

## 물-에틸알콜혼합용매를 리용한 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>혼합물의 분리공정모의

최진, 이정혁, 이성호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학은 과학기술강국을 떠받드는 주춧돌입니다. 기초과학이 든든해야 나라의 과학 기술이 공고한 토대 위에서 끊임없이 발전할 수 있습니다. 수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

노소법으로 생산한 NaCN조제품의 품위는 보통 30~50%이며 주요 불순물은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이다. 이로부터 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 효과적으로 분리정제하기 위한 연구[2-4]가 진행되었는데 여기서 기본분리방법은 혼합용매에서 두 전해질의 용해도차이를 리용하는것이다. 대표적으로 물-알콜혼합용매에서의 용해도차이를 리용하여 NaCN을 분리정제하였다.[1] 그러나 혼합용매속에서 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>혼합물을 효과적으로 분리하기 위한 구체적인 기초연구는 심화되지 못하였다.

우리는 Aspen Plus를 리용하여 물-에틸알콜혼합용매에서 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>혼합물을 효과적으로 분리하기 위한 합리적인 공정조건들을 연구하였다.

### 1. 공정모형의 확립

공정흐름도작성 혼합용매에서의 용해도차이를 리용한 물질분리공정은 일반적으로 원료혼합물의 용해, 려과분리, 용매증발 및 건조과정으로 이루어진다.

공정모의에서 리용된 주요단위조작모형들은 Flash2(기액분리기), CFuge(원심려과기), Crystallizer(결정화기), Dryer(건조기)이다.

공정흐름도에서 SOLUTION(Flash2)모형은 물-에틸알콜혼합용매속에서 원료(NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>혼합물)를 용해시킬 때의 전해질평형과정을 모의한다. 한편 SEPARATE(CFuge)모형은 혼합용매에 용해되지 않은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>침전물의 원심분리과정을 모의한다.

EVAPOR(Crystallizer)모형은 려과분리한 NaCN용액을 증발농축시켜 NaCN결정을 얻는 과정을 모의한다. DRYER(Dryer)모형은 결정화기를 거처나온 NaCN결정속에 포함된 수분을 완전히 제거하는 과정을 모의한다.

성분의 정의 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 일반성분으로 정의한다. NaCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O는 전해질형식으로 존재하는것으로 하여 Aspen Plus가 제공하는 Electrolyte Wizard기능을 리용하여 전해질해리평형 및 염형성과정에 얻어지는 모든 성분들을 정의한다.(표 1)

표 1. 성분정의

성분 ID	성분류형	성분이름	화학식
H <sub>2</sub> O	일반	WATER	H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	일반	ETHANOL	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	일반	SODIUM-CARBONATE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
NaCN	일반	SODIUM-CYANIDE	NaCN
H <sup>+</sup>	일반	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Na <sup>+</sup>	일반	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
CO <sub>2</sub>	일반	CARBON-DIOXIDE	CO <sub>2</sub>
CN <sup>-</sup>	일반	CN <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
HCN	일반	HYDROGEN-CYANIDE	HCN
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	일반	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
OH <sup>-</sup>	일반	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	일반	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SODIU(S)	고체	SODIUM-BICARBONATE	NaHCO <sub>3</sub>
NaOH(S)	고체	SODIUM-HYDROXIDE	NaOH
SALT1	고체	SODIUM-CARBONATE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SALT2	고체	SODIUM-CARBONATE-MONOHYDRATE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
SALT3	고체	SODIUM-CARBONATE-HEPTAHYDRATE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O
SALT4	고체	SODIUM-CARBONATE-DECAHYDRATE	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
NaCN(S)	고체	SODIUM-CYANIDE	NaCN

물성방법의 선택과 파라미터결정 혼합용매계에서 전해질평형과정을 모의하는 열역학적 모형으로는 ELECNRTL모형이 가장 잘 알려져있다. ELECNRTL모형은 활동도계수를 계산하기 위한 다방면적인 모형으로서 수용성전해질계뿐아니라 혼합용매전해질계와 같은것도 전체 범위의 전해질농도에 걸쳐 표현할수 있다. 이 모형은 수용성전해질계와 혼합용매전해질계에서 이온종과 분자종들에 대한 활동도계수를 계산할수 있다.

이로부터 우리는 물-에틸알콜혼합용매속에서 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>혼합물의 분리과정을 모의하기 위하여 ELECNRTL모형을 리용하였다.

Aspen Plus에는 전해질활동도계수계산에 필요한 수많은 물질들의 ELECNRTL모형과 라메터들이 이미 자료기지화되어있다. 그러나 적지 않은 파라메터들은 알려져있지 않다. 이로부터 물-에틸알콜혼합용매에서 NaCN 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 용해도를 측정 한데 기초하여 Aspen Plus의 자료회귀기능을 리용하여 용매분자(물 또는 에틸알콜)-전해질(NaCN 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)쌍호상작용파라메터들을 추정하였다.

## 2. 공정모의 및 최적조건결정

### 1) 초기입구값설정

공정모의에 리용된 초기원료(NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 혼합물) 및 혼합용매의 조성은 표 2와 같다.

표 2. 초기원료 및 혼합용매의 조성

원료/(kg·h <sup>-1</sup> )		혼합용매/(kg·h <sup>-1</sup> )		온도/°C	압력/kPa
NaCN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	물	에틸알콜		
3	3	12	28	35	100

표 2에서 보는바와 같이 초기원료에서 NaCN의 함량은 50%이고 혼합용매에서 에틸알콜의 함량은 70%, 고액비는 1 : 6.67이다.

단위조작모형들에서 설정한 공정초기조건들은 표 3과 같다.

표 3. 단위조작모형블록에서 공정초기조건

No.	단위조작모형	공정초기조건
1	SOLUTION(Flash2)	온도 35°C, 압력 100kPa
2	SEPARATE(CFuge)	원심분리방식, 러파찌끼중 남아있는 수분함량 0.05%
3	EVAPOR(Crystallizer)	증발온도 50°C, 증기류출량 37.0kg/h
4	DRYER(Dryer)	압력 100kPa, 잔여수분함량 0.05%

## 2) 공정모의결과 및 해석

초기원료 및 혼합용매조성과 공정조건을 리용하여 Aspen Plus로 모의한 결과 각이한 물질흐름들에서 성분들의 질량흐름속도는 표 4와 같다.

표 4. Aspen Plus모의결과 각이한 물질흐름들에서 성분들의 질량흐름속도(kg·h<sup>-1</sup>)

성분	물질 흐름				
	LEACHATE (침출물)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (러파침전물)	FILTRATE (러파액)	PRODUCT1 (증발농축물)	NaCN (제품)
온도/°C	35	35	35	50	20
압력/kPa	100	100	100	10.5	100
증기상분률	0	0	0	0	0
고체상분률	0.02	0.826	0	0.252	0.896
총흐름량/(kg·h <sup>-1</sup> )	46.1	3.694	42.406	5.406	3.088
H <sub>2</sub> O	11.589	0.05	11.539	0.992	0.094
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	28	0.121	27.879	1.428	0.009
H <sup>+</sup>	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적
Na <sup>+</sup>	1.407	0.006	1.401	0.439	0.019
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<0.001	흔적	<0.001	<0.001	<0.001
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0.001	흔적	<0.001	흔적	흔적
OH <sup>-</sup>	0.001	흔적	0.001	0.003	0.003
CN <sup>-</sup>	1.591	0.006	1.584	0.492	0.016
CO <sub>2</sub>	흔적	흔적	흔적	흔적	흔적
HCN	0.001	흔적	0.001	흔적	흔적
NaCN(S)	—	—	—	2.052	2.948
SALT1	—	—	—	—	—
SALT2	3.509	3.509	—	—	—
SALT3	—	—	—	—	—
SALT4	—	—	—	—	—
pH	12.657	—	12.657	13.512	—

표 4에서 물질흐름 LEACHATE는 혼합용매에서 원료를 용해시킬 때 평형상태에서 매 물질성분들의 함량을, 물질흐름 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 원심분리기에서 러파한 찌끼에 포함된 물질성분들의 함량을 포함한다. 또한 물질흐름 FILTRATE에는 원심분리기에서 러파된 러파액속에 포함되는 매 물질성분들의 함량이, 물질흐름 PRODUCT1에는 결정화기에서 증발농축하여 얻어진 농축물에 포함되는 매 물질성분들의 함량이, 물질흐름 NaCN에는 건조공정을 거쳐 최종적으로 얻어지는 제품에 포함된 매 물질성분들의 함량이 포함된다.

표 4에서 보는바와 같이 물-에틸알콜혼합용매에 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 혼합물을 용해시킬 때 NaCN은 모두 용해되고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 거의 대부분이 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(SALT2)결정수화물상태로 침전되었다. 또한 분리한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>침전물과 최종적으로 얻어지는 NaCN제품의 순도는 99%이상으로서 매우 높았다. 이로부터 혼합용매를 리용하여 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 효과적으로 분리할 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3) 공정조건의 최적화

공정모의에서는 여러가지 원료조건(NaCN함량 20, 30, 40, 50%)에서 고액비 및 용매조성, 용해온도를 변화시키면서 NaCN제품의 순도 및 거둬들에 대한 영향을 검토하였다.

고액비의 영향 혼합용매에서 에틸알콜함량을 70%로, 고체원료량을 6kg으로, 용해온도를 35℃로 고정하고 고액비에 따르는 원료혼합물의 분리효율을 검토한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 고액비에 따르는 원료혼합물의 분리효율

NaCN함량/%	고액비	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (러파찌끼)조성			NaCN제품의 조성			
		NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/kg	순도/%	NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /kg	순도/%	거둬들/%
50	1 : 5.00	0.728	3.510	82.8	2.283	0.001	>99	76.1
	1 : 5.50	0.480	3.510	88.0	2.511	0.001	>99	83.7
	1 : 6.00	0.232	3.510	93.8	2.760	0.001	>99	92.0
	1 : 6.50	0.012	3.509	>99	2.979	혼적	>99	99.4
	1 : 7.00	0.013	3.509	>99	2.979	혼적	>99	99.4
	1 : 8.00	0.011	3.509	>99	2.979	혼적	>99	99.4
40	1 : 4.00	0.675	4.212	86.2	1.712	0.001	>99	71.3
	1 : 4.50	0.427	4.212	90.8	1.970	0.001	>99	82.0
	1 : 5.00	0.178	4.212	95.9	2.218	0.002	>99	92.4
	1 : 5.50	0.016	4.212	>99	2.377	0.002	>99	99.0
	1 : 6.00	0.013	4.212	>99	2.381	0.002	>99	99.2
	1 : 7.00	0.012	4.211	>99	2.382	0.002	>99	99.2
30	1 : 3.00	0.620	4.914	88.8	1.178	0.001	>99	65.4
	1 : 3.50	0.372	4.914	92.9	1.424	0.001	>99	79.1
	1 : 4.00	0.123	4.914	97.5	1.673	0.001	>99	92.9
	1 : 4.50	0.017	4.914	>99	1.779	0.001	>99	98.8
	1 : 5.00	0.015	4.914	>99	1.780	0.002	>99	98.9
	1 : 5.50	0.013	4.914	>99	1.781	0.002	>99	98.9
20	1 : 2.50	0.314	5.616	94.7	0.884	0.001	>99	73.7
	1 : 3.00	0.067	5.616	98.8	1.130	0.001	>99	94.2
	1 : 3.50	0.017	5.616	>99	1.178	0.001	>99	98.2
	1 : 4.00	0.015	5.616	>99	1.180	0.001	>99	98.3
	1 : 4.50	0.013	5.616	>99	1.181	0.001	>99	98.4

표 5에서 보는바와 같이 고액비가 커짐에 따라 NaCN제품의 순도는 변하지 않지만 거름률이 낮아진다는것을 알수 있다. 이것은 고액비가 커짐에 따라 NaCN이 혼합용매에 완전히 용해되지 않고  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 과 함께 침전물로 남아있는것과 관련된다. 또한 NaCN함량이 낮아지는데 따라 최적고액비는 커진다. 즉 원료에서 시안화나트륨함량이 50%일 때 최적고액비는 1 : 6.5, 40%일 때 1 : 5.5, 30%일 때 1 : 4.5, 20%일 때 1 : 3.5이다.

용매조성의 영향 원료조성에 따라 최적고액비에서 용해온도를 35℃로 일정하게 할 때 혼합용매에서 에틸알콜의 함량에 따르는 NaCN제품의 순도 및 거름률변화는 표 6과 같다.

표 6. 에틸알콜의 함량에 따르는 NaCN제품의 순도 및 거름률변화

원료조성 및 고액비	에틸알콜 함량/%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (려과찌끼)조성			NaCN제품의 조성			
		NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/kg	순도/%	NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O/kg	순도/%	거름률/%
NaCN함량 50%, 고액비 1 : 6.5	35	0.010	2.628	99	2.960	0.877(n=7)	77.1	98.6
	40	0.013	3.104	>99	2.960	0.713(n=7)	80.5	98.6
	50	0.013	3.446	>99	2.967	0.091(n=7)	97.0	98.9
	60	0.013	3.503	>99	2.974	0.006(n=1)	>99	99.1
	70	0.012	3.509	>99	2.979	혼적	>99	99.4
	80	1.921	3.510	64.6	1.076	혼적	>99	35.9
NaCN함량 40%, 고액비 1 : 5.5	35	0.011	3.432	>99	2.361	0.778	75.2	98.4
	40	0.013	3.853	>99	2.360	0.356	86.9	98.3
	50	0.015	4.157	>99	2.366	0.079(n=7)	96.7	98.6
	60	0.015	4.207	>99	2.374	0.004(n=1)	>99	98.9
	70	0.016	4.212	>99	2.377	0.002	>99	99.0
	80	1.547	4.212	73.1	0.851	혼적	>99	35.4
NaCN함량 30%, 고액비 1 : 4.5	35	0.013	4.230	>99	1.762	0.681	72.1	97.9
	40	0.017	4.602	>99	1.763	0.546	76.4	98.0
	50	0.017	4.868	>99	1.769	0.064(n=7)	96.5	98.3
	60	0.017	4.910	>99	1.775	0.003	>99	98.6
	70	0.017	4.914	>99	1.779	0.001	>99	98.8
	80	1.169	4.914	80.8	0.629	혼적	>99	34.9
NaCN함량 20%, 고액비 1 : 3.5	35	0.015	5.020	>99	1.164	0.595	66.2	97.0
	40	0.015	5.345	>99	1.167	0.473	71.1	97.2
	50	0.017	5.578	>99	1.175	0.045	96.5	97.9
	60	0.017	5.613	>99	1.177	0.002	>99	98.1
	70	0.017	5.616	>99	1.178	0.001	>99	98.2
	80	0.788	5.616		0.413	혼적	>99	34.4

표 6에서 보는바와 같이 용매에서 에틸알콜함량이 낮아지면 NaCN제품의 순도가 낮아지며 지내 높아지면 NaCN의 거름률이 급격히 떨어진다는것을 알수 있다. 이것은 에틸알콜함량이 낮을 때에는 두 전해질의 용해도차이가 심하지 않은것으로 하여 제품속에 탄산나트륨이 많이 포함되는것과 관련된다. 또한 에틸알콜함량이 지나치게 높을 때에는 NaCN의 용해도가 급격히 낮아지는것으로 하여 많은 량의 NaCN이 용해되지 않고 침전물로 남아있게 된다. 따라서 합리적인 용매조성은 에틸알콜함량이 60~70%일 때이다.

용해온도의 영향 원료조성에 따라 최적고액비에서 에틸알콜함량을 70%로 고정할 때 용해온도에 따르는 NaCN제품의 순도 및 거름률변화는 표 7과 같다.

표 7에서 보는바와 같이 용해온도가 낮아짐에 따라 NaCN제품의 거름률이 낮아진다는것을 알수 있다. 이것은 온도가 낮아질 때 NaCN의 용해도가 낮아져서 NaCN의 일부가 혼

합용매에 용해되지 않고 침전되는 것과 관련된다.

표 7. 용해온도에 따르는 NaCN제품의 순도 및 거둬들임률

원료조성 및 고액비	용해 온도/°C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (리과찌끼)조성			NaCN제품의 조성			
		NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/kg	순도/%	NaCN/kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/kg	순도/%	거둬들임률/%
NaCN함량 50%, 고액비 1 : 6.5	25	1.353	3.510	72.2	1.642	0.001	>99	54.7
	30	0.932	3.510	79.0	2.060	0.001	>99	68.7
	35	0.012	3.509	>99	2.979	흔적	>99	99.4
	40	0.012	3.509	>99	2.979	흔적	>99	99.4
NaCN함량 40%, 고액비 1 : 5.5	25	1.170	4.212	78.3	1.224	0.001	>99	51.0
	30	0.849	4.212	83.2	1.546	0.001	>99	64.4
	35	0.016	4.212	>99	2.377	0.002	>99	99.0
	40	0.015	4.211	>99	2.379	0.002	>99	99.1
NaCN함량 30%, 고액비 1 : 4.5	25	0.857	4.914	85.1	0.939	0.001	>99	52.2
	30	0.607	4.914	89.0	1.188	0.001	>99	66.6
	35	0.017	4.914	>99	1.779	0.001	>99	98.8
	40	0.017	4.913	>99	1.779	0.002	>99	98.8
NaCN함량 20%, 고액비 1 : 3.5	25	0.540	5.616	91.2	0.655	0.001	>99	54.6
	30	0.361	5.616	94.0	0.835	0.001	>99	69.6
	35	0.017	5.616	>99	1.178	0.001	>99	98.2
	40	0.017	5.615	>99	1.179	0.001	>99	98.3

이로부터 NaCN의 거둬들임률을 높이기 위해서는 용해온도를 35°C이상으로 올려야 한다. 그러나 온도를 지나치게 높이면 NaCN의 물작용분해가 빨라져 거둬들임률이 떨어지게 된다. 따라서 가장 합리적인 용해온도는 35°C이다.

## 맺는 말

Aspen Plus로 물-에틸알콜혼합용매속에서 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 분리정제하기 위한 모의를 하였다. ELECNRTL모형을 리용하여 물-에틸알콜혼합용매에서의 전해질평형계를 고찰하였으며 분리효율에 미치는 각이한 인자들의 영향을 검토하였다.

혼합용매를 리용하여 NaCN과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 분리하기 위한 합리적인 조건은 다음과 같다.

고액비는 원료중 NaCN함량이 50%일 때 1 : 6.5, 40%일 때 1 : 5.5, 30%일 때 1 : 4.5, 20%일 때 1 : 3.5이다.

혼합용매에서 에틸알콜함량이 60~70%일 때 제품의 순도와 거둬들임률은 최대이며 최적 용해온도는 35°C이다.

## 참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 11, 113, 주체106(2017).
- [2] Cui Rui Fang et al.; Fluid Phase Equilibrium, 251, 137, 2007.
- [3] Peiming Wang; Fluid Phase Equilibrium, 203, 141, 2002.
- [4] 王建成 等; 化学工程, 30, 4, 59, 2002.

## **Process Simulation for Separation of Sodium Cyanide and Sodium Carbonate Mixture by Using Water-Ethanol Mixed Solvent**

*Choe Jin, Ri Jong Hyok and Ri Song Ho*

We simulated the process for separation and purification of sodium cyanide and sodium carbonate in water-ethanol mixed solvent by using Aspen Plus. In the simulation, we considered the electrolyte equilibrium system in water-ethanol mixed solvent by using ELECNRTL(Electrolyte NRTL) model and examined the influence of several factors on the separation efficiency of NaCN.

Key words : mixed solvent, separation, Aspen Plus, simulation, NaCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>