

Aspen Plus에 의한 물-암모니아혼합용매속에서 시안화나트륨과 탄산나트륨혼합물의 분리공정모의

최진, 이정혁, 이성호

시안화나트륨(NaCN)은 인민경제와 국방공업에서 없어서는 안될 매우 중요한 물질인것으로 하여 품위높은 NaCN을 제조하기 위한 연구가 광범히 진행되고있다.

노소법으로 생산한 NaCN조제품의 품위는 보통 40~50%이며 주요 불순물로 Na_2CO_3 이 포함되어있다. NaCN과 Na_2CO_3 을 효과적으로 분리하기 위한 기본방법은 혼합용매속에서 두 전해질의 용해도차이를 리용하는것이다. 대표적으로 알콜을 리용한 방법[1]과 암모니아를 리용한 방법[2]이 있다. Aspen Plus프로그램에는 전해질공정을 모의할수 있는 충분한 열력학적모형들과 파라메터들이 갖추어져있다.[3, 4]

우리는 Aspen Plus프로그램을 리용하여 물-암모니아혼합용매속에서 NaCN과 Na_2CO_3 혼합물을 분리정제하기 위한 공정을 모의하였다.

1. NaCN과 Na_2CO_3 혼합물의 분리공정모형

공정흐름도작성 혼합용매법에 의한 물질분리공정은 일반적으로 원료혼합물의 용해, 러파분리, 용매증발 및 건조과정으로 이루어진다. 물-암모니아혼합용매속에서 NaCN과 Na_2CO_3 혼합물을 분리하기 위한 공정모의에서 리용된 주요단위조작모형들은 Flash2(기액분리기), CFuge(원심려파기), Crystallizer(결정화기), Dryer(건조기)이다.

공정 흐름도에서 SOLUTION(Flash2)모형은 물-암모니아혼합용매속에서 원료를 용해시킬 때의 전해질평형과정을, SEPARATE(CFuge)모형은 Na_2CO_3 침전물의 원심분리과정을, EVAPOR(Flash2)모형은 계의 압력을 상압으로 낮출 때 기액평형과정을, CRYSTALL(Crystallizer)모형은 NaCN용액을 증발농축시켜 NaCN결정을 얻는 과정을, DRYER(Dryer)모형은 결정화기에서 나온 NaCN결정속에 포함된 수분을 완전히 제거하는 과정을 모의한다.

성분의 정의 NaCN과 Na_2CO_3 , H_2O , NH_3 은 모두 전해질로 존재하는것으로 하여 Aspen Plus의 Electrolyte Wizard기능을 리용하여 매개 성분들을 정의할수 있다.(표 1)

표 1. 성분정의

ID	성분류형	성분이름	화학적식	ID	성분류형	성분이름	화학적식
H_2O	일반	물	H_2O	HCN	일반	시안화수소	HCN
NH_3	일반	암모니아	NH_3	NaCN(S)	고체	시안화나트륨	NaCN
NaCN	일반	시안화나트륨	NaCN	SODIU(S)	고체	탄산나트륨	Na_2CO_3
Na_2CO_3	일반	탄산나트륨	Na_2CO_3	HCO_3^-	일반	HCO_3^-	HCO_3^-
H_3O^+	일반	H_3O^+	H_3O^+	OH^-	일반	OH^-	OH^-
NH_4^+	일반	NH_4^+	NH_4^+	CN^-	일반	CN^-	CN^-
Na^+	일반	Na^+	Na^+	CO_3^{2-}	일반	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}
CO_2	일반	이산화탄소	CO_2	NH_2COO^-	일반	카르바민산이온	NH_2COO^-

한편 Electrolyte Wizard기능은 각종 성분들을 정의할 뿐아니라 그러한 성분들이 존재하는 전해질계에서 일어날수 있는 가능한 반응류형들을 규정해준다.

1. 화학평형 $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
2. 화학평형 $\text{NH}_3 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{COO}^-$
3. 화학평형 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$
4. 화학평형 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
5. 화학평형 $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
6. 화학평형 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
7. 염형성 $\text{SODIU}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+$
8. 염형성 $\text{NaCN}(\text{S}) \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{Na}^+$
9. 완전해리 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+$
10. 완전해리 $\text{NaCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{Na}^+$

물성방법의 선택과 파라미터결정 물성방법의 정확한 선택은 공정모의에서 매우 중요하다. 혼합용매계에서 전해질평형과정을 모의하는 열역학적모형으로는 ELECNRTL모형이 가장 잘 알려져있다. ELECNRTL모형은 활동도계수를 계산하기 위한 다방면적인 모형으로서 수용성전해질계뿐아니라 혼합용매전해질계와 같은것도 모든 농도범위의 전해질에 대하여 계산할수 있다. 우리는 물-암모니아혼합용매속에서 NaCN과 Na₂CO₃혼합물의 분리과정을 모의하기 위하여 ELECNRTL모형을 리용하였다.

Aspen Plus에는 전해질의 활동도계수계산에 필요한 수많은 물질들의 ELECNRTL모형 파라미터들이 자료기지화되어있지만 H₂O-(Na⁺, CN⁻) 분자-전해질쌍호상작용파라미터들은 주어지지 않았다. 이로부터 우리는 물에서 NaCN의 용해도자료에 기초하여 H₂O-(Na⁺, CN⁻) 분자-전해질쌍호상작용파라미터를 회귀하였다.(표 2)

표 2. H₂O-(Na⁺, CN⁻) 분자-전해질쌍호상작용파라미터

파라미터	성분 <i>i</i>	성분 <i>j</i>	값	표준편차
GMELCC/1	H ₂ O	(Na ⁺ , CN ⁻)	3.468 922 85	1.344 317 35
GMELCC/1 (Na ⁺ , CN ⁻)	H ₂ O		-1.159 647 36	0.449 644 837
GMELCD/1	H ₂ O	(Na ⁺ , CN ⁻)	954.148 782	423.776 127
GMELCD/1 (Na ⁺ , CN ⁻)	H ₂ O		-789.174 752	140.217 399
GMELCE/1	H ₂ O	(Na ⁺ , CN ⁻)	-622.149 562	183.366 317
GMELCE/1 (Na ⁺ , CN ⁻)	H ₂ O		204.473 922	59.939 488 2
GMELCN/1	H ₂ O	(Na ⁺ , CN ⁻)	0.2	-

NH₃-(Na⁺, CN⁻) 및 NH₃-(Na⁺, CO₃²⁻) 분자-전해질쌍호상작용파라미터들은 기존 값(GMELCC는 10과 -2, 기타 파라미터들은 모두 0)들로 주었다.

2. 최적분리조건결정

1) 초기입구값설정

공정모의에 리용된 원료 및 혼합용매의 조성은 표 3과 같다.

표 3. 원료 및 혼합용매의 조성

원료/(kg·h ⁻¹)		혼합용매/(kg·h ⁻¹)		온도/°C	압력/kPa
NaCN	Na ₂ CO ₃	물	암모니아		
8	8	32	18	40	100

단위조작모형들에서 공정파라미터들은 표 4와 같다.

표 4. 단위조작모형에서 공정파라미터

No.	단위조작모형	공정파라미터
1	SOLUTION(Flash2)	온도 40°C, 압력 800kPa
2	SEPARATE(CFuge)	원심분리방식, 려과물중 잔여수분함량 0.001%
3	EVAPOR(Flash2)	온도 20°C, 압력 100kPa
4	CRYSTALL(Crystallizer)	증발온도 50°C, 증기류출량 40.5kg/h
5	DRYER(Dryer)	압력 100kPa, 입구열량 2.1MJ/h

2) 공정모의결과 및 해석

표 3, 4에서와 같은 물질흐름 및 단위조작모형의 공정파라미터들을 리용하여 SM방식으로 모의한 결과는 표 5와 같다.

표 5. Aspen Plus모의결과(kg/h)

성분	물질흐름							
	MIXTURE	Na ₂ CO ₃	FILTRATE	NH ₃ -VAP	PRODUCT1	PRODUCT2	VENT	NaCN
온도/°C	40	40	40	20	20	50	50	50
압력/kPa	800	800	800	100	100	7.9	7.9	100
증기상분률	0	0	0	1	0	0	1	0
고체상분률	0.023	0.994	0	0	0	0.718	0	1
총 흐름량 (kg · h ⁻¹)	66	7.905	58.095	8.892	49.203	8.704	40.5	8.058
H ₂ O	31.999	0.004	31.994	0.105	31.887	0.609	31.265	흔적
NH ₃	17.994	0.002	17.992	8.786	9.205	0.001	9.21	
H ₃ O ⁺	흔적	흔적	흔적		흔적	흔적		
NH ₄ ⁺	< 0.001	흔적	< 0.001		0.002	흔적		
Na ⁺	3.798	0.001	3.797		3.797	0.305		흔적
CO ₂	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적	
HCN	0.001	흔적	0.001	0.001	0.002	흔적	0.024	
NaCN(S)						7.436		7.954
SODIU(S)	7.897	7.897				0.01		0.103
HCO ₃ ⁻	< 0.001	흔적	<0.001		< 0.001	흔적		
OH ⁻	0.007	흔적	0.007		0.008	0.016		
CN ⁻	4.246	0.001	4.246		4.244	0.275		흔적
CO ₃ ²⁻	0.039	흔적	0.039		0.042	0.053		흔적
NH ₂ COO ⁻	0.02	흔적	0.02		0.016	흔적		

물질흐름 MIXTURE에는 물-암모니아혼합용매에 원료를 용해할 때 때 성분들의 평형조성이 포함된다. 표 5에서 보는바와 같이 NaCN은 혼합용매에 모두 용해되지만 Na₂CO₃은 침전물로 존재한다. 한편 물질흐름 Na₂CO₃에서 Na₂CO₃함량은 99%이상이다. 물질흐름 NH₃-VAP에서 증기상의 주성분은 NH₃이다. 물질흐름 PRODUCT1과 PRODUCT2는 각각 단위조작모형 CRYSTALL에 들어오거나가는 입출구물질흐름들이다. 물질흐름 NaCN에서 NaCN의 함량은 98.7%이다.

모의결과를 통하여 물—암모니아혼합용매속에서 NaCN과 Na₂CO₃의 혼합물을 효과적으로 분리할수 있다는것을 알수 있다.

3) 공정모형의 최적화

공정모의 전과정에 원료의 조성은 일정하다고 가정한다. 즉 원료에서 NaCN과 Na₂CO₃의 질량비는 1 : 1이다.

혼합용매조성의 영향 혼합용매의 조성에 따르는 분리정제한 NaCN의 순도 및 거둬들변화는 표 6과 같다.

표 6. 혼합용매의 조성에 따르는 분리정제한 NaCN의 순도 및 거둬들변화

No.	혼합용매의 조성			분리한 Na ₂ CO ₃ 의 조성			NaCN의 조성			
	물 /kg	암모니아 /kg	암모니아 함량/%	NaCN /kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도 /%	NaCN /kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도 /%	거둬들 /%
1	32	10	23.8	0	7.214	>99	7.943	0.786	91.0	99.3
2	32	12	27.3	0	7.587	>99	7.939	0.413	95.0	99.2
3	32	14	30.4	0	7.757	>99	7.938	0.243	97.0	99.2
4	32	16	33.3	0	7.846	>99	7.953	0.154	98.1	99.4
5	32	18	36.0	0	7.897	>99	7.954	0.103	98.7	99.4
6	32	20	38.5	0.306	7.932	96.3	7.623	0.067	99.1	95.3
7	32	22	40.7	2.037	7.968	79.6	5.864	0.032	99.5	73.3

표 6에서 보는바와 같이 혼합용매속에서 암모니아함량이 증가하는데 따라 분리정제한 NaCN의 순도는 증가한다. 그러나 암모니아함량이 36%이상일 때 시안화나트륨의 일부가 탄산나트륨과 함께 침전되면서 거둬들이 줄어들게 된다. 따라서 적합한 암모니아 함량은 33.3~36%이며 이때 NaCN의 순도는 98~99%이다.

고액비의 영향 혼합용매에서 암모니아함량이 36%이고 원료고체의 량이 일정할 때 고액비에 따르는 분리정제한 NaCN의 순도 및 거둬들변화는 표 7과 같다.

표 7. 고액비에 따르는 분리정제한 NaCN의 순도 및 거둬들변화

No.	고액비	분리한 Na ₂ CO ₃ 의 조성			NaCN의 조성			
		NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	거둬들/%
1	1 : 1.95	1.792	7.906	81.5	6.183	0.094	98.5	77.3
2	1 : 2.34	0.551	7.887	93.5	7.410	0.113	98.5	92.6
3	1 : 2.73	0	7.887	>99.9	7.956	0.113	98.6	99.5
4	1 : 3.12	0	7.897	>99.9	7.954	0.103	98.7	99.4
5	1 : 3.52	0	7.903	>99.9	7.950	0.097	98.8	99.3
6	1 : 3.91	0	7.907	>99.9	7.943	0.094	98.8	99.3

표 7에서 보는바와 같이 혼합용매에서 암모니아함량이 일정할 때 고액비는 NaCN의 순도에 큰 영향을 미치지 않는다. 다만 고액비가 작아짐에 따라 혼합용매속에 시안화나트륨이 탄산나트륨과 함께 침전되면서 거둬들이 낮아진다. 한편 다음 단계의 증발농축 공정에서의 편리로부터 고액비는 최소로 정하여야 하므로 합리적인 고액비를 1 : 3으로 정하였다.

용해온도의 영향 고액비 1 : 3, 혼합용매에서 암모니아함량 36%일 때 용해온도에 따르는 NaCN의 순도 및 거둬들변화는 표 8과 같다.

표 8. 용해온도에 따르는 NaCN의 순도 및 거둬들임변화

No.	용해 온도/°C	분리한 Na ₂ CO ₃ 의 조성			NaCN제품의 조성			
		NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	거둬들임/%
1	25	5.431	7.980	59.5	2.466	0.019	99.2	30.8
2	30	4.053	7.972	66.3	3.408	0.028	99.2	42.6
3	35	2.433	7.944	76.6	5.514	0.056	99.0	68.9
4	40	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
5	45	0	7.893	>99.9	7.952	0.107	98.7	99.4
6	50	0	7.890	>99.9	7.952	0.110	98.6	99.4

표 8에서 보는바와 같이 용해온도가 낮아짐에 따라 NaCN의 순도는 약간 증가하지만 거둬들이 크게 떨어진다. 따라서 적합한 용해온도는 40~45°C이다.

압력의 영향 고액비 1 : 3, 혼합용매에서 암모니아함량 36%, 용해온도 40°C일 때 압력에 따르는 NaCN의 순도 및 거둬들임변화는 표 9와 같다.

표 9. 압력에 따르는 NaCN의 순도 및 거둬들임변화

No.	압력/kPa	분리한 Na ₂ CO ₃ 의 조성			NaCN제품의 조성			
		NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	NaCN/kg	Na ₂ CO ₃ /kg	순도/%	거둬들임/%
1	400	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
2	500	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
3	600	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
4	700	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
5	800	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5
6	900	0	7.894	>99.9	7.956	0.106	98.7	99.5

표 9에서 보는바와 같이 압력은 혼합물의 분리정제효율에 영향을 미치지 않는다. 그러나 용해기의 압력이 300kPa일 때에는 혼합용매속의 암모니아가 밖으로 빠져나오면서 암모니아농도가 변하므로 주어진 공정조건과 차이나게 된다. 즉 주어진 혼합용매의 조성이 변화되지 않는 한 압력은 분리정제효율에 아무런 영향을 미치지 않는다. 따라서 해당한 조성의 혼합용매를 보장할수 있는 압력조건만 갖추면 된다.

맺 는 말

Aspen Plus프로그램을 리용하여 물-암모니아혼합용매속에서 NaCN과 Na₂CO₃혼합물을 분리정제하기 위한 공정모의에서 리용된 단위조작모형들은 Flash2(기액분리기), CFuge(원심력파기), Crystallizer(결정화기), Dryer(건조기)이다. ELECNRTL(전해질NRTL)물성방법을 리용하여 혼합용매속에서 전해질평형계를 고찰하였다. 가장 합리적인 공정조건은 다음과 같다.

혼합용매에서 암모니아함량 36%, 고액비 1 : 3, 용해온도 40°C, 압력 400~900kPa

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 11, 113, 주체106(2017).
- [2] Zheng Han; Advances in Chemical Engineering and Science, 2, 504, 2012.
- [3] Peiming Wang; Fluid Phase Equilibrium, 203, 141, 2002.

**Process Simulation for Separation of Sodium Cyanide and Sodium Carbonate Mixture in the Water-Ammonia Mixed Solvent
by Using Aspen Plus**

Choe Jin, Ri Jong Hyok and Ri Song Ho

The process of separation and purification of sodium cyanide and sodium carbonate mixture in water-ammonia mixed solvent was simulated by Aspen Plus. The basic unit operation model blocks used in process simulation are Flash2(VL separator), CFuge(centrifuge filter), Crystallizer(crystallizer) and Dryer(dryer). Electrolyte equilibrium system in mixed solvent was discussed by using ELECNRTL(Electrolyte NRTL) property method.

The optimum process conditions are as follows: the content of ammonia in mixed solvent is 36%, the ratio of the mass of solid to the mass of liquid is 1 : 3, the temperature of dissolution is 40°C and the pressure is 400~900kPa.

Key words: NaCN, Aspen Plus, simulation, mixed solvent