별하기 위하여 국내의 고상시료 중 불소 및 불소화합물의 함량시험방법으로 사용되는 자외선/가시선 분광법과 이온전극법 중에서 정량한계가 우수한 자외선/가시선 분광법을 사용하는 분석방법(안)을 마련하고 폐기물 시료에 대한 적용성을 검토하였다.¹²⁻¹⁵ 다만, 시료의 조제방법은 고온건조과정에서 폐기물에 잔류하고 있는 불화수소의 증발로 인한 2차 사고를 방지하기 위하여 동결건조한 후 입자의 크기를 0.5~5 mm로 분쇄하는 방법을 채택하였다. 본 연구결과는 향후 불화수소 누출사고로 발생한 가연성 폐기물(농작물, 수목 등)의 불화수소 오염여부를 판별하여 불화수소에 오염된 폐기물의 신속하고 안전한 처리에 활용할 수 있을 것이다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 분석방법 비교검토¹²

국내의 고상시료 중 불소 및 불소화합물의 함량분석방법으로는 토양공정시험방법 중 자외선/가시선 분

광법과 이온전극법이 사용되고 있다. 자외선/가시선 분광법은 정량한계가 10 mg/kg이며, 정밀도가 30% 이내로 불소가 진홍색의 지르코늄-발색시약과의 반응으로 무색의 음이온복합체를 형성하는 과정을 이용하여 불소의 양이 많아질수록 색깔이 옅어지게 되는 원리를 이용한 분석방법으로서 전처리 방법은 시료 중 불소이온의 고정을 위한 CaO와 시료 혼합물의 회화과정과 증류과정으로 크게 구분할 수 있다.

이온전극법은 시료의 불소이온을 전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 불소를 정량하는 방법으로서 정량한계는 50 mg/kg이며, 정밀도가 30% 이내로 자외선/가시선 분광법보다 정량한계가 높다. 전처리 방법은 자외선/가시선 분광법과 동일하나, 분석 시 다량 양이온들과 불소이온의 착물 형성, pH에 따른 간섭, 온도에 따른 전위차의 변화 등 다양한 방해요인이 존재한다.

따라서, 본 연구에서는 정량한계가 우수하고, 분석 시 방해인자와 전처리 시 간섭물질의 제거가 용이한 자외선/가시선 분광법을 이용하였다.

2.2. 시료의 준비

불산으로 오염된 시료는 불산가스 누출지점 주변의 농작물을 채취하였으며, 풍향을 고려하여 사고지점으로부터 거리를 두고 임의로 불산 노출이 심한 지역, 중간 지역, 불산노출이 미약하나 노출되었을 가능성이 있는 지역의 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 폴리에틸렌백에 넣어 오염되지 않도록 밀봉한 후 실험실로 옮겨 동결건조하였다.

채취한 시료는 폐기물공정시험방법에 따라 입경 5 mm 미만으로 분쇄하여 사용하였다. 준비된 시료는 실험실에서 오염되지 않도록 구분하여 보관하였다.

2.3. 시약 및 기구

불소고정을 위해 사용된 산화칼슘(SHOWA, SR, Japan)은 98% 이상의 시약을 사용하였다. 전처리에 사용된 과염소산(JUNSEI, GR, Japan)은 70% 농도의 제품을 사용하였으며, 과염소산은 용액(17.5%)은 과염소산은(KANTO, GR, Japan) 17.5 g을 증류수에 녹여 100 mL로 조제하였다. 니트로페놀 지시약(0.5%)은 니트로페놀(KANTO, GR, Japan) 0.5 g을 증류수에 녹여 100 mL로 조제하였으며, 수산화나트륨 용액(50%)은 수산화나트륨(YAKURI, GR, Japan) 50 g을 증류수에 녹여 100 mL로 조제하였다.

발색 시약인 지르코닐산-SPADNS 혼합액은 지르코

닐산(KANTO, GR, Japan) 용액과 SPADNS 시약(Alfa Aesar, GR, UK)을 같은 부피만큼을 혼합하여 갈색용기에 보관하여 사용하였다. 시약 조제에 사용한 증류수는 3차 증류한 증류수를 사용하였으며 바탕시험에서 불소가 검출되지 않는 것을 확인하였다.

불소 증류장치는 Gerhardt사의 VAPODEST10 증류장치를 이용하여 시료를 준비하였다.

2.4. 분석방법

불산으로 오염된 시료는 토양오염공정시험기준 불소-자외선/가시선 분광법을 참고하여 실험을 수행하였다. 분석방법은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 동결 건조된 시료 1 g을 정확하게 취하여 50 mL 용량의 니켈도가니에 넣고 산화칼슘 분말 5 g을 가하고 완전 혼합하였다. 이때 시약마탕시료로서 산화칼슘 분말 5 g만을 니켈도가니에 넣어 함께 전처리하였다. 500 °C의 전기로에서 5 시간 회화한 다음 2 시간 동안 800 °C까지 온도를 높이면서 가열한 후 식혔다. 회화된 내용물을 증류수 25 mL와 70% 과염소산 50 mL로 씻어

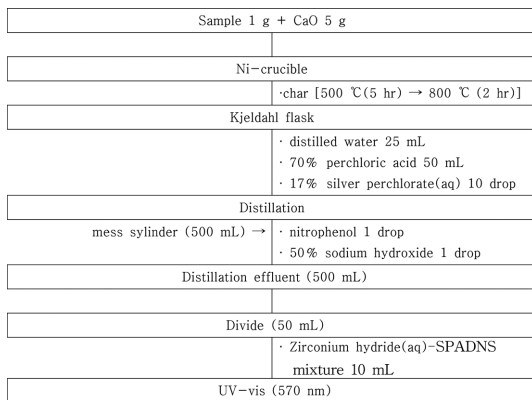


Fig. 1. Flowchart of analytical method for fluoride contents in waste.

800 mL 킬달플라스크에 옮기고 17% 과염소산은 용액 10 방울을 가해 용액이 우유빛으로 변하는 경우 이 용액을 10 방울 더 가하고 전처리장치에 연결하였다. 킬달플라스크 안의 액의 온도가 135±2 °C로 유지되도록 온도를 조절한 후 증류장치를 이용하여 증류를 시작하여, 미리 니트로페놀 지시약 1 방울과 50% 수산화나트륨용액 1 방울을 넣은 500 mL 메스실린더를 사용하여 유출액을 받고 480 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다. 소량의 정제수로 장치를 씻어 주고 씻은 액과 정제수를 넣어 표선까지 채웠다. 증류액에 노란색이 없어지면 50% 수산화나트륨용액을 추가하여 증류액이 알칼리성을 유지하도록 하였다.

검정곡선은 불소이온 표준액(10 mg/L)을 0~7.0 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 희석하였다. 전처리한 시료에서 50 mL를 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 지르코닐산-SPADNS 혼합액 10 mL를 가하여 잘 혼합한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 옮겨 570 nm에서 흡광도를 측정하였다. 본 연구의 정량한계는 10 mg/kg이며, 정밀도 30% 이내였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법의 유효성 확인

본 연구에서는 산업공정에서 불산누출로 인하여 발생된 가연성폐기물의 불소함유량을 확인하고자 토양오염공정시험기준 불소 ‘ES 07351(2009)’을 준용하였으며 진홍색의 지르코늄(zirconium)-SPADNS 발색시약과의 반응을 통하여 분석을 수행하였다.

정량분석에 사용된 검정곡선은 제시한 농도 범위에서 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R²)가 0.98 이상일 때 유효하다고 판단하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Concentration(mg/L)	Absorbance
0.0	1.2179
0.1	1.1995
0.2	1.1786
0.4	1.1419
0.8	1.0578
1.4	0.9624

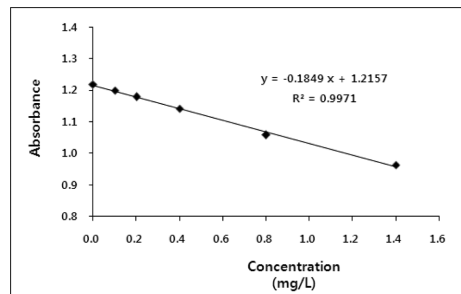


Fig. 2. Calibration curve of fluoride ion.

Table 1. HF concentration(mg/kg) in flammable waste

Sample	Concentration(mg/kg)				RSD(%)	
	1st	2nd	3rd	Avr.		
High (>1,000)	H-1	7,439	6,651	6,277	6,789	7.1
	H-2	4,862	5,455	5,294	5,204	4.8
	H-3	3,224	3,102	2,606	2,977	9.0
Medium (100~1,000)	M-1	522	537	324	461	21.0
	M-2	273	199	255	232	13.2
	M-3	115	103	93	104	8.9
Low (<100)	L-1	83	65	58	68	15.3
	L-2	34	53	46	45	17.7
	L-3	37	42	21	33	26.8

검정곡선은 진홍색의 지르코늄(zirconium)-SPADNS 발색시약과의 반응으로 무색의 음이온복합체(ZrF_6^{2-})를 형성하므로 불소의 양이 많아질수록 발색이 옅어지게 된다. 따라서 불소의 농도가 증가할수록 흡광도 값이 작아지는 검정곡선이 그려진다. 검정곡선의 결정계수(R^2)는 0.9971이었다.

3.2. 실제시료 분석

본 연구에서 제시한 분석방법으로 실제시료에 대한 적용성을 검토하기 위하여 경북 구미에서 불산 누출로 인하여 발생된 가연성폐기물을 채취하여 분석하였다. 분석 결과에 대하여 농도별로 임의 구분하여 3회 반복한 결과를 비교하여 Table 1에 정리하였다. 농도별 구분은 고농도 시료(>1,000 mg/kg), 중간농도 시료(100~1,000 mg/kg), 저농도 시료(<100 mg/kg)로 분류하여 각 분류별 3 개의 시료를 3회 반복 분석하였다.

시료별 분석결과 고농도의 시료는 평균 2,977~6,789 mg/kg의 시료로서 정밀도 4.8~9.0%의 결과를 확인할 수 있었다. 중간농도 시료는 평균 104~461 mg/kg의 불소이온을 검출할 수 있었으며, 정밀도 8.9~21.0%의 결과를 확인하였다. 저농도의 경우 33~68 mg/kg의 시료로서 정밀도 15.3~26.8%의 결과로 나타났다. 본 실험을 통해 불산에 노출된 가연성 폐기물의 실제시료 분석결과 고농도 시료, 중간농도 시료, 저농도 시료 모두 분석 정밀도 30% 이내를 만족함을 확인할 수 있었으며, 본 실험방법에 따라 분석할 경우 그 결과가 유효함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업공정에서 불산누출로 오염된 가

연성 폐기물의 불소함유량을 파악하여 발생된 폐기물의 신속하고 안전한 처리 또는 오염규명을 위한 분석방법의 제안을 위하여 가연성 폐기물 중 불소에 대한 함량 분석방법을 마련하였다.

1. 가연성 폐기물의 불소함유량 분석방법은 토양오염공정시험기준 중 불소(ES 07351) 분석방법을 준용하여 분석방법을 정립하였다. 기존 분석방법 중 가연성 폐기물에 잔류하는 불화수소의 휘발을 방지하기 위해 동결건조를 제안하였으며, 폐기물공정시험기준의 시료규격 일치 및 균질화를 위해 5 mm 이하로 시료를 조제하였으며, 분석방법의 적용성을 확인하였다.

2. 분석방법의 유효성을 확인하기 위하여 검정곡선의 직선성을 확인하여 결정계수(R^2)가 0.9971임을 확인하였으며, 정량한계(LOQ) 10 mg/kg 이하, 정밀도(RSD) 30% 이하로 분석방법에 적합하였다.

3. 실제시료의 분석결과 불산누출 지역의 고농도 시료는 평균 2,977~6,789 mg/kg, 중간농도 시료는 104~461 mg/kg, 저농도 시료 33~68 mg/kg로 불소가 검출됨을 확인하였다.

4. 본 연구에서 제시된 가연성 폐기물 중 불화수소 함량 분석방법을 통하여 향후 불화수소 오염여부의 판별과 신속하고 안전한 폐기물의 처리를 위해 활용될 수 있으며, 향후 폐기물 관리법상 지정폐기물에 함유된 유해물질로 불소 및 불소화합물이 추가되면 지정폐기물 여부를 판단하기 위한 분석방법으로 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, 'Development of environmental technology for recycling multicomponent waste acid

- including hydrofluoric acid and acetic acid', 2008.
2. National Institute of Environmental Research, 'Hydrogen fluoride', 2009.
 3. Division of Chemical Health and Safety of the American Chemical Society, 'Hexafluorine decontamination of 70% hydrofluoric acid (HF) vapor facial exposure : Case report', 2011.
 4. J. Asaria, O. C. Kobusingye, B. A. Khingi, R. Balikudembe, M. Gomez and M. Beveridge, 'Acid burns from personal assault in Uganda', *Burns* **30**, 78-81 (2004).
 5. Martin W. Dnser, Markus Öhlbauer, Josef Rieder, Isabella Zimmermann, Helmut Ruatti, Anton H. Schwabegger, Florian Bodrogi, Georg M. Huemer, Barbara E. Friesenecker, Andreas J. Mayr, Philipp Lirk, 'Critical care management of major hydrofluoric acid burns: a case report, review of the literature, and recommendations for therapy', *Burns*, **30**, 391-398 (2004).
 6. R. L. Sheridan, C. M. Ryan, W. C. Quinby Jr, J. Blair, R. G. Tompkins and J. F. Burke, 'Emergency management of major hydrofluoric acid exposures', *Burns*, **21**(1), 62-64 (1995).
 7. J. J. R. Kirkpatrick, D. S. Enion and D. A. R. Burd, 'Hydrofluoric acid burns: a review', *Burns*, **21**(7), 483-493 (1995).
 8. J. E. Lee, B. S. Suh, C. H. Jo, W.-C. Lee, 'Hydrofluoric Acid Burns: A Case Report', *Korean J Occup Environ*, **23**(2), 255-233 (2011).
 9. Korea Food & Drug Administration, 'Risk Profile : Fluorine', 2010.
 10. OECD, 'OECD Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response', 2003.
 11. OECD, 'Cuidance on Developing Safety Performance Indicators', 2003.
 12. Ministry of Environment, Official test method enacted by Korean Ministry of Environment-soil, 2009.
 13. USEPA Method 9214, Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode, 1996.
 14. ASTM methods D4646-87, D5233-92, D3987-85.
 15. KS M 0036, General rules for ion-selective electrode method, 2008.