

혼합용매에 의한 NaCN과 Na₂CO₃분리공정의 모의해석

리성호, 박세옥, 이정화

NaCN은 인민경제와 국방공업에서 없어서는 안될 매우 중요한 물질이다.

일반적으로 NaCN은 원유공업과 화학공업에서 나오는 중간생성물인 HCN가스를 정제하여 NaOH용액에 흡수시키는 방법, 금속나트륨과 력청탄, 암모니아수로 합성하는 방법, 메타놀산화법 등 여러가지 방법으로 제조하고있다.[1-4] 그러나 이 방법들은 원료가 부족하고 생산공정이 복잡하므로 노소법으로 NaCN을 제조하고있는데 순도가 60%이하이다.

NaCN의 순도를 높이자면 NaCN과 Na₂CO₃을 효과적으로 분리하여야 한다.

우리는 혼합용매를 리용한 NaCN과 Na₂CO₃분리공정을 모의하고 합리적인 분리조건을 밝혔다.

1. 혼합용매에 의한 NaCN분리의 이론적기초

노소와 탄산소다를 반응시켜 얻은 생성물의 기본성분은 NaCN과 Na₂CO₃이다. 물에 대한 NaCN과 Na₂CO₃의 용해도는 표 1과 같다.

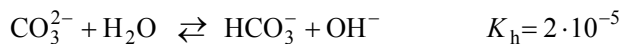
표 1에서 보는바와 같이 NaCN과 Na₂CO₃은 물에 매우 잘 풀린다. 즉 물로는 NaCN과 Na₂CO₃을 깨끗이 분리할수 없다는것을 알수 있다. 그러나 메타놀에 NaCN은 풀리며 Na₂CO₃은 전혀 풀리지 않는다.

표 1. NaCN과 Na₂CO₃의 물에 대한 용해도(10⁻²g/g)

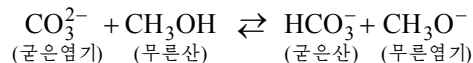
물질	온도/°C						
	0	10	20	30	40	60	80
Na ₂ CO ₃	7.0	12.5	21.5	39.7	49.0	46.0	43.9
NaCN	40.8	48.1	58.7	71.2	—	—	—

물과 메타놀의 혼합용매에서 Na₂CO₃과 NaCN의 용해도는 양이온이 공통이므로 음이온인 CO₃²⁻ 및 CN⁻과 용매사이의 호상작용에 의하여 결정된다.

물속에서는 CO₃²⁻과 CN⁻이 다 물작용분해된다.

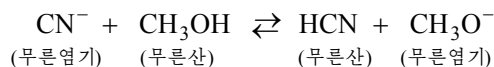


그러나 물보다 극성이 작은 알콜용매에서는 CO₃²⁻의 알콜작용분해반응



은 일어나기 힘든 반응이다.

그러나 CN⁻의 알콜작용분해반응



은 일어나며 따라서 Na₂CO₃은 물에는 풀리지만 알콜에는 풀리지 않고 NaCN은 물뿐아니라 알콜에도 풀린다.

물과 메타놀의 함량을 변화시키면 혼합용매의 극성이 달라지므로 매개 성분들의 용해도가 달라진다. 즉 메타놀량이 많아지면 Na_2CO_3 의 용해도가 작아지며 어떤 한계이상에서는 결정으로 석출된다. 이 과정에 계의 pH를 잘 조절하여 NaCN의 물작용분해를 억제할수 있으며 NaCN을 완전히 분리할수 있다.

2. 전해질NRTL모형을 리용한 혼합용매에서 NaCN과 Na_2CO_3 의 플림도추산

모의에서는 전해질NRTL모형을 리용하였는데 이 모형은 수용액전해질계에 대하여 무한희석때 이온농도를 비교로 하는 비대칭활동도결수모형으로 제안되어 혼합용매전해질계로 확장되었다.

모의환경 및 모의파라미터의 추산 모의용액계에는 용매로서 H_2O 와 CH_3OH , 용질로서 Na^+ , CN^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- 등이 있으며 물에 풀린 기체로서 CO_2 과 HCN 이 있다.

전해질모형을 리용하여 전해질에서 이온평형을 고찰하자면 비우연인자, 에네르기파라미터 등을 결정하여야 한다. 분자-분자호상작용파라미터는 비전해질계의 호상작용파라미터로부터, 전해질-분자쌍파라미터는 단일전해질자료로부터 구할수 있다.

Aspen Plus의 자료기지에는 비수용매에서 전해질의 활동도결수를 추산하기 위한 파라미터들이 없으므로 단일비수용매에서 전해질의 용해도자료에 기초하여 비우연인자 및 에네르기파라미터를 추산하였다.

추산한 에네르기파라미터와 유전상수들은 표 2, 3과 같다. 이때 유전률의 온도의존성 공식은 $\epsilon_B(T) = A + B(1/T - 1/C)$ 이며 여기서 T 의 단위는 K이다

표 2. 추산한 에네르기파라미터

분자 i 또는 전해질 i 분자 j 또는 전해질 j 에네르기파라미터				
CH ₃ OH		Na ⁺	CN ⁻	-1.63
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	CH ₃ OH		2.48

표 3. H_2O 와 메타놀의 유전상수

상수	H_2O	메타놀
A	78.540 03	24.111 31
B	31 989.38	12 601.63
C	298.15	298.15

H_2O 와 메타놀의 쌍극자모멘트는 각각 1.8, 1.7D이다.

물에 많은 전해질들이 풀리는 원인은 물의 유전률이 방온도에서 78로서 크므로 물매질에서 이온결합이 매우 약해지기때문이다. 메타놀의 유전률은 방온도에서 24로서 물에 비하여 훨씬 작기때문에 이온결합이 약해지는 정도는 물에 비하여 훨씬 작다.

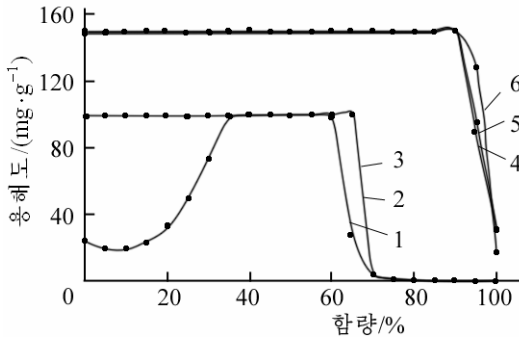
물과 메타놀혼합용매의 유전률은 혼합비에 따라 선형적으로 변한다.

모의결과 및 해석 모의계는 다음과 같이 설정하였다.

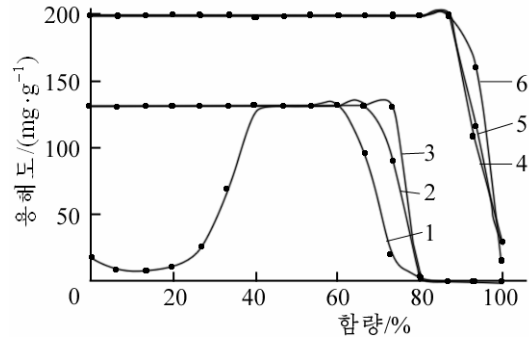
용질 $\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (3 : 2(질량비)), 용매 물과 메타놀의 혼합물, 고액비 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2, 온도 0~40°C

고액비를 다르게 할 때 혼합용매에서 메타놀함량에 따르는 염들의 용해도변화를 모의한 결과는 그림과 같다.

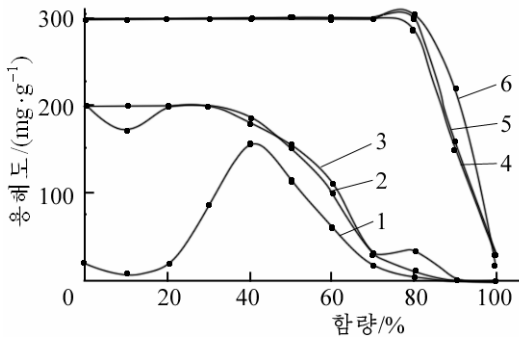
그림에서 보는바와 같이 NaCN의 함량이 60%인 시료와 혼합용매의 고액비가 1 : 4인 경우 메타놀함량이 70~90%일 때, 1 : 3인 경우 메타놀함량이 80~90%일 때 NaCN과 Na_2CO_3 을 효과적으로 분리할수 있으며 고액비가 1 : 2인 경우에는 NaCN과 Na_2CO_3 을 완전히 분리할수 없다는것을 알수 있다.



1)



2)



3)

그림. 혼합용매에서 CH_3OH 의 함량변화에
따르는 염들의 용해도변화

1)~3)는 고액비가 각각 1:4, 1:3, 1:2인 경우
1-3은 온도가 각각 0, 20, 40℃일 때 Na_2CO_3 의
용해도, 4-6은 온도가 각각 0, 20, 40℃일 때
 NaCN 의 용해도

또한 혼합용매에서 메타놀함량에 따르는 NaCN 의 용해도변화는 온도에 관계없이 거의 비슷하다. 혼합용매에서 메타놀의 함량이 낮은 경우에는 NaCN 의 용해도는 일정하지만 고액비에 따라 어떤 한계농도부터는 급격히 떨어진다. 즉 순수한 메타놀을 가지고 NaCN 을 효율적으로 분리하자면 용해도가 매우 작은것으로 하여 용매량이 매우 많아야 하며 분리시간이 긴것으로 하여 생산성이 떨어진다.

혼합용매에서 메타놀의 함량에 따르는 Na_2CO_3 의 용해도변화는 매우 불규칙적이다. 메타놀의 함량이 80%정도인 경우 Na_2CO_3 의 용해도가 급격히 떨어지는것은 메타놀의 함량이 높아짐에 따라 혼합용매의 유전률이 작아지므로 염들의 이온결합의 세기가 점차 커지다가 메타놀함량이 80%일 때 이온결합에너르기가 열운동에너르기보다 커져서 급격히 침전되기 때문이다. 또한 낮은 온도(0~10℃)에서 메타놀의 함량이 낮을 때 Na_2CO_3 의 용해도가 작아지는것은 이 조건에서 공통이온효과가 보다 세게 일어나기때문이다.

메타놀함량이 높아짐에 따라 Na_2CO_3 의 용해도가 약간 낮아지다가 일정한 값이상에서는 다시 증가하는데 이것은 Na_2CO_3 에 붙은 결정수가 10으로부터 7.1로 점차 작아지는것으로 하여 자유수가 증가되기때문이다.

맺는 말

모의결과로부터 고액비가 클수록 메타놀함량이 높은 구간에서 유효분리구간이 넓어지고 메타놀함량이 낮은 구간에서의 유효분리구간은 좁아지며 온도가 낮을수록 메타놀함량이 낮은 구간에서 염을 분리할수 있는 구간이 넓어진다는것을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] 王军 等; 化学工业, **27**, 7, 30, 2009.
- [2] 程北飞; 化工安全与环境, **23**, 33, 17, 2010.
- [3] 司恭 等; 安全科学技术, **24**, 2, 10, 2003.
- [4] 钱伯章 等; 精细化工技术进展与市场分析, 化学工业出版社, 110~229, 2005.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Simulation Analysis of Separation Process of NaCN and Na₂CO₃ by Mixed Solvent

Ri Song Ho, Pak Se Ok and Ri Jong Hwa

In order to improve the quality of NaCN, we carried on the theoretical simulation of solubility of NaCN and Na₂CO₃ in mixed solvent by using electrolyte NRTL model.

The simulation results show that the greater solid-liquid ratio of sample and mixed solvent is, the wider the effective separation section at high methanol content and the narrower at low methanol content is. And the lower the temperature is, the wider the separation section of NaCN and Na₂CO₃ at low section of methanol content is.

Key words: NaCN, simulation, Na₂CO₃