

## Hydrogen Sulfide in Wastewater Generated by Hydrogen Induced Cracking Test: Cause and Safety Measures

Kyu Yeol Lee<sup>1#</sup>, Hong Min Kang<sup>1</sup>, Ji Hun Jo<sup>1</sup>, Jeong Ryul Kim<sup>2</sup>, Seon Oh Park<sup>1</sup>, Yong Sun Im<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Nakdong River Basin Environmental Office, 5, Jungang-daero 250beon-gil, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, Korea

<sup>2</sup> Korea Environment Corporation, 34, Nakdongbuk-ro 681beon-gil, Buk-gu, Busan, Korea

### Abstract

During the process of treating various wastewater, toxic gas such as hydrogen sulfide is generated due to the chemical reaction among unknown chemicals contained in wastewater, causing an accident that kills or injures workers and requires evacuation of people in neighboring areas. This study tested the reaction of sodium hydrogen sulfide generated during hydrogen induced cracking with sulfuric acid to confirm the occurrence of hydrogen sulphide and proposed safety countermeasures to prevent similar disasters from recurring. Hydrogen sulphide gas used during the process of hydrogen organic crack test reacts with sodium hydroxide in a neutralization tank and a gas scrubber to produce sodium hydrogen sulphide. Highly toxic hydrogen sulphide gases are produced violently when wastewater containing sodium hydrogen sulfide is mixed with sulfuric acid wastewater. In order to prevent the occurrence of harmful gases due to adverse reactions during wastewater treatment, the process of generating consigned wastewater should be well identified in advance, along with the detailed information on the composition and properties of the wastewater. In addition, more attention should be paid to adverse reactions of mixed wastewater.

**Key words:** wastewater treatment, hydrogen sulfide, sodium hydrogen sulphide, sulfuric acid, sodium hydroxide, chemical reaction, Hydrogen Induced Cracking (HIC)

### 1. 서론

2018년 11월 28일 부산 사상구의 한 폐수처리 업체에서 경북 포항 소재의 한 철강업체로부터 위탁받은 폐수 24톤 중 약 8~10톤을 산성(황산) 폐수 40톤가량이 들어있던 집수정에 투입하던 중 황화수소로 추정되는 유독성 가스가 발생하였다. 이 사고로 현장 근로

자 4명, 운전기사 2명, 회사 임원 1명 등 7명이 가스를 흡입하여 3명이 사망하고 1명은 의식불명, 3명은 경상을 당하는 사고가 발생하였다(MBN News).

이에 앞서 2017년 5월 11일, 경남 양산 산막공단 소재 모 폐수처리업체에서는 스테인리스강 산세처리 후 발생한 폐질산 6.5톤의 위탁 폐수를 공장 내 저장조에 옮겨 처리하던 중 대량의 황색가스 누출사고가 발생

<sup>#</sup> The 1st author: Kyu Yeol Lee, Tel. +82-52-228-5803, Fax. +82-52-228-5889, e-mail. [waabang@korea.kr](mailto:waabang@korea.kr)

<sup>\*</sup> Corresponding author: Yong Sun Im, Tel. +82-52-228-5800, e-mail. [egzero68@korea.kr](mailto:egzero68@korea.kr)

하여 인근 주민이 긴급대피 하는 사고가 발생하였다 (The Busan ilbo News).

그리고 부산 사상구에서는 지난 2017년 6월 1일 오전 7시 54분경, 한 폐수처리업체의 폐수저장수조(80 m<sup>3</sup>)에서 황색가스가 누출되어 공장 인근 주민 150여명을 즉시 대피시키고 반경 1km 이내 주민 2만 여명에게 대피를 권고하는 사고도 발생한 바 있다. 서로 다른 폐수를 혼합하고 처리하는 저장수조 내에서 성분이 다른 이종(異種)의 화학물질이 함께 반응하여 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 등의 질소산화물이 생성되어 외부로 누출되었던 것이다. 다행히 이 사고로 인해 인명피해는 발생하지 않았으나 수조에 남아있던 폐수와 발생가스 중화처리를 위해 많은 시간과 인력이 투입되었으며 인근 주민들이 불안에 떨어야 했다(YNA News) <Figure 1>.



Figure. 1. News that a hydrogen sulfide leak occurred in Busan wastewater treatment company

이와 같이 위탁폐수 처리 중 폐수에 포함되어 있던 미상의 화학물질 간 화학반응으로 인해 이산화질소 또는 황화수소 등의 유독성 가스가 발생하여 작업자가 사망 또는 부상당하고 인근 주민이 대피하는 사고가 끊임없이 발생하고 있다.

폐수처리업체에서는 여러 공장 등에서 배출되는 물에 액체성 또는 고체성의 수질오염물질이 섞여 있어 그대로 사용할 수 없는 폐수를 고체와 액체분리, 물리화학적, 생물화학적, 열처리방법 등 폐수의 특성에 맞는 여러 가지 방법을 이용하여 유해물질이나 오염물질을 제거한다. 다종다양한 화학물질이 포함되어

있는 폐수가 폐수처리업체로 수거되고 처리되는 과정에서 미상의 화학물질 간 반응에 의한 유독성 가스 증독 또는 인화성 가스 발생에 의한 화재·폭발 사고 가능성이 상존하고 있다.

따라서 사고의 예방을 위해서는 위탁 폐수에 포함되어 있는 폐수의 성분 분석 및 이종 폐수 간의 반응성 시험 등을 통한 이상반응 유무를 파악하는 절차가 매우 중요하다.

위에서 언급한 부산 사상의 황화수소 누출 사고의 경우에도 새로 위탁받은 폐수의 냄새와 색깔은 평소와 공급받던 위탁 폐수와 많이 달랐으나 정밀검사 대신 리트머스 시험지로 간이 확인만 하고 강알칼리와 강산성의 두 폐수를 동일 집수정에서 혼합하여 발생하였다(The Kookje Daily News).

경찰 수사 결과에 따르면 경북 포항 소재 철강업체의 기술연구소에서 철강 부식 실험을 위해 사용한 황화수소를 제대로 중화하지 않고 폐수와 혼용해 보관하다 폐수처리업체에 위탁 처리하는 과정에서 유독물질에 대한 정보를 고지하지 않아 사고가 발생한 것으로 확인되었다(Nocut News).

이와 관련하여 본 연구에서는 수소유기균열 시험 후 배출된 폐수의 처리과정에서 유독성 화학물질인 황화수소 발생 가능성을 알아보고 유사 사고가 재발하지 않도록 폐수처리 작업의 안전 대책을 함께 제시하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

앞에서의 기술과 같이 폐수의 처리과정에서 이용되는 화학물질간 반응성을 실험을 통해 조사하였다.

1. 수소유기균열(HIC, Hydrogen Induced Cracking) 시험 (NACE Standard TM0284-2003 Item No. 21215) 원유를 비롯한 다량 다종의 화학물질을 원거리로 이송하는 배관은 일반적으로 금속성 강재(鋼材)를 사용하고 있으며 특히, 송유관에 사용되는 강재는

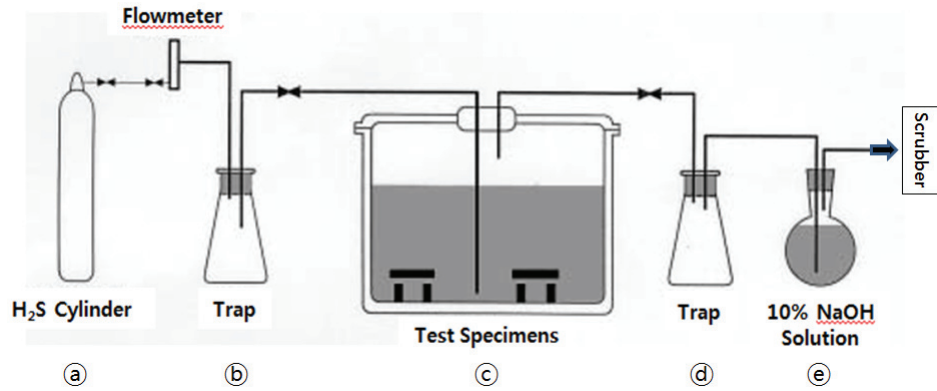


Figure 2. Schematic diagram of Hydrogen Induced Cracking Test

API(American Petroleum Institute) 강재라고 한다.

원유 등을 운송하는 금속재 강관은 사용 환경의 영향으로 인해 수소(H<sub>2</sub>) 또는 황화수소(H<sub>2</sub>S)에 노출될 가능성이 높는데, 이로 인하여 수소 원자가 강재의 조직 내부로 침투하게 되면 조직의 기계적 성질이 변화되어 균열이 발생하게 된다. 따라서 API 강재는 수소 또는 황화수소에 대한 내구성 및 내화학성이 요구되므로 수소유기균열 시험설비를 이용하여 균열의 정도를 관찰하는 시험을 한다.

수소유기균열 시험은 금속 시험편을 해수에 침전시킨 상태에서 수소 또는 황화수소를 지속적으로 가할 때 부식에 의하여 발생된 수소 원자가 시험편 강재의 조직 내부로 침투함에 따라 조직의 기계적 성질이 변화되어 균열이 발생하는 정도를 측정하는 시험 방법으로서 <Figure 2>에 수소유기균열 시험의 개략도를 나타내었다.

<Figure 2>에서 황화수소(H<sub>2</sub>S) 가스용기(a)로부터 도입된 가스는 Trap(b)를 통하여 시험조(c)에서 포화되어 강재 시료와 접한 후, 상부 배관으로 Trap(d)를 통하여 중화조(e)로 이동한다. 중화조로 유입된 황화수소 가스는 10% 수산화나트륨(NaOH) 용액과 반응하여 황화수소나트륨 수용액이 생성되고, 잔류가스는 상부 배관을 통해 가스세정장치(Scrubber)에서 세정된 뒤 대기로 배출된다.

(가)는 황화수소와 수산화나트륨의 중화반응식을 나타낸다(Kim, *et. al.*, 2011).

이때 시험조 내부는 시료의 시험이 종료될 때까지 일정한 환경으로 유지되어야 하지만 중화조의 수산화나트륨이 지속적으로 황화수소와 반응하여 황화수소나트륨이 생성됨으로써 중화 능력이 감소되게 된다. 따라서 일정시간이 경과하면 사용된 수산화나트륨 용액을 교체해야 하므로 중화조에서 배출관을 통해 반응 생성물인 황화수소나트륨 수용액을 배출하고, 새로운 수산화나트륨 용액을 충전하게 된다.

여기서 시험조(c)에서는 인공해수나 5% NaCl용액에 초산을 첨가한 용액으로 HIC 시험방법은 NACE 규격에 제시되어 있으나 수요자들의 제품에 대한 요구가 다양하고 가혹해짐에 따라 보다 엄격한 시험방법을 택하고 있다(Kim, *et. al.*, 2004).

위와 같이 수소유기균열 시험을 거친 폐수는 다량의 황화수소나트륨이 존재할 수 있으며, 철강업종의 특성상 산세와 수세 과정을 거치며 도금공정이 포함된 업체가 대부분으로 피막공정 등의 금속성 물질이 다량 포함된다(Byeon, *et. al.*, 2010). 또한 황화물은 산업계에서 발생하는 산성가스 성분들(이산화탄소, 황화수소, 유기황화물, 페놀 등)이 중화제로 사용된 염기(가성소다 등)와 반응시키는데 이때 발생하는 폐수는 활성 무기황화물(Na<sub>2</sub>S, NaSH, NaSR 등)의 형태로 존재한다(Seo & Yun, 1996).



Table 1. Physical properties of chemicals

Item (CAS No.)	Appearance	pH	TWA (ppm)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Sp. G	Vapor density	Toxity (LD <sub>50</sub> -Ingestion LC <sub>50</sub> -Inhalation)
Sodium hydrogen sulphide (16721-80-5)	yellow liquid	11.2	N.A	44~48	100	1.55 at 19.2°C	-	100~215mg/kg (Rat)
Hydrogen sulphide (7783-06-4)	colorless gas	4.5	10 (STEL15)	-85	-60	2.1	1.19	LC <sub>50</sub> -inhalation 444 ppm 4hr Rat
Sulfuric acid (7664-93-9)	colorless liquid	3	0.2mg/m <sup>3</sup>	10	190	1.8	3.4	2,140mg/kg (Rat)
Sodium hydroxide (1310-73-2)	white solid	14 (5%)	2mg/m <sup>3</sup> (STEL-C)	318	1390	2.1	-	140~340mg/kg (Rat)

2. 재 료

1) 황화수소(Kosha MSDS)

상온에서 무색 기체이고 달걀 썩는 냄새가 나는 황화수소는 유독성 물질로서 끓는점은 -60°C 이고, 물에 대한 용해도는 0°C 에서 437ml/100ml(40°C 에서 186ml/100ml) 이다. 증기밀도가 1.19로 공기보다 무겁고 인화성이 있으며 폭발범위가 4.3~46%로 넓기 때문에 누출 사고가 발생할 경우 독성뿐만 아니라 인화성에 의한 화재·폭발의 위험성도 존재한다.

황화수소를 흡입하게 되면 혈액의 효소와 반응하여 세포 호흡을 방해하고 그 결과 폐의 마비, 갑작스런 쓰러짐, 사망을 일으킬 수 있다. 15~50ppm의 저 농도에서 지속적으로 노출될 경우 점막에 자극을 주고, 두

통, 어지러움, 구역질을 유발할 수 있다. 200~300ppm 이상의 고농도에 노출될 경우 질식을 일으켜 혼수상태를 일으키거나 의식을 잃게 할 수 있다. 700ppm 이상에서 30분 이상 노출되면 치명적일 수 있다.

황화수소는 황화수소나트륨과 같은 황화물의 합성 또는 황을 가진 유기물의 원료로 사용되거나 분석 화학에서의 시약 등으로 널리 사용되고 있다.

2) 황화수소나트륨(Kosha MSDS)

폐수 중의 중금속 제거제, 피혁가공의 원피 탈모제, 유기합성화학 원료 및 환원제, 염료 및 유기약품의 중간체로 사용되는 황화수소나트륨은 자기발열성 및 피부 부식성을 지니고 있으나 인화성은 없다. 그러나 산류와

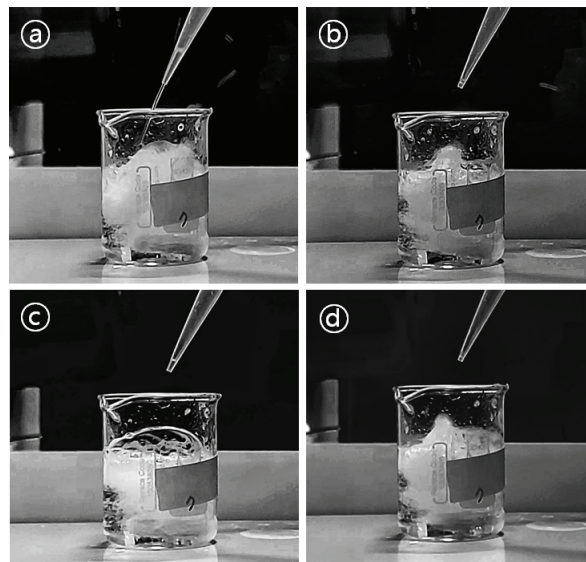


Figure 3. Simple reaction experiment of sodium hydrogen sulfide and sulfuric acid

접촉할 경우 급격히 반응하여 황화수소 가스를 발생시키고 아연, 알루미늄, 구리 등의 합금을 부식시킨다.

녹는점은 -44~48℃ 이고, 물에 대한 용해도는 20℃에서 538g/L 이며 비중은 1.55(at 19.2℃)로서 물보다 무겁다.

### 3) 황산(Kosha MSDS)

상온에서 무색·무취의 투명한 강산성 액체인 황산은 피부부식성 물질로서 피부에 닿으면 화상을 입게 된다. 끓는점은 -190℃ 이고, 물에 대한 용해도는 20℃에서 100gml/100ml 이며 증기밀도가 3.4로 공기보다 매우 무겁고 물과 급격히 반응하여 부식성 및 독성 가스를 발생시킨다.

황산은 비료 제조, 광석 처리, 폐수 처리, 석유 정제 등의 원료로 사용되거나 분석 화학에서의 시약 등으로 널리 사용되고 있다.

### 4) 수산화나트륨(Kosha MSDS)

수산화나트륨은 부식성이 매우 큰 강알칼리 물질로서 섬유, 비누, 제지, 식품 및 전기 등 다양한 분야에서 사용된다.

순수한 수산화나트륨은 흰색 고체이고 온도에 관계없이 물에 매우 잘 녹으며 이 때 많은 열이 발생한다. 알루미늄과 반응할 경우에는 많은 수소 기체를 발생시키므로 밀폐된 공간에서 수소 기체를 대량으로 발생시킬 경우 화재·폭발의 위험성도 존재하게 된다.

## 3. 실험 방법

본 실험에 앞서 비이커에 10% 농도의 황산과 30% 농도의 황화수소나트륨 반응에 대한 간이실험을 실시하였다<Figure 3>. 이에 따른 반응시 발생하는 가스의 성분은 휴대용 가스누출감지경보기를 이용하여 확인하였다.

이후 황산과 황화수소나트륨 반응의 본 실험을 실시하였으며, 실험 장비의 모습을 <Figure 4>에 나타내었다.



Figure 4. Schematic diagram of reaction between sodium hydrogen sulfide and sulfuric acid

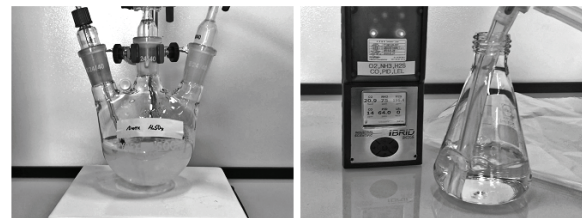


Figure 5. Gas detector indicating that hydrogen sulfide is generating

① 둥근 플라스크(a)에 10% 농도의 황산 200ml를 담고 상부에 30% 농도의 황화수소나트륨 80ml를 담은 적하 깔때기(Dropping Funnel, b)을 설치한 후 밸브(valve-a)를 잠가 두 용액이 서로 섞이지 않도록 한다.

② 둥근 플라스크 내에서 두 용액이 반응할 때 발생하는 중화열을 측정하기 위해 온도계(c)를 설치한다.

③ 둥근 플라스크 내에서 두 용액이 반응하며 발생하는 가스는 튜브관(d)을 통해 삼각플라스크(e)를 거쳐 “A” 부분에 설치한 테들러백(f)에 포집되도록 한다. 삼각플라스크에서는 튜브를 통해 가스가 인입될 경우 기포가 발생하여 가스가 인입되고 있음을 확인할 수 있다. ④ 반응으로 인해 생성되는 가스의 성분과 시험후드 외부에서의 농도를 관찰하기 위해 황화수소 및 휘발성 유기화합물의 농도를 측정할 수 있는 가스누출감지경보기(g)를 설치한다.

⑤ 실험장치 구성이 완료되면 적하 깔때기 하부의 valve-a)을 천천히 개방하여 상부의 30% 황화수소나트륨이 둥근플라스크 내의 10% 황산 용액과 반응할

수 있도록 투입한다. 이 때 과량의 황화수소나트륨이 일시에 투입되어 황산과 과도한 반응이 발생하지 않도록 투입속도를 1.3ml/sec로 유지한다.

두 액체가 서로 혼합·반응하며 발생하는 가스는 테들러백에 포집한 후 황화합물의 분석에 주로 이용되는 GC-FPD(GC-Flame photometric detector)를 이용하여 기기분석 하였다. 실험 중 발생하는 유해가스가 외부로 유출되지 않도록 실험은 배기가스 처리장치가 부착되어 있는 흡 후드(Fume hood) 내에서 실시하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 실험결과

간이실험에서의 10% 농도의 황산과 30% 농도의 황화수소나트륨 간이 반응 결과 <Figure 3>에서와 같이 급격한 중화반응이 관찰되었다. 비이커에 10% 농도의 황산을 절반가량 채운 후 피펫(pipet)을 이용하여 30% 농도의 황화수소나트륨을 비이커에 투입하는 순간 <Figure 3>-a와 같이 즉시 반응이 일어나 상부로 끓어올랐으며, 황화수소나트륨 투입을 멈춘 후에는 <Figure 3>-b,c,d에서 처럼 반응이 종료될 때까지 황화수소 가스가 지속적으로 발생하였다.



중화반응은 시간 지연 없이 황화수소나트륨 투입

즉시 상당히 격렬하게 일어났다. 반응시 가스누출감 지경보기는 200~400ppm의 황화수소 농도가 검출되었다. (나)는 황화수소나트륨과 황산이 반응하여 황화수소가 발생하는 화학식을 나타내었다(Chaturvedi, *et al.*, 2000).

본 실험에서는 반응이 서서히 일어날 수 있도록 적하 깔때기를 이용하여 천천히 황화수소나트륨을 적하시켰으며 중화 반응에 의해 발생한 가스는 테들러 백에 포집한 후 기기분석을 실시하였다<Figure 4>.

본 실험에서도 간이 실험에서와 마찬가지로 후드 내에 설치한 황화수소 가스누출감지경보기에서 반응 시작과 동시에 100~300ppm 의 황화수소를 검출하였다. 중간에 설치한 삼각플라스크에서는 반응 내내 기포가 관찰되어 가스가 인입되고 있음을 육안으로 확인할 수 있었다<Figure 5>.

포집된 가스의 기기분석(GC-FPD) 결과 분석 결과 반응에 의해 발생한 가스는 황화수소임을 나타내었다 <Figure 6>.

#### 2. 고찰

폐수처리업에서 처리되고 있는 각종 산업폐수는 그 조성 및 농도분포가 다양한 편차를 보이는 특징을 가진다. 특히 고농도의 부식성 및 반응성 산업폐수의 경우 폐수의 수집·운반부터 중화·처리의 과정에 걸쳐 다양한 사고발생 환경에 노출된다. 폐수처리장에서 발생한 사고사례 조사(NICS, CSC: Chemistry Safety

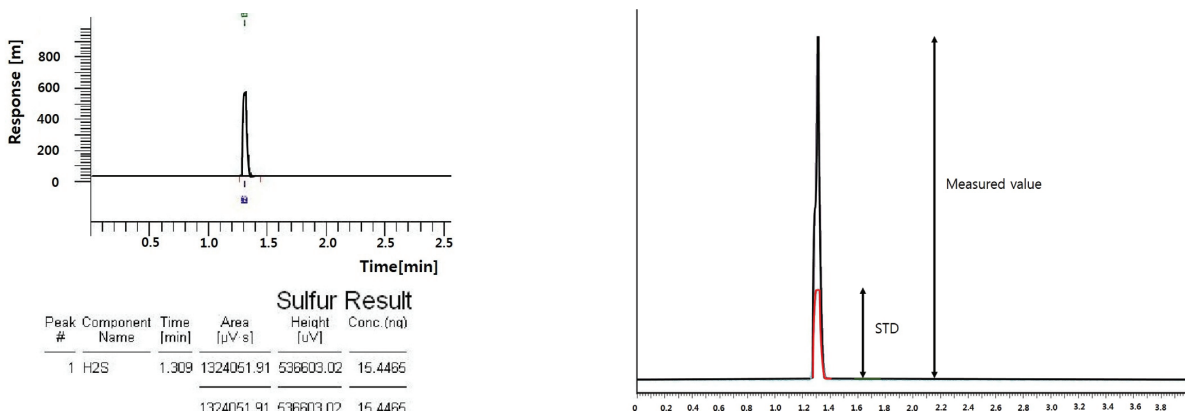


Figure 6. Absorption features of hydrogen sulfide range by GC-FPD analysis

Clearing-house)를 통해 폐수처리시설의 운영상 문제점을 분석해보면 첫째로 다양한 폐수성상 파악의 미흡에 원인이 있다. 실제로 산업체에서 발생한 수집폐수의 정확한 성상 분석이 이루어지지 못하고 있으며, 이에 따른 대상 폐수의 처리 적정성을 판단하기 어렵다. 다양한 배출원에서 수집된 폐수가 혼합처리될 때 집수조 및 중화 반응조의 기존 폐수와 혼합되어 이상 반응의 사례가 반복되는 것이다. 둘째로 폐수의 수집, 반입·보관시 주의 부족이다. 폐수의 수집시 수거차량이 다수의 업체를 대상으로 다른 성상의 폐수를 동일차량에 혼합하는 경우, 이상반응에 의한 사고가 발생하였으며, 폐수처리업체의 특성상 시설이 열악한 중·소규모 사업장이 대부분으로 수집폐수의 보관시 분리보관시설이 부족하여 성상·반응성에 대한 보관이 부실한 사례가 많다. 셋째로는 처리비용의 저감을 들 수 있다. 폐수처리업체의 과잉경쟁으로 폐수처리 단가가 낮아져 저가수주의 문제가 발생한다. 이는 폐수처리업체의 처리비용 저감으로 이어지며, 폐수성상 테스트 등의 사고방지 활동을 생략하거나 처리시설 보수 및 재투자를 어렵게 하고 있다(MOE, 2006).

위에 따른 문제점들에 대한 대책으로는 먼저 폐수 발생 사업장은 폐수의 상세한 성분을 처리업체에게 알려야하며 특히 평소와 다른 폐수가 발생한 경우 주의를 기울여야한다. 폐수처리업체는 폐수처리시 성분에 따른 이상반응 가능성을 보수적으로 판단해야하며, 특히 기존에 보유폐수와 혼합시 발생할 수 있는 반응에 대하여 주의해야한다. 이를 위해 폐수처리 사업장에서는 서로 다른 폐수를 혼합 할 경우 실험실에서 소량의 이종 폐수들을 반응시켜 이상 반응 가능성을 확인하는 반응테스트 실험을 반드시 실시하여야 한다.

폐수의 수집·반입시에도 발생폐수의 정확한 정보에 따라 수집차량의 제질 등 취급설비 이상 반응성을 고려해야하며, 특히 기존수집폐수와 다른 성상의 폐수를 혼합·적재하는 일이 없어야 한다.

다음으로 폐수발생사업장과 폐수처리업체는 비용

적인 측면만 고려하여 처리시설의 설비투자와 처리 안정성 확보에 소극적이지 말아야 하며, 사고시 더 많은 경제적 피해가 발생함을 염두하여 폐수의 성상 및 반응 분석에 관심을 기울여야 한다. 이를 위해 정부에서도 폐수성상의 세부적인 분류기준 마련, 처리비용의 하안가 설정 등으로 처리업체의 과도한 경쟁을 줄이고 처리업체를 기술적으로 지원 할 수 있는 제도적인 정책이 필요하다.

마지막으로 폐수처리장의 이상반응 사고시 즉각적인 환경·인명피해로 이어질 수 있으므로 사고발생시 체계적인 대응계획이 필요하다. 폐수처리시 인화성 가스 발생 가능성이 있는 경우에는 정전기 등 점화원과 접촉하지 않도록 하고 관련 전기설비는 방폭형이어야한다(Lee & Pyo, 2015). 사고시 발생가스의 감지를 위해 가스누출감지경보기를 설치하고 경보 작동시 즉시 내부의 근로자는 안전한 곳으로 대피시키고 외부인의 출입을 통제해야 한다(Jang & Yeo, 2018).

#### IV. 결론

본 연구는 폐수처리장의 혼합폐수 처리과정에서 발생할 수 있는 황화수소 생성과정을 실험을 통해 유추해보았으며 이와 함께 반복되는 폐수처리장의 각종 화학물질 관련 사고발생의 예방을 위하여 폐수처리장 관련 사고사례를 종합적으로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수소유기균열 시험 과정에서 사용된 황화수소 가스는 중화조와 가스세정장치에서 수산화나트륨과 반응하여 황화수소나트륨을 생성한다.

2) 황화수소나트륨이 섞인 폐수를 황산 폐수와 혼합할 경우 고독성의 황화수소 가스가 격렬하게 발생한다.

3) 폐수처리 중 이상반응에 의한 유해가스 발생 사고를 예방하기 위해서는 위탁 폐수 발생 공정을 사전에 파악하여 폐수의 성분·성상 등 정보를 파악하고, pH 측정 및 혼합 폐수 간 상호 반응성을 시험한다.

4) 서로 다른 폐수를 집수조 또는 저장탱크 등에서 혼합할 경우 소량의 폐수를 먼저 투입하고 이상반응이 발생하는 지 관찰하기 위해 약 20~30분간 정지시키며 이상 반응이 없는 경우 일정한 투입속도로 천천히 관찰하며 혼합한다.

5) 폐수에 인화성 가스 또는 증기가 포함되어 있거나 이상반응에 의해 인화성 가스 발생 가능성이 있는 경우에는 정전기 등 접화원과 접촉하지 않도록 주의한다.

6) 집수조, pH 조정조 등에는 밀폐식 국소배기장치를 설치하여 내부의 유해가스가 외부로 누출되지 않도록 하여야 유지·관리한다.

7) 유해·위험한 가스가 발생할 수 있는 설비 인근에는 고정식 가스누출감지경보기를 설치하고 경보 작동 시 즉시 내부의 근로자는 대피와 외부인의 출입을 통제를 실시한다.

## References

- Byeon, Jeong Ju, In Hwan Do, Jae Yeong Ryu, Myeong Ho Jang, Gang Su Lee, and Jae Geun Bae. 2010. Review of Optimal Resource Planning Method through Characteristic Analysis of Wastewater Sludge in Steel and Electric Industry. *Korea Society of Waste Management*. 2010(0): 327-332.
- Chaturvedi, Arvind K., Dudley R. Smith, and Dennis V. Canfield. 2000. (Final Report) A Fatality Caused by Hydrogen Sulfide Produced From an Accidental Transfer of Sodium Hydrogen Sulfide Into a Tank Containing Dilute Sulfuric Acid. U.S. (DOT) Department of Transportation Federal Aviation Administration. 34: 1-4.
- Jang, Hui and Un Seong Yeo. 2018. Technical Instructions on Installation and Repair of Toxic Gas Detection and Alarm Equipment. *Kosha Guide(P-136)*. Korea Occupational Safety & Health Agency. 1-19.
- Kim, Hui Jin, Yeong Rok Park, and Hui Su Yoo. 2004. Evaluation Method for the Resistance to Hydrogen Induced Cracking. *Korea Wetlands Society*. 22(2): 8-12.
- Kim, Se Won, Hyeon Mi Shin, Hyeong U Kim, U Gyun Moon, and Heung Seok Park. 2011. Characterization of Sodium Hydrosulfide Preparation Using High Hydrogen Sulphide and Sodium Hydroxide. *Korea Society of Waste Management*. 2011(0): 173-175.
- Korea Occupational Safety and Health Agency. 2018. Material Safety Data Sheet(Hydrogen Sulfide). <http://msds.kosha.or.kr>
- Korea Occupational Safety and Health Agency. 2018. Material Safety Data Sheet(Sodium Hydrogen Sulphide). <http://msds.kosha.or.kr>
- Korea Occupational Safety and Health Agency. 2018. Material Safety Data Sheet(Sodium Hydroxide). <http://msds.kosha.or.kr>
- Korea Occupational Safety and Health Agency. 2018. Material Safety Data Sheet(Sulfuric Acid). <http://msds.kosha.or.kr>
- Lee, Hyeong Seop and Don Yeong Pyo. 2015. Technical Guidelines on Safety Measures for Wastewater Reservoirs in Chemical Plants. *Kosha Guide(P-148)*. Korea Occupational Safety & Health Agency. 1-7.
- Maeil Broadcasting Network. 2018. 12. 6. Busan Wastewater Company "Customer Company gave Different Wastewater than Usual". [http://mbn.mk.co.kr/pages/news/newsView.php?category=mbn00009&news\\_seq\\_no=3699098](http://mbn.mk.co.kr/pages/news/newsView.php?category=mbn00009&news_seq_no=3699098)
- Ministry of Environment. 2006. Study on the Establishment of Detailed Standards for the Installation and Management of Storage and Treatment Facilities. 1-7.
- NACE Standard. 2003. Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. *NACE Standard Test Method 0284-2003*. 21215: 1-12.
- National Institute of Chemical Safety. 2019. Chemistry Safety Clearing-house. <http://csc.me.go.kr>
- Nocut News. 2019. 3. 5. Two Arrest Warrants Against POSCO Due to Hydrogen Sulfide Leak in Busan. <https://www.nocutnews.co.kr/news/5113951>
- Seo, Il Sun and Wang Rae Yun. 1996. Treatment of Hardly Degradable Harmful/Toxic Chemicals in Industrial Wastewater by Advanced wet Oxidation. *CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY*. 14(6): 566-576.
- The Busan ilbo. 2017. 5. 12. 2.5t Spill of Chemicals in Yangsan Industrial Complex, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do. <http://www.busan.com/view/busan/view.php?code=20170512000039>
- The Kookje Daily News. 2019. 1. 29. 7 Persons from POSCO

and Wastewater Treatment Companies Caused the Leak of Hydrogen Sulfide in Sasang-gu. <http://www.kookje.co.kr/news2011/asp/newsbody.asp?code=0300&key=20190129.99099012030>

Yonhap News Agency. 2017. 6. 1. Pusan Wastewater Treatment Plant Hazardous Nitrogen Dioxide Leaks... 185 Evacuation. <https://www.yna.co.kr/view/AKR20170601055651051?input=1195m>

### *Korean References Translated from the English*

- 국제신문. 2019년 1월 29일자. 사상구 ‘황화수소’ 누출사고 야기한 포스코 및 폐수처리업체 관계자 7명 입건. <http://www.kookje.co.kr/news2011/asp/newsbody.asp?code=0300&key=20190129.99099012030>
- 김세원, 신현미, 김형우, 문우균, 박홍석. 2011. 고농도 H<sub>2</sub>S와 NaOH를 이용한 NaSH 제조 특성 연구. 한국폐기물자원순환학회. 2011(0): 173-175.
- 김희진, 박영록, 유희수. 2004. 수소유기균열 저항성 평가방법. 한국습지학회. 22(2): 8-12.
- 노컷뉴스. 2019년 3월 5일자. ‘부산 황화수소 누출사고’ 포스코 관계자 2명 구속영장. <https://www.nocutnews.co.kr/news/5113951>
- 매일방송. 2018년 12월 6일자. 부산 폐수업체 “고객 업체가 평소와 다른 폐수 줬다. [http://mbn.mk.co.kr/pages/news/newsView.php?category=mbn00009&news\\_seq\\_no=3699098](http://mbn.mk.co.kr/pages/news/newsView.php?category=mbn00009&news_seq_no=3699098)
- 변정주, 도인환, 류재영, 장명호, 이강수, 배재근. 2010. 철강·전기전자업종 폐수슬러지의 특성분석을 통한 최적 자원화 방안 검토. 한국폐기물자원순환학회. 2010(0): 327-332.
- 부산일보. 2017년 5월 12일자. 경남 양산 산막공단서 화학물질 2.5t 유출사고. <http://www.busan.com/view/busan/view.php?code=20170512000039>
- 서일순, 윤왕래. 1996. 고도 습식산화법에 의한 산업폐수 중의 난분해성 유해/유독 화학물질 처리. 화학공업과 기술. 14(6): 566-576.
- 연합뉴스. 2017년 6월 1일자. 부산 폐수처리 공장 유해 이산화질소 누출...185명 대피. <https://www.yna.co.kr/view/AKR20170601055651051?input=1195m>
- 이형섭, 표돈영. 2015. 화학공장 폐수 집수조의 안전조치에 관한 기술지침. 안전보건기술지침(P-148). 한국산업안전보건공단. 1-7.
- 장희, 여운성. 2018. 독성가스 검지 및 경보장치 등의 설치 및 보수에 관한 기술지침. 안전보건기술지침(P-136). 한국산업안전보건공단. 1-19.
- 한국산업안전보건공단. 2018. 물질안전보건자료(황화수소). <http://msds.kosha.or.kr>
- 한국산업안전보건공단. 2018. 물질안전보건자료(황화수소나트륨). <http://msds.kosha.or.kr>
- 한국산업안전보건공단. 2018. 물질안전보건자료(황산). <http://msds.kosha.or.kr>
- 한국산업안전보건공단. 2018. 물질안전보건자료(수산화나트륨). <http://msds.kosha.or.kr>
- 화학물질안전원. 2019. 화학안전정보공유시스템. <http://csc.me.go.kr>
- 환경부. 2006. 폐수처리업의 저장시설 및 처리시설 설치·관리 세부기준 마련 연구. 환경부. 1-7.

Received: Sep. 5, 2019 / Revised: Oct. 15, 2019 / Accepted: Oct. 22, 2019

## 수소유기균열 시험 폐수의 황화수소 발생원인 분석 및 안전 대책

**국문초록** 다종다양한 폐수를 처리하는 과정에서 폐수에 포함되어 있던 미상의 화학물질 간 화학반응으로 인해 황화수소 등의 유독성가스가 발생하여 작업자가 사망하거나 부상당하고 인근 주민이 대피하는 사고가 끊임없이 발생하고 있다. 이번 연구에서는 수소유기균열시험 과정에서 발생하는 황화수소나트륨과 황산의 반응 실험을 통해 황화수소 발생을 확인하고 유사재해가 재발하지 않도록 안전작업 대책을 제시하고자 하였다. 수소유기균열 시험 과정에서 사용된 황화수소 가스는 중화조와 가스세정장치에서 수산화나트륨과 반응하여 황화수소나트륨을 생성한다. 황화수소나트륨이 섞인 폐수를 황산 폐수와 혼합할 경우 고독성의 황화수소 가스가 격렬하게 발생한다. 이와 같이 폐수처리 중 이상반응에 의한 유해가스 발생 사고를 예방하기 위해서는 위탁 폐수 발생 공정을 사전에 파악하여 폐수의 성분·성상 등 정보를 파악하고, 혼합 폐수 간 이상 반응에 주의하여야 한다.

**주제어** : 폐수처리, 황화수소, 황화수소나트륨, 황산, 수산화나트륨, 화학반응, 수소유기균열(HIC)

**Profiles** **Kyu Yeol Lee** : He received Doctor of Engineering course in Pusan National University. Currently, he is working at the Nakdong River Basin Environmental office of the Ministry of Environment. His interesting subject and area of research is Water Engineering, Hydrology, Chemical analysis and Accident Response Sector(waabang@korea.kr).

**Hong Min Kang** : He received Master's degree from Chemistry(Organic chemistry & synthesis) in Hanyang University. Currently, he conducting at the Nakdong River Basin Environmental office of the Ministry of Environment. He major task is Chemical analysis and Chemical Accident Response Sector(sk2hm@korea.kr).

**Ji Hun Jo** : He received Master's degree from Korea National Open University. Currently, he is working at the Nakdong River Basin Environmental office of the Ministry of Environment. The major task is Chemical Accident Response Sector. The interested areas are Accident Response Sector, Risk Management Prevention, Training, root cause Analysis of Accidents and so on(cho3466@korea.kr).

**Jeong Ryul Kim** : He received the chemical engineering department at the Hanbat National University. He is currently working on chemical safety in the Korea Environment Corporation, a state-run company. He major task is Chemical analysis and Chemical Accident Response Sector(passion@keco.or.kr).

**Seon Oh Park** : He received Master' degree from Energy resources engineering and Environment in INHA University. Also, he conducted Waste management and recycling process research in National Institute of Environmental research. Currently, he conducting at the Nakdong River Basin Environmental office of the Ministry of Environment.(seonoh31@korea.kr).

**Yong Sun Im** : He received his Ph.D from Chungnam National University. He working at the Nakdong River Basin Environmental office of the Ministry of Environment is a professional engineer in chemical safety engineering(egzero68@korea.kr).