

안류정, 심래의, 이정혁

본문에서는 화학공정모의계산프로그램 Aspen Plus를 리용하여 환원성기체에 의하여 망초로부터 직접 탄산소다를 생산하기 위한 공정을 모의한 결과를 서술하였다.

그럼 화원성기체를 리용하여 맛초로부터 직접 타산소다를 생산하기 위한 공정모의 흐름도

공정모의에서는 RStoic모형 5개, Flash모형 2개, CFuge모형 2개, Heater모형 1개, SEP모형 2개를 리용하였다.

공정흐름에서 REDUCE1(RStoic), REDUCE2(RStoic), REDUCE3(RStoic)모형은 환원성기체에 의한 망초의 환원과정을 모의한다. GS-SEP(Sep)모형은 망초의 환원과정에 생겨난 고체생성물과 기체(미반응환원성기체포함)의 분리과정을, COOLER1(Heater)모형은 환원생성물의 냉각과정을 모의한다. MIXER(Flash2), HYDRATE(RStoic)모형은 망초의 환원생성물의 침출과정을 모의한다. 특히 HYDRATE(RStoic)모형은 생석회의 수화반응과정을 모의한다. SEP-1(CFuge)모형은 침출액의 원심분리과정을 모의한다.

CARBONATE(Flash2)모형은 침출액의 탄산화과정을 모의하며 SEP-2(CFuge)모형은 탄산화공정에서 얻어진 모액으로부터 탄산수소나트륨을 원심분리하는 과정을 모의한다. 이때 분리된 모액은 다시 침출공정으로 넘어가면서 순환된다.

CALCINATE(RStoic), SPLIT-2(Sep)모형은 탄산수소나트륨을 가소시켜 탄산나트륨을 생산하는 과정을 모의한다.

2) 성분의 정의

고체원료인 Na_2SO_4 (망초)과 CaO (생석회)는 고체성분으로, 환원성기체를 이루는 기본성분들인 H_2 , CO , CO_2 , N_2 , H_2O 는 일반성분으로 규정한다. 또한 반응과정에 나오는 기체성분인 H_2S 는 일반성분으로, S , CaS , Na_2CO_3 은 고체성분으로 규정한다.

생산공정이 침출공정과 탄산화공정을 비롯한 습식공정을 포함하는것으로 하여 전해질해리평형이 일어나므로 Aspen Plus가 제공하는 Electrolyte Wizard기능을 리용하여 전해질해리평형 및 염형성과정에 얻어지는 가능한 모든 성분들을 정의하였다.

공정모의에서 성분의 정의는 표 1과 같다.

표 1. 성분의 정의

성분 ID	성분류형	성분이름	화학식
CO	일반	일산화탄소	CO
H_2	일반	수소	H_2
N_2	일반	질소	N_2
CO_2	일반	이산화탄소	CO_2
H_2O	일반	물	H_2O
H_2S	일반	류화수소	H_2S
Na_2SO_4	일반	류산나트륨	Na_2SO_4
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-S}$	고체	류산나트륨	Na_2SO_4
CaO	일반	산화칼슘	CaO
CaO-S	고체	산화칼슘	CaO
Na_2CO_3	일반	탄산나트륨	Na_2CO_3
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-S}$	고체	탄산나트륨	Na_2CO_3
CaS	일반	류화칼슘	CaS
CaS-S	고체	류화칼슘	CaS
S	일반	류황	S
SULFU-01	고체	류황	S
O_2	일반	산소	O_2

성분 ID	성분류형	성분이름	화학식
H ⁺	일반	H ⁺	H ⁺
Na ⁺	일반	Na ⁺	Na ⁺
H ₂ SO ₄	일반	류산	H ₂ SO ₄
Na ₂ S(S)	고체	류화나트륨	Na ₂ S
GLAUB(S)	고체	망초	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
DOUBL(S)	고체	Na ₂ SO ₄ ·NaOH	Na ₂ SO ₄ ·NaOH
TRONA(S)	고체	Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃
WEGSC(S)	고체	WEGSCHEIDER	Na ₂ CO ₃ ·3NaHCO ₃
NaOH(S)	고체	수산화나트륨	NaOH
NaOH:(S)	고체	NaOH·H ₂ O	NaOH·H ₂ O
SODIU(S)	고체	탄산수소나트륨	NaHCO ₃
SALT1	고체	탄산나트륨1수화물	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
SALT2	고체	탄산나트륨7수화물	Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O
SALT3	고체	탄산나트륨10수화물	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
HSO ₄ ⁻	일반	HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻
OH ⁻	일반	OH ⁻	OH ⁻
HS ⁻	일반	HS ⁻	HS ⁻
HCO ₃ ⁻	일반	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
S ²⁻	일반	S ²⁻	S ²⁻
SO ₄ ²⁻	일반	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	일반	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
Ca(OH) ₂	일반	수산화칼슘	Ca(OH) ₂
Ca(OH) ₂ (S)	고체	수산화칼슘	Ca(OH) ₂
Ca ²⁺	일반	Ca ²⁺	Ca ²⁺
CaOH ⁺	일반	CaOH ⁺	CaOH ⁺
CaCO ₃ (S)	고체	탄산칼슘	CaCO ₃
CALCI(S)	고체	류산칼슘반수화물	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O
SALT4	고체	류산칼슘2수화물	CaSO ₄ ·2H ₂ O
CaSO ₄ (S)	고체	류산칼슘	CaSO ₄

또한 Electrolyte Wizard기능을 리용하여 전해질계에서 일어날수 있는 가능한 반응류형 (화학평형, 열형성, 완전해리)들을 규정하였다.

3) 물성방법의 선택

망초를 원료로 하는 탄산소다생산공정에는 망초의 환원과 같은 건식공정과 침출, 탄산화공정과 같은 습식공정이 있다.

모의에서는 대역적물성방법으로 ELECNRTL모형을 선택하였다.

국부적물성방법으로 REDUCE1, REDUCE2, REDUCE3, GS-SEP, COOLER1모형에서는 SOLIDS모형을, 다른 모형에서는 ELECNRTL모형을 선택하였다.

모의계산에 필요한 각종 물성파라미터들은 Aspen Plus에서 제공하는 값들을 리용하였다.

2. 모의결과해석

1) 초기입구흐름량 및 공정초기조건설정

공정모의에서 설정한 초기입구흐름량은 표 2와 같다.

표 2. 초기입구흐름량

입구흐름종류	온도/°C	압력/bar	흐름조성(질량분율)		흐름량/(kg·h ⁻¹)
원료	20	1	Na ₂ SO ₄ (S)	0.6	100
			CaO(S)	0.4	
			CO	0.25	
			H ₂	0.08	
환원성기체	600	4	CO ₂	0.4	200
			N ₂	0.2	
			H ₂ O	0.07	
H ₂ O	20	1	H ₂ O	1	25
CO ₂	30	3	CO ₂	1	150

한편 단위조작모형에서 설정된 공정초기조건들은 표 3과 같다.

표 3. 단위조작모형에서 설정된 공정초기조건

No.	단위조작모형	공정초기조건
		압력 1bar, 단열조건
1	REDUCE1	반응1: Na ₂ SO ₄ (고)+4H ₂ = Na ₂ S(고)+4H ₂ O 전환률 0.10 반응2: Na ₂ SO ₄ (고)+4CO = Na ₂ S(고)+4CO ₂ 전환률 0.38
		압력 1bar, 단열조건
2	REDUCE2	반응1: 3Na ₂ SO ₄ (고)+Na ₂ S(고)+8CO = 4Na ₂ CO ₃ (고)+4S(고)+4CO ₂ 전환률 0.05 반응2: Na ₂ SO ₄ (고)+4CO+H ₂ O = Na ₂ CO ₃ (고)+3CO ₂ +H ₂ S 전환률 0.90
		압력 1bar, 단열조건
3	REDUCE3	반응: H ₂ S+CaO(고) = CaS(고)+H ₂ O 전환률 0.95
4	GS-SEP	분리되는 기체: CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, N ₂
5	COOLER1	온도 110°C, 압력 1bar
6	MIXER	온도 40°C, 압력 1bar
		온도 40°C, 압력 1bar
7	HYDRATE	반응: CaO(고)+H ₂ O = Ca(OH) ₂ (고) 전환률 1.0
8	SEP1	원심분리모형: Decanter, 찌끼속의 잔여수분량 0.10
9	CARBONATE	온도 30°C, 압력 1bar
10	SEP2	원심분리모형: Decanter, 찌끼속의 잔여수분량 0.05
		온도 500°C, 압력 1bar
11	CALCINATE	반응: 2NaHCO ₃ (고) = Na ₂ CO ₃ (고)+H ₂ O+CO ₂ 전환률 1.0
12	SPLIT-2	분리되는 기체: CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, N ₂

2) 공정모의결과 및 해석

표 2, 3에서와 같은 초기조건을 리용하여 탄산소다제조공정을 모의한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 탄산소다제조공정모의결과

성 분	물질 흐름							
	PRODUCT3	MIX2	FILTRATE	H ₂ S	MO-LIQ1	MO-LIQ2	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
온도/°C	110	40	40	30	30	30	30	500
압력/bar	1	1	1	1	1	1	1	1
증기상분률	0	0	0	1	0	0	0	0
고체상분률	1	0.045	0	0	0.046	0	0.9	1
총 흐름량/(kg·h ⁻¹)	95.37	1 479.684	1 405.669	117.864	1 437.805	1 359.314	72.713	41.997
CO ₂ /(kg·h ⁻¹)		0.005	0.005	108.811	0.649	0.635	0.003	
H ₂ O/(kg·h ⁻¹)		1 174.546	1 168.394	2.04	1 149.761	1 140.342	6.092	
H ₂ S/(kg·h ⁻¹)		0.008	0.008	7.013	0.182	0.18	0.001	
Na ₂ SO ₄ -S/(kg·h ⁻¹)	1.56							0.414
CaO-S/(kg·h ⁻¹)	29.469							
Na ₂ CO ₃ -S/(kg·h ⁻¹)	22.505							41.283
CaS-S/(kg·h ⁻¹)	13.549	13.549						
SULFU-01/(kg·h ⁻¹)	0.47	0.47						
H ⁺ /(kg·h ⁻¹)		흔적	흔적		흔적	흔적	흔적	
Na ⁺ /(kg·h ⁻¹)		77.731	77.324		59.415	58.309	0.315	
H ₂ SO ₄ /(kg·h ⁻¹)		흔적	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적	
Na ₂ S(S)/(kg·h ⁻¹)	16.31							0.039
NaOH(S)/(kg·h ⁻¹)								0.261
SODIU(S)/(kg·h ⁻¹)					65.442		65.442	
HSO ₄ ⁻ /(kg·h ⁻¹)		흔적	흔적		0.001이하	0.001이하	흔적	
OH ⁻ /(kg·h ⁻¹)		0.004	0.004		0.001이하	0.001이하	흔적	
HS ⁻ /(kg·h ⁻¹)		10.117	10.064		3.09	3.04	0.016	
HCO ₃ ⁻ /(kg·h ⁻¹)		26.414	26.275		78.286	76.518	0.415	
S ²⁻ /(kg·h ⁻¹)		0.001	0.001		흔적	흔적	trace	
SO ₄ ²⁻ /(kg·h ⁻¹)		79.255	78.84		78.84	78.2	0.418	
CO ₃ ²⁻ /(kg·h ⁻¹)		44.989	44.753		2.139	2.09	0.011	
Ca ²⁺ /(kg·h ⁻¹)		0.001이하	0.001이하		0.001이하	0.001이하	흔적	
CaOH ⁺ /(kg·h ⁻¹)		흔적	흔적		흔적	흔적	흔적	
CaCO ₃ (S)/(kg·h ⁻¹)		52.596						

표 4에서 보는바와 같이 망초의 환원생성물로는 류화나트륨과 탄산소다, 류화칼시움, 류황이 얻어지며 기타 미반응망초와 생석회가 포함되어있다.

물질흐름 MIX2는 환원생성물의 침출공정에서 나오는 침출물의 조성을 보여주는데 침출과정에 탄산소다, 망초, 류화나트륨은 모두 물에 용해되고 생석회는 수화되었다가 다시 탄산칼시움으로 전환된다. 결과 침출찌꺼기에는 류화칼시움과 탄산칼시움, 류황이 남아있게 된다.

물질흐름 FILTRATE는 침출과정에 나오는 침출물의 원심분리과정에 얻어지는 침출액의 조성을 보여준다. 침출액에서 양이온으로는 Na^+ 만 존재하지만 음이온으로는 HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , SO_4^{2-} 등이 주성분으로 존재한다. 따라서 탄산소다를 얻자면 HS^- 을 제거하여야 한다. 이를 위하여 탄산화공정을 거친다.

물질흐름 MO-LIQ1과 H_2S 는 탄산화과정에 얻어지는 모액과 방출되는 류화수소기체의 조성을 보여준다. 탄산화과정에 류화수소기체가 빠지면서 모액에서는 탄산수소나트륨결정이 생성된다.

물질흐름 NaHCO_3 과 MO-LIQ2는 탄산화과정을 거친 모액을 원심분리하여 얻어지는 탄산수소나트륨결정과 모액의 조성을 보여준다.

최종적으로 얻어지는 탄산소다제품(물질흐름 Na_2CO_3)에는 기본생성물로 Na_2CO_3 이 있고 기타 불순물로는 Na_2SO_4 , Na_2S , NaOH 등이 들어있다.

탄산소다제품의 거둬들과 순도는 표 5와 같다.

표 5. 탄산소다제품의 거둬들과 순도

탄산소다제품의 조성/%				순도/%	거둬들/%
Na_2CO_3	Na_2SO_4	Na_2S	NaOH		
98.30	0.985	0.092	0.621	98.30	92.15

맺 는 말

Aspen Plus프로그램을 리용하여 환원성기체에 의하여 망초로부터 탄산소다를 직접 생산하기 위한 공정을 모의한 결과 탄산소다의 순도와 거둬들은 각각 98.30, 92.15%이다.

참 고 문 헌

- [1] 리재엽 등; 망초생산과 리용, 138~160, 공업출판사, 1993.
- [2] Eda Hosgor; Computers and Chemical Engineering, 67, 166, 2014.
- [3] Wenjun Duan; Energy Conversion and Management, 101, 30, 2016.
- [4] 侯德榜; 制碱工学, 32~47, 化学工业出版社, 2002.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Process Simulation for Direct Production of Sodium Carbonate from Mirabilite by Using Reduction Gas

An Ryu Jong, Sim Thae Ui and Ri Jong Hyok

As the simulation result of the direct production process of sodium carbonate from mirabilite using reduction gas by Aspen Plus, the purity and yield of sodium carbonate are 98.30 and 92.15%, respectively.

Keywords: mirabilite, sodium carbonate, reduction gas