

## 産学協同 시리즈

## 製 造 工 程

동양화학 권 爽 明\*

## 1. 東洋化學의 沿革

1965年 7月:美國 R. B. MacMullin Associates 와  
技術用役 締結  
1967年 12月:소다灰 工場 竣工  
1968年 6月:重曹 및 鹽化칼슘工場 竣工  
1968年 8月:電解工場 竣工  
1968年 10月:PVC工場 竣工  
1969年 9月:카바이드工場 竣工

## 2. 工場 規模

工場 規模

原 料	原 燃 料	所 要 量
	工 業 鹽	120,000 MT/Y
	石 灰 石	160,000 "
	無 煙 塊 炭	22,000 "
	암모니아 水	2,600 "
	방 카 씨 油	220,000 "

↓

工 場	소다灰 工場	重 曹 工場	鹽化칼슘工場
	220 MT/D →250 MT/D	7 MT/D →12 MT/D	20 MT/D
	食鹽電解工場	CARBIDE工場	P. V. C 工場
	NaOH : 44 →88 MT/D HCl : 50 →100 MT/D	50 MT/D	20 MT/D

↓

製 品	製 品 名	生 産 量	製 品 名	生 産 量
	소 다 灰	65,000MT/Y	液體苛性소다	14,500MT/Y
	重 曹	4,000 "	鹽 酸	16,500 "
	鹽 化 칼 슘	6,600 "	試藥用鹽酸	40 "
	輕 炭	1,650 "	카 바 이 드	16,500 "
	固體苛性소다	3,000 "	P. V. C	6,600 "

## 3. 工 程 紹 介

## 1) 소다灰 工場

1791年 Nicolas Leblance는 食鹽으로부터 소다灰를 제조하는 Leblance 法(건식법)을 發明 日産 250~300 kg의 소다灰工場을 건설 처음으로 소다灰를 公業적으로 生産개시 하였다. 그後 1861年 Ernest Solvay가 암모니아 소다法을 發明 1866年에는 日産 1.5톤의 소다灰 生産에 성공하였다.

國內에서는 1941年 조선질소공업의 홍남工場에서 鹽安併産法에 의한 副産物로 소다灰를 最初로 生産하였으나 主産物은 鹽安肥料 였다. 그後 化學工業의 급작스런 성장과 더불어 막대한량의 外貨를 지불하며 輸入해쓰다가 1968年 2월부터 암모니아소다제법으로 日産 200 %의 소다灰와 관련제품을 生産하기 시작하였다.

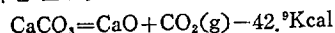
암모니아 소다法에 의한 제조과정은 濕式法으로서 工業鹽과 石灰石을 原料로 하여 소다灰를 主産物, 鹽化칼슘을 副産物로 生産하는 工程이다.

現東洋化學의 Soda 제조 Mechanism을 細分하면 下記와 같다.

## 1)-1. 石灰石의 燒成과 生石灰의 消和工程

## 1)-1-1. 石灰爐의 構造 및 石灰石의 燒成

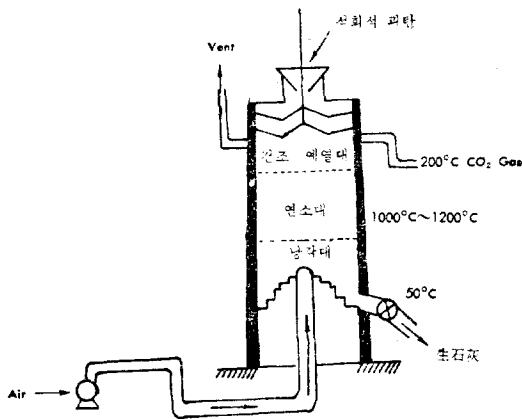
堅型爐인 移動床形式으로서 石灰石과 塊炭을 約 10:1 比로 上部로 投入하여 分解 Gas와 接觸豫熱되어 燃燒帶를 通過 소성된 生石灰는 강제送風된 空氣를 예열시키고 生石灰 自身은 冷却取出되는 向流的인 熱交換을 이루기 때문에 他爐에 比하여 熱效率이 良好하며 高濃도의 CO<sub>2</sub> Gas를 얻을 수 있는 利點과 連續操作에 의한 生石灰 제조가 可能的 利點을 가지고 있다.



\*CaCO<sub>3</sub>: 95 %, 50 m/m~80 m/m Size

## 암모니아 소다법의 基本 工程

工 程	化 學 反 應 式	生 成 物	裝 置
石灰石의 燒成 (Burning of Limestone)	$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) - 42.9 \text{ Kcal}$ $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 96.5 \text{ Kcal}$	生石灰 및 石灰爐가스 (Quick lime, kiln Gas)	石灰爐 (Lime kiln)
生石灰의 消和 (Slaking of Quick lime)	$\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2(\text{s}) + 15.9 \text{ Kcal}$	石灰乳 (Lime Milk)	消和機 (Slaker)
原鹽의 溶解 (Dissolving of Raw Salt)	$\text{NaCl}(\text{s}) = \text{NaCl} \cdot \text{Aq} - 0.9 \text{ Kcal}$	粗 鹹 水 (Raw Brine)	溶 解 槽 (Dissolver)
鹽水 精製 (Purification of Brine)	$\text{Mg}^{++} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{++} + \text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ $\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{CaSO}_4(\text{s})$ $\text{Ca}^{++} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{NaCl} \cdot \text{Aq}$	一次 鹹 水 (Primary Brine) 二次 鹹 水 (Secondary Brine)	調合反應槽 및 澄清槽 (Reactor & Thickener)
암모니아 吸收 (Absorption of Ammonia)	$\text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_3 \cdot \text{Aq} + 8.43 \text{ Kcal}$ (二次鹹水 + $\text{NH}_3(\text{g})$ = 安鹹水)	安 鹹 水 (Ammoniated Brine)	吸收塔 및 冷却器 (Absorber & P. H. E.)
炭酸化 重曹分離 (Carbonation, Filtration)	$\text{NaCl} \cdot \text{Aq} + \text{NH}_3 \cdot \text{Aq} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ $= \text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Aq} + 16 \text{ Kcal}$	粗重曹母液 (Crude Sodium Bicarbonate) (Mother Liquor)	炭酸化塔 (Carbonator)
重曹의 熱分解 (Calcination)	$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 30.7 \text{ Kcal}$	소다灰 및 煅燒爐가스 (Soda ash, Recovery Gas)	煅 燒 爐 (Calclner)
母液의 蒸留 (Composition of Mother liquor) (Distillation)	$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Aq} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Aq} = \text{NaCl} \cdot \text{Aq} + \text{NH}_3 \cdot \text{Aq} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} - 13 \text{ Kcal}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{Aq} = \text{NH}_3(\text{g}) - 8.43 \text{ Kcal}$ $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Aq} + 1/2 \text{ Ca(OH)}_2(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + 1/2 \text{ CaCl}_2 \cdot \text{Aq} - 10 \text{ Kcal}$	蒸留가스, 및 蒸留廢液	蒸留塔(Distiller) 蒸留冷却塔(Distiller Cooler) 豫熱塔(Preheater) 調合槽(Prelimer)



\*Anthracite: F.c 70~80 % (W.B), 25 m/m ~ 40 m/m Size

\*燒成率: 80~90 %

\*強制送風量: 600~630 NM<sup>3</sup>/T-석회석

\*石灰石處理能力: 350~450 T/D

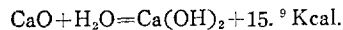
\*石灰爐 CO<sub>2</sub> Gas 농도: 38 % ~ 42 %

\*爐內滯留時間: 30 時間 ~ 35 時間

## 1)-1-2. 生石灰의 消和

生石灰와 溫水를 向流시켜 CaO 로서 180~200 g/l의

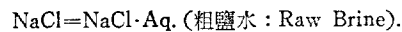
Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액을 얻는다. 이때 使用되는 溫水溫度는 60°C~70°C 程度이며 石灰乳의 溫度는 發熱關係로 約 90~100°C 로 上昇되어 各工程에 보내진다.



## 1)-2. 工業鹽의 溶解 및 鹽水精製 工程

## 1)-2-1. 工業鹽의 溶解

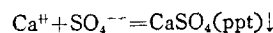
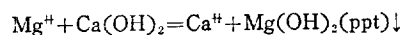
工業鹽을 溫海水로 거의 포화상태로 溶解시켜 鹽水의 濃度を NaCl : 313~314 g/l (NaCl 26.4%) 정도로 만든다. 溶解工程에 使用되는 溫海水는 NH<sub>3</sub> 吸收工程의 冷却水로 使用된 海水를 사용하며 海水中的 NaCl 利用率은 NaCl 全使用量の 5~8 %에 해당한다.



## 1)-2-2. 鹽水精製

## ① 1次精製

粗鹹水中的 Mg<sup>++</sup>을 石灰乳로 反應시켜 Mg(OH)<sub>2</sub>로 서 沈降 除去시키며 침강촉진을 위하여 침강촉진劑 P. A. S를 使用한다.



## ② 2次精製

1次精製 鹽水中的 殘餘  $\text{Ca}^{++}$  을 소다灰로 反應시켜  $\text{CaCO}_3$  로서 침강제거 시키며 침강 促進을 위하여 촉진劑를 역시 使用한다.



## ※ 참고 事項

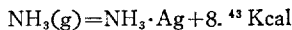
정제염수의 濃度 :  $\text{NaCl}$  310 g/l(T-Cl 188 g/l)

原鹽톤당 정제염수 生産量 : 3.1~3.4 M<sup>3</sup>/T-원염

原鹽톤당 해수使用量 : 3.2~3.5 M<sup>3</sup>/T-原鹽

## 1)-3. Amonia 吸收

Pure Brine(정제염수)에  $\text{NH}_3$  를 吸收시켜 Ammoniated Brine 을 만드는 工程으로서 이 吸收되는  $\text{NH}_3$  는 蒸溜工程으로부터 回收 使用하며 不足量(工程 loss) 만을 補充한다.  $\text{NH}_3$  의 吸收量은 소다灰 톤당 0.54~0.56 톤 정도이며 Ammoniated Brine 의 組成은 T- $\text{NH}_3$ /NaCl mole 比가 1.18~1.20 程度이다.  $\text{NH}_3$  는 常溫에서 Brine 에 容易하게 吸收되나 吸收과정에서 多量의 熱이 發生하므로 P. H. E 에서 海水로 냉각시켜 Brine 의 溫度를 37°C 程度로 維持 시키는 것이 이 工程의 主要 조작이다.

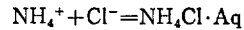
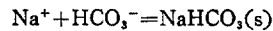
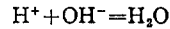
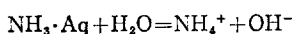
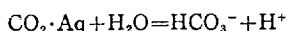
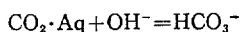
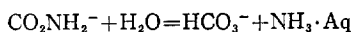
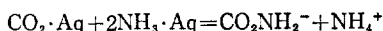
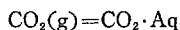


## 1)-4. 炭酸化 및 粗重曹 分離工程

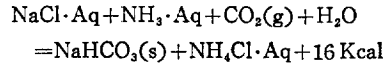
## 1)-4-1. 炭酸化

Ammoniated Brine 에  $\text{CO}_2$  Gas 를 吹入 炭酸化 反應을 시켜 重炭酸소다를 析出시키는 工程으로서 中和塔(Cleaning Tower)과 沈澱塔(Making Tower)로 나누어 진다. 中和塔에는 主로 Kien Gas( $\text{CO}_2$  Conc. 約 38%)를 吹入시키며 沈澱塔에는 下段으로 Recovery Gas( $\text{CO}_2$  : 70~80%)를 吹入시키고 中段으로 Kiln Gas 를 吹入시킨다.

炭酸化反應과 析出 과정은 다음과 같은 반응과 과정을 거쳐 이루어 진다.



上記式을 간략히 표현하면



## 1)-4-2. 粗重曹의 分離

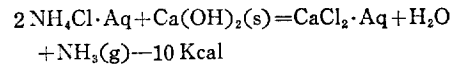
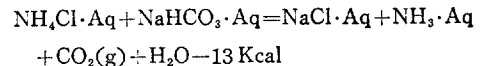
炭酸化塔에서 析出된 重炭酸소다를 Drum Type 의 連續式 회전진공여과기를 使用하여 여과 세척시켜 鹽 分과 水分을 充分히 제거한 Cake 상태의 즈중조를 만드는 工程으로 세척中 工程 Na loss 가 約 3~4% 정도이며 세척수에 의한 母液희석으로 모액량이 10% 以上 增加 한다

粗重曹의 成分 DATA

T- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NaCl	H <sub>2</sub> O	Remarks
52.6 %	78 %	1 %	3.8 %	0.2 %	15~17 %	

## 1)-5. 母液蒸溜工程

粗重曹을 分離 洗滌한後 母液(濾液)중에 含有된 암모니아를 蒸溜하여 回收하는 工程으로서 母液中에 含有된 암모니아는 Free- $\text{NH}_3$  와 Combined- $\text{NH}_3$  가 있으며 前者는 加熱만 해도 바로 증류되지만 後者는 加熱에 앞서 石灰乳를 加하여 일단 F- $\text{NH}_3$  로 變化시킨後 加熱해야만 증류된다.



蒸溜工程에 所要되는 Steam 量은 2.2~2.5 T/T-Ash 이며 증류공정은 폐열을 최대한 利用한 공정으로서 증류탑外에 증류冷却塔, 豫熱塔이 具備되어 증류탑으로부터 나오는 Gas 를 냉각 Vapor 를 응축시키고 同時에 母液을 豫熱시키므로서 Steam 所要量を 節약 시키는 利點이 있다.

## 1)-6. 粗重曹의 煏燒分解 및 소다灰의 重質化

## 1)-6-1. 粗重曹의 Calcination

粗重曹을 高壓 Steam(30 Kg/cm<sup>2</sup> g)으로 加熱分解시

켜 소다灰와 炭酸 Gas 를 얻는 工程이며 本工程에서 使用되고있는 煖爐는 回轉爐인 Steam Tube Dryer 로서 동체에서 取出되는 소다灰의 溫度를 200°C 程度를 維持한다. 이때 동체內에서 발생된 CO<sub>2</sub> Gas 농도는 約 90 % 정도이다.

### 1)-6-2. 소다灰의 重質化

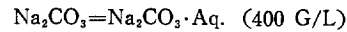
粗重曹을 煖爐分解하여 얻어진 소다灰는 粒比重 0.6 ~ 0.7 의 경질소다灰(輕灰)로서 이를 溫水와 混合 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 의 結晶體를 만든다을 加熱 건조시켜 重質化하는 工程이다. 여기에 使用하는 건조기 역시 S. T. D 로서 加熱 Steam은 中壓(11 kg/cm<sup>2</sup>G) Steam 이다. 重質化된 소다灰의 粒比重은 1~1.1 정도로서 이를 重灰라 칭하며 粒狀의 重灰粒과 重灰粉으로 分類 生産 하고 있다.

### 2) 重曹工場

소다灰를 原料로하여 高純度の 食品첨가 物用 정제

重曹을 만드는 公場으로서 소다灰 용해 및 정제공정과 炭酸化및分離工程 건조공정의 3 공정으로 되어있다.

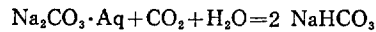
#### ① 소다灰 용해



#### ② 소다液의 조합

소다용액 + 중조모액 → 조합액 (180~220 G/L)

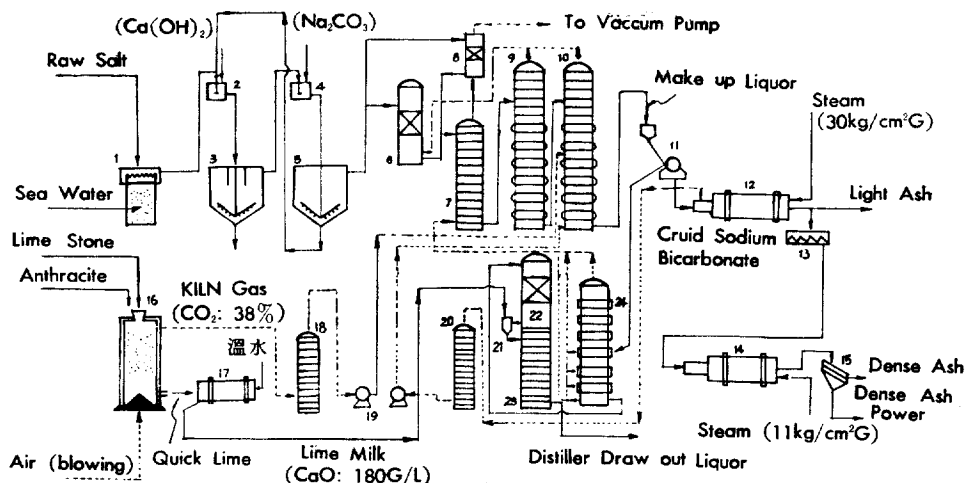
#### ③ 炭酸化



정제된 소다용액과 중조모액을 조합하여 炭酸化塔 上部로 入液하고 塔底로 CO<sub>2</sub> 를 吹入시켜 重炭酸소다를 析出시킨다.

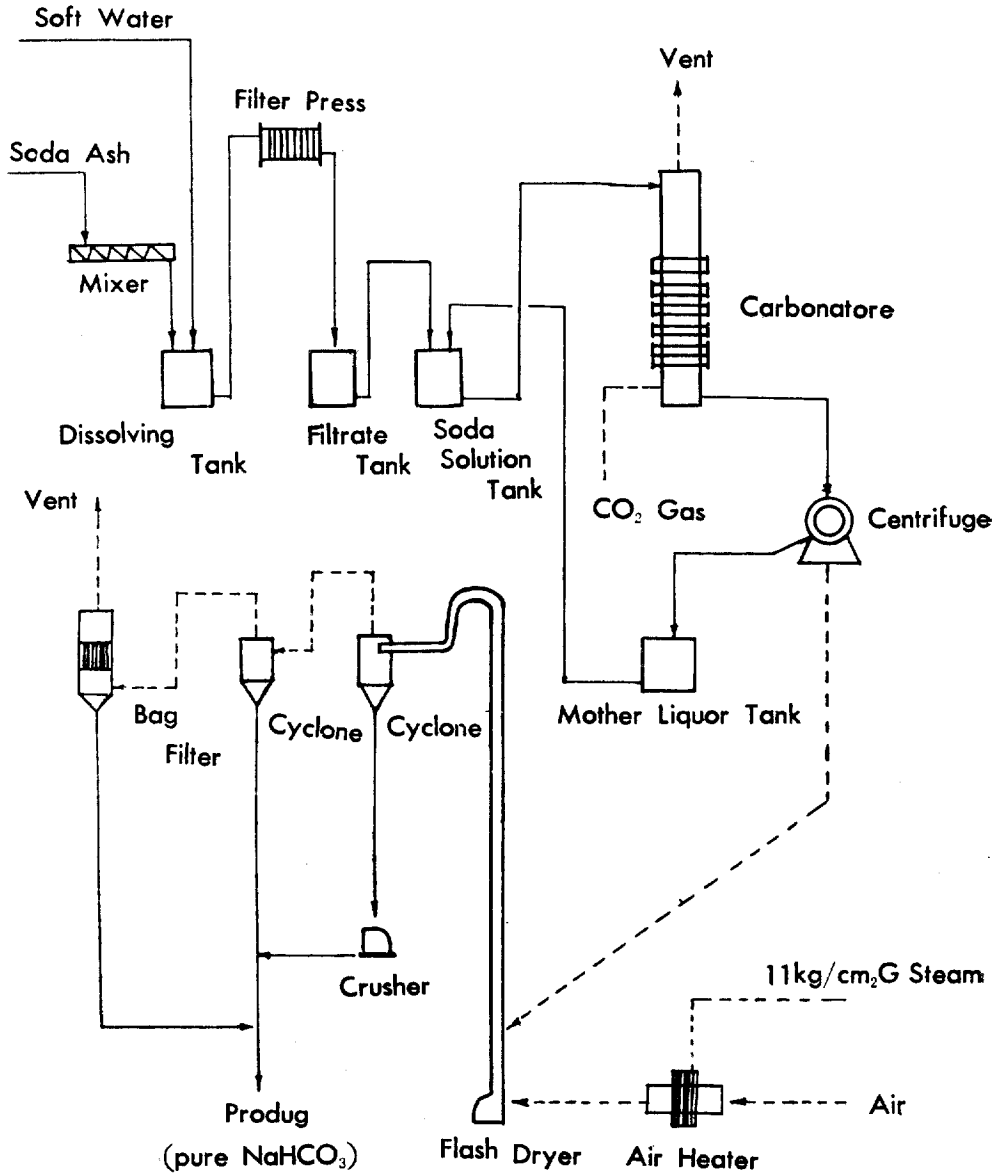
析出된 重炭酸소다(重曹Slurry)를 分離 세척後 건조시키므로서 정제重曹을 얻는다. 濕한重曹은 120°C 程度로 heating 된 공기와 같이 flash dryer 를 並流通過되는 과정에서 完全 건조되며 Outlet 溫度는 約 60°C 정도이다.

## 소다灰 製造工程圖



- ① SALT DISSOLVER ② PRIMARY REACTOR (RAW BRINE REACTOR) ③ PRIMARY BRINE TANK (PRIMARY BRINE THICKENER)  
 ④ SECONDARY REACTOR (PRIMARY BRINE REACTOR) ⑤ SECONDARY BRINE TANK (PURE BRINE TANK)  
 ⑥ AMMONIA RECOVERY TOWER ⑦ AMMONIA ABSORBER ⑧ AMMONIA SCRUBBER ⑨ CARBONATOR (CLEANING TOWER)  
 ⑩ CARBONATOR (MAKING TOWER) ⑪ FILTER ⑫ CALCINER (S. T. D) ⑬ MIXING CRISTALLIZER ⑭ DRYER (S. T. D) ⑮ SCREEN  
 ⑯ LIME KILN ⑰ SLAKER ⑱ GAS WASHING TOWER ⑲ GAS COMPRESSOR (KILN & CALCINER GAS) ⑳ RECOVERY GAS COOLING TOWER (CALCINER GAS COOLING TOWER) ㉑ PRELIMER ㉒ PREHEATER ㉓ DISTILLER ㉔ DISTILLER COOLER

## 중 조 제 조 공 정 도

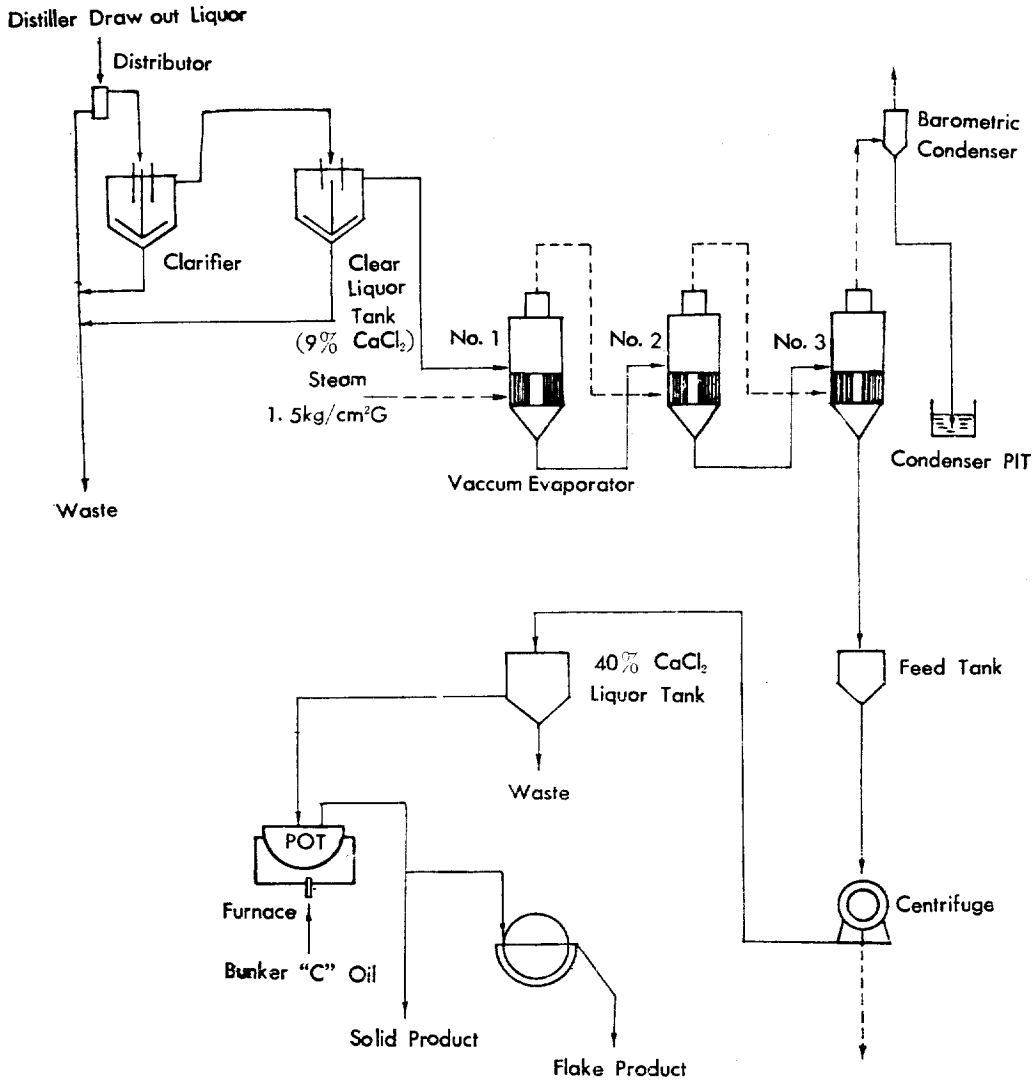


## 3) 鹽化칼슘工場

암모니아 소다法에 의한 소다灰 제조과정中 얻어지는 중류폐액의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , Sand 등의 不純物을

제거한 청등된  $\text{CaCl}_2$  (9~10%) 용액을 1段階로 Tripple Effect Evaporator에서 진공증발 농축하여 40%의  $\text{CaCl}_2$  용액을 만들고 이것을 다시 2段階로 pot에서 煮詰시켜 72%의 고체염화칼슘을 만드는 공장이다.

## 鹽化 칼슘 제 조 공 정 도



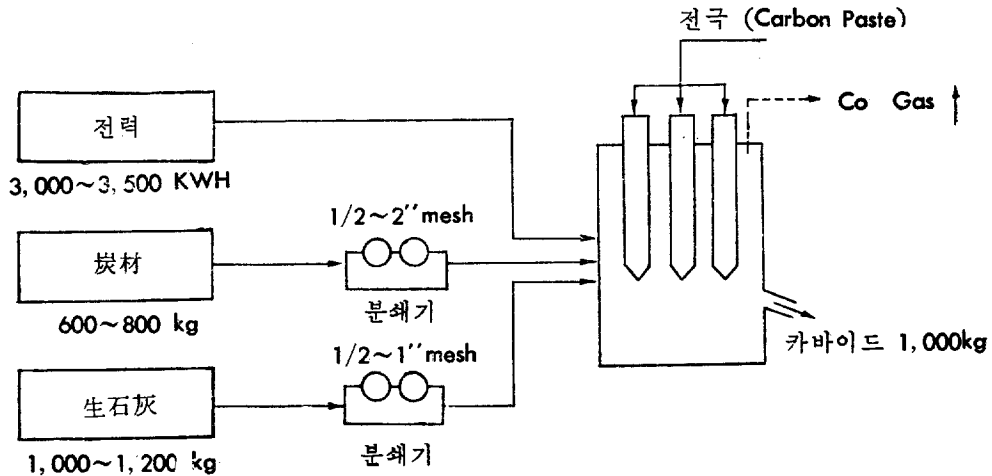
## 4) 카바이드工場

카바이드를 처음으로 만들고 그 화학조성을 明示한 것은 1862年 Friedrich Wöhler였으며 이보다 앞서 1837年 E. Davy는 석회와 炭材를 電氣爐에서 반응시켜  $\text{CaC}_2$ 로 생각되는 物質을 만들어 이것이 물과 반응하여 可燃 Gas가 나오는것을 보고 하였다. 그러나 工業

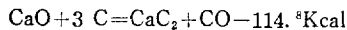
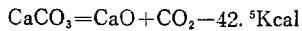
적 제법을 시작한것은 1891年 5月 Thomas Wilson이 전기로에서  $\text{CaC}_2$ 를 얻어 이것이 물에 의해 Acetylene이 발생한다는 것을 同年 8月 製法특허로 획득했으며 1896年 최초로 美國에서 工場건설을하여 工業적으로 生産개시하였으며 1901년에는 日本에서, 1936년에는 韓國에서 최초로 生産개시 하였다.

카바이드 제조공정을 간략히 설명하면 主原料인 生

## 카 바 이 드 제 조 공 정 도



石灰와 炭素材를 電氣爐에서 約 1800°C 以上으로 加熱하여 카바이드를 얻는다. 爐底의 Bed Carbon 과 上部의 炭素전극사이에 原料 및 용융카바이드가 있어 여기에 직접통전하여 저항熱을 발생시켜 爐內溫度를 約 2000°C 로 維持 시키면서 生成한 카바이드 용융물을 로브에 설치한 Tapping hole로부터 流出시킨다.



## 5) 電解工場

電氣化學分野中 鹽水電解工業은  $\text{Cl}_2$  Gas 를 利用한 合成化學工業이 發達, 各광을 반응에 順응하여 發達하여온 公業으로서 음극재질에따라 격막法과 水銀法으로 大別할 수 있는데 이중 鹽素公業의 Mammoth 化에 따른 설비상의 問題 및 副生되는 NaOH 의 純度問題 등으로 水銀法이 飛躍적으로 發達하였다.

當工場 電解槽 UC-10 Type 의 工程을 略述하면 다음과 같다.

## 5)-1. 工業鹽의 溶解 및 鹽水精製工程

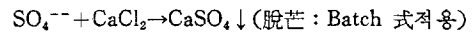
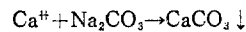
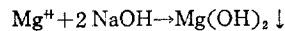
## 5)-1-1. 工業鹽의 溶解

電解槽로부터 Recycle 되는 Weak Brine ( $\text{NaCl}$  : 260 G/L)에 公業염을 溶해하여 포화상태에 가까운 粗鹽水 ( $\text{NaCl}$  : 310 G/L)를 만드는 工程이다.

## 5)-1-2. 鹽水精製

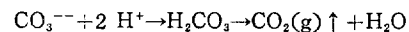
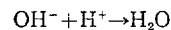
1 段階로 Recycle되는 鹽水中의  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$  의 형태로 存在하는 鹽素를 제거한다. (脫鹽素)

2 段階로 粗鹽水中의 不純物인  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SO}_4$  을 다음과 같이 제거한다.



3 段階로 精製된 鹽水中에 沈澱하지 않은 微粒子的 不純物을 Sand Filter 에서 完全여과하여  $\text{MgO} + \text{CaO}$  의 含量이 10 mg/l 이하로 維持시킨다. (: Brine의 여과)

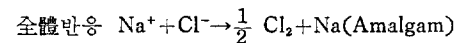
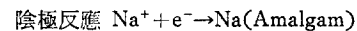
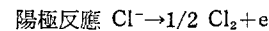
4 段階로 정제공정에서 과잉의 NaOH 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  를 加하기 때문에 Brine 의 pH 가 11 前後로 된다. 이것을 鹽酸으로 中和하여 pH 4~5 程度로 유지시킨다. (HCl에 의한 中和)



## 5)-2. 鹽水電解工程

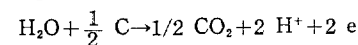
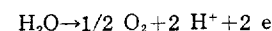
전류밀도 60 Amp/dm<sup>2</sup> 인 高電流密度, 大電流 50 KA 로 Brine 을 電解한다.

## ① 主反應

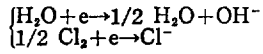


## ② 副反應

양극부반응



## 음극부반응





## 6) PVC 工場

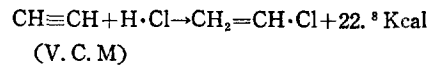
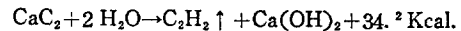
當工場은 Acetylene 과 鹽化水素 Gas 에 의한 V. C. Monomer 를 合成하는 기상법으로서 액상법에 比하여 連續 순환方式을 取할 수 있다는 利點이 있다.

氣相法은 Active Carbon 에 鹽化第二水銀을 吸着시킨 촉매로 多管式의 反應管에 채우고 120~200°C로 加熱한다. 加熱된 反應管을 통하여 Acetylene 과 鹽化水素 Gas 混合物를 통과시키면 V. C. Monomer 를 얻는다. 일반적으로 鹽化水素 Gas 를 Acetylene 의 10~15% 과잉으로 사용하는것이 보통이나 만약 정도 以上の 과잉사용을 할 경우 VC 와 H-Cl 이 추가 반응하여  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  를 副生産한다.

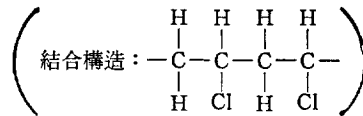
또 염화수소 Gas 에 水分이 殘存할 경우 反應장치 의 부식은 물론 Acetaldehyde 의 副生産 문제되므로 含水量을 0.02% 以下로 건조된 HCl Gas 를 使用하며 한편 사용되는 촉매가  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , 등의 存在下에서 活性을 잃게 되므로 Acetylene Gas 도 정제된것을 使用한다.

V. C. Monomer 를 重合하므로써 P. V. C 를 얻게 되

는데 4 가지의 代表的인 重合 方法中 Suspension Polymerization 方法을 利用하고 있다. 이重合 方法은 Emulsion Polymerization 의 경우와 같이 溶劑를 使用치 않고 Monomer 를 水中에서 교반하면서 Monomer 可溶의 Catalyst 및 懸濁安定劑의 存在下에서 重合을 한다. 重合기는 內部溫度 調節이 가능토록 設치되어 있으며 生成된 重合體는 眞珠狀의 粒子 이기때문에 일명 粒子重合, 또는 Pearl Polymerization 이라고도 한다.



PVC 重合上의 특징은 溫度에따라 重合度가 달라지며 本公場에서 生産되는 PVC 의 結合構造는 isotatic 으로서 M. P 가 높고 강도가 강하며 結晶性이 적은것이 特徵이다.



## P. V. C 製 造 公 程 圖

