

## 류산망간을 경화제로 리용한 소금발결정지에서 소금층과 토양층의 물질조성연구

장서익, 김룡흥, 차대광

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《앞으로 지하초염수에 의한 소금생산방법과 생산공정에 대한 연구를 더욱 심화시키고 규모에 있어서나 공업화, 집약화수준에 있어서 세상에 자랑할수 있는 현대적인 소금생산공정을 꾸려놓아야 합니다.》

지하초염수에 의한 소금생산에 장기결정화방식을 받아들이기 위하여서는 소금발의 결정지바닥에 굳은 소금층을 만들어주어야 한다. 결정지바닥에 굳은 소금층을 만들어주면 짙물의 루수량을 줄이고 소금결정화를 촉진시킬수 있을뿐만아니라 토양성분과 같은 불용성물질의 함량을 낮추어 소금의 질을 높이고 채염의 기계화에 유리한 지반세기를 보장할수 있다.[1] 소금발의 결정지바닥에 굳은 소금층을 형성시키기 위하여서는 반드시 경화제를 첨가하여야 한다.[2] 논문에서는 경화제로 류산망간( $MnSO_4$ )을 첨가하였을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층의 물질조성변화에 대하여 고찰하였다.

### 1. 결정지바닥의 소금층과 토양층에 대한 X선형광분석결과

류산망간을 경화제로 선정하고 지하초염수로부터 얻은  $25.4^\circ Be'$ 의 포화짙물에 98%의 류산망간을 1:10 000의 질량비로 첨가하고 결정지에 100mm의 길이로 대여 90여일간 소금결정화를 진행한 결과 결정지에는 두께가 44mm인 소금층이 생성되였다.

우리는 이렇게 류산망간을 첨가하여 생성된 결정지바닥과 류산망간을 첨가하지 않고 순수한 지하초염수로부터 얻어진  $25.4^\circ Be'$ 의 포화짙물로 생성시킨 결정지바닥의 소금층과 토양층들에서 시료를 채취하여 X선형광분석을 진행하였다.(표 1, 2)

표 1. 결정지바닥의 소금층에 대한 X선형광분석결과

| No. | 류산망간을 첨가하지 않았을 때 소금층           |          | 류산망간을 첨가하였을 때 소금층              |          |
|-----|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
|     | 조성성분                           | 함량/%     | 조성성분                           | 함량/%     |
| 1   | Cl                             | 60.981 7 | Cl                             | 57.292 9 |
| 2   | Na <sub>2</sub> O              | 33.916 7 | Na <sub>2</sub> O              | 29.160 9 |
| 3   | MgO                            | 2.665 2  | MgO                            | 6.615 5  |
| 4   | CaO                            | 0.622 9  | SO <sub>3</sub>                | 4.105 3  |
| 5   | SO <sub>3</sub>                | 0.606 0  | K <sub>2</sub> O               | 1.349 8  |
| 6   | SiO <sub>2</sub>               | 0.468 8  | CaO                            | 0.595 7  |
| 7   | K <sub>2</sub> O               | 0.467 4  | SiO <sub>2</sub>               | 0.506 3  |
| 8   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.147 2  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.215 1  |
| 9   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.049 1  | Br                             | 0.076 0  |
| 10  | Br                             | 0.041 7  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.058 0  |
| 11  | HgO                            | 0.015 7  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.010 7  |
| 12  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.014 3  | MnO                            | 0.008 9  |
| 13  | SrO                            | 0.003 2  | SrO                            | 0.004 8  |

표 2. 결정지바닥의 토양층에 대한 X선형광분석결과

| No. | 류산망을 첨가하지 않았을 때 토양층            |          | 류산망을 첨가하였을 때 토양층               |          |
|-----|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
|     | 조성성분                           | 함량/%     | 조성성분                           | 함량/%     |
| 1   | SiO <sub>2</sub>               | 43.600 2 | SiO <sub>2</sub>               | 43.596 4 |
| 2   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.040 2 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.038 2 |
| 3   | Cl                             | 13.320 3 | Cl                             | 13.250 3 |
| 4   | MgO                            | 7.705 5  | MgO                            | 7.685 5  |
| 5   | K <sub>2</sub> O               | 7.010 6  | K <sub>2</sub> O               | 7.005 6  |
| 6   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.433 3  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.373 6  |
| 7   | Na <sub>2</sub> O              | 3.605 7  | Na <sub>2</sub> O              | 3.576 1  |
| 8   | CaO                            | 1.650 5  | CaO                            | 1.655 9  |
| 9   | SO <sub>3</sub>                | 1.600 5  | SO <sub>3</sub>                | 1.633 3  |
| 10  | TiO <sub>2</sub>               | 1.596 4  | TiO <sub>2</sub>               | 1.596 9  |
| 11  | Br                             | 0.195 5  | Br                             | 0.194 5  |
| 12  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.170 5  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.175 1  |
| 13  | MnO                            | —        | MnO                            | 0.128 1  |
| 14  | Rb <sub>2</sub> O              | 0.040 3  | Rb <sub>2</sub> O              | 0.058 3  |
| 15  | SrO                            | 0.014 9  | SrO                            | 0.015 8  |
| 16  | ZnO                            | 0.010 8  | ZnO                            | 0.011 3  |
| 17  | ZrO <sub>2</sub>               | 0.004 8  | ZrO <sub>2</sub>               | 0.004 8  |

표 1, 2에서 보는바와 같이 류산망을 첨가하였을 때 생성되는 결정지바닥의 소금층과 토양층에는 망간산화물이 존재한다.

## 2. 결정지바닥의 소금층과 토양층의 물질조성평가

류산망을 경화제로 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층의 물질조성을 평가하기 위하여 먼저 표 1, 2를 기초자료로 하여 결정지바닥의 소금층과 토양층의 시료에 들어있는 성분들의 함량(질량%)을 해당한 물질량과 이온수로 환산하였다.(표 3)

표 3. 결정지바닥의 소금층과 토양층에서 시료성분들의 함량에 해당한 물질량(mol)과 이온수

| No. | 성분                | 물질량과<br>이온수 | 소금층               |               | 토양층               |               |
|-----|-------------------|-------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
|     |                   |             | 류산망을<br>첨가하지 않은것. | 류산망을<br>첨가한것. | 류산망을<br>첨가하지 않은것. | 류산망을<br>첨가한것. |
| 1   | Cl                | 물질량         | 1.717 8           | 1.613 9       | 0.373 6           | 0.373 3       |
|     |                   | 음이온수        | 1.717 8           | 1.613 9       | 0.373 6           | 0.373 3       |
| 2   | Br                | 물질량         | 0.000 5           | 0.001 0       | 0.002 5           | 0.002 4       |
|     |                   | 음이온수        | 0.000 5           | 0.001 0       | 0.002 5           | 0.002 4       |
| 3   | Na <sub>2</sub> O | 물질량         | 0.547 0           | 0.470 3       | 0.057 8           | 0.057 7       |
|     |                   | 양이온수        | 1.094 0           | 0.940 6       | 0.115 6           | 0.115 4       |
| 4   | K <sub>2</sub> O  | 물질량         | 0.004 97          | 0.014 36      | 0.074 8           | 0.074 5       |
|     |                   | 양이온수        | 0.009 9           | 0.028 72      | 0.149 6           | 0.149 0       |
| 5   | MgO               | 물질량         | 0.066 6           | 0.165 4       | 0.192 6           | 0.192 1       |
|     |                   | 양이온수        | 0.066 6           | 0.165 4       | 0.192 6           | 0.192 1       |
| 6   | CaO               | 물질량         | 0.011 1           | 0.010 6       | 0.029 2           | 0.029 6       |
|     |                   | 양이온수        | 0.011 1           | 0.010 6       | 0.029 2           | 0.029 6       |
| 7   | SrO               | 물질량         | 0.000 03          | 0.000 05      | 0.000 2           | 0.000 2       |
|     |                   | 양이온수        | 0.000 03          | 0.000 05      | 0.000 2           | 0.000 2       |

표계속

| No. | 성분                             | 물질량과<br>이온수 | 소금층                |                | 토양층                |                |
|-----|--------------------------------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
|     |                                |             | 류산망간을<br>첨가하지 않은것. | 류산망간을<br>첨가한것. | 류산망간을<br>첨가하지 않은것. | 류산망간을<br>첨가한것. |
| 8   | MnO                            | 물질량         | 0                  | 0.000 13       | 0.000 0            | 0.001 8        |
|     |                                | 양이온수        | 0                  | 0.000 13       | 0.000 0            | 0.001 8        |
| 9   | SO <sub>3</sub>                | 물질량         | 0.007 6            | 0.051 3        | 0.020 4            | 0.020 4        |
|     |                                | 음이온수        | 0.009 1            | 0.061 6        | 0.024 5            | 0.024 5        |
| 10  | SiO <sub>2</sub>               | 물질량         | 0.007 8            | 0.008 44       | 0.726 7            | 0.726 6        |
|     |                                | 양이온수        | 0.007 8            | 0.008 44       | 0.726 7            | 0.726 6        |
| 11  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 물질량         | 0.001 44           | 0.002 11       | 0.137 8            | 0.137 6        |
|     |                                | 양이온수        | 0.002 9            | 0.004 2        | 0.275 6            | 0.275 3        |
| 12  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 물질량         | 0.000 3            | 0.000 36       | 0.033 8            | 0.033 6        |
|     |                                | 양이온수        | 0.000 5            | 0.000 72       | 0.067 6            | 0.067 2        |
| 13  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 물질량         | 0.000 1            | 0.000 1        | 0.001 2            | 0.001 23       |
|     |                                | 음이온수        | 0.000 1            | 0.000 1        | 0.000 8            | 0.000 83       |
| 14  | TiO <sub>2</sub>               | 물질량         | —                  | —              | 0.020 0            | 0.020 0        |
|     |                                | 양이온수        | —                  | —              | 0.020 0            | 0.020 0        |
| 15  | Rb <sub>2</sub> O              | 물질량         | —                  | —              | 0.000 2            | 0.000 3        |
|     |                                | 양이온수        | —                  | —              | 0.000 4            | 0.000 6        |
| 16  | ZnO                            | 물질량         | —                  | —              | 0.000 13           | 0.000 14       |
|     |                                | 양이온수        | —                  | —              | 0.000 13           | 0.000 14       |
| 17  | ZrO <sub>2</sub>               | 물질량         | —                  | —              | 0.000 14           | 0.000 05       |
|     |                                | 양이온수        | —                  | —              | 0.000 14           | 0.000 05       |
| 18  | HgO                            | 물질량         | 0.000 073          | —              | —                  | —              |
|     |                                | 양이온수        | 0.000 073          | —              | —                  | —              |

다음으로 결정지바닥층에서 성분이온들의 분배는 HSAB원리에 따른다는데 기초하여 표 3의 자료로부터 류산망간을 경화제로 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층의 구성물질과 그것들의 화학식을 결정하였다.(표 4, 5)

표 4. 결정지바닥의 소금층의 구성물질과 화학식

| 구분                      | 구성물질     | 화학식   |
|-------------------------|----------|---|
| 류산망간을<br>첨가하지<br>않은 소금층 | 소금       | (NaCl) <sub>1.094</sub>   |
|                         | 칼리염염     | (KCl) <sub>0.009 9</sub>  |
|                         | 서슬       | (MgCl <sub>2</sub> ) <sub>0.066 3</sub>   |
|                         | 브롬화마그네시움 | (MgBr <sub>2</sub> ) <sub>0.000 3</sub>   |
|                         | 석고       | [(Ca, Sr)(SO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O] <sub>0.009 1</sub>   |
|                         | 린회석      | [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sub>0.000 03</sub>  |
|                         | 점토광물     | [Ca <sub>0.769 2</sub> Sr <sub>0.011 5</sub> Fe <sub>0.192 3</sub> Hg <sub>0.026 9</sub> Al <sub>0.192 3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0.002 6</sub> |
| 류산망간을<br>첨가한<br>소금층     | 소금       | (NaCl) <sub>0.940 6</sub>   |
|                         | 칼리염염     | (KCl) <sub>0.028 7</sub>  |
|                         | 서슬       | (MgCl <sub>2</sub> ) <sub>0.164 9</sub>   |
|                         | 브롬화마그네시움 | (MgBr <sub>2</sub> ) <sub>0.000 5</sub>   |
|                         | 석고       | [(Ca <sub>0.999 2</sub> Sr <sub>0.000 8</sub> )(SO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O] <sub>0.061 6</sub>   |
|                         | 린회석      | [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sub>0.000 3</sub>   |
|                         | 점토광물     | [Ca <sub>1.538 3</sub> Fe <sub>0.249 1</sub> Al <sub>0.498 1</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0.002 8</sub>   |
|                         | 망간콜로이드   | [((MnO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> ·2(MnOCl) <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> )Cl <sup>-</sup> ] <sub>0.000 01</sub>   |

표 5. 결정지바닥의 토양층의 구성물질과 화학식

| 구분                      | 구성물질     | 화학식   |
|-------------------------|----------|---|
| 류산망간을<br>첨가하지<br>않은 토양층 | 소금       | (NaCl) <sub>0.115 6</sub>   |
|                         | 칼리움염     | (KCl) <sub>0.106 8</sub>  |
|                         | 서슬       | (MgCl <sub>2</sub> ) <sub>0.127 1</sub>   |
|                         | 브롬화마그네시움 | (MgBr <sub>2</sub> ) <sub>0.001 3</sub>   |
|                         | 석고       | (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) <sub>0.021 0</sub>   |
|                         | 린회석      | [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sub>0.000 6</sub>   |
|                         | 점토광물     | [Ca <sub>0.157</sub> Mg <sub>1.346 8</sub> Fe <sub>0.462 6</sub> Al <sub>0.621 4</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0.048 6</sub>   |
|                         | 석영       | (SiO <sub>2</sub> ) <sub>0.436 4</sub>  |
|                         | 장석       | [K <sub>0.998</sub> Rb <sub>0.001 2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )] <sub>0.048</sub>   |
|                         | 알루미나     | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) <sub>0.044 9</sub>  |
|                         | 갈철광      | (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) <sub>0.011 3</sub>  |
| 류산망간을<br>첨가한<br>토양층     | 소금       | (NaCl) <sub>0.115 4</sub>   |
|                         | 칼리움염     | (KCl) <sub>0.106 6</sub>  |
|                         | 서슬       | (MgCl <sub>2</sub> ) <sub>0.126 9</sub>   |
|                         | 브롬화마그네시움 | (MgBr <sub>2</sub> ) <sub>0.001 2</sub>   |
|                         | 석고       | (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) <sub>0.021 4</sub>   |
|                         | 린회석      | [Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sub>0.000 6</sub>   |
|                         | 점토광물     | [Ca <sub>0.156 9</sub> Mg <sub>1.346 6</sub> Fe <sub>0.462 5</sub> Al <sub>0.621 5</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0.048 4</sub> |
|                         | 망간콜로이드   | [((MnO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> ·2(MnOCl) <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ) Cl <sup>-</sup> ] <sub>0.000 1</sub>   |
|                         | 석영       | (SiO <sub>2</sub> ) <sub>0.435 9</sub>  |
|                         | 장석       | [K <sub>0.997 6</sub> Rb <sub>0.001 24</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )] <sub>0.048 4</sub>  |
|                         | 알루미나     | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) <sub>0.044 8</sub>  |
|                         | 갈철광      | (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) <sub>0.011 2</sub>  |

다음으로 소금층과 토양층을 이루는 구성물질의 질량과 함량(질량%)을 결정하고 류산망간을 첨가하지 않았을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층의 물질조성과 대비평가하였다. 이를 위하여 먼저 소금층과 토양층에 들어있는 개별적물질들의 질량과 함량을 결정한다.

$$G_i = n_i \times M_i \quad (1)$$

여기서  $G_i$ 는 물질  $i$ 의 질량,  $n_i$ 와  $M_i$ 는 물질  $i$ 의 물질량과 분자량이다.

다음으로 층을 이루는 개별적물질들의 함량을 질량%로 평가한다.

$$W_i = \frac{G_i}{\sum_{i=1}^n G_i} \times 100 \quad (2)$$

여기서  $W_i$ 는 물질  $i$ 의 함량,  $G_i$ 는 물질  $i$ 의 질량이다.

우의 식들을 리용하여 류산망간을 경화제로 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층을 이루는 물질의 질량과 함량(질량%)을 계산하였다.(표 6, 7)

표 6에서 보는바와 같이 류산망간을 첨가한 소금층에서 소금의 함량은 65.97%로서 류산망간을 첨가하지 않은 소금층에서의 소금함량(86.04%)과 크게 차이난다.

표 6. 결정지바닥의 소금층에서 구성물질의 질량과 함량

| 구성 물질    | 류산망간을 첨가하지 않은 소금층 |        | 류산망간을 첨가한 소금층 |        |
|----------|-------------------|--------|---------------|--------|
|          | 질량/g              | 함량/%   | 질량/g          | 함량/%   |
| 소금       | 64.00             | 85.81  | 55.03         | 65.97  |
| 칼리움염     | 0.74              | 0.99   | 2.14          | 2.57   |
| 서슬       | 6.23              | 8.35   | 15.50         | 18.58  |
| 브롬화마그네시움 | 0.06              | 0.08   | 0.09          | 0.11   |
| 석고       | 1.57              | 2.11   | 8.13          | 9.73   |
| 린회석      | 0.03              | 0.04   | 0.03          | 0.04   |
| 점토광물     | 1.95              | 2.62   | 2.39          | 2.87   |
| 망간콜로이드   | —                 | —      | 0.11          | 0.13   |
| 계        | 74.58             | 100.00 | 83.42         | 100.00 |

그리고 칼리움염과 서슬, 석고와 같은 물질들은 류산망간을 첨가하지 않은 소금층에서보다 류산망간을 첨가한 소금층에 더 많이 들어있다. 특히 류산망간을 첨가한 소금층에는 망간콜로이드가 들어있다.

표 7. 결정지바닥의 토양층에서 구성물질의 질량과 함량

| 구성 물질    | 류산망간을 첨가하지 않은 토양층 |        | 류산망간을 첨가한 토양층 |        |
|----------|-------------------|--------|---------------|--------|
|          | 질량/g              | 함량/%   | 질량/g          | 함량/%   |
| 소금       | 6.76              | 6.07   | 6.75          | 6.04   |
| 칼리움염     | 7.95              | 7.13   | 7.94          | 7.11   |
| 서슬       | 11.64             | 10.45  | 11.63         | 10.41  |
| 브롬화마그네시움 | 0.22              | 0.20   | 0.22          | 0.20   |
| 석고       | 3.67              | 3.30   | 3.68          | 3.30   |
| 린회석      | 0.55              | 0.49   | 0.55          | 0.49   |
| 점토광물     | 23.87             | 21.43  | 23.85         | 21.36  |
| 망간콜로이드   | —                 | —      | 0.40          | 0.36   |
| 석영       | 26.20             | 23.53  | 26.15         | 23.41  |
| 장석       | 14.40             | 12.93  | 14.42         | 12.91  |
| 알루미나     | 9.42              | 8.46   | 9.41          | 8.43   |
| 갈철광      | 6.69              | 6.01   | 6.67          | 5.98   |
| 계        | 111.37            | 100.00 | 111.67        | 100.00 |

표 7로부터 알수 있는바와 같이 류산망간을 첨가하는가 안하는가에 관계없이 결정지바닥의 토양층에는 다같이 석영, 장석, 알루미나, 갈철광이 높은 비율을 차지한다.

그리고 류산망간을 경화제로 첨가한 결정지바닥의 토양층에는 특별히 망간콜로이드가 0.36%정도 포함되어있다.

## 맺 는 말

류산망간을 경화제로 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 결정지바닥의 소금층과 토양층의 물질조성과 함량은 차이다. 그리고 류산망간을 경화제로 첨가한 결정지바닥의 소금층과 토양층에서 망간산화물의 함량을 비교하면 소금층에서보다 토양층에서 2배 이상 많다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김 룡 흥; 지하초염수자원학, 김일성종합대학출판사, 211~216, 주체108(2019).  
[2] Peri S. J. Coleman; International Journal of Lake Research, 7, 25, 1998.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

### **Study on the Material Composition of Salt Layer and Soil Layer in the Crystallization Pond of the Salt Field Using the Manganese Sulphate as Sclerotic**

*Jang So Ik, Kim Ryong Hung and Cha Tae Kwang*

In this paper, we have considered the material composition variation of salt layer and soil layer when the manganese sulphate was added as sclerotic to make the hard salt layer at the bottom of crystallization pond of the salt field.

Keywords: crystallization pond, manganese sulphate