

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.342

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ $H_2O-D_2O-T_2O$. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ H_2O , D_2O , T_2O ПО ВЫСОТЕ
РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

© 2022 г. Т. Г. Короткова^{а,*}, Г. И. Касьянов^{а,**}

^а Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072, Россия

*e-mail: korotkova1964@mail.ru

**e-mail: g_kasjanov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 24.05.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

Получены уравнения для расчета коэффициентов активности γ_{H_2O} , γ_{D_2O} , γ_{T_2O} компонентов H_2O , D_2O , T_2O при рассмотрении смеси в качестве тройной. Проведено сравнение результатов расчета концентраций компонентов D_2O и T_2O в дистилляте с опубликованными в литературе результатами расчета при разделении тройной смеси $H_2O-D_2O-T_2O$ в ректификационной колонне. Показано совпадение профиля распределения T_2O и отличие профиля распределения D_2O по высоте ректификационной колонны. Приведены результаты численного эксперимента по разделению тройной смеси $H_2O-D_2O-T_2O$ в безотборном режиме при работе колонны “самой на себя”. В качестве исходных данных приняты: концентрация D_2O внизу колонны 99.8 мол. % и 335 ppm T_2O , число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) 600. Проведен численный эксперимент при непрерывном отборе дистиллята и кубового остатка при различном перепаде давлений по колонне. Исходные данные: давление низа колонны 100 кПа, ЧТСР 600, расход питания 2 кмоль/ч, содержание T_2O в питании 250 ppm. Расчеты проведены при концентрации D_2O в питании 40 и 60 мол. %. В качестве активных спецификаций приняты отбор дистиллята D , кмоль/ч, из конденсатора и концентрация D_2O в кубе ректификационной колонны 99.8 мол. %. При заданном номере тарелки питания N_f в качестве параметров идентификации приняты флегмовое число и концентрация T_2O в кубе. Определен состав дистиллята. Показаны графические зависимости изменения профиля концентраций и коэффициентов активности γ_{H_2O} , γ_{D_2O} , γ_{T_2O} компонентов H_2O , D_2O , T_2O по высоте ректификационной колонны. Установлено влияние флегмового числа и величины отбора дистиллята на состав дистиллята и кубового остатка. Обнаружено одновременное волнообразное изменение профиля коэффициентов активности компонентов по высоте колонны, значение γ_{H_2O} во всех проведенных исследованиях меньше 1, а γ_{D_2O} и γ_{T_2O} больше 1.

Ключевые слова: коэффициент активности, легкая вода, тяжелая вода, сверхтяжелая вода, коэффициент разделения, непрерывная ректификация

DOI: 10.31857/S0044453722010162

К одной из сложных задач процесса ректификации относится разделение смеси D_2O-T_2O в каскадах ректификационных колонн на тяжелую и сверхтяжелую воду, если учесть, что смесь содержит порядка 99.8 мол. % D_2O и 0.2 мол. % H_2O , т.е. по сути является трехкомпонентной $H_2O-D_2O-T_2O$. При моделировании принимать такую смесь в качестве бинарной нецелесообразно. Как будет показано ниже, наличие легколетучего компонента H_2O в смеси $H_2O-D_2O-T_2O$ приводит к значительному росту его концентрации в

дистилляте ректификационной колонны, состоящей из 300–500 числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР).

Моделирование профиля концентраций по высоте колонны основано на расчете фазового равновесия пар–жидкость многокомпонентной изотопной смеси на теоретической ступени разделения (ТСР). Равновесные концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах зависят от давления и состава жидкости на ТСР. Значительное влияние оказывает степень неидеальности,

Таблица 1. Константы уравнения Антуана для смеси H₂O–D₂O

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

которая характеризуется коэффициентами активности компонентов.

В данной работе получены уравнения для расчета коэффициентов активности $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{D}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{T}_2\text{O}}$ компонентов H₂O, D₂O, T₂O при рассмотрении смеси в качестве тройной. Выполнен расчет фазового равновесия смеси H₂O–D₂O–T₂O при различных перепадах давлений по колонне и отборах дистиллята, и определен профиль распределения компонентов H₂O, D₂O, T₂O на ТСР по высоте ректификационной колонны, работающей под вакуумом.

При расчете фазового равновесия используются надежные экспериментальные данные по упругости паров (давлении насыщения) чистого компонента как функции температуры, при обработке которых получены эмпирические уравнения.

Для расчета давления насыщения *P*, мм рт. ст., оксида трития (T₂O) Поповым и Тазетдиновым [1] предложено уравнение

$$\lg P = 7.9957 - \frac{1654.9}{t + 222}, \quad (1)$$

где *t* – температура, °С.

В работе [2] для расчета давления насыщения P_i° , кПа, компонентов H₂O и D₂O нами использовано хорошо зарекомендовавшее себя уравнение Антуана

$$P_i^\circ = \exp\left(a_i + \frac{b_i}{T + c_i} + d_i \ln T + e_i T^{f_i}\right), \quad (2)$$

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 H₂O–D₂O приведены в табл. 1.

Известны и другие широко применяемые эмпирические уравнения, левая часть которых представлена логарифмом отношения упругостей паров чистых компонентов [3, 4].

Для определения профиля распределения концентраций изотопов водорода и кислорода по ТСР ректификационной колонны, работающей под вакуумом, предложен алгоритм расчета колонны [3] для разделения бинарных смесей. Математическое описание включает уравнения ма-

териального баланса, рекуррентные соотношения, эмпирические уравнения для расчета коэффициентов разделения и выражения, связывающие отношение упругостей паров чистых компонентов. Параметром оптимизации является минимальное значение суммарного потока, характеризующего объем разделительного оборудования. Алгоритм основан на принципах общей теории процессов тонкого разделения смесей для области малых концентраций. Метод апробирован на смесях H₂O–HDO и H₂¹⁶–H₂¹⁸. Однако расчеты проводятся при средних значениях давления и температуры верха и низа колонны без учета особенностей влияния их постепенного изменения на профиль распределения концентраций компонентов и других параметров по высоте ректификационной колонны.

Моделирование разделения легкой и тяжелой воды ректификацией под вакуумом проведено в [5]. Метод основан на расчете фазового равновесия трехкомпонентной смеси H₂O–D₂O–DHO на ТСР при рассмотрении смеси идеальной, т.е. подчиняющейся закону Рауля.

В работе [2] нами показано, что смесь H₂O–D₂O является неидеальной, т.е. не подчиняется закону Рауля. На основе уравнений материального баланса, уравнения равновесия и уравнения для расчета коэффициента разделения (Г.К. Юри) получены уравнения для расчета коэффициентов активности компонентов H₂O и D₂O при допущении, что разделяемая смесь является бинарной. Приведены блок-схемы расчетов: колонны, фазового равновесия на ТСР и температуры кипения на ТСР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ применимости уравнений (1) и (2) для расчета давления паров бинарной смеси H₂O–T₂O и коэффициентов разделения $\alpha_{\text{H-D}}$, $\alpha_{\text{H-T}}$, $\alpha_{\text{D-T}}$

Путем обработки экспериментальных данных по измерениям давления пара высокопроцентной T₂O в интервале температур 12–95°С получено уравнение для вычисления давления пара *P*, мм рт. ст., для 83.4%-ной T₂O. Остальные 16.6% составляет H₂O [1]

$$\lg P = 8.0933 - \frac{1721.2}{t + 229}. \quad (3)$$

Сравнение результатов расчета давлений пара 83.4%-ной T₂O, выполненных по уравнению (3), с результатами расчета давлений пара на основе аддитивности вкладов давлений 100%-ных T₂O и H₂O, выполненных по уравнениям (1) и (2), приведено на рис. 1. Относительное отклонение между расчетными данными составляет не более 2% в

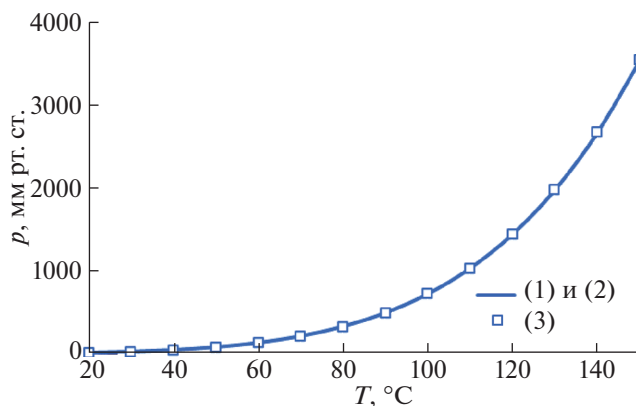


Рис. 1. Зависимость давления паров 83.4%-ной T₂O от температуры; точки – расчет по уравнению (3), линия – расчет по уравнениям (1) и (2).

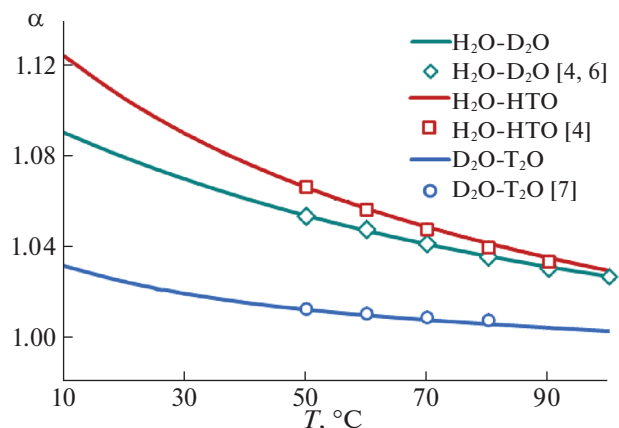


Рис. 2. Зависимость коэффициентов разделения от температуры.

диапазоне от 20 до 30°C и не более 1% – от 40 до 150°C.

Запишем известные выражения для коэффициентов разделения бинарных смесей H₂O–D₂O, H₂O–T₂O, D₂O–T₂O [4, 6] в следующем виде

$$\alpha_{H-D} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}^o}{P_{D_2O}^o}}, \quad (4)$$

$$\alpha_{H-T} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}^o}{P_{T_2O}^o}}, \quad (5)$$

$$\alpha_{D-T} = \sqrt{\frac{P_{D_2O}^o}{P_{T_2O}^o}}. \quad (6)$$

Сопоставление экспериментальных [4, 6, 7] и расчетных данных коэффициентов разделения α_{H-D} , α_{H-T} , α_{D-T} при различных температурах приведено на рис. 2. Линиями показаны расчетные зависимости. Относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 0.2%. Полученный результат свидетельствует о высокой точности эмпирических уравнений (1) и (2).

Учитывая, что упругость паров чистого компонента $P_{H_2O}^o$, $P_{D_2O}^o$, $P_{T_2O}^o$ рассчитывается по температуре кипения этого компонента, которая зависит от давления, можно сделать вывод, что выражения (4)–(6) будут справедливы и для многокомпонентной изотопной смеси воды.

По алгоритму расчета температуры кипения на ТСР [2] определим температуры кипения чистых компонентов H₂O, D₂O, T₂O при атмосферном давлении. В алгоритм расчета введем уравнение (1) для расчета упругостей паров компонента T₂O. Анализ расчетных и известных экспериментальных данных (табл. 2) показывает возможность

применения данных уравнений при расчете ректификационной колонны по ТСР.

Фазовое равновесие тройной смеси H₂O–D₂O–T₂O. Уравнения для коэффициентов активности

$$\gamma_{H_2O}, \gamma_{D_2O}, \gamma_{T_2O}$$

Найдем выражения для определения коэффициентов активности γ_{H_2O} , γ_{D_2O} , γ_{T_2O} компонентов H₂O, D₂O, T₂O при рассмотрении смеси в качестве тройной. Для этого применим метод определения коэффициентов активности компонентов бинарной смеси H₂O–D₂O, изложенный нами в [2].

Термодинамическое равновесие на основе закона Рауля–Дальтона для неидеальных смесей представим в виде

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^o}{P} x_{H_2O} \gamma_{H_2O}, \quad (7)$$

$$y_{D_2O} = \frac{P_{D_2O}^o}{P} x_{D_2O} \gamma_{D_2O}, \quad (8)$$

$$y_{T_2O} = \frac{P_{T_2O}^o}{P} x_{T_2O} \gamma_{T_2O}. \quad (9)$$

Таблица 2. Экспериментальные [1, 8–10] и расчетные значения температуры кипения чистых компонентов, в °C, при 101.325 кПа

Компонент	Источник				Расчет
	[1]	[8]	[9]	[10]	
H ₂ O	100	100	100	–	99.9982
D ₂ O	101.4	101.43	101.42	101.42	101.4342
T ₂ O	101.6	–	–	101.51	101.5458

Таблица 3. Расходы и составы материальных потоков колонны [4]

F , кмоль/ч	D , кмоль/ч	B , кмоль/ч	$x_f(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_d(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_f(\text{D}_2\text{O})$, ppm	$x_d(\text{D}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{D}_2\text{O})$, ppm
1	0.5263	0.4737	0.344	0.0344	0.688	147	57.2	246.8

Примечание – F – питание; D – дистиллят; B – кубовый остаток; x_f, x_d, x_b – концентрации компонентов в питании, дистилляте и кубовом остатке, соответственно.

Известно, что под коэффициентом разделения для бинарной изотопной смеси понимают следующее соотношение, например, для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

$$\alpha_{\text{H-D}} = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}/(1-x_{\text{D}_2\text{O}})}{y_{\text{D}_2\text{O}}/(1-y_{\text{D}_2\text{O}})} = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{D}_2\text{O}}/y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}/y_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}/y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

Известный результат уравнения (10) показывает, что числитель представлен отношением равновесных концентраций в жидкой x и паровой y фазах труднолетучего компонента D_2O , а знаменатель – легколетучего компонента H_2O .

В трехкомпонентной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$ легколетучим компонентом является H_2O по отношению к двум другим компонентам D_2O и T_2O . Следовательно, с учетом уравнений (7) и (8) получим

$$\alpha_{\text{H-D}} = \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}/y_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}/y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ \gamma_{\text{D}_2\text{O}}} = \alpha_{\text{H-D}}^2 \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{D}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Из уравнения (11) находим зависимость между коэффициентами активности компонентов H_2O и D_2O

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \alpha_{\text{H-D}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

Аналогично находим зависимость между коэффициентами активности компонентов H_2O и T_2O

$$\gamma_{\text{T}_2\text{O}} = \alpha_{\text{H-T}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (13)$$

Складывая левые и правые части уравнений (7)–(9) с учетом уравнений (12) и (13), получим

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} \alpha_{\text{H-D}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{T}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{T}_2\text{O}} \alpha_{\text{H-T}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (14)$$

Таблица 4. Технологическая характеристика колонны [4]

N_f	N	L , кмоль/ч	R	P , кПа
23	116.3	15.0515	28.6	30

Примечание. N_f – номер тарелки питания, N – расчетное суммарное число тарелок в исчерпывающей и укрепляющей (концентрационной) частях колонны, L – поток флегмы, R – флегмовое число, P – среднее давление по колонне.

Из уравнения (14) находим $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \left[\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_{\text{H-D}} \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} + \alpha_{\text{H-T}} \frac{P_{\text{T}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{T}_2\text{O}} \right]^{-1} \quad (15)$$

Для случая бинарной смеси $\text{D}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$, где D_2O является легколетучим компонентом, а T_2O труднолетучим, уравнения для коэффициентов активности $\gamma_{\text{D}_2\text{O}}$ и $\gamma_{\text{T}_2\text{O}}$ примут вид аналогично полученным в [2]

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \left[\frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} + \alpha_{\text{D-T}} \frac{P_{\text{T}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{T}_2\text{O}} \right]^{-1} \quad (16)$$

$$\gamma_{\text{T}_2\text{O}} = \left[\frac{1}{\alpha_{\text{D-T}}} \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{T}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{T}_2\text{O}} \right]^{-1} \quad (17)$$

или

$$\gamma_{\text{T}_2\text{O}} = \alpha_{\text{D-T}} \gamma_{\text{D}_2\text{O}} \quad (18)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применим метод расчета ректификационной колонны, изложенный в [2], для разделения трехкомпонентной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$, исходные данные и пример расчета которой приведены в [4]. Исходные данные сведем в табл. 3 и 4.

Искомые величинами являются концентрации $x_d(\text{D}_2\text{O})$, $x_d(\text{T}_2\text{O})$ компонентов D_2O и T_2O в дистилляте. При вычислении коэффициентов активности $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{D}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{T}_2\text{O}}$ компонентов H_2O , D_2O , T_2O используем уравнения (12), (13), (15). В расчетах в качестве ТСР = 0 принят куб-испаритель, ТСР = 115 – конденсатор. Расчет проведен при ЧТСР = 116. В результате расчета получено $x_d(\text{T}_2\text{O}) = 0.03489$ ppm; $x_d(\text{D}_2\text{O}) = 0$. Относительное отклонение материального баланса составило 0.078% по T_2O и 20.5% по D_2O . Отметим, что при использовании уравнения (18) вместо (13) результаты расчета не изменяются. Профиль распределения концентраций D_2O и T_2O приведен на рис. 3.

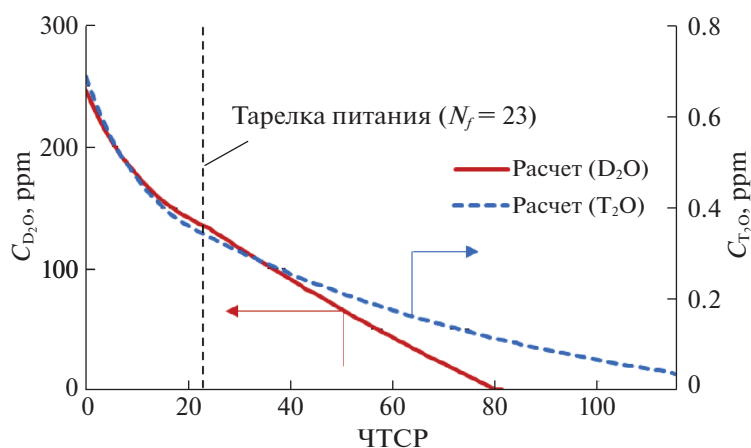


Рис. 3. Профиль распределения концентраций D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны.

Сравнение полученных расчетных графических зависимостей концентраций D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны (рис. 3) с приведенными в [4] расчетными графическими зависимостями показывает, что профиль распределения T_2O совпадает, а D_2O отличается. На рис. 3 концентрация D_2O убывает до нуля, а приведенная в [4] останавливается на значении $D_2O = 57.2$ ppm и остается постоянной до верхней ТСР.

Такое поведение D_2O авторы [4] объясняют тем, что для оксида дейтерия часть ступеней не участвует в процессе разделения и что “неработающей” для D_2O оказывается преимущественно исчерпывающая часть колонны. На наш взгляд, расходимость материального баланса по D_2O объясняется переопределением исходных данных. Для обеспечения материального баланса по одному компоненту подобрать число ТСР, номер тарелки питания, давления внизу и вверх колонны и расходы внутренних и отбираемых потоков возможно, но это не означает, что при найденном режиме работы колонны для одного компонента заданный материальный баланс будет обеспечен и по другим компонентам. Если в непрерывной ректификации заданы: расход питания и его компонентный состав, ЧТСР и номер тарелки питания, то флегмовое число, расходы и составы кубового остатка и дистиллята определяются двумя степенями свободы, называемыми также при моделировании сложных химико-технологических систем активными спецификациями. Если задать расход дистиллята и флегмовое число, то можно определить расход кубового остатка и составы дистиллята и кубового остатка. В качестве активных спецификаций могут быть также заданы флегмовое число и величина парового потока по высоте колонны, расход дистиллята и концентрация одного из компонентов в кубе колонны и т.д.

“Неработающими” по отношению к компоненту смеси являются ТСР в случае, когда концентрация компонента по высоте колонны на теоретических ступенях разделения $x \rightarrow 1$, или $x \rightarrow 0$, либо концентрация компонента близка к концентрации в азеотропе для азеотропных смесей. В данном случае смесь $H_2O-D_2O-T_2O$ не азеотропна.

Рассмотрим разделение тройной смеси $H_2O-D_2O-T_2O$ в безотборном установившемся режиме (при работе колонны “самой на себя”). Примем концентрацию D_2O внизу колонны 99.8 мол. % и 335 ppm T_2O (в жидкостном потоке, стекающем с 1-й ТСР). Проведем расчет при различных значениях давлений верха P_d , кПа, и низа P_b , кПа, колонны и ЧТСР, принимая профиль падения давлений по высоте колонны линейным. В безотборном режиме концентрации встречных парового и жидкостного потоков в межтарелочном пространстве и концентрации в паровом и жидкостном потоках, покидающих ТСР, находятся в равновесии. Проведем расчет по алгоритму, изложенному в [2], заменив расчет концентраций компонентов в жидкостном потоке по рабочим линиям на равенство концентраций парового потока, поднимающегося с $(j - 1)$ -й ТСР и жидкостного потока, стекающего с j -й ТСР при счете ТСР снизу вверх. Определим концентрации $x_d(H_2O)$, $x_d(D_2O)$, $x_d(T_2O)$ компонентов H_2O , D_2O , T_2O в жидкостном потоке, стекающем с N -й ТСР, который назовем дистиллятом.

Анализ данных, приведенных в табл. 5, показывает, что с ростом ЧТСР компонент H_2O становится преобладающим. Его концентрация в дистилляте возрастает от 7.7 мол. % до 99.99 мол. % в зависимости от давления в колонне. Труднолетучие компоненты D_2O и T_2O концентрируются в нижней части колонны. В качестве примера для

Таблица 5. Результаты расчета в безотборном режиме

Исходные данные			Результаты расчета				
ЧТСР	P_b , кПа	P_d , кПа	T_b , °C	T_d , °C	$x_d(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{T}_2\text{O})$, ppm
100	40	20	77.603	61.842	7.712	92.272	153.308
150	»	»	»	61.251	37.893	62.100	72.042
200	»	»	»	60.405	81.978	18.021	14.486
250	»	»	»	60.118	97.177	2.823	1.564
300	»	»	»	60.072	99.619	0.381	0.145
100	60	40	87.552	77.530	4.333	95.647	197.312
150	»	»	»	77.264	19.429	80.558	129.743
200	»	»	»	76.619	56.471	43.524	54.524
250	»	»	»	76.082	87.631	12.368	11.988
300	»	»	»	75.914	97.500	2.500	1.870
100	80	60	95.021	87.506	3.008	96.969	229.183
150	»	»	»	87.360	11.979	88.004	174.052
200	»	»	»	86.946	37.519	62.470	103.183
250	»	»	»	86.378	72.818	27.178	37.341
300	»	»	»	86.066	92.347	7.652	8.715
100	100	80	101.068	94.988	2.309	97.665	255.426
150	»	»	»	94.897	8.287	91.692	211.266
200	»	»	»	94.630	25.732	74.253	150.542
250	»	»	»	94.152	57.237	42.756	76.063
300	»	»	»	93.749	83.919	16.079	25.014
350	»	»	»	93.577	95.340	4.659	6.325
400	»	»	»	93.526	98.771	1.229	1.455
450	»	»	»	93.512	99.684	0.316	0.326
500	»	»	»	93.508	99.920	0.080	0.072
550	»	»	»	93.508	99.980	0.020	0.016
600	»	»	»	93.507	99.995	0.005	0.004

Примечание – P_b – давление внизу колонны; P_d – давлениеверху колонны; T_b – температура внизу колонны; T_d – температураверху колонны; ppm = 10^{-6} мол. дол.

режима работы колонны при давлении внизу $P_b = 100$ кПа иверху $P_d = 80$ кПа на рис. 4 приведен профиль распределения концентраций H_2O , D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны, на рис. 5 – профиль коэффициентов активности компонентов H_2O , D_2O и T_2O по высоте колонны.

Анализ рис. 4 и 5 свидетельствует о волнообразном одновременном изменении параметров. На нижних и верхних ТСР концентрации и коэффициенты активности компонентов изменяются слабо, а в средней части колонны от 200 до 350 ТСР наблюдается волнообразный скачок. Такое

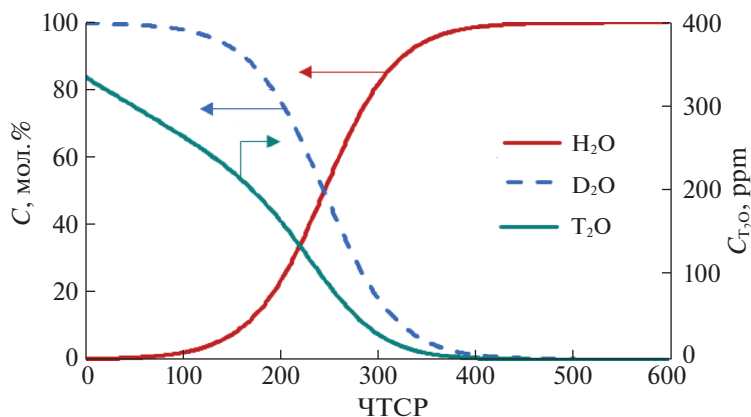


Рис. 4. Профиль распределения концентраций H₂O, D₂O и T₂O по высоте ректификационной колонны в безотборном режиме при ЧТСР = 600 и давлении внизу P_b = 100 кПа и вверху P_d = 80 кПа (Концентрации низа колонны 99.8 мол. % D₂O и 335 ppm T₂O).

изменение концентраций по высоте колонны не является неожиданностью. Аналогичная картина наблюдается при разделении, например, спиртовых смесей. Что касается поведения кривых коэффициента активности, то его можно назвать нетиповым, а, предположительно, присущим неидеальным изотопным смесям. Для легколетучего компонента H₂O коэффициент активности γ_{H_2O} меньше единицы и не пересекает данное значение, а с ростом концентрации H₂O $\gamma_{H_2O} \rightarrow 1$. Коэффициенты активности труднолетучих компонентов D₂O и T₂O больше единицы и с ростом концентрации, например, компонента D₂O или T₂O их коэффициенты активности также стремятся к единице $\gamma_{D_2O} \rightarrow 1$, $\gamma_{T_2O} \rightarrow 1$. Как будет показано дальше, такая же картина наблюдается и при отборе дистиллята и кубового остатка.

Можно сделать вывод, что разделяемая смесь H₂O–D₂O–T₂O не подчиняется закону Рауля, т.е. относится к неидеальным несмотря на то, что коэффициенты активности компонентов близки к 1.

Рассмотрим расчет полной ректификационной колонны с вводом питания, отбором дистиллята и кубового остатка при разделении тройной смеси H₂O–D₂O–T₂O для двух составов исходной смеси: 1) содержание H₂O < D₂O ($x_f(D_2O) = 60$ мол. %) и 2) H₂O > D₂O ($x_f(D_2O) = 40$ мол. %). Проведем численный эксперимент при различном перепаде давлений по колонне. В качестве активных спецификаций примем отбор дистиллята D, кмоль/ч, из конденсатора и концентрацию $x_b(D_2O) = 99.8$ мол. % в кубе ректификационной колонны. Содержание T₂O в питании составляет $x_f(T_2O) = 250$ ppm. Расход питания 2 кмоль/ч. Давление низа колонны P_b = 100 кПа. Расчет проведем при ЧТСР = 600. При заданном номере тарелки питания N_f в качестве параметров иденти-

фикации примем флегмовое число и концентрацию T₂O в кубе $x_b(T_2O)$. Определим состав дистиллята. Исходные данные приведены в табл. 6. Результаты расчета приведены в табл. 7–9. Расчет проведен при достижении сходимости материального баланса по компонентам порядка 0.15%.

Анализ данных табл. 7 показывает, что уменьшение отбора дистиллята приводит к возрастанию флегмового числа, повышению концентрации H₂O и снижению концентрации T₂O в дистилляте. Подача питания от верхней ТСР на ниже расположенные первоначально способствует снижению флегмового числа, а затем его росту. Дальнейшее снижение тарелки питания приводит к невозможности поддержания в кубе колонны концентрации $x_b(D_2O) = 99.8$ мол. %.

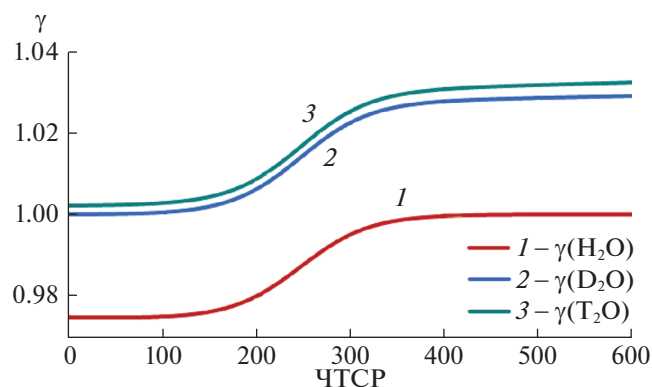


Рис. 5. Профиль распределения коэффициентов активности компонентов H₂O, D₂O и T₂O по высоте колонны в безотборном режиме при ЧТСР = 600 и давлении внизу P_b = 100 кПа и вверху P_d = 80 кПа (Концентрации низа колонны 99.8 мол. % D₂O и 335 ppm T₂O).

Таблица 6. Исходные данные полной ректификационной колонны с вводом питания, отбором дистиллята и кубового остатка

F , кмоль/ч	$x_f(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_f(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	N	N_f	D , кмоль/ч	P_d , кПа	P_b , кПа
2	60	250	99.8	600	450–600	0.9–1.4	20–80	100
2	40	250	99.8	600	200–600	1.2–1.4	80	100

Таблица 7. Результаты расчета при $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 60$ мол. % и $P_d = 80$ кПа

D , моль/ч	N_f	R	$x_d(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{T}_2\text{O})$, ppm
1.4	600	35	57.048	42.935	169.306	0.156	99.8	439.0
»	550	28.08	57.112	42.872	160.384	0.154	99.8	458.3
»	500	28.947	57.050	42.934	157.165	0.153	99.8	466.2
»	450	31.112	56.675	43.309	154.658	0.153	99.8	472.1
1.3	600	48.9	61.477	38.508	150.404	0.156	99.8	435.3
»	550	36.33	61.446	38.540	140.606	0.155	99.8	452.7
»	500	36.65	61.540	38.446	136.347	0.154	99.8	462.0
»	450	39.1	61.239	38.747	131.570	0.153	99.8	468.5
1.2	600	69.35	66.477	33.510	129.817	0.157	99.8	431.0
»	550	46.95	66.478	33.510	118.916	0.155	99.8	446.0
»	500	45.90	66.417	33.572	112.582	0.154	99.8	455.2
»	450	48.45	66.455	33.532	107.697	0.154	99.8	462.54
1.1	600	103.8	72.600	27.390	105.129	0.157	99.8	427.0
»	550	61.80	72.554	27.437	95.238	0.156	99.8	439.2
»	500	57.56	72.564	27.427	88.467	0.156	99.8	447.5
»	450	59.71	72.517	27.475	83.120	0.155	99.8	454.2
1.0	600	172.0	79.836	20.157	76.675	0.158	99.8	423.0
»	550	86.0	79.793	20.200	68.536	0.157	99.8	431.9
»	500	73.6	79.873	20.121	61.715	0.156	99.8	438.0
»	450	74.0	79.828	20.166	56.947	0.156	99.8	443.5
0.9	600	370.0	88.560	11.436	43.150	0.158	99.8	419.6
»	550	145.0	88.699	11.297	37.331	0.158	99.8	424.0
»	500	101.8	88.693	11.304	32.877	0.157	99.8	427.4
»	450	95.0	88.688	11.309	29.187	0.157	99.8	430.4

Таблица 8. Результаты расчета при $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 60$ мол. % и различном давлении верха колонны P_d , кПа, при $P_b = 100$ кПа

P_d , кПа	D , моль/ч	N_f	R	$x_d(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{T}_2\text{O})$, ppm
80	1.2	500	45.90	66.417	33.572	112.582	0.154	99.8	455.20
60	»	»	41.95	66.603	33.387	107.142	0.154	99.8	464.84
40	»	»	37.83	66.443	33.547	99.313	0.152	99.8	475.36
20	»	»	33.39	66.457	33.535	89.221	0.151	99.8	490.50

Таблица 9. Результаты расчета при $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 40$ мол. % и $P_d = 80$ кПа

D , моль/ч	N_f	R	$x_d(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_d(\text{T}_2\text{O})$, ppm	$x_b(\text{H}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{D}_2\text{O})$, мол. %	$x_b(\text{T}_2\text{O})$, ppm
1.4	600	103.1	85.676	14.316	82.499	0.136	99.8	640.90
»	550	50.20	85.573	14.419	75.179	0.134	99.8	657.18
»	500	43.34	85.598	14.395	69.967	0.133	99.8	669.40
»	450	44.01	85.644	14.350	65.513	0.132	99.8	680.50
»	400	48.04	85.538	14.456	60.013	0.131	99.8	692.3
1.3	600	239.9	92.244	7.751	44.057	0.137	99.8	632.3
»	550	90.91	92.253	7.744	38.931	0.136	99.8	641.4
»	500	63.40	92.209	7.787	35.156	0.135	99.8	648.4
»	450	58.82	92.145	7.852	31.783	0.135	99.8	654.9
»	400	61.37	92.197	7.800	28.358	0.134	99.8	662.0
1.2	600	11000	99.785	0.215	1.181	0.138	99.8	623.0
»	550	3100	99.805	0.195	0.907	0.138	99.8	623.0
»	500	900	99.817	0.183	0.730	0.138	99.8	624.0
»	450	700	99.932	0.068	0.214	0.138	99.8	624.0
»	400	300	99.928	0.072	0.242	0.138	99.8	625.0
»	350	200	99.916	0.084	0.247	0.138	99.8	625.0
»	300	160	99.834	0.166	0.382	0.138	99.8	625.0
»	250	190	99.834	0.166	0.317	0.138	99.8	625.0
»	200	300	99.833	0.235	0.365	0.138	99.8	625.0

На рис. 6 приведен профиль распределения концентраций компонентов H_2O , D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята $D = 1.2$ кмоль/ч при подаче на тарелку

питания $N_f = 500$ (табл. 7). По отношению друг к другу концентрации компонентов H_2O и D_2O проявляют симметричный характер изменения. На концентрацию T_2O оказывают влияние оба

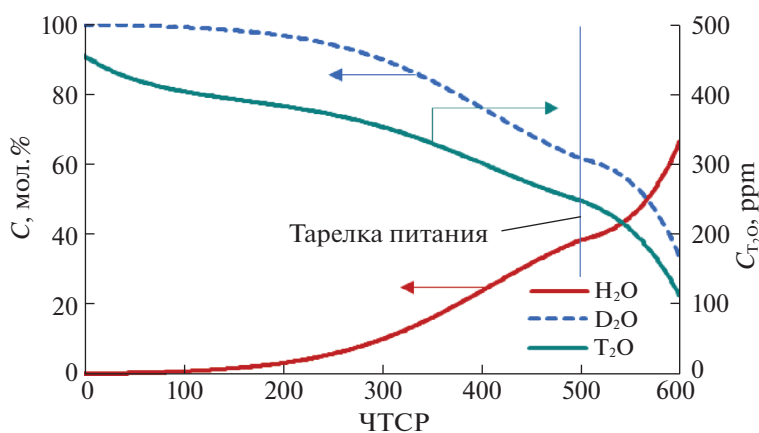


Рис. 6. Профиль распределения концентраций H_2O , D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята $D = 1.2$ кмоль/ч при подаче на тарелку питания $N_f = 500$ (табл. 7).

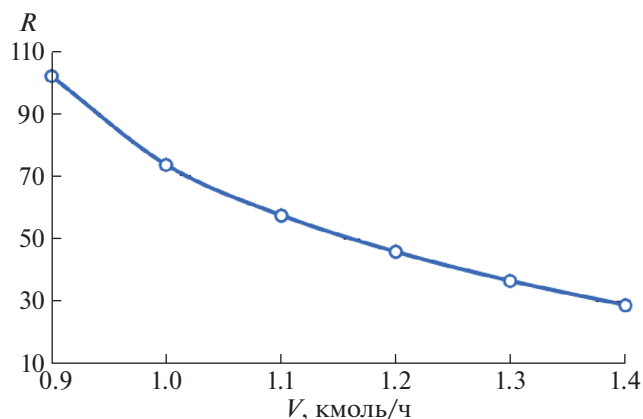


Рис. 7. Зависимость флегмового числа (R) от величины отбора дистиллята (V) ($N_f = 500$, $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 60$ мол. %, $x_b(\text{D}_2\text{O}) = 99.8$ мол. %).

компонента и легколетучий H_2O и труднолетучий D_2O . Являясь труднолетучим профиль изменения концентрации T_2O следует за профилем D_2O .

На рис. 7 приведена убывающая зависимость флегмового числа от величины отбора дистиллята для достижения D_2O в кубовом остатке 99.8 мол. % при подаче питания на 500-ю ТСР. Значение флегмового числа R стремится к минимальному, дальнейшее уменьшение R приводит к изменению концентрации D_2O в кубовом остатке.

В табл. 8 приведены результаты расчета при изменении давления верха колонны от 20 до 80 кПа при постоянном давлении низа колонны $P_b = 100$ кПа и подаче питания на 500-ю ТСР.

На рис. 8 показано влияние давления верха колонны на флегмовое число R и концентрацию T_2O в дистилляте $x_d(\text{T}_2\text{O})$ и кубовом остатке $x_b(\text{T}_2\text{O})$. Снижение давления верха колонны приводит к уменьшению флегмового числа и повышению качества разделения по T_2O .

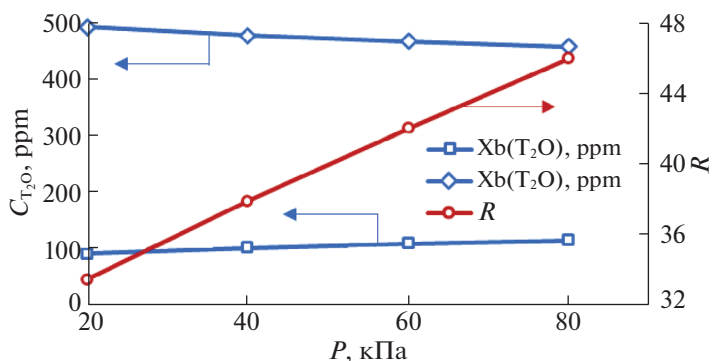


Рис. 8. Влияние давления верха колонны (P) на флегмовое число R и концентрацию T_2O в дистилляте и кубовом остатке ($D = 1.2$ моль/ч, $N = 600$, $N_f = 500$, $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 60$ мол. %, $x_f(\text{T}_2\text{O}) = 250$ ppm, $P_b = 100$ кПа).

Профиль распределения коэффициентов активности $\gamma(\text{T}_2\text{O})$ (кривые 1–4) и $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ (кривые 5–8) по высоте ректификационной колонны при различных давлениях верха колонны приведен на рис. 9. Коэффициенты активности $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ меньше 1, а $\gamma(\text{T}_2\text{O})$ больше 1 независимо от величины давления верха колонны и перепада давлений по колонне в целом. С ростом давления верха колонны профиль коэффициентов активности становится более гладким.

В табл. 9 приведены результаты расчета колонны для состава исходной смеси $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 40$ мол. % и $x_f(\text{T}_2\text{O}) = 250$ ppm при давлении верха колонны $P_d = 80$ кПа для трех отборов дистиллята 1.2, 1.3 и 1.4 моль/ч. С уменьшением величины отбора флегмовое число резко возрастает.

На рис. 10 приведен профиль распределения концентраций компонентов H_2O , D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята $D = 1.2$ моль/ч при подаче на тарелку питания $N_f = 500$ (табл. 9). Сохраняется симметричный характер изменения концентраций компонентов H_2O и D_2O . Профиль изменения концентрации T_2O по-прежнему следует за профилем D_2O .

Таким образом, на основе предложенных математических преобразований получены уравнения для расчета коэффициентов активности $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{D}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{T}_2\text{O}}$ компонентов H_2O , D_2O , T_2O при рассмотрении смеси в качестве тройной. Проведенные исследования численного эксперимента по расчету ректификационной колонны позволили выполнить анализ распределения концентраций компонентов H_2O , D_2O и T_2O и их коэффициентов активности по высоте ректификационной колонны. Установлено влияние флегмового числа и величины отбора дистиллята на состав дистиллята и кубового остатка. Обнаружено одновременное волнообразное изменение профиля коэффициентов активности компонентов по высоте ко-

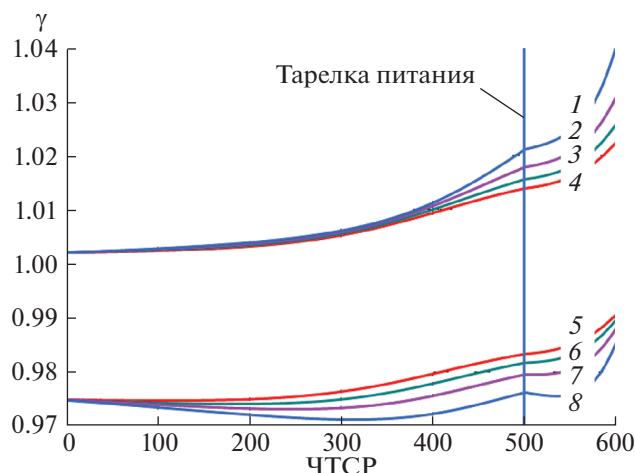


Рис. 9. Профиль распределения коэффициентов активности $\gamma(\text{T}_2\text{O})$ и $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ по высоте ректификационной колонны при различных давлениях верха колонны: $\gamma(\text{T}_2\text{O})$: $P_d = 20(1), 40(2), 60(3), 80$ кПа (4); $\gamma(\text{H}_2\text{O})$: 80 (5), 60 (6), 40 (7), 20 кПа (8).

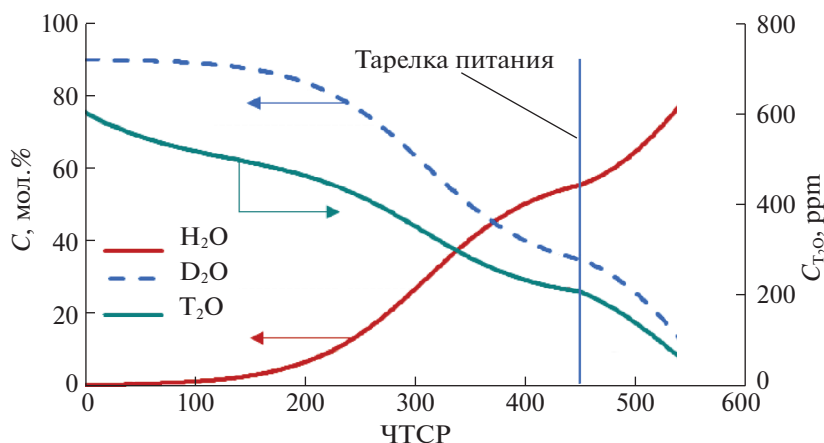


Рис. 10. Профиль распределения концентраций H_2O , D_2O и T_2O по высоте ректификационной колонны при отборе дистиллята $D = 1.4$ кмоль/ч ($P_b = 100$ кПа, $P_d = 80$ кПа, $x_f(\text{D}_2\text{O}) = 40$ мол. %).

лонны. Значение $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ во всех проведенных исследованиях меньше 1, а $\gamma_{\text{D}_2\text{O}}$ и $\gamma_{\text{T}_2\text{O}}$ больше 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов М.М., Тазетдинов Ф.И. // Атомная энергия, 1960. Т. 8. Вып. 5. С. 420.
2. Короткова Т.Г., Касьянов Г.И. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 800. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050186>
3. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., и др. // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 2. С. 131.
4. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2018. № 4 (95). С. 62.
5. Bhattacharyya R., Bhanja K. // Chem Technol Ind J. 2018. V. 13 (2). P. 125.
6. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. // В сб. Взаимодействие изотопов водорода конструкционными материалами. Сб. докл. Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова, место издания ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ". Саров. С. 57.
7. Белкин Д.Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2: Дисс. ... канд. техн. наук, спец. 05.17.02. М.: РХТУ им. Менделеева, 2016. 151 с.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 424 с.
9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
10. Wesley M. Jones // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 207. <https://doi.org/10.1063/1.1667903>