

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.342:544.344.2.032.2

МЕТОД РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

© 2021 г. Т. Г. Короткова<sup>а,\*</sup>, Г. И. Касьянов<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Кубанский государственный технологический университет, 350072, Краснодар, Россия

\*e-mail: korotkova1964@mail.ru

\*\*e-mail: g\_kasjanov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Предложен метод расчета ректификационной колонны для разделения смеси легкой и тяжелой воды, основанный на теоретических ступенях разделения (ТСР). Расчет колонны проведен от нижней ТСР к верхней; исходные данные: число ТСР, расходы питания и дистиллята, флегмовое число, давление внизу и вверху колонны, состав кубового остатка. На каждой ТСР по известному составу жидкой фазы при заданном давлении определены температура кипения, упругости паров чистых  $H_2O$  и  $D_2O$ , коэффициент разделения, коэффициенты активности  $H_2O$  и  $D_2O$  и состав равновесной паровой фазы; изменение давления по высоте колонны принято линейным. Приведены блок-схемы расчетов: колонны, фазового равновесия на ТСР и температуры кипения на ТСР. Метод апробирован на насадочной колонне, установленной на Производственном объединении “Маяк” (Россия) последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяжеловодного замедлителя. Сравнением экспериментальных и расчетных данных показана применимость данного метода для разделения смеси легкой и тяжелой воды. На основании полученных расчетных значений коэффициентов активности легкой и тяжелой воды сделан вывод, что смесь  $H_2O$ – $D_2O$  неидеальна. Метод рекомендован к применению для уточнения числа ТСР, полученного при моделировании колонных ректификационных аппаратов в интегрированных средах моделирования.

*Ключевые слова:* смесь  $H_2O$ – $D_2O$ , фазовое равновесие, уравнения для коэффициентов активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$

DOI: 10.31857/S0044453721050186

Одна из сложных задач ректификации – разделение смесей изотопных соединений, что связано с небольшим различием их температур кипения. Для разделения требуется большое число теоретических ступеней разделения (ТСР). Разработано много методов расчета ректификационных колонн и фазового равновесия на ТСР, основанных на эмпирических зависимостях или строгих термодинамических моделях, учитывающих неидеальность паровой фазы. Все методы итерационны, содержат прямые и рецикловые потоки, что приводит к значительному повышению затрат машинного времени. В основе расчетов процесса ректификации лежит вычисление парожидкостного равновесия на ТСР, которое представляет основную сложность. Парожидкостное равновесие зависит от концентраций компонентов смеси в жидкой или паровой фазах, температуры и давления. В данной работе предложен метод расчета ректификационной колонны по ТСР для разделения смеси  $H_2O$ – $D_2O$ , позволяющий рассчиты-

вать фазовое равновесие на ТСР. Метод апробирован на насадочной колонне, входящей в каскад из пяти колонн, предназначенных для депротизации тяжелой воды, экспериментальное исследование которых проведено в [1].

Разделение смеси  $H_2O$ – $D_2O$  на легкую и тяжелую воду имеет большое значение для изучения ее уникальных свойств с точки зрения воздействия на живые организмы, растения, вирусы и т.д. Выявлено, что на клеточном уровне  $D_2O$  влияет на митоз и функцию мембран. Простейшие способны выдерживать до 70%  $D_2O$ , а водоросли и бактерии способны адаптироваться к росту в 100%  $D_2O$ . Высокие концентрации тяжелой воды защищают мышей от гамма-излучения [2]. В обзоре [3] представлены сведения о применении  $D_2O$  в медицинских исследованиях при лечении таких болезней как гипертония, заболевание дыхательных путей, заболевания, вызванные вирусами герпеса и др.  $D_2O$  применяется в качестве тера-

пептического средства против рака поджелудочной железы. Обнаружена важная роль оксида дейтерия во внутриклеточных процессах, которые ответственны за метаболизм и жизнеспособность культур ADSC (культивируемые жировые стволовые клетки cultured adipose-derived stem cells) *in vitro* [4]. С другой стороны, применение тяжелой воды в качестве питьевой приводит к заболеваниям, гибели растений и животных. Белых крыс поили водой с содержанием  $D_2O$  на уровне 10, 145, 1000 ppm [5]. В качестве контроля использовали воду, содержащую 145 ppm  $D_2O$ , которая соответствует московской водопроводной воде. Выявлено негативное воздействие при длительном потреблении воды с повышенным содержанием  $D_2O$  (1000 ppm). Достоверно увеличен процент оксифильных нормоцитов и достоверно снижено число базофильных нормоцитов в костном мозге.

Для повышения жизненных сил организма в условиях неблагоприятных внешних воздействий рекомендовано употреблять легкую воду с пониженным содержанием  $D_2O$  [6]. Геропротекторные свойства легкой протиевой воды способствуют омоложению и замедлению процесса старения организма. Проведены исследования влияния воды с пониженным содержанием тяжелых стабильных изотопов кислорода и водорода (дейтерия) на цитогенетический статус облученных животных [7]. В результате 24-часового радиационного воздействия обнаружено, что число лейкоцитов в группе мышей, употреблявших легкоизотопную воду, ниже, чем у животных, которые употребляли дистиллированную воду. Авторами [8] установлен градиент  $^2H/^1H$  в жидкостях человека ( $\delta^2H$  (слюна)  $\gg \delta^2H$  (плазма крови)  $> \delta^2H$  (грудное молоко)). Поднят вопрос о влиянии радиоактивного изотопа трития, содержащегося в питьевой воде, на здоровье человека [9].

Для разделения смеси  $H_2O-D_2O$  применяют следующие промышленные способы: электролиз воды, химический изотопный обмен и ректификация воды под вакуумом. Все способы имеют свои преимущества и недостатки, рассмотренные в [10]. Ректификация воды под вакуумом относится к одному из перспективных способов разделения смеси  $H_2O-D_2O$ .

В [1] рассмотрено разделение легкой и тяжелой воды ректификацией под вакуумом. Моделирование трехступенчатого каскада с сокращением потоков сведено к моделированию одной ректификационной колонны с промежуточными дефлегматорами и испарителями. В основу метода расчета колонны положена математическая модель контактного устройства. Число ТСР принято сверху вниз. В представленной модели не учитываются коэффициенты активностей компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ . Авторами [11] предложена

математическая модель насадочной колонны по удалению  $D_2O$  из трехкомпонентной смеси  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $DHO$ . Модель включает уравнения материального баланса куба, ТСР, дефлегматора, эмпирические уравнения для расчета давлений насыщения компонентов, корреляцию для определения задержки жидкости в колонне, перепад давлений на единицу длины сухой насадки и падения давления в орошаемой колонне, выражения для расчета скорости жидкости и пара внутри колонны и др. В данной модели принято, что трехкомпонентная смесь  $H_2O$ ,  $D_2O$  и  $DHO$  является идеальной. Коэффициенты относительной летучести компонентов тождественны коэффициентам разделения и определены как отношение давлений насыщения компонентов к давлению насыщения  $D_2O$ . Ниже будет показано, что смесь  $H_2O-D_2O$  является неидеальной, и понятия коэффициент относительной летучести и коэффициент разделения для смеси  $H_2O-D_2O$  не тождественны.

Нами разработан метод расчета ректификационной колонны по ТСР для разделения смеси легкой и тяжелой воды.

#### МЕТОД РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ПО ТСР ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ $H_2O-D_2O$

Рассмотрим ректификационную колонну с подачей питания  $F$ , кмоль/ч, состава  $x_{i,f}$ , мол. доли, в среднюю часть (рис. 1). Представим смесь легкой и тяжелой воды, состоящей из двух компонентов  $D_2O$  и  $H_2O$ , каждый из которых имеет свой коэффициент активности, не равный 1.

Тарелка питания  $j$  делит колонну на две части: верхнюю и нижнюю. В зависимости от поставленной задачи расчет проводят по легкой или тяжелой воде. Если задачей разделения является концентрирование легкой воды, то расчет проводят по  $H_2O$ , и верхнюю часть колонны называют укрепляющей, а нижнюю – исчерпывающей, и представляют фазовое равновесие в координатах  $u-x$ . В случае получения в качестве основного продукта  $D_2O$  расчет проводят по тяжелой воде и верхнюю часть колонны называют исчерпывающей, а нижнюю – укрепляющей и представляют фазовое равновесие в координатах  $x-u$ . Выберем в качестве основного компонента тяжелую воду  $D_2O$ . Продуктами разделения являются дистиллят  $D$ , кмоль/ч, состава  $x_{i,d}$ , мол. доли, отбираемый сверху колонны из конденсатора, и кубовый остаток  $B$ , кмоль/ч, состава  $x_{i,b}$ , мол. доли, отбираемый снизу колонны из испарителя. На тарелках (ТСР) колонны происходит кипение смеси. Пар, покидающий ТСР, находится в равновесии с жидкостью, стекающей с ТСР. Примем

счет ТСР снизу вверх. Первую ТСР покидает жидкостной поток состава  $x_{i,1}$  и паровой поток состава  $y_{i,1}^*$ , равновесный со стекающей жидкостью и связанный со встречным жидкостным потоком со второй ТСР состава  $x_{i,2}$  уравнением рабочей линии укрепляющей части колонны. После тарелки питания встречные потоки связаны уравнением рабочей линии исчерпывающей части колонны. Жидкость движется вниз по колонне в количестве  $L$ , кмоль/ч, и обогащается труднолетучим компонентом (тяжелой водой  $D_2O$ ). Пары в количестве  $G$ , кмоль/ч, поднимаются вверх по колонне, обогащаясь легколетучим компонентом  $H_2O$ . С верхней  $N$ -й тарелки паровой поток состава  $y_{i,N}^*$  поступает в конденсатор, где конденсируется. Часть конденсата отводится в виде верхнего продукта – дистиллята в количестве  $D$ , кмоль/ч, состава  $x_{i,d}$ . Другая часть подается на верхнюю тарелку в виде жидкостного орошения – флегмы. Флегмовое число  $R = L/D$ , давление в нижней части колонны составляет  $P_b$ , кПа, в верхней части –  $P_d$ , кПа.

Принятые допущения: мольные потоки пара и жидкости по высоте колонны постоянны  $L = \text{const}$ ,  $G = \text{const}$ , что допустимо при разделении легкой и тяжелой воды; профиль падения давлений по высоте колонны линейный; тепловой баланс не оказывает влияние на разделение.

При совместном решении уравнений общего и покомпонентного материального балансов известные выражения для рабочих линий колонны имеют вид:

для исчерпывающей части колонны

$$y_i = \frac{R}{R+1} x_i + \frac{x_{i,d}}{R+1}, \quad (1)$$

для укрепляющей части колонны

$$y_i = \frac{R+f}{R+1} x_i + \frac{1-f}{R+1} x_{i,b}, \quad (2)$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  – составы встречных потоков в любом сечении соответствующей части колонны, мол. доли;  $i$  – номер компонента;  $f = F/D$ .

Фазовое равновесие при ректификации заключается в определении равновесных составов жидкой  $x_i$  и паровой  $y_i^*$  фаз при температуре кипения жидкой фазы  $t$  и заданном внешнем давлении  $P$ .

Равновесные мольные концентрации  $i$ -го компонента в жидкой  $x_i$  и паровой  $y_i$  фазах, покидающих ТСР, связаны уравнением равновесия:

$$y_i = K_i x_i, \quad (3)$$

где  $K_i$  – константа фазового равновесия  $i$ -го компонента.

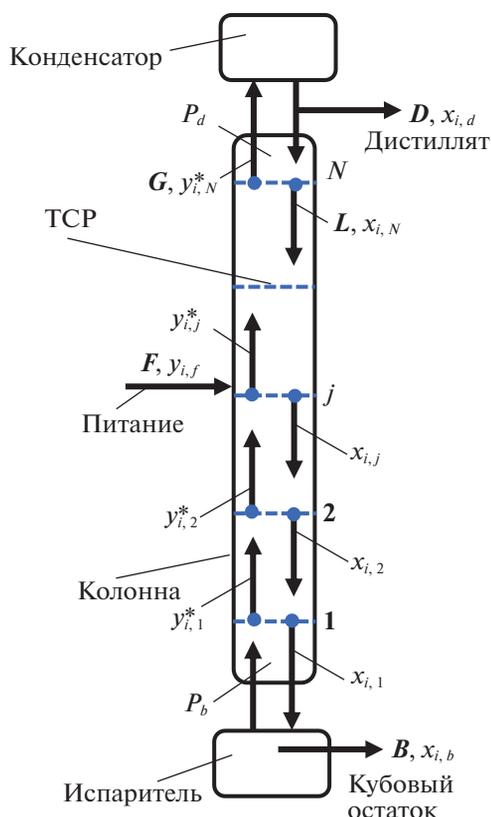


Рис. 1. Схема материальных потоков колонны разделения.

Для неидеальной смеси  $K_i$  вычисляют на основе данных по внешнему давлению  $P$ , упругости паров чистого компонента  $P_i^o$  и зависимостей коэффициента активности компонента  $\gamma_i$  от температуры  $t$ , давления  $P$  и концентраций компонентов в жидкой фазе  $x_1 \dots x_n$ , где  $n$  – число компонентов:

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \gamma_i. \quad (4)$$

При разделении легкой и тяжелой воды используют понятие коэффициента разделения  $\alpha$ , под которым понимают отношение относительных концентраций  $D_2O$  в жидкой и паровой фазах при их равновесии:

$$\alpha = \frac{\frac{x_{D_2O}}{1 - x_{D_2O}}}{\frac{y_{D_2O}}{1 - y_{D_2O}}}, \quad (5)$$

Вычисление коэффициента разделения  $\alpha$  проводят по уравнению Г.К. Юри

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}^o}{P_{D_2O}^o}}, \quad (6)$$

**Таблица 1.** Константы уравнения Антуана для смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O

Компонент	<i>a</i>	<i>–b</i>	<i>c</i>	<i>–d</i>	<i>e</i> × 10 <sup>6</sup>	<i>f</i>
H <sub>2</sub> O	65.9278	7227.53	0	7.17695	4.03130	2
D <sub>2</sub> O	73.0861	7667.97	0	8.20681	4.52488	2

где  $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ ,  $P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ$  – упругости паров чистых компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O при заданной температуре и внешнем давлении.

Путем совместного решения уравнений (3)–(6) находим зависимость между коэффициентами активности компонентов D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O:

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \alpha \gamma_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Поскольку сумма мольных долей компонентов для каждой фазы равна 1 (стехиометрическое соотношение), то суммируя правые части уравнения (3) для смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O, получим

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} \gamma_{\text{D}_2\text{O}} = 1. \quad (8)$$

Путем подстановки уравнения (7) в (8) определим коэффициенты активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O:

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}}}. \quad (10)$$

Из уравнения (9) следует, если  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , то  $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = P$  и  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Аналогично с  $x_{\text{D}_2\text{O}}$  по уравнению (10).

Для расчета упругости паров  $P_i^\circ$ , кПа, чистых компонентов воспользуемся уравнением Антуана

$$P_i^\circ = \exp\left(a_i + \frac{b_i}{T + c_i} + d_i \ln T + e_i T^{f_i}\right), \quad (11)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $e_i$ ,  $f_i$  – константы Антуана  $i$ -го компонента;  $T$  – температура, К ( $T = t + 273.15$ );  $t$  – температура, °С.

Значения констант уравнения Антуана для смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O приведены в табл. 1, которые внесены в библиотеку данных среды программирования сложных химико-технологических систем Nusys, разработанной фирмами США и Канады.

Блок-схема алгоритма расчета колонны приведена на рис. 2. При расчете колонны реализован аналитический метод “от ступени к ступени”, который графически изображается на диаграмме

$x$ – $y$  при  $P = \text{const}$  путем построения вертикальных и горизонтальных отрезков между линией равновесия и рабочими линиями<sup>1</sup>. Данный метод применяется для расчета как тарельчатых, так и насадочных колонн. При этом в насадочных колоннах под теоретической ступенью разделения понимают высоту насадки, эквивалентной по разделяющему действию одной теоретической ступени (ВЭТС).

На каждой ТСР при движении снизу вверх по колонне проводится расчет фазового равновесия (рис. 3), в основе которого лежит расчет температуры кипения на ТСР (рис. 4). Суть расчета заключается в задании начального приближения по температуре и уточнении состава пара при заданной температуре итерационным методом [12]. Итерации обозначены параметром  $z$  (рис. 2). Итерации продолжаются до тех пор, пока не будет выполняться с заданной точностью соотношение

$$\sum y_i = 1. \quad (12)$$

Состав пара  $y_i$  вычисляют по уравнению (3), а коэффициенты активности  $\gamma_i$  – по известному выражению в виде зависимости от температуры, давления и состава смеси, либо по эмпирическому уравнению. Отклонение суммы мольного состава пара от температуры используется в качестве фактора для корректировки температуры.

В предложенном методе расчета (рис. 2–4) коэффициенты активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O вычисляются по уравнениям (9) и (10). Расчет температуры кипения  $t$  смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O проводится для заданного внешнего давления  $P = \text{const}$  и постоянных коэффициентов активностей  $\gamma_i = \text{const}$ , которые итерационно определяются в блоке расчета равновесия (рис. 3). Отличительной особенностью блока расчета равновесия является вычисление на первой итерации температуры кипения смеси при коэффициентах активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, равных 1, т.е.

$\gamma_i = 1$ .

Исходные данные при расчете колонны (рис. 2): расходы питания  $F$  и дистиллята  $D$ , кмоль/ч; флегмовое число  $R$ , составы питания  $x_{i,f}$  и кубового остатка  $x_{i,b}$ , мол. доли; давление внизу  $P_b$  и сверху  $P_d$  колонны, кПа, и число ТСР. В результате расчета определяется состав дистиллята  $x_{i,d}$ , мол. доли.

<sup>1</sup> Если заданные значения  $x_{i,d}$ , вычисленные путем совместного решения уравнений общего и покомпонентного материальных балансов, отличаются от выведенных на печать, то производится корректировка числа ТСР  $N$  до тех пор, пока используемые в уравнении рабочей линии  $x_{i,d}$  и выведенные на печать  $x_{i,d}$  не совпадут с заданной точностью.

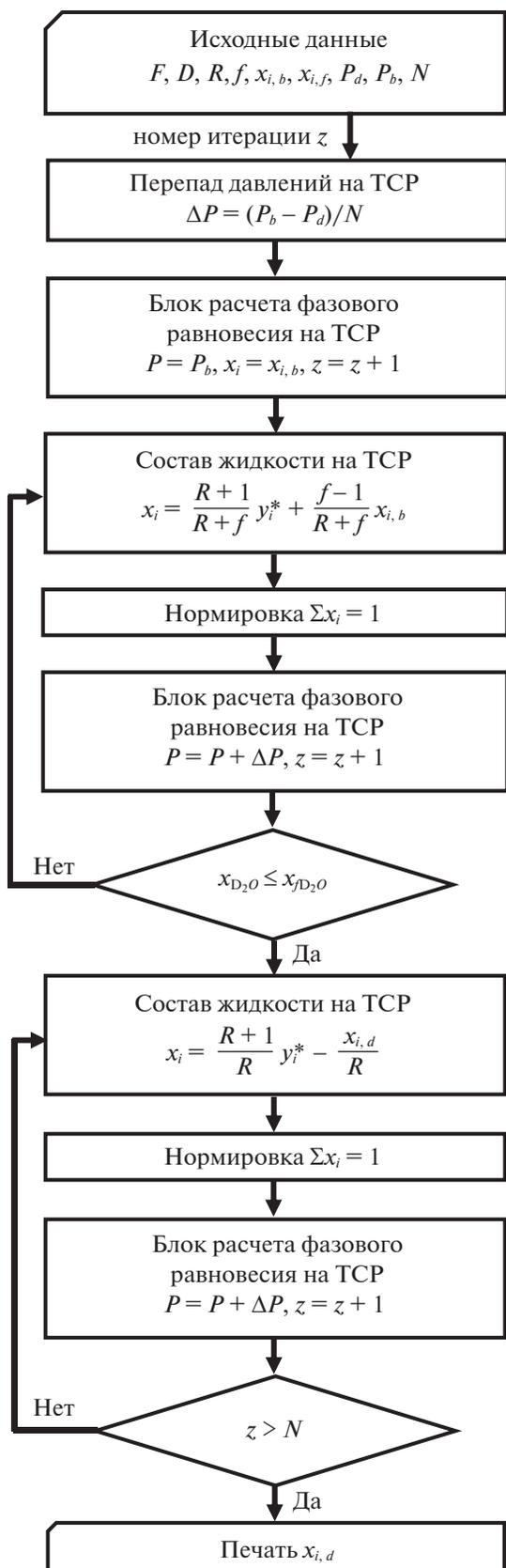


Рис. 2. Блок-схема расчета колонны.

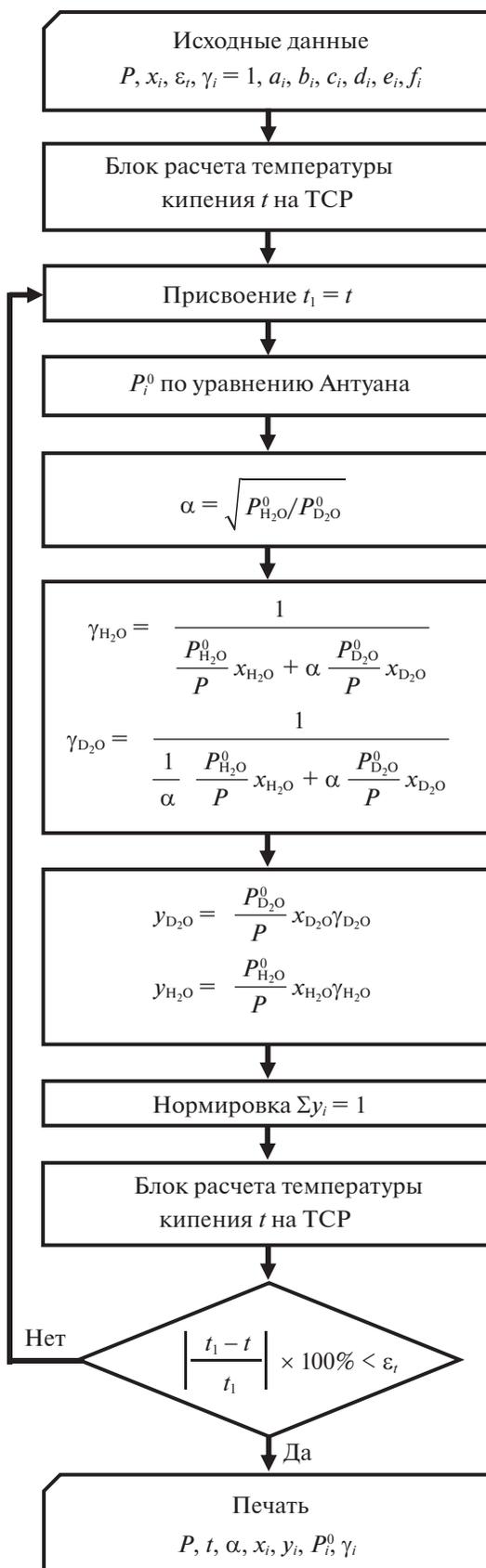


Рис. 3. Блок-схема расчета фазового равновесия на ТСР.

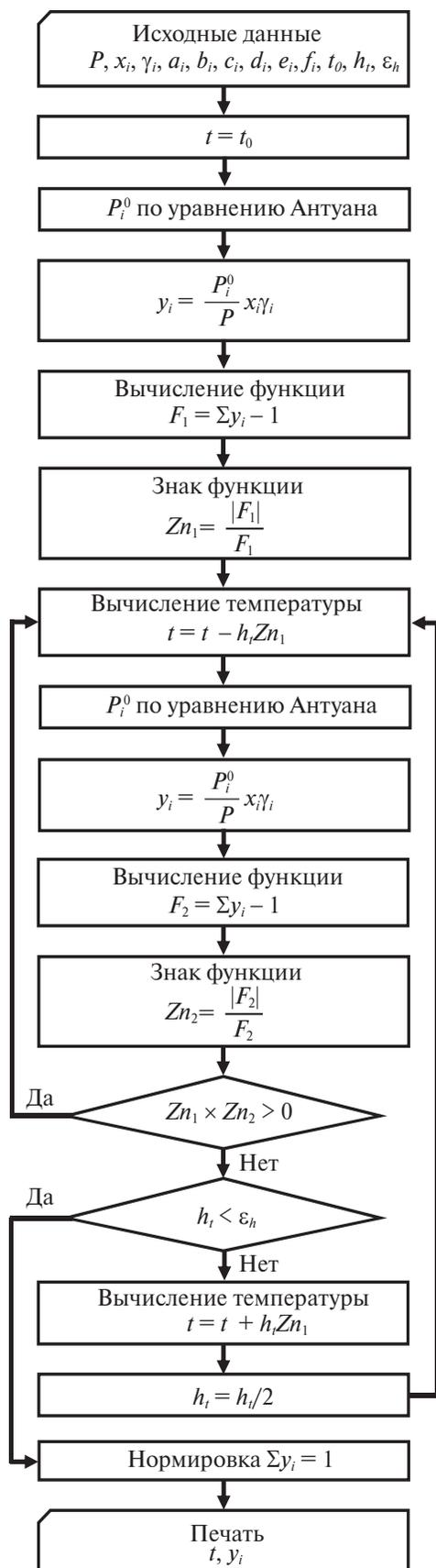


Рис. 4. Блок-схема расчета температуры кипения на ТСП.

Исходные данные при расчете фазового равновесия на ТСП: состав жидкости  $x_i$ , мол. доли; давление  $P$ , кПа; точность расчета температуры кипения  $\epsilon_t$ , °С; и константы Антуана  $a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i$ . В результате расчета определяются температура кипения  $t$ , °С; состав равновесной паровой фазы  $y_i^*$ , мол. доли; коэффициенты активности компонентов  $\gamma_i$ , упругость паров чистых компонентов  $P_i^0$ , кПа, и коэффициент разделения  $\alpha$ .

Исходные данные при расчете температуры кипения: давление  $P$ , кПа; состав жидкости  $x_i$ , мол. доли; коэффициенты активности компонентов  $\gamma_i$ ; константы Антуана  $a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i$ ; начальное приближение по температуре  $t_0$ , °С; шаг по температуре  $h_t$ , °С; точность расчета при уменьшении шага  $\epsilon_h$ , °С. Использован метод деления отрезка пополам. В результате расчета определяются температура кипения  $t$ , °С, и состав паровой фазы  $y_i$ , мол. доли.

Разработанный метод расчета разделения легкой и тяжелой воды позволяет рассчитать по ТСП по высоте колонны профиль изменения состава паровой  $y_{i,j}$  и жидкой фаз  $x_{i,j}$  ( $i$  – номер компонента,  $j$  – номер ТСП), давлений  $P_j$ , температур  $t_j$ , коэффициентов разделения  $\alpha_j$ , упругостей паров чистых компонентов  $P_{i,j}^0$ , коэффициентов активности компонентов  $\gamma_{i,j}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим применение разработанного метода для определения числа ТСП насадочной колонны, установленной на Производственном объединении “Маяк” (Россия) последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяжеловодного замедлителя. Режим работы насадочной колонны экспериментально исследован авторами [1] (табл. 2).

Паровое питание состава  $y_{i,f}$ , ат. %, подается в нижнюю часть колонны, содержащей  $N = 170$  теоретических ступеней разделения (ТСП) (рис. 5). С первой ТСП стекает жидкостной поток состава  $x_{i,b}$ , ат. %. Счет ТСП принят снизу вверх. Первую ТСП покидает паровой поток состава  $y_{i,1}^*$ , равновесный со стекающей жидкостью и связанный со встречным жидкостным потоком со второй ТСП состава  $x_{i,2}$  уравнением рабочей линии. Первый нижний индекс ( $i$ ) обозначает номер компонента, второй нижний индекс – номер ТСП. Основным компонентом принят  $D_2O$ , по отношению к нему колонна работает в режиме испаривания и называется исчерпывающей. С верхней  $N$ -й ТСП паровой поток состава  $y_{i,N}^*$ , ат. %, поступает в конденсатор, где конденсируется. Часть конден-

сата отводится в виде верхнего продукта – дистиллята  $x_{i,d}$ , ат. %. Другая часть подается на верхнюю тарелку в виде жидкостного орошения – флегмы. Флегмовое число равно  $R = 112.5$ . Давление в нижней части колонны составляет  $P_b = 55$  кПа, в верхней части –  $P_d = 30$  кПа.

Требуется определить при заданном числе теоретических ступеней разделения  $N$  концентрацию тяжелой воды  $D_2O$  в жидкостном потоке, стекающем с  $N$ -й ТСР.

При расчете ректификационной колонны приняты следующие допущения: мольные потоки пара и жидкости по высоте колонны постоянны  $L = \text{const}$ ,  $G = \text{const}$ ; состав кубового остатка равен составу жидкостного потока  $x_{i,b}$ , стекающего с первой ТСР; профиль падения давлений по высоте колонны линейный; тепловой баланс не оказывает влияния на разделение смеси легкой и тяжелой воды; укрепляющая часть колонны, расположенная ниже тарелки питания, настолько мала, что ею можно пренебречь; расчет методом “от ступени к ступени” проведен по уравнению рабочей линии исчерпывающей части.

Графическое представление метода “от ступени к ступени” согласно схеме материальных потоков рис. 5 приведено на диаграмме  $x$ – $y$  (рис. 6). Отметим, что построение числа ТСР является всего лишь образом, показывающим определение равновесных и рабочих концентраций паровой и жидкостной фаз при движении снизу вверх по колонне при постоянном внешнем давлении  $P = \text{const}$ . В поставленной задаче давление изменяется по колонне от  $P_b$  до  $P_d$ . Паровой и жидкостной потоки, покидающие ТСР, связаны уравнением равновесия, встречные потоки – уравнением рабочей линии исчерпывающей части колонны (покомпонентный материальный баланс). Точка “ $a$ ” лежит на диагонали диаграммы  $x$ – $y$  и является точкой, из которой выходит рабочая линия исчерпывающей части колонны. Состав дистиллята  $x_{i,d}$  равен составу паровой фазы  $y_{i,N}^*$ , выходящей с  $N$ -й ТСР. В конденсаторе протекает процесс полной конденсации.

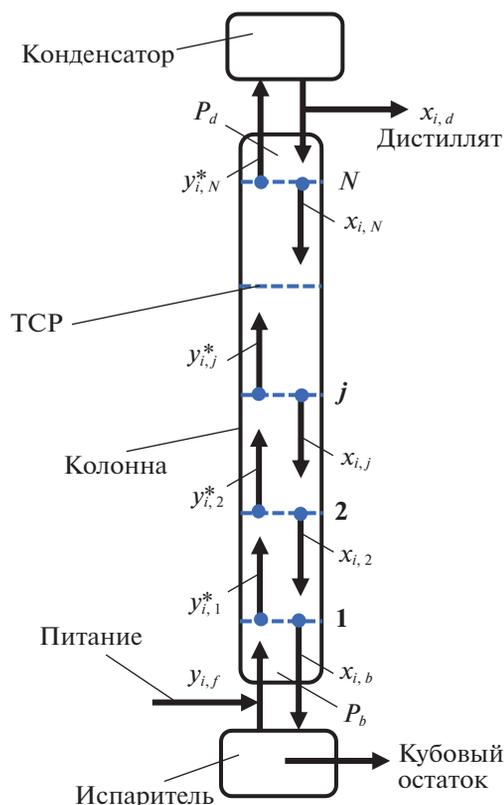
На рис. 6 приведен графический процесс построения ТСР по тяжелой воде  $D_2O$ . Нижним индексом  $j$  обозначен номер ТСР. По известному составу жидкой фазы  $x_j$  при заданном давлении  $P_j$  определяется состав равновесной паровой фазы  $y_j^*$ . По составу паровой фазы  $y_j^*$  по уравнению рабочей линии исчерпывающей части колонны определяется состав жидкой фазы  $x_{j+1}$ , стекающей с вышележащей тарелки  $j + 1$ . Итерации “от ступени к ступени” при линейно изменяющемся давлении  $P_j$  продолжают до тех пор, пока концентрация тяжелой воды не станет меньше  $x_d$ .

**Таблица 2.** Режим работы насадочной колонны [1]

Флегмовое число $R$	112.5
Поток жидкости по колонне $L$ , кмоль/ч	0.75
Концентрация $D_2O$ в жидкости, стекающей с нижней тарелки $x_{b(D_2O)}$ , ат. %	8.89
Концентрация $D_2O$ в жидкости, стекающей с верхней тарелки $x_{N(D_2O)}$ , ат. %	<0.1
Давление в нижней части колонны $P_b$ , кПа	55
Давление в верхней части колонны $P_d$ , кПа	30
Число теоретических ступеней разделения	170

Примечание: индексы “ $b$ ” – низ колонны, “ $d$ ” – верх колонны.

Разработанный метод расчета реализован на языке программирования Pascal. Расчетным путем по известному составу жидкой фазы  $x_{i,j}$  при заданном давлении  $P_j$  определены: температура кипения  $t_j$ , упругости паров чистых компонентов  $P_{H_2O,j}^o$ ,  $P_{D_2O,j}^o$ , коэффициент разделения  $\alpha_j$  и состав равновесной паровой фазы  $y_{i,j}^*$  на каждой ТСР. Результаты расчетов приведены на рис. 7–10. На рис. 7 показано, что в нижней части колонны с первой по 85-ю ТСР происходит значительное падение концентрации  $D_2O$  от 8.89 до



**Рис. 5.** Схема материальных потоков исследуемой колонны разделения.

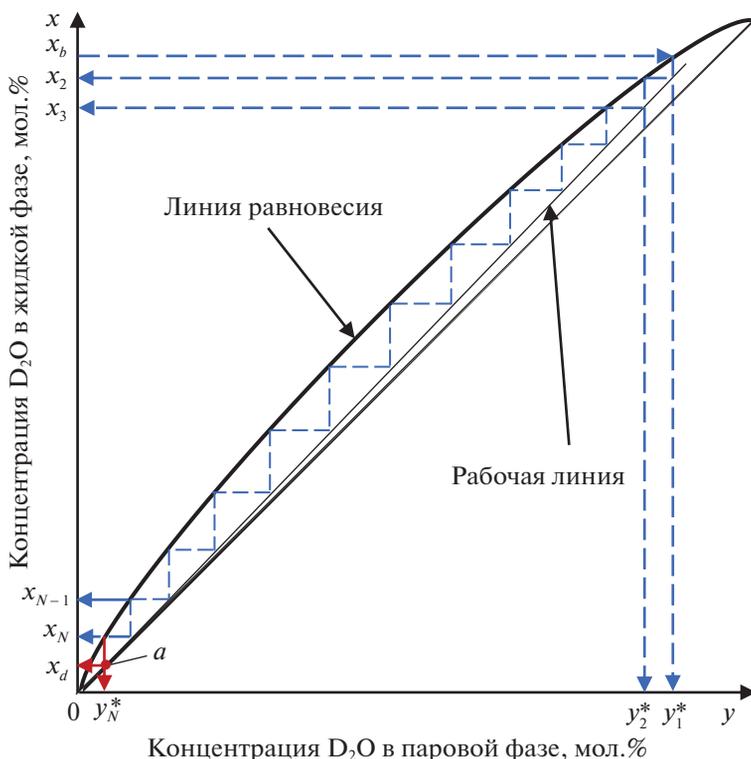


Рис. 6. Графическое представление метода “от ступени к ступени” на диаграмме x–y.

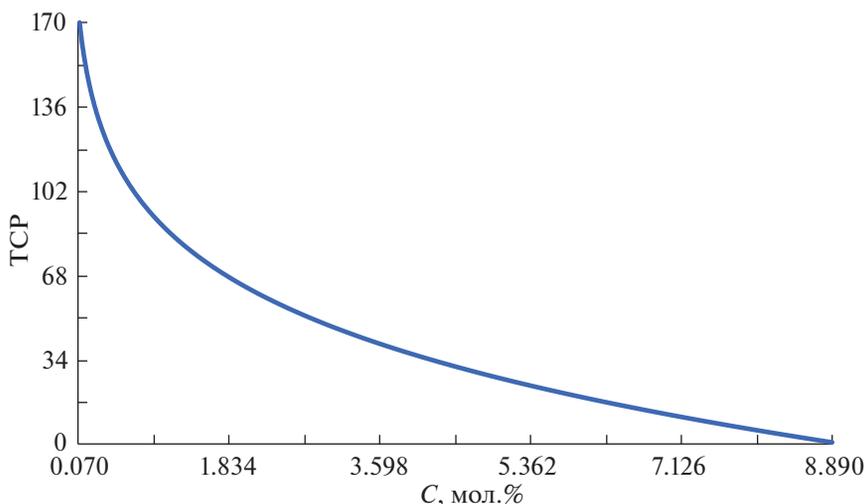


Рис. 7. Профиль изменения концентрации D<sub>2</sub>O в жидкой фазе (C) на ТСР по высоте колонны.

1.14 мол. % Концентрация дистиллята по D<sub>2</sub>O составила 0.076 мол. %, т.е. меньше 0.1 мол. %. Полученное значение соответствует экспериментально измеренному, приведенному в табл. 2.

На рис. 8 показан рост коэффициента разделения  $\alpha$  по высоте колонны с 1.0334 в нижней части до 1.0411 в верхней части. Это соответствует общим представлениям, согласно которым, чем

меньше температура кипения смеси, тем больше коэффициент разделения. В свою очередь температура кипения смеси зависит от внешнего давления. Приведенная расчетная зависимость  $\alpha$  от ТСР (высоты колонны) нелинейна.

Зависимость коэффициента активности  $\gamma_{D_2O}$  от концентрации D<sub>2</sub>O на теоретических ступенях колонны – практически прямая линия, значения

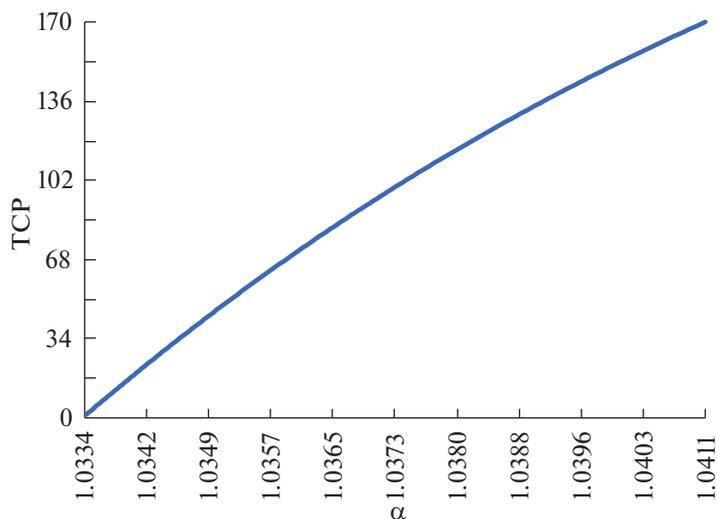


Рис. 8. Профиль изменения коэффициента разделения ( $\alpha$ ) по высоте колонны.

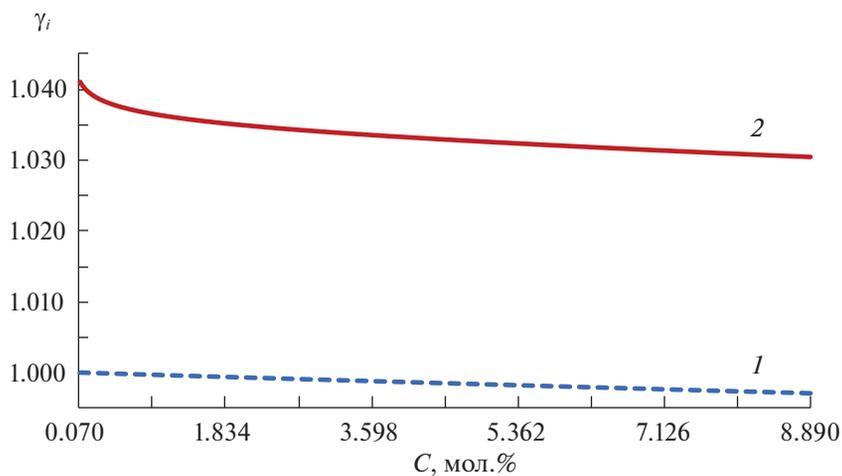


Рис. 9. Зависимости коэффициентов активности легкой (1) и тяжелой (2) воды от концентрации  $D_2O$  в жидкой фазе (C).

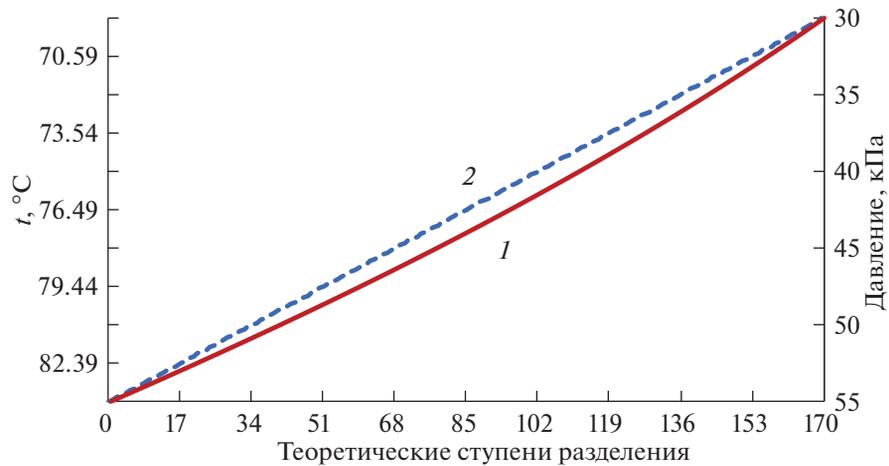


Рис. 10. Изменение температуры (1) и давления (2) по высоте колонны (по TSP).

$\gamma_{D_2O}$  незначительно отклоняются от единицы (рис. 9). При малых концентрациях  $D_2O$  в жидкой фазе коэффициент активности  $\gamma_{D_2O}$  изменяется по логарифмической зависимости. Полученные расчетные значения коэффициентов активности компонентов не равны 1 и характеризуют смесь  $H_2O-D_2O$  как неидеальную.

Изменение давления на ступенях колонны при моделировании принято линейным в предположении, что на каждой теоретической ступени перепад давлений одинаков. С учетом принятого допущения полученная расчетная зависимость изменения давления по высоте колонны линейна, а зависимость изменения температуры кипения по высоте колонны — нелинейна (рис. 10). Это объясняет нелинейность  $\alpha$ , изображенную на рис. 8.

По разработанному методу был выполнен расчет колонны при допущении равенства единице коэффициентов активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ , т.е.  $\gamma_i = 1$ . Для получения состава дистиллята, приведенного на рис. 7, потребовалось  $\sim 75$  ТСР, что более, чем в 2 раза меньше 170 ТСР, соответствующих режиму работы колонны (табл. 2) [1]. Несмотря на то, что коэффициенты активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  близки к 1, принимать их равными 1 не рекомендуется. Это приводит к существенно заниженному значению числа ТСР, от которого зависит высота колонны и эффективность разделения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод расчета адекватно описывает литературные экспериментальные данные по депротизации тяжеловодного замедлителя. Метод позволяет рассчитать фазовое равновесие на ТСР в зависимости от давления и состава жидкой фазы смеси, а также учитывает изменение давления по высоте колонны. В результате расчетов определяются на ТСР температура кипения  $t_j$ , упругости паров чистых компонентов  $P_{H_2O,j}^0$ ,  $P_{D_2O,j}^0$ , коэффициент разделения  $\alpha_j$  и состав равновесной паровой фазы  $y_{i,j}^*$ . Метод применен для расчета насадочной колонны, установленной последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяже-

ловодного замедлителя. Расчетная концентрация  $D_2O$  в дистилляте соответствует экспериментально измеренной при заданном числе ТСР. Полученные расчетные значения коэффициентов активности компонентов характеризуют смесь  $H_2O-D_2O$  как неидеальную. Метод рекомендуется применять для уточнения числа ТСР, полученного при моделировании колонных ректификационных аппаратов в интегрированных средах моделирования сложных химико-технологических систем, содержащих прямые и рецикловые материальные потоки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л. и др. // Теор. основы хим. технологии, 2017. Т. 51. № 2. С. 131.
2. Kushner D.J., Baker A. and Dunstall T.G. // Can. J. Physiol. Pharmacol. 1999. V. 77. P. 79.
3. Wendell Costa Bila, Reysla Maria da Silveira Marian et al. // Isotopes in Environmental and Health Studies, 2017. P. 1–17. <https://doi.org/10.1080/10256016.2017.1281806>
4. Zlatska A., Gordiienko I., Vasylyev R. et al. // The Scientific World Journal. V. 2018, Article ID 5454367, 10 pages <https://doi.org/10.1155/2018/5454367>
5. Михайлова Р.И., Беляева Н.Н., Алексеева А.В. и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2018. № 11. С. 75.
6. Ворожцова С.В., Абросимова А.Н., Куликова Е.И. и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2014. Т. 54. № 1. С. 21.
7. Гладкова М.Г., Касьянов Г.И., Шипулин В.И., Христюк А.В. // Вестн. Северо-Кавказского федерального ун-та, 2017. № 4 (61). С. 12.
8. Basov A., Fedulova L., Baryshev M., Dzhimak S. // Nutrients. 2019. V. 11 (8). P. 1903; <https://doi.org/10.3390/nu11081903>
9. Dingwall S., Mills C.E., Phan N. et al. // Dose Response. 2011. (Feb 22) V. 9 (1). P. 6. <https://doi.org/10.2203/dose-response.10-048.Boreham>
10. Малков П.М. // Атомная энергия. 1959. Т. 7. Вып. 2. С. 101.
11. Bhattacharyya R., Bhanja K. // Chem. Technol. Ind. J. 2018. V. 13 (2). P. 125.
12. Праусниц Дж. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1971. 215 с.