

韓國炭酸소—다工業

朴 燦 浩

1. 緒 論

國內의 製造工業은 近年에 이르러 劃企的인 發展을 보았다. 그러나 一般 알카리 原料로서 苛性소—다와 同等하게 主要한 炭酸소—다 工業은 不盡을 免치 못하고 있다. 이것은 마치 酸工業에서 硫酸 및 鹽酸工業은 發展하여 가고 있는 反面에 이에 못지 않게 主要한 硝酸이나 磷酸工業의 不盡과 對等한 立場이라고 볼 수 있다.

苛性소—다는 現在 9個 工場이 生産(電解法)하고 있으나, 大部分이 小規模(6 ton/D 未滿)로 國內 消費量에 未及하고 있다. 그러나 多幸히도 年間 需要量 約 17,000 ton을 充足키 위한 苛性소—다 工場 建設企劃이 2~4 個會社에서 推進中에 있다. 이와는 對照的으로 炭酸소—다는 國內生産이 全無하여 全量 輸入量에만 依存할 뿐 아니라, 이에 消費되는 莫大한 外貨는 무려 百萬弗(1963 年)에 該當된다.

輸入되는 炭酸소—다는 98% 以上の 輕灰인에 普通市販으로 無水物 Na_2CO_3 , 同水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (一名 重灰) 또는 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (重曹)等이며, 其他 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等 sodium化合物과 K_2CO_3 等이다. Na_2CO_3 는 分子量 106.004, 融點 851°C , 比熱(45°C) $0.256\text{ cal/g}^\circ\text{C}$, 融解熱 $7,000\text{ cal/mol}$, 密度(20°C) $2,533\text{ gr/cc}$, 吸濕性的인 白色結晶粉末로 물에 녹아 加水分解되어 相當한 强알카리性을 나타 낸다. 이러한 炭酸소—다의 年別輸入狀況 및 消費關係를 檢討함과 同時에 소—다灰에 關한 全般的인 國內 實態를 調査하여 論하고자 한다.

2. 國內 소—다灰 輸入實績 및 外貨消費狀況

韓國銀行 發行 調查月報(1965. 7)에 依하면 소—다灰 輸入量이 1963 年을 頂點으로 하여 1964 年에는 下廻하고, 1965 年 上半期(1~5 月 까지)實績이 不過 5,376ton에 불과함을 볼 때, 今年 合計量이 1963 年度보다 上廻할 것이고는 볼 수 없다. 그러나 이러한 輸入實績이 곧 소—다灰의 現 消費量을 超過하고 있다고는 볼 수 없

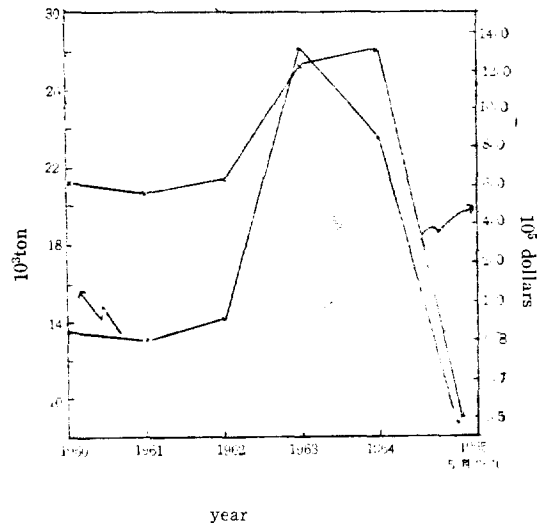


Fig. 1. 소다灰 年別 輸入量 및 價格(\$)

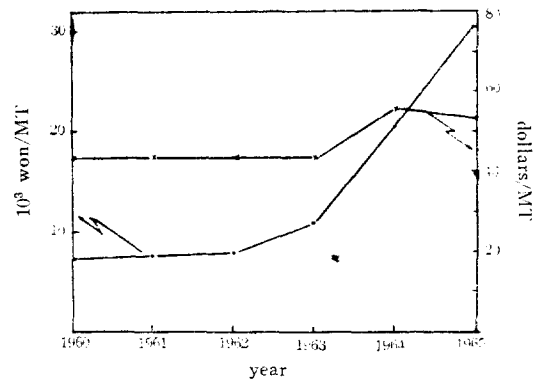


Fig. 2. 소다灰 屯當 都賣價格 및 輸入價格

다. 이 輸入量을 圖示하면 Fig 1과 같다.

그러면 輸入된 소—다灰가 國內에서 어떠한 價格으로 販賣되고 있나를 살펴보는 同時에 輸入價格을 年別로 ton當 比較하여 보던 Fig. 2.와 같다.

Fig. 2.에서 보는바와 같이 소—다灰의 國際 價格은 別로 큰 變動을 招來치 않는 反面에 國內 販賣 價格은 上昇一路에 있는 것은 우리 나라의 物價指數가 上昇하

는 데에 단 起因된다고는 볼 수 없다. 革命以後 極度로 制限된 各種 輸入品目과 아울러 生産業界의 活潑한 움직임에 수반되는 原料 및 副原料의 需給狀態가 一致되 지 못하는데 起因되는 價格上昇이라고 볼 수 있다.

3. 소-다灰의 主用途

소-다灰는 製造化學部分에 廣範히 使用되고 있다.

外國의 소-다灰 生産量 및 用途內譯을 살펴보면 表 1, 2와 같다.

表 1. 世界主要國의 소-다灰 生産量(1,000 ton)

年度	美 (98-100%)	國 坐 立	西 獨	日 (100%)	伊 太 利
1953	4,427	1,194	794	274.7	403.3
1954	4,265	1,312	935	306.4	481.8
1955	4,452	1,432	983	327.9	471.9
1956	4,532	1,545	996	376.5	—
1957	4,226	1,618	986	391.9	—
1958	—	—	—	373.7	—
1959	—	—	—	389.8	—
1960	—	—	—	382.7	—

表 2. 소-다灰의 主用途(美國, 日本의 경우)

美 國(1954年度)		日 本				
需 要 部 門	需 要 比 率	需 要 部 門	1958 年	1959 年	1960 年	1960年度 需要比率
유 리	28.5%	化 學 工 業	118,580	122,431	119,862	31.2%
苛性소-다 및 重炭酸鹽	13.5	유 리 製 品	82,548	101,866	86,031	22.4
其 他 化 學 藥 品	24.5	板 유 리	61,820	74,290	65,849	17.5
非 鐵 金 屬	9.5	化 學	35,141	30,766	30,887	8.1
펄 프 및 製 紙	6.0	輸 出	16,657	5,163	31,731	8.1
洗 滌 用	3.0	그 루 락 민 酸 소-다	21,693	18,838	15,188	4.0
돌 軟 化	2.2	紙, 판	12,728	10,505	10,876	2.9
비 누 工 業	1.8	織 物, 染 色 整 理	9,526	10,464	9,263	2.4
石 油 精 製	0.8	鐵	8,419	9,387	8,165	2.1
纖 維 工 業	0.7	其 他	6,625	6,099	4,854	1.3
其 他 및 輸 出	9.5					
合 計	100.0	合 計	373,737	389,809	382,706	100.0

表 2에서 보는바와 같이 소-다灰의 主要 消費處는 유리 工業이다. 美國에서 28.5%에 反하여 硝子工業 및 窯業이 發達된 日本에서는 板유리 및 유리 製品을 합쳐서 生産量의 約 40%의 소-다灰를 消費함을 볼때 소-다灰工業의 存立은 유리 工業과 相通한다고 하여도 過言이 아니다. 다음으로 主要 消費口는 化學工業이다.

특히 近來 日本의 化學工業 發展相은 이 소-다灰 消費量으로써 判斷할 수 있다.

그러면 우리 나라의 소-다灰 消費狀況은 어떠한가 살펴 보자. 現在까지 소-다灰의 國內 生産이 全無하므로 國內 總消費量을 年間 輸入量으로 看做하여 各 需要部分別로 보던 表 3과 같다.

表 3에서 보면 1961~62年은 소-다灰 消費는 極少에 지나지 않았으나 1963~64에는 急激한 增加로 前年에 倍加됨을 볼 수 있으며, 따라서 보다 廣範히 利用되고 있다. 이러한 추세는 1963~64間에 많은 基幹 産業이 育成 및 成長되었다 함을 소-다灰 消費狀況을 미루어 보아도 알 수 있다. 그런데 不幸히도 國內에는 아직도 自給自足은 고사하고 한 줄의 소-다灰가 生産되지 못함은 遺憾스러운 實情이다. 勿論 筆者가 아는 所見으로는 過去 自由黨 政權때 이 소-다灰 工場을 三陟에 設置코자 企圖하였다가 어찌된 영문인지 그 結果를 못 보았고, 5.16 革命後 本 소-다灰工業이 第一次 五個年 企劃의 一環으로 指目되었으나, 이 亦是 實을 보지 못하고 오늘에 이른 것이다. 그러나 現在에서 앞날을 豫知할 때 國內에 期必코 소-다灰 工場이 設置되어 우리나라 工業 育成에 寄與하여야 할 줄 믿는 바이다.

4. 國內 소-다灰 消費展望

그러면 國內에서 이것이 果然 얼마나 消費될 수 있

表 3. 最近 國內輸入實績과 用途狀況

年 度	輸入量 (t)	用 途 (%)
1961	13,091	板유리 및 유리製品 38%
		調味料 7
1962	14,004	비누工業 25
		其他工業 30
1963	28,119	板유리 및 유리製品 31
		펄 프 및 製紙 7
1964	23,518	비누工業 21
		鐵 鋼 4
		染色整理 6
		調味料 19
		石油精製 3
		其 他 9

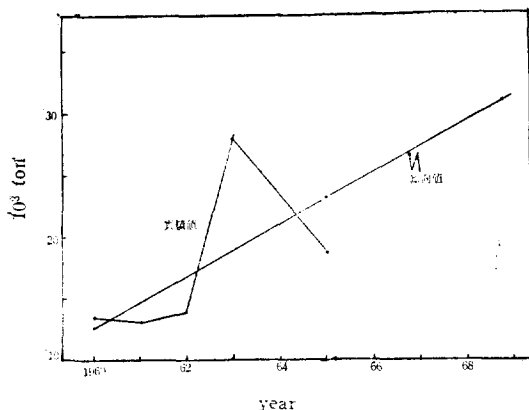


Fig. 3. 소-다灰 消費 實績(輸入) 및 그 指數

으며 이러한 消費을 充當하기 위해서 어느 程度의 生産能力을 가진 工場을 建設하여야 할것인가 檢討하여 보자.

Fig. 3은 過去 5年間 需給實績을 土臺로 하여 앞으로 5年間の 趨勢를 傾向分析한 圖表이다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 1963년에 最大로 많은 輸入을 하였으나, 漸次 그 量이 減少되고 있다. 이러한 原因은 여러 가지 理由가 있으나, 무엇보다도 主要原因은 苛性소-다의 國內 生産이 急増함과 아울러 從來 소-다灰로 苛性소-다를 製造한 方法이 電解法과 到底히 競爭할 수 없었던 것과, 또한 소-다灰를 使用하였던 製造工場에서 可能的 範圍에서 苛性소-다로 代替하는 傾向이 있기 때문이다.

위와 같은 소오다灰의 諸狀況을 비추어 볼 때 現在 時急히 要請되는 소오다灰 工場의 規模는 年間 約 30,000~35,000 tons 이다.

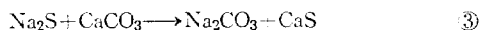
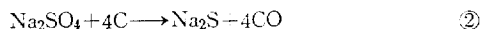
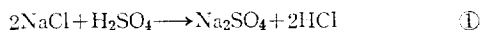
그러면 이러한 規模의 生産工場을 어떠한 方法으로 製造하는 것이 國內 實情에 맞으며 또한 낮은 建設費로 單時日內 建設할 수 있는가를 다음 章에서 檢討하여 보자.

5. 소-다灰의 諸製法

i) LeBlanc Process

이 方法의 無機化學工業의 基礎를 이룬 아주 古典的인 方法의 하나이다.

이미 누구나 잘 알고 있으나, 여기에 主反應式을 列舉하면



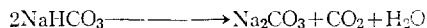
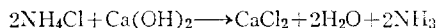
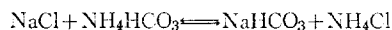
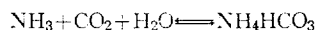
이다. ①의 方程式은 reverberatory furnace 나 pot 및 muffle furnace를 사용하며, ②와 ③의 反應은 同時에 100부의 Na_2SO_4 와 100부의 石灰石 및 50부의 石炭을

原料로 하여 製造한다.

本方法은 比較的 施設이 簡易한 反面에 多量生産을 尙할 수 없으며, 製法의 品質이 좋지 않아, 現在는 거의 使用치 않는 方法이다.

ii) Ammonia Soda Process(Solvey Process)

本法은 LeBlanc Process를 古典化시킨 새로운 方法으로 現在에도 各國에서 널리 使用되고 있다. 이는 多量生産이 可能하고 比較的 良質의 製品을 生産할 수 있으며 여러 가지 副産物을 生産할 수 있는 長點도 있다. 그러나 施設이 復雜한 反面에 腐蝕性이 강한 암모니아 取扱에 相當한 難點이 있으며, 本法의 主要한 施設中 크게 比重을 차지 하는 部分이 암모니아 回收裝置라고 하여도 過言이 아니다. 따라서 그 當時에 암모니아 合成이 發達치 못한 關係로 암모니아의 價格이 高價이므로, 이것의 回收如何가 소-다灰 原價에 크게 影響을 주었다. 本法의 主要製造 反應式을 들면 아래와 같다.



本法의 가장 큰 難點은

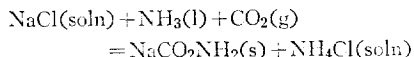
- ① 암모니아가 손실되기 쉬운 點
- ② 鹼水-암모니아- CO_2 溶液은 腐蝕性이 강한 點
- ③ 作業을 繼續하자면 必히 豫備施設을 附設
- ④ 作業이 連關性이므로 部分的인 故障이라도 他部分에 至대한 支障을 招來한다는 點 等이다.

iii) 鹽安 Soda 法

本法은 야法에 比하여 原鹽 利用率이 높다. 卽 야法은 75% 前後인데 比하여 本法은 95% 以上 이어서 原鹽의 單價가 비싼 日本 같은 나라에서는 이미 이 方法으로 轉換하고 있다. 그러나 이 方法은 必히 암모니아 合成工場을 수반 하여야 한다는 條件이 있으므로 用易한 問題는 아니다. 主原料는 原鹽, NH_3 , CO_2 이다. 本法의 特長은 施設面으로 볼 때, ① 암모니아 合成設備 ② 原料鹽洗淨設備, ③ 鹽安品析器, ④ 冷凍機, ⑤ 鹽安分離, 乾燥設備이고, 야法에서 不要한 裝置는 ① 精製苦汗製造設備, ② 石灰爐, ③ 蒸溜塔 等이다.

iv) 其他 方法

最近 研究中인 液安 Soda 法이 있는데 이것은 液體 암모니아를 溶媒로 하여 다음 反應을 利用하여 소-다灰를 製造하는 方法이다.



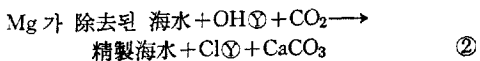
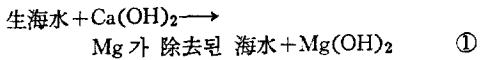
本法의 工業化에 關한 諸問題는, 암모니아 合成工業

과 連立하여야 할 點은 勿論 일 뿐 아니라, 原鹽은 方法보다 約 7割이 節約되나, 電力이 約 8倍나 더 들고 液量이 方法에 비해 約 倍加量을 取扱하여야 하는 同時에 高壓下에서 操作하여야 하는 短點이 있다. 따라서 設備費가 많이 든다.

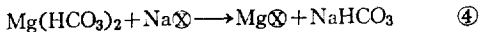
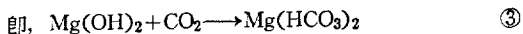
其他 이온 交換 樹脂法이 있으나, 이 方法은 아직 工業化되지 않고 있으며, 現在 研究中이다.

이 方法은 이온交換 樹脂를 써서 海水에서 直接 Soda를 製造하는 方法으로 다음의 2가지 方法을 研究中이다.

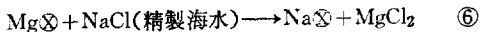
그 첫째는 重碳酸마구네슘法으로 그 基本 反應은 다음과 같다.



①式에서 얻은 Mg(OH)_2 의 懸濁液에 CO_2 를 10 atm으로 壓入하면, $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 의 水溶液이 生成되므로 이것을 Na型 陽이온 交換樹脂와 反應시켜 NaHCO_3 溶液을 얻는다.



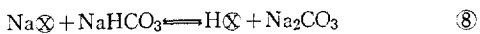
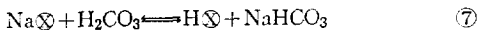
여기서 ②式的 Cl^- 復元은 石灰乳를, ③式的 Mg^{2+} 의 復元에는 ②式的 精製海水를 使用한다.



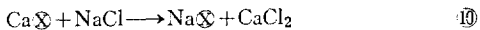
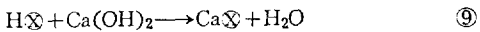
④式에서 얻은 重曹溶液中에는 未反應의 $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 를 含有하고 있으므로 加熱하여 MgCO_3 로 除去, 炭酸 Soda 溶液을 얻는다.

重曹溶液의 濃度는 使用되는 交換樹脂에 따라 다르다. 스틸렌系樹脂를 사용할 경우에는 約 90gr/l의 濃度를 얻을 수 있다.

둘째 方法은 炭酸水法으로 Na型的 Amberlite IRC-50에 加壓炭酸水를 作用시켜 炭酸소다 溶液을 얻는 方法이다.



여기서 H^+ 樹脂의 復元은 石灰乳로 處理하여 Ca型으로 變化시킬 必要가 있다.



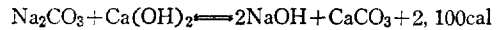
本法는 Na型樹脂 1m³當 Na_2CO_3 가 86kg/cycle 얻을 수 있으며, 크나 큰 難點은 炭酸 gas의 加壓下에서 이온交換操作을 하므로, 生成된 Soda 溶液을 常壓으로 取出하였을 때 放出하는 炭酸 gas의 回收 및 H型樹脂의 復元이 簡單치 않다는 것 等이다.

셋째 Causticizing Process의 逆反應을 利用하여 소-

다灰를 製造하는 方法이다.

이 方法은 現實으로는 도저히 생각할 수 없을 程度로 經濟採算이 맞지 않는다. 지금 苛性소다 一吨當 販賣 價格이 38,000원(輸入品 1965. 6. 現在)에 비해 소다灰는 26,800원(輸入品 1965. 6. 現在)이다. 그러나 앞으로 苛性소다의 生産量이 國內 消費量을 招過되어 그 價格이 下落될 경우 이 方法이 대두되지 않을까 생각 된다.

苛性化 反應은 可逆反應으로 보통 아래 式에서 右便으로 反應이 進行된다.



이것은 石灰石의 溶解度가 石灰乳보다 작기 때문에 일어나는 現象이다.

그런 故로 石灰乳의 溶解度는 위 式에서 右便으로 反應이 進行됨에 따라서 苛性소다 生成으로 結局 작아지면서 平衡에 도달된다.

이 때에 Ca(OH)_2 와 CaCO_3 의 溶解積을 各各 K_1 , K_2 라고 하면,

$$K_1 = (\text{Ca}^{++})(\text{OH}^-)^2 \quad K_2 = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--})$$

이 溶液 中の Ca^{++} Ion은 兩固相과 平衡狀態이므로

$$(\text{Ca}^{++}) = \frac{K_1}{(\text{OH}^-)^2} = \frac{K_2}{(\text{CO}_3^{--})}$$

$$\therefore K_e = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(\text{OH}^-)^2}{(\text{CO}_3^{--})}$$

지금 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 變化率을 A라하면

$$A = \frac{(\text{CO}_3^{--})}{(\text{OH}^-)} \quad \therefore A = \frac{(\text{OH}^-)}{K_e}$$

即, 變化率 A 값은 (OH^-) 濃도에 比例하기 때문에 濃 苛性소다 溶液으로 反應시킬수록 變化率이 높아진다. 그러나 實際 反應率 및 條件 等은 앞으로 研究할 點이 많다.

6. 原料需給狀況

本 소다灰 生産에 必要한 諸原料를 國內에서 充分히 調達할 수 있다는게 앞으로 本 工業 發展에 크나 큰 利點이라고 할 수 있다.

첫째 소금의 生産量은 年 平均 350,000~400,000 ton으로 그 中 $\frac{1}{3}$ 이 官營鹽田에서 수확하고 있다. 소금의 品質은 平均 85~86%가 官營, 民營鹽은 80% 前後이다. 따라서 國內에 約 300,000~350,000tons/year의 生産工場이 設立한다고 가정하면 소금 消費量은 約 700,000~800,000ton/year으로 보아 充分한 供給源이 있다고 볼 수 있다.

이) 石灰石 石灰石鑛은 特히 忠北地方에 良質의 것이 莫大하게 매장되어 있어 近年에 세멘트 原料(生産量의 60~70%)로서 크게 需用하고 있는 것은 주지의 事實이다. 石灰石은 採鑛原價가 一ton當 約 300~400원이나, 輸送費가 莫大하다.



Fig. 4. 國內 소금의 年間生産量 및 價格

表 4. 石灰石(50%CaO) 生産量

年 別	1960	1961	1962
生産量 (t)	638,740	1,264,600	1,259,722
年 別	1963	1964	1965.5現在
生産量 (t)	1,362,749	2,219,658	1,161,142

ii) 암모니아 忠肥와 湖肥에서 各各 日産 250 ton의 암모니아를 生産하여 尿素 合成에 使用하고 나머지를 忠肥는 現在 市販하고 있으며, 湖肥는 他製品化를 企圖하고 있다. 그러나 忠肥에서는 ton當 70,000~72,000 원으로 販賣하고 있어(운반비, 세금, 기타 비용 加算) 이러한 高價의 암모니아로 鹽安法 Soda ash를 製造하고자 하는 것은 거의 不可能하나 Solvey法으로 하면 可能한 일이다.

iii) 其他 原料

燃料 및 電力은 現在로 보아서 크게 문제 되지 않는다고 본다. 그러나 現在 無煙塊炭의 生産量이 極少하여 石公에서는 各 工場에 配給制로 供給한다고 하는 것이 難點이나 이것도 未久에 國內 消費量을 充當할 수 있게 될 것으로 樂觀된다.

7. 國內 소다 灰 工場 建設概況 및 製法 選擇

소-다-灰 年間 消費量을 約 300,000 ton으로 잡고, 이 量의 Capacity工場을 建設한다고 가정하고 암모니아 소다 法과 鹽安併設法만을 檢討하여 보자.

암모니아 소-다-法은 工程이 複雜할 뿐 아니라, 그중 암모니아 回收裝置가 많은 比重을 차지 하고 있어 적어도 500,000 ton 以上이어야 經濟的인 採算이 맞는

다. 現在 國內에 소-다-灰 價格은 上昇하는 傾向이 있으나 外國에서는 絶차 低下하는 傾向이 있다. 國內에 아法으로 300,000 ton/year Capacity工場을 建設하고자하면 적어도 8百萬~9百萬弗의 總建設費가 要하게 된다(聯關工場 包含).

이에 比하여 鹽安併設法은 암모니아 合成工場이 併設되어야 하나, 國內 生産工場에 소-다-灰工場을 鹽安法으로 併設하던 極히 有利하다고 본다. 現在 두 國營合成工場 外에도 韓國肥料에서 尿素肥料 合成用으로 590 ton/D의 암모니아 合成을 企하고 있으므로 未久에 國內암모니아 全盛期가 到來할 것으로 믿는다. 萬一 現存암모니아 工場에 鹽安法을 併設한다면 소-다-灰를 위해서 使用되는 암모니아量은 月當 30~35 ton 消費하던 되는 것이다. 따라서 이 附設工場建設費는 約 200~250萬弗이던 充分하다고 본다. 그러나 본 法의 가장 큰 헨디캡은 副産되는 30萬屯의 NH_4Cl 의 消費가 難望이다.

8. 맺 음

이러한 國家的 工業的 意義가 多大한 소-다-灰工場을 東洋化學工業株式會社가 AID借款 560萬弗 內資 11億 5千萬圓의 建設費를 들여 仁川에 日産 120 ton/D 소-다-灰工場을 建設中이라는 소식을 듣고 多幸으로 尙想한다. 製法은 Solvey 法으로 이 聯關工場을 併設하여 Solvey 法의 헨디캡을 카-바 하고자 하고 있다. 고들었다. 勿論 鹽安法이 아쉬운감 없지 않으나, 同工場의 建設은 全 工業界의 注視와 期待 가운데서 築造되어 갈 것을 믿어 의심치 않는 바이다.

參考文獻

1. I. P. Hou: Manufacture of Soda., Reinhold.
2. 吉澤四郎: 工業化學 全書 4, アルカリ, 月刊工業新聞社.
3. 韓國生産性本部: 物質需給調査 및 豫測 1963~64.
4. 韓銀調査部: 調査月報 19년 7호, 1965. 7.