

УДК 66.096.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМИДА

© 2021 г. Н. Н. Кулов^{а, *}, А. В. Полковниченко^а, Е. В. Лупачев^а,
А. В. Кисель^б, А. А. Вошкин^а, Э. П. Магомедбеков^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Проведена оценка эффективности массообмена при разделении изотопов водорода путем ректификации воды в присутствии разделяющего агента карбамида. Опыты проведены для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками. Рассмотрены два режима массообмена: первый, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пару ($x_D < x_D^*$), и второй, когда она выше, чем равновесная пару ($x_D > x_D^*$). Обнаружено существенное различие числа теоретических ступеней разделения для этих режимов. При ($x_D > x_D^*$) в присутствии разделяющего агента карбамида число теоретических ступеней разделения оказалось в 3 раза меньше по сравнению с системой вода–пар. Таким образом, в процессе ректификации изотопов водорода воды карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу, образуя с атомами дейтерия нелетучие комплексы.

Ключевые слова: изотопы, дейтерий, протий, солевая ректификация, карбамид

DOI: 10.31857/S0040357121020044

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экологически чистым и безопасным методом разделения изотопов водорода и кислорода считается ректификация воды, которая характеризуется небольшими значениями коэффициента разделения α , но достаточно высокой производительностью. Среди подходов, направленных на интенсификацию и совершенствование процессов изотопного разделения воды, весьма перспективным представляется использование метода солевой ректификации. Введение в рабочий поток воды разделяющего агента в виде растворимой в воде соли приводит к изменению равновесного состава пара и жидкости, что влияет на величину коэффициента разделения изотопов. В работе [1] нами был экспериментально изучен однократный разделительный эффект между дейтерием и протием при равновесии в системе водный солевой раствор–пар для ряда неорганических и органических солей с целью отыскания рационального разделяющего агента для процесса солевой ректификации воды. Опыты проводи-

ли в диапазоне температур от 59 до 94°C динамическим методом в кубе Бушмакина. Было установлено, что присутствие в воде карбамида существенно увеличивает коэффициент разделения D/H в рассматриваемом диапазоне температур, в отличие от остальных изученных 8 неорганических и 4 органических солей. Таким образом, однократные разделительные эффекты указывают на относительно высокий потенциал карбамида как солевого агента для разделения системы D/H при ректификации воды. Цель настоящей работы – изучение массообмена при разделении изотопов водорода методом ректификации воды в присутствии разделяющего агента карбамида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Схема экспериментальной ректификационной колонны насадочного типа, спроектированной и изготовленной для изучения процесса разделения изотопов водорода и кислорода воды, из-

Таблица 1. Конструктивные характеристики ректификационной установки

Наименование характеристики		Значение
Внутренний диаметр колонны, $\text{м} \times 10^3$		48
Высота насадочного слоя H , м		2
Тип насадки		Спирально-призматическая
Диаметр насадки, $\text{м} \times 10^3$		3
Поверхность теплообмена дефлегматора, м^2		0.25
Объем, $\text{м}^3 \times 10^3$	кубовой емкости	7
	дистиллянтной емкости	3
	емкости солевого раствора	5
	приемной емкости	20
	дефлегматора	0.1

Таблица 2. Гидравлические характеристики колонны при атмосферном давлении

G , $\text{кг/с} \times 10^3$	0.0572	0.1663	0.2682	0.3933	0.4867	0.5238
ΔP , мм рт. ст.	5.2	14.0	22.6	33.1	40.9	44.1
W_0 , м/с	0.053	0.154	0.248	0.364	0.451	0.485

ложена в работе [2]. Основные конструктивные характеристики установки приведены в табл. 1. Гидравлические характеристики колонны при атмосферном давлении приведены в табл. 2.

Оценку разделительной способности колонны и эффективности массообменного устройства проводили в условиях ректификации чистой воды природного изотопного состава в режиме полной флегмы при атмосферном давлении и величине $W_0 = 0.408$ м/с. Для этих условий время выхода колонны на стационарный режим по изо-

топному равновесию для пары изотопов D/H составило 172 ч. Количество теоретических ступеней разделения рассчитано для режима полной флегмы по уравнению Фенске—Андервуда

$$N = \log_{\alpha} \frac{x_w(1-x_d)}{x_d(1-x_w)} = 85,$$

где $x_w = 0.00017$ ат.д.; $x_d = 0.0000195$ ат.д.; $\alpha D/H = 1.026$.

Высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, ВЭТС = $H/N \approx 2.4$ см. Следует отметить, что экспериментально полученные величины N и значение ВЭТС близки к принятым при расчете в работе [2].

Серию экспериментов по оценке эффективности разделения изотопов водорода при ректификации воды в присутствии карбамида проводили в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками. Следует отметить, что ректификация изотопных систем характеризуется большим временем выхода на стационарный режим по изотопному равновесию. Режим работы с независимыми потоками позволяет значительно сократить время проведения эксперимента, а также провести оценку массообменного процесса в большом диапазоне движущих сил. Схема материальных потоков в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками представлена на рис. 1.

Опыты проведены для систем жидкость—пар и водный солевой раствор—пар в режиме с незави-

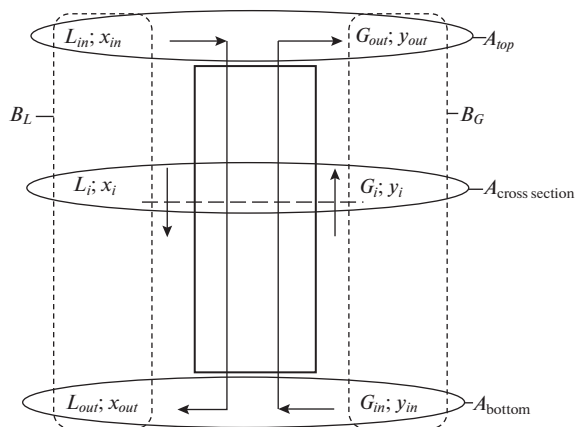


Рис. 1. Схема материальных потоков в насадочной ректификационной колонне в режиме с независимыми потоками.

симыми потоками. Рассмотрены два режима массообмена: первый, при пониженном содержании дейтерия в поступающем растворе, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пара ($x_D < x_D^*$); и второй, при повышенной концентрации дейтерия в поступающем на орошение колонны потоке жидкости, когда рабочая концентрация дейтерия выше, чем равновесная пара ($x_D > x_D^*$). В верхнюю часть колонны (рис. 1) подается поток жидкости L_{in} состава x_{in} с концентрацией карбамида C^{urea} . Расход жидкости L_{in} регулируется насосом ProMinent® серии gamma/L. Температура потока L_{in} соответствует температуре пара G_{out} вверху колонны. Прошедшая через слой насадки жидкость L_{out} состава x_{out} поступает на “глухую” тарелку, расположенную ниже слоя насадки, и стекает в приемник жидкой фазы. Входящий поток пара G_{in} состава y_{in} из куба колонны через “глухую” тарелку поступает в насадочную секцию. Расход пара регулируется нагрузкой на кипятильник. Прошедший через колонну пар G_{out} состава y_{out} конденсируется в дефлегматоре и в полном объеме отводится в приемник парового конденсата. В ходе эксперимента измеряли расходы и составы выходящих из колонны потоков – парового конденсата (G_{out}, y_{out}) и стекающей со слоя насадки жидкости (L_{out}, x_{out}).

Образцы жидкости и парового конденсата после предварительной подготовки анализировали на спектральном жидкостном изотопном анализаторе T-LWA-45-EP, предназначенном для анализа воды на уровне природного содержания изотопов с погрешностью измерения ± 0.0001 ат. % (1 млн^{-1}). В экспериментах использовали дистиллированную воду природного изотопного состава, а также воду с повышенным содержанием дейтерия. Для приготовления исходных солевых растворов использовали карбамид категории “ч. д. а.” чистотой не менее 99.9 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопный солевой эффект при ректификации изотопов водорода воды обусловлен рядом факторов макроскопического и молекулярного масштаба, таких как различие молекулярных масс испаряющихся и конденсирующихся молекул, энергия образования комплекса с разделяющим агентом и энергия связи молекул воды в гидратной оболочке, что определенным образом влияет на соотношение величины потоков конденсации и испарения. Так, подача солевого раствора, поступающего в колонну при температуре пара в данном сечении, приводит к разности количества конденсируемого и испаряемого вещества, поскольку солевой раствор подается при температуре, отличающейся от температуры ки-

пания потока жидкости. В случае карбамида также следует обратить внимание и на эндотермический эффект смешения потоков, а также частичный гидролиз [3–5]. Таким образом, в этих условиях трудно в точности соблюсти тепловые потоки для системы водный солевой раствор–пар, а организация области смешения в аппарате требует дополнительного исследования с точки зрения создания оптимального теплового режима.

Для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар ректификационная колонна в режиме с независимыми потоками работала при следующих расходах по жидкости и по пару:

$$G_{in} \neq G_{out}; \quad L_{in} \neq L_{out}; \quad L_i = G_i. \quad (1)$$

Заметим, что величина входящего потока по пару (жидкости) не равна величине выходящего потока (рис. 1, контур B). При этом абсолютную величину потерь тепла по высоте колонны считаем постоянной. Таким образом, соотношение потоков по высоте колонны составило $G_{in} \approx L_{out}$, $G_{out} \approx L_{in}$, $G_i \approx L_i$ (рис. 1, контур A).

Материальный баланс по потокам (рис. 1) имеет вид

$$\begin{aligned} L_{in} + G_{in} &= L_{out} + G_{out}, \quad L_{in} + G_i = L_i + G_{out}, \\ L_i + G_{in} &= L_{out} + G_i, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} L_{in}x_{in} + G_{in}y_{in} &= L_{out}x_{out} + G_{out}y_{out}, \\ L_{in}x_{in} + G_iy_i &= L_ix_i + G_{out}y_{out}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} L_ix_i + G_{in}y_{in} &= L_{out}x_{out} + G_iy_i, \\ y_i &= x_i \frac{L_i}{G_i} + y_{in} \frac{G_{in}}{G_i} - x_{out} \frac{L_{out}}{G_i}. \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4), согласно уравнению (1), имеют следующие соотношения: $\frac{G_{in}}{G_i} \approx \frac{L_{out}}{G_i}$, $y_{in} - x_{out} \approx \text{const}$ и $\frac{L_i}{G_i} \approx \text{const}$. Таким образом, уравнение (4) можно представить в виде зависимости $y = ax + b$, где коэффициент $b = y_{in} \frac{G_{in}}{G_i} - x_{out} \frac{L_{out}}{G_i} = f(H)$ – линейная функция по высоте колонны. В условиях настоящего эксперимента ввиду небольших величин $\alpha_{D/H}$ примем, что состав жидкой фазы по высоте колонны $x = f(H)$ меняется линейно. Таким образом, сложение двух линейных функций $b = f(H)$ и $x = f(H)$ в уравнении $y = ax + b$ позволяет утверждать, что зависимость $y = f(x)$ уравнения (4) также линейна.

Эффективность процесса ректификации изотопов водорода D/H воды в присутствии карбамида можно выразить через отношение $\frac{N^{pw}}{N^{urea}}$ – числа теоретических ступеней разделения в ре-

жиме с независимыми потоками для систем жидкость–пар N^{pw} и водный солевой раствор–пар N^{urea} . На практике, для случая $0.5 \leq \frac{\bar{m}_F G}{L} \leq 2.0$ (\bar{m}_F – средний наклон равновесной линии), число теоретических ступеней разделения может быть аппроксимировано с погрешностью менее 4% как среднеарифметическое числа единиц переноса по пару N_{oy} и по жидкости N_{ox} [6]:

$$N = \frac{1}{2}(N_{oy} + N_{ox}). \quad (5)$$

Таким образом, отношение N^{pw}/N^{urea} примет вид

$$\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}. \quad (6)$$

Числа единиц переноса по пару N_{oy} и по жидкости N_{ox} представляют собой результат совместного решения уравнений равновесной и рабочей линий процесса, задаваемых начальными и конечными концентрациями:

$$\begin{aligned} N_{oy} &= \int \frac{dy}{(y - y^*)} \\ N_{ox} &= \int \frac{dx}{(x^* - x)} \end{aligned} \quad (7)$$

Коэффициент разделения $\alpha_{D/H}$ для системы жидкость–пар принимаем равным $\alpha_{D/H}^{PW} = 1.026$ [1]. Для системы водный солевой раствор–пар, вследствие разбавления потока жидкости по высоте колонны, коэффициент разделения $\alpha_{D/H}^{urea}$ изменяется как функция от моляльности раствора и для произвольного сечения колонны рассчитывается как

$$\begin{aligned} \alpha_{D/H}^{urea} &= 0.0038C_i^{urea} + 1.026, \\ C_i^{urea} &= \frac{C_{urea}^{in} L_{in} M_{\text{среднее}}}{L_i M_{\text{среднее}}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Результаты экспериментов для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена, когда рабочая концентрация дейтерия в жидкой фазе ниже, чем равновесная пару ($x_D < x_D^*$), и выше, чем равновесная пару ($x_D > x_D^*$) представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что концентрации дейтерия во входящих потоках, обогащенных по тяжелому компоненту, для систем жидкость–пар (эксперименты 1, 2) и водный солевой раствор–пар (эксперименты 3, 4) различны. Однако, для

каждой из систем при различном положении рабочей линии относительно равновесной концентрации дейтерия во входящих потоках, обогащенных по тяжелому компоненту, приблизительно равны. Изменение направления массообмена для системы жидкость–пар не вызывает существенного различия в числе теоретических ступеней

разделения $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 2}}^{PW}} \approx 1.3$. Напротив, для си-

стемы водный солевой раствор–пар изменение направления массообмена приводит к существенному различию числа теоретических ступе-

ней разделения $\frac{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} > 3$. Подобная тен-

денция согласуется с теоретическим анализом. Согласно приведенным данным по растворам карбамида [7] и распределению дейтерия между паровой и жидкой фазами [1, 8–10], карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу. Таким образом, присутствие карбамида должно способствовать массообмену для случая $x_D < x_D^*$ и препятствовать массообмену для случая $x_D > x_D^*$.

Для случая, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую, число теоретических ступеней разделения в присутствии карбамида для системы водный солевой раствор–пар в 3 раза меньше по сравнению с си-

стемой жидкость–пар $\frac{N_{\text{эксперимент 2}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} \approx 3$. Однако

для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар для случая, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую, число теоретических ступеней разделения при-

близительно равно $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}} \approx 1.1$ (табл. 3). Та-

ким образом, присутствие карбамида увеличивает коэффициент относительной летучести $\alpha_{D/H}$ и не оказывает существенного влияния на число теоретических ступеней разделения в процессе

ректификации для случая $x_D < x_D^*$. Интенсификация процесса разделения в таком случае будет происходить за счет увеличения относительной летучести между молекулами воды, содержащими и не содержащими дейтерий.

Объемные коэффициенты массопередачи в паровой K_{oya} и жидкой $K_{оха}$ фазе, рассчитанные через изменение количества вещества в потоке ΔG (ΔL), представлены в табл. 4 и рассчитаны как [6]

Таблица 3. Результаты экспериментов для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена $x_D < x_D^*$ и $x_D > x_D^*$. $T_d = 99.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $T_w = 100.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$, $\Delta P = 9.8 \pm 2.3$ мм рт. ст.

τ , мин	Эксперимент (1): жидкость–пар										Эксперимент (3): водный солевой раствор–пар $C_{urea}^{in} = 5$ моль/кг					$\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}$	
	$L_{in} = 55.5 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 82.8 \pm 1.5$ моль воды/ч					$L_{in} = 55.5 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 93.9 \pm 1.5$ моль воды/ч					$L_{in} = 55.5 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 93.9 \pm 1.5$ моль воды/ч						
	x_D^{in} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}	y_D^{out} , ат. д.	G_{out} , моль воды/ч	N_{oy}	x_D^{out} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}	y_D^{out} , ат. д.	G_{out} , моль воды/ч	N_{oy}	x_D^{in} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}		y_D^{out} , ат. д.
60	0.11531	82.3	14.2	0.00797	56.2	14.2	0.08358	95.7	8.8	0.00369	53.1	10.5	1.5				
120	0.11184	87.9	15.2	0.00426	51.9	16.2	0.08436	97.9	14.8	0.00111	53.3	18.1	1.0				
180	0.11323	86.9	17.9	0.00356	52.9	19.0	0.08243	96.5	14.6	0.00099	49.4	18.2	1.1				
210	0.11408	85.6	18.9	0.00361	54.4	19.8	0.08807	102.7	16.1	0.00134	52.6	18.8	1.1				
240	0.11579	83.6	19.9	0.00423	56.4	20.5	0.08684	102.6	16.5	0.00112	47.6	19.5	1.1				
270	0.11687	83.0	19.8	0.00519	57.9	20.0	—	—	—	—	—	—	—				
300	0.11835	80.1	20.6	0.00634	58.0	20.4	—	—	—	—	—	—	—				

τ , мин	Эксперимент (2): жидкость–пар										Эксперимент (4): водный солевой раствор–пар $C_{urea}^{in} = 5$ моль/кг					$\frac{N^{pw}}{N^{urea}} = \frac{(N_{ox}^{pw} + N_{oy}^{pw})}{(N_{ox}^{urea} + N_{oy}^{urea})}$	
	$L_{in} = 55.2 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 83.3 \pm 1.5$ моль воды/ч					$L_{in} = 55.3 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 94.4 \pm 1.5$ моль воды/ч					$L_{in} = 55.3 \pm 1$ моль воды/ч; $G_{in} = 94.4 \pm 1.5$ моль воды/ч						
	x_D^{in} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}	y_D^{out} , ат. д.	G_{out} , моль воды/ч	N_{oy}	x_D^{out} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}	y_D^{out} , ат. д.	G_{out} , моль воды/ч	N_{oy}	x_D^{in} , ат. д.	L_{out} , моль воды/ч	N_{ox}		y_D^{out} , ат. д.
60	0.00769	88.7	12.4	0.11254	52.4	11.9	0.00967	109.8	6.4	0.07590	50.7	5.6	2.0				
120	0.01381	93.5	13.4	0.11983	48.5	14.4	0.01737	105.6	4.4	0.07570	41.9	4.2	3.2				
180	0.01401	92.2	13.2	0.11977	48.7	14.2	0.01751	105.1	4.6	0.07776	41.1	4.6	3.0				
210	0.01527	91.2	14.2	0.12112	48.7	15.7	0.01659	104.9	5.1	0.07966	41.8	5.1	2.9				
240	0.01472	91.9	14.0	0.12071	48.6	15.2	0.01602	106.5	5.1	0.07890	42.5	5.1	2.9				
270	0.01416	90.4	15.4	0.12131	48.9	16.8	0.01655	107.3	5.1	0.07955	42.1	5.1	3.2				
300	0.01282	88.8	16.1	0.12109	51.5	17.3	0.01697	105.0	4.8	0.07788	40.7	4.7	3.5				

Таблица 4. Объемные коэффициенты массопередачи по паровой $K_{oy}a$ и жидкой $K_{ox}a$ фазе для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками для случаев массообмена $x_D < x_D^*$ и $x_D > x_D^*$

$x_D < x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую)				
τ , мин	жидкость–пар		водный солевой раствор–пар	
	$K_{oy}a^*$	$K_{ox}a^*$	$K_{oy}a^*$	$K_{ox}a^*$
60	18.71	18.58	13.34	9.72
120	21.93	20.66	23.24	16.90
180	25.75	24.36	23.45	16.00
210	26.86	25.44	24.01	20.14
240	27.70	26.66	25.07	20.25
270	26.84	26.52	–	–
300	27.07	26.93	–	–
$x_D > x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую)				
τ , мин	жидкость–пар		водный солевой раствор–пар	
	$K_{oy}a^*$	$K_{ox}a^*$	$K_{oy}a^*$	$K_{ox}a^*$
60	9.65	10.86	2.98	3.85
120	11.58	10.65	1.85	2.19
180	11.47	10.49	2.02	2.30
210	12.75	11.09	2.36	2.61
240	12.33	10.96	2.33	2.63
270	13.74	12.23	2.36	2.56
300	14.92	13.11	2.05	2.40

* $K_{oy}a$, $K_{ox}a$ – кмоль/(ч м³ ед. движ. силы).

$$K_{oy}a = \frac{N_{oy}\Delta G}{fH}, \quad K_{ox}a = \frac{N_{ox}\Delta L}{fH}. \quad (9)$$

Согласно данным табл. 4 присутствие карбамида занижает коэффициенты массопередачи в жидкой фазе по сравнению с чистой водой, а объемные коэффициенты массопередачи в жидкой и паровой фазе выше для случая $x_D < x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена оценка эффективности разделения изотопов водорода при ректификации воды в присутствии карбамида. Опыты для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар в режиме с независимыми потоками проводили для

случаев массообмена $x_D < x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос легколетучего компонента из жидкой фазы в паровую) и $x_D > x_D^*$ (процесс, когда в ходе массообмена происходит преимущественный перенос тяжелолетучего компонента из жидкой фазы в паровую). Показано, что изменение направления массообмена для системы водный солевой раствор–пар приводит к существенному различию числа теоретических ступеней разделения

$\frac{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} > 3$. Таким образом, в процессе ректификации изотопов водорода воды карбамид препятствует переносу дейтерия из жидкой в паровую фазу. Для случая массообмена, когда $x_D < x_D^*$, число теоретических ступеней разделения в присутствии карбамида для системы водный солевой раствор–пар в 3 раза меньше по сравнению с системой жидкость–пар

$\frac{N_{\text{эксперимент 2}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 4}}^{Urea}} \approx 3$. Заметим, что для систем жидкость–пар и водный солевой раствор–пар для случая массообмена, когда $x_D > x_D^*$, число теоретических ступеней разделения приблизительно равно $\frac{N_{\text{эксперимент 1}}^{PW}}{N_{\text{эксперимент 3}}^{Urea}} \approx 1.1$ (табл. 3), а объемные ко-

эффициенты массопередачи в жидкой фазе $K_{ox}a$ в присутствии карбамида ниже по сравнению с чистой водой. Интенсификация процесса разделения в таком случае будет происходить за счет увеличения относительной летучести между молекулами воды, содержащими и не содержащими дейтерий.

Изменение относительной летучести D/H воды в присутствии карбамида происходит в основном за счет различия в энергии образования комплекса с разделяющим агентом и различия энергии связи молекул воды в гидратной оболочке. Появляющаяся при этом скоростная неравномерность потоков пара и жидкости вызывает изменение коэффициентов массопередачи в результате возникающей неэквимолярности массообмена между паром и жидкостью. Таким образом, присутствие карбамида оказывает существенное влияние как на равновесие жидкость–пар, так и на кинетику процесса, что согласуется с данными работы [11].

Настоящая работа является одной из первых попыток в данной области. Несмотря на то, что присутствие карбамида увеличивает коэффициент относительной летучести между дейтерием и протием воды, его использование ограничено. Ограничения связаны с температурным режимом в результате частичного гидролиза при $T > 60^\circ\text{C}$, эндотермическим эффектом смешения, а также возникающей неэквимолярностью между паром и жидкостью. Это требует проведения дополнительных исследований для отыскания оптимального теплового режима и рациональной организации узла рекуперации солевого агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00475).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	моляльность, моль/(кг воды)
f	площадь сечения аппарата, м ²
G	поток пара, (моль воды)/ч
H	высота насадочной части колонны, м
K	степень разделения
$K_{ox}a$	объемный коэффициент массопередачи в жидкой фазе, кмоль/(ч м ³ ед. движ. силы)

$K_{oy}a$	объемный коэффициент массопередачи в паровой фазе, кмоль/(ч м ³ ед. движ. силы)
L	поток жидкости, (моль воды)/ч
M	молекулярная масса, г/моль
\bar{m}_F	средний наклон равновесной линии
N	число теоретических ступеней разделения
N_{ox}	число единиц переноса по жидкой фазе
N_{oy}	число единиц переноса по паровой фазе
P	давление, мм рт. ст.
T	температура, °С
x	концентрация в жидкой фазе, ат. д.
y	концентрация в паровой фазе, ат. д.
ВЭТС	высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, см
α	коэффициент разделения
τ	время, ч
W_0	приведенная скорость пара в расчете на полное сечение колонны, м/с

ИНДЕКСЫ

D	дейтерий
d	дистиллят
H	протий
i	произвольное сечение колонны
in	вход
out	выход
pw	чистая вода
$urea$	в присутствии карбамида
w	куб
Δ	разность
*	равновесное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Voshkin A.A., Magomedbekov E.P. Distribution of hydrogen isotopes between phases at vapor–liquid equilibrium in aqueous salt solutions // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 4. P. 132. <https://doi.org/10.1134/S0040579520010108> [Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П. Распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии водных солевых растворов // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0040357120010108>]
2. Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Rastunova I.L., Magomedbekov E.P. Fractionation of D/H and ¹⁸O/¹⁶O water isotopes in a packed distillation column // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 3. P. 389. <https://doi.org/10.1134/S0040579520030094> [Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., И.Л. Растунова, Магомедбеков Э.П. Фракционирование

- изотопов воды D/H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в насадочной ректификационной колонне // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 267.
<https://doi.org/10.31857/S0040357120030094>
3. *Rahimpour M.R.* A non-ideal rate-based model for industrial urea thermal hydrolyser // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. № 10. P. 1299.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.12.005>
 4. *Abuzarova K., Korchuganova O.* Nanosized iron oxyhydroxide: properties, application, preparation // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1534. Article number 012002.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1534/1/012002>
 5. *Shahebrahimi Y., Fazlali A.* Vapor–liquid equilibrium of aqueous urea solution from dynamic vapor sorption measurements at 283.15–343.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 7. P. 3528.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01160>
 6. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. Системы газ–жидкость, пар–жидкость, жидкость–жидкость. М.: Высшая школа, 1979.
 7. *Jakli G., Van Hook W.A.* Isotope effects in aqueous systems. 12. Thermodynamics of urea-h₄/water and urea-d₄/water-d₂ solutions // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 23. P. 3480.
<https://doi.org/10.1021/j150623a025>
 8. *Kakiuchi M., Matsuo S.* Fractionation of hydrogen and oxygen isotopes between hydrated and free water molecules in aqueous urea solution // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4627.
<https://doi.org/10.1021/j100267a043>
 9. *Horita J., Wesolowski D.J.* Liquid–vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 16. P. 3425.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90096-5)
 10. *Kakiuchi M.* Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HDO, and D₂O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 9. P. 1485.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00281-1)
 11. *Lotkhov V.A., Kvashnin S.Y., Kulov N.N.* Effect of separating agent in extractive distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 172. <https://doi.org/10.1134/S0040579520010145> [*Лотхов В.А., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н.* Эффект разделяющего агента в экстрактивной дистилляции // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 45
<https://doi.org/10.31857/S0040357120010145>]