

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-189-200>



УДК 544.342

### НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Анализ ректификационного разделения смеси $H_2O-D_2O$ на легкую и тяжелую воду методом математического моделирования

Т.Г. Короткова<sup>✉</sup>, Г.И. Касьянов

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072 Россия

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [korotkova1964@mail.ru](mailto:korotkova1964@mail.ru)

### Аннотация

**Цели.** Применение аналитического метода расчета ректификационной колонны для получения  $D_2O$  в двухколонной установке Куна, работающей под вакуумом. Моделирование установки Куна в программной среде Hysys. Сравнение экспериментальных и расчетных данных.

**Методы.** Аналитический метод расчета ректификационной колонны «от ступени к ступени» от нижней теоретической ступени разделения (ТСР) к верхней, основанный на фазовом равновесии на ТСР при известных исходных данных входных потоков и концентраций компонентов в кубе колонны. Среда моделирования Hysys.

**Результаты.** Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными Куна свидетельствовало о высокой точности расчета равновесия фаз пар – жидкость для смеси  $H_2O-D_2O$  на ТСР. Сходимость материального баланса по  $D_2O$  по установке в целом составила 0,005%. Параметром идентификации являлся номер тарелки питания колонны. Моделирование установки Куна в среде Hysys показало качественное согласование концентраций  $D_2O$  в материальных потоках. Для расчета коэффициентов активности использована модель UNiVersal QUASiChemical (UNIQUAC). Найденные значения числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) в обеих колоннах с учетом ребойлера и конденсатора составляют 88 и 153, что меньше экспериментальных 295 и 400 соответственно. Расхождение объясняется повышенным значением константы фазового равновесия  $H_2O$  модели UNIQUAC, однако сходимость материального баланса по  $D_2O$  высокая и составляет  $1,38 \cdot 10^{-6}$ %. Абсолютная погрешность найденных значений концентраций в материальных потоках не превышает 0,12 мол. %.

**Выводы.** Полученные результаты свидетельствуют о возможном применении среды моделирования Hysys для поиска и оптимизации режима работы структурной схемы каскада ректификационных колонн с прямыми и рецикловыми потоками для разделения смеси воды

на легкую и тяжелую воду. Полученные конечные результаты по режиму работы, входным и выходным материальным потокам (расход, состав, температура, перепад давлений по колонне) рекомендовано использовать в аналитической программе расчета ректификационной колонны для уточнения ЧТСР и профиля распределения концентраций компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  по высоте колонны.

**Ключевые слова:** легкая вода, тяжелая вода, Hysys, непрерывная ректификация, коэффициент разделения, коэффициенты активности  $H_2O$  и  $D_2O$

**Для цитирования:** Короткова Т.Г., Касьянов Г.И. Анализ ректификационного разделения смеси  $H_2O-D_2O$  на легкую и тяжелую воду методом математического моделирования. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):189–200. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-189-200>

## RESEARCH ARTICLE

# Analysis of the rectifying separation of $H_2O-D_2O$ mixture into light and heavy water by means of mathematical modeling

Tatyana G. Korotkova<sup>✉</sup>, Gennady I. Kasyanov

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: korotkova1964@mail.ru

### Abstract

**Objectives.** To apply an analytical method for the calculation of a distillation column for the production of  $D_2O$  at a two-column Kuhn installation operating under vacuum: to simulate the Kuhn installation in the Hysys software; and to compare experimental and calculated data.

**Methods.** Analytical method for the calculation of distillation columns “from stage to stage,” from the lower theoretical separation stage (TSS) to the upper stage. This method is based on phase equilibrium at the TSS with known data of input flows and component concentrations in the column bottoms. Hysys was used as modeling software.

**Results.** Comparison of the calculation results with Kuhn’s experimental data testified to the high calculation accuracy of the vapor–liquid phase equilibrium for the  $H_2O-D_2O$  mixture at the TSS. The convergence of the  $D_2O$  material balance for the entire installation was 0.005%. The identification parameter was the number of the column feed plate. Simulation of the Kuhn installation in the Hysys software showed a qualitative agreement of  $D_2O$  concentrations in material flows. The UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) model was used to calculate activity coefficients. The found values of the number of theoretical separation stages (NTSS) in both columns, were 88 and 153 taking into account the reboiler and condenser. This is less than the experimental 295 and 400, respectively. The discrepancy can be explained by the increased phase equilibrium  $H_2O$  constant in the UNIQUAC model. However, the convergence of the material balance in terms of  $D_2O$  was high and amounted to  $1.38 \cdot 10^{-6}$  %. The absolute error of the found concentrations in material flows did not exceed 0.12 mol %.

**Conclusions.** The results obtained indicated the possible use of the Hysys modeling software when searching for and optimizing the operating mode of the block diagram of a cascade of distillation columns with direct and recycle flows to separate a mixture of water into light and

heavy water. The final results obtained with regard to the operating mode, inlet and outlet material flows (flow rate, composition, temperature, and pressure drop across the column) are recommended for use in the analytical program for the calculation of the distillation column to refine the NTSS and distribution profile of the concentrations of the  $H_2O$  and  $D_2O$  components along the height of the column.

**Keywords:** light water, heavy water, Hysys, continuous distillation, separation factor, activity coefficients of  $H_2O$  and  $D_2O$

**For citation:** Korotkova T.G., Kasyanov G.I. Analysis of the rectifying separation of  $H_2O$ – $D_2O$  mixture into light and heavy water by means of mathematical modeling. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):189–200 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-189-200>

## ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование и оптимизация технологических схем разделения однородных смесей методом ректификации невозможны без применения современных сред моделирования сложных химико-технологических систем (СХТС), оснащенных библиотекой свойств компонентов, модулями расчета аппаратов, математическими модулями обеспечения сходимости вычислений, уравнениями для расчета свойств многокомпонентной смеси и т.д. Наличие средств программирования и уровень развития визуализации позволили создать такие среды, как Matlab (Matrix Laboratory), представляющую собой пакет прикладных программ для технических вычислений инженерных и научных задач в любых отраслях промышленности; SPSS Statistics (Statistical Package for the Social Sciences) – компьютерную программу для прикладных исследований и статистической обработки данных; ChemCad (Chemical Computer-Aided Design), используемую в основном при моделировании процессов и технологических схем химических и нефтехимических производств; Ansys Fluent – программно-расчетный комплекс для моделирования течений жидкостей и газов в аэрокосмической промышленности, автомобилестроении, турбомашиностроении, нефтегазовой и химической промышленности; Hysys (Aspen Hysys) – среду программирования технологических схем произвольной структуры химико-технологических производств и другие пакеты программ для компьютерного моделирования.

Моделирование СХТС дает возможность проводить анализ получаемых результатов не на действующей установке, а в вычислительных комплексах при различной компоновке аппаратов и техно-

логических режимах их работы, т.е. оптимизировать технологическую схему для достижения заданного качества продукта или минимизации энергетических затрат с последующей реализацией в промышленном производстве.

Широкое применение Hysys при моделировании СХТС обусловлено тем, что в Hysys реализована многосхемная архитектура, позволяющая в пределах одного расчета создавать произвольное количество схем, причем в каждой подсхеме при необходимости можно использовать свой термодинамический пакет свойств. Большую схему можно разбить на отдельные участки и искать режим работы конкретного участка технологической схемы, т.е. проводить оптимизацию структуры технологической схемы, состоящей из набора аппаратов и устройств, изменяя параметры режима их работы, такие как температура процесса, давление, компонентный состав.

В [1] рассмотрены конструкции тепловых насосов закрытого и открытого типов «труба в трубе», и в среде моделирования Hysys проверена адекватность компьютерной модели системы «блок ректификации – тепловой насос закрытого типа». В [2] в среде Hysys проведено моделирование установки перегонки сырой нефти, включающей четыре основных стадии: предварительную испарительную, атмосферную, стабилизирующую и вакуумную.

При разделении воды ректификацией на легкую ( $H_2O$ ) и тяжелую ( $D_2O$ ) воду число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) является очень большим, поэтому применяют не одну ректификационную колонну, а каскад из нескольких колонн тарельчатого или насадочного типа [3]. В библиотеке данных Hysys содержатся физико-химические свойства компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$ . В этом случае для

анализа и совершенствования такой СХТС использование современных сред моделирования является обоснованным и необходимым. Однако какие-либо публикации по исследованию применения среды моделирования Hysys для разделения смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O на легкую и тяжелую воду отсутствуют.

В данной работе предложено использовать среду моделирования Hysys для разработки технологических схем, состоящих из каскада ректификационных колонн с прямыми и рецикловыми потоками, для разделения смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O на легкую и тяжелую воду с последующим уточнением ЧТСР и профиля распределения концентраций компонентов по высоте колонны на основе аналитического метода расчета колонны [4].

## МЕТОДЫ

В основе моделирования ректификации лежит расчет фазового равновесия пар – жидкость на теоретической ступени разделения (ТСР), надежность описания которого влияет на качество разделяемых продуктов. Основную сложность составляет выбор уравнения для расчета коэффициентов активности компонентов.

Широкое развитие получили модели группового состава UNiversal Functional Activity Coefficient (UNIFAC), UNiversal QUAsiChemical (UNIQUAC), Non Random Two Liquid (NRTL) и др., а также их модификации [5], хорошо зарекомендовавшие себя при расчете колонных ректификационных аппаратов в химической [6], нефтеперерабатывающей, нефтехимической [7] и спиртовой промышленности [8, 9] при разделении многокомпонентных смесей как с незначительным отклонением от закона Рауля, так и азеотропных при производстве биоэтанола [10, 11], характеризующихся сильной неидеальностью.

В предложенных аналитических методах расчета колонных аппаратов при разделении смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O на легкую и тяжелую воду коэффициенты активности  $\gamma_{H_2O}$  и  $\gamma_{D_2O}$  не рассматриваются [3], либо смесь относят к идеальной как в жидкой, так и в паровой фазах [12], что равнозначно приравниванию коэффициентов активности к единице.

Нами показано [4], что смесь H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O 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 (1) и (2) для расчета коэффициентов активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O при допущении, что разделяемая смесь состоит из двух компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, и предложен метод расчета колонны «от ступени к ступени», включающий расчет фазового равновесия на ТСР.

$$\gamma_{H_2O} = \frac{1}{\frac{P_{H_2O}^\circ}{P} x_{H_2O} + \alpha_{H-D} \frac{P_{D_2O}^\circ}{P} x_{D_2O}}, \quad (1)$$

$$\gamma_{D_2O} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{H-D}} \frac{P_{H_2O}^\circ}{P} x_{H_2O} + \frac{P_{D_2O}^\circ}{P} x_{D_2O}}, \quad (2)$$

Коэффициенты активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O связаны между собой коэффициентом разделения  $\alpha_{H-D}$ .

$$\gamma_{D_2O} = \alpha_{H-D} \cdot \gamma_{H_2O} \quad (3)$$

На основе сравнения экспериментальных и расчетных данных показана применимость данного метода для разделения изотопной смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O на легкую и тяжелую воду.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим метод расчета ректификационной колонны для разделения смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O, изложенный в [4], к известной экспериментальной двухколонной установке Куна для получения D<sub>2</sub>O, материальный баланс которой приведен на рис. 1 [13]. Высота разделяющей части 1-ой ступени составляет 530 см, высота эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) 1.8 см; высота разделяющей части 2-ой ступени составляет 680 см, ВЭТС 1.7 см. Давление в верхней части 1-ой ступени 120 мм рт. ст., 2-ой ступени – 60 мм рт. ст. Расчет проведем для каждой ступени отдельно. По отношению к труднолетучему компоненту D<sub>2</sub>O входной поток (питание) делит колонну на две части: верхнюю (исчерпывающую) и нижнюю (укрепляющую). Анализируя исходные данные установки Куна (рис. 1), определим значения величин, необходимые для моделирования каждой ступени (табл. 1 и 2). На рис. 1 и в табл. 1 и 2 концентрация D<sub>2</sub>O приведена в мольных %.

В табл. 1 и 2 флегмовое число  $R$  определено как отношение количества жидкостного потока, стекающего по колонне, к количеству отбираемого дистиллята сверху колонны. Мольные расходы материальных потоков определены по известным выражениям с учетом среднего значения плотности и среднего значения молярной массы потока в зависимости от концентраций компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O в потоке. При пересчете принято: молярная масса H<sub>2</sub>O 18.02 кг/кмоль, D<sub>2</sub>O 20.03 кг/кмоль; плотность с учетом проведения процесса разделения под вакуумом H<sub>2</sub>O 998 кг/м<sup>3</sup>, D<sub>2</sub>O 1108 кг/м<sup>3</sup> [14, 15].

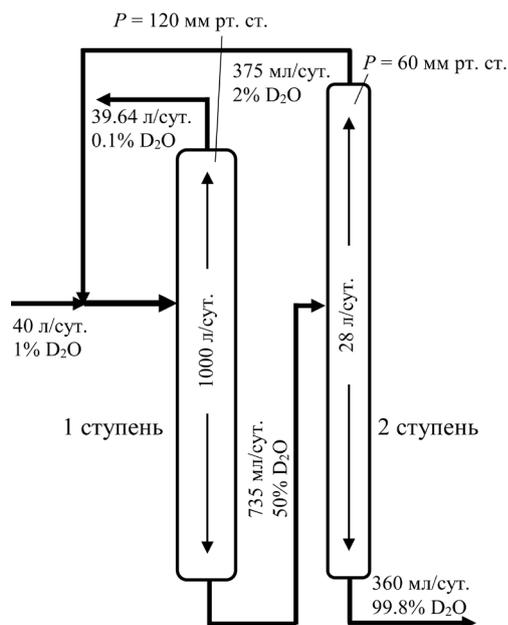


Рис. 1. Схема материального баланса двухступенчатой установки Куна для получения  $D_2O$ .

Fig. 1. Scheme of material balance of two-stage Kuhn plant to obtain  $D_2O$ .

Таблица 1. Исходные данные установки Куна  
Table 1. Initial data of the Kuhn installation

Номер ступени Stage number	Материальные потоки Material flows							
	л/сут. L/day				кмол./сут. kmol/day			
	$F$	$D$	$W$	Rec	$F$	$D$	$W$	Rec
1 ступень 1 stage	40	39.64	0.735	0.375	2.20202	2.18216	0.0405	0.02064
2 ступень 2 stage	0.735	0.375	0.36	–	0.0405	0.02064	0.01986	–

Примечание:  $F$  – питание;  $D$  – дистиллят;  $W$  – кубовый остаток; Rec – рецикл.  
Note:  $F$  is feed;  $D$  is distillate;  $W$  is bottom residue; Rec is recycling.

Таблица 2. Исходные данные установки Куна (продолжение)  
Table 2. Initial data of the Kuhn installation (continued)

Номер ступени Stage number	Концентрация $D_2O$ , мол. % $D_2O$ concentration, mol %				$P$ , кПа $P$ , kPa	$R$	$f$	ЧТСР NTSS
	$x_F$	$x_D$	$x_W$	$x_{rec}$				
1 ступень 1 stage	1.0	0.1	50	2.0	16	25.227	1.0091	295
2 ступень 2 stage	50	2.0	99.8	–	8	74.667	1.9622	400

Примечание:  $x_F$ ,  $x_D$ ,  $x_W$ ,  $x_{rec}$  – концентрация  $D_2O$  в питании, дистилляте, кубовом остатке и рецикле соответственно;  
 $P$  – давление верха колонны;  $R$  – флегмовое число;  $f = F/D$ .

Note:  $x_F$ ,  $x_D$ ,  $x_W$ ,  $x_{rec}$  are  $D_2O$  concentrations in feed, distillate, bottoms, and recycle, respectively;

$P$  is the pressure of the top of the column;  $R$  is the reflux ratio;  $f = F/D$ .

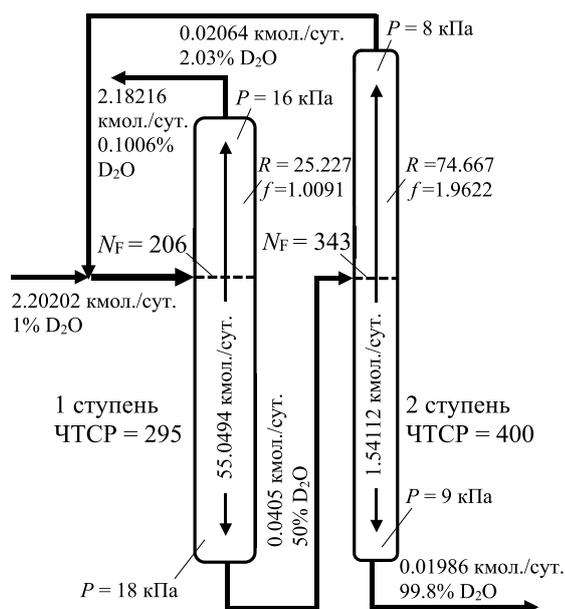
ЧТСР в колоннах определены отношением высоты разделяющей части ступени к ВЭТС. В первом приближении при моделировании принято: давление внизу 1-ой ступени 18 кПа, 2-ой ступени 9 кПа.

Номер тарелки питания принят в качестве параметра идентификации. Расчет колонны проведен методом «от ступени к ступени» снизу вверх. Нумерация тарелок принята снизу вверх. Результаты расчета представлены на рис. 2. Сходимость материального баланса по  $D_2O$  по установке в целом составила 0.005%. Профиль изменения концентрации  $D_2O$  по высоте колонн на 1 и 2 ступенях приведен на рис. 3.

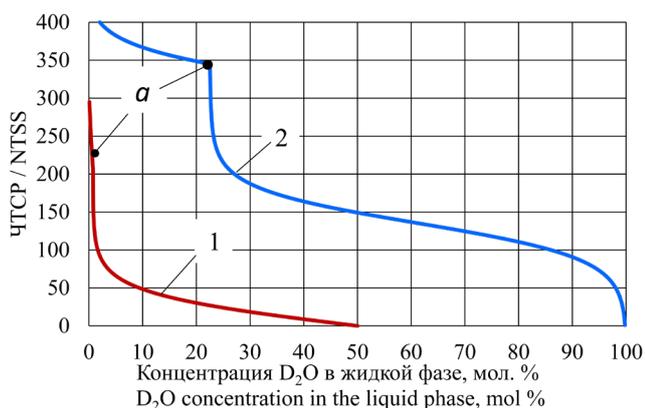
Точка  $a$  характеризует переход от укрепляющей части колонны к исчерпывающей. Наблюдаемый излом на кривых профиля концентраций отвечает общим представлениям об изменении концентраций в жидкой фазе в зоне питания ректификационной колонны.

#### Анализ зависимости коэффициента активности компонентов $H_2O$ и $D_2O$ от состава смеси при $P = const$

По алгоритму расчета температуры кипения смеси  $H_2O$ – $D_2O$ , изложенному в [4] и включающему блок



**Рис. 2.** Расчетные данные по двухколонной установке Кунана основе аналитического метода расчета.  
**Fig. 2.** Calculated data for the two-column Kuhn installation based on the analytical calculation method.



**Рис. 3.** Профиль изменения концентрации D<sub>2</sub>O по высоте колонн на основе аналитического метода расчета: (1) первая ступень; (2) вторая ступень.  
**Fig. 3.** Profile of change in the D<sub>2</sub>O concentration along the height of the columns based on the analytical method of calculation: (1) first stage; (2) second stage.

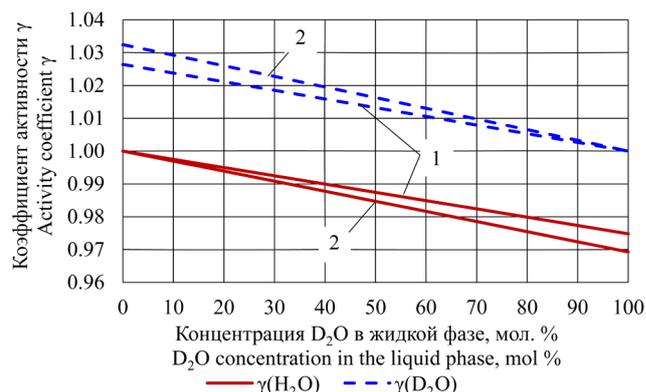
расчета фазового равновесия на ТСР, разработанная программа на языке Borland Pascal. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты расчетов коэффициентов активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O для атмосферного давления P = 101.325 кПа и для пониженного давления P = 60 кПа при изменении концентрации D<sub>2</sub>O в жидкой фазе от 0 до 100 мол. %. Точность расчета температуры кипения смеси на тарелке составляет ε = 10<sup>-10</sup> °С.

По внешнему виду зависимостей коэффициентов активности γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и γ<sub>D<sub>2</sub>O</sub> (рис. 4) можно

сделать вывод, что они представляют собой практически прямые линии при P = const. Это связано с тем, что коэффициент разделения α<sub>H–D</sub> зависит от давления и температуры кипения смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O, которая слабо изменяется при изменении состава смеси при P = const. Однако при перепаде давлений по высоте колонны, как показано в [4], изменение коэффициентов активности данных компонентов нелинейно. Значения коэффициентов активности обоих компонентов находятся в пределах единицы, причем величина коэффициента активности оксида дейтерия γ<sub>D<sub>2</sub>O</sub> больше, чем оксида водорода γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> во всем диапазоне концентраций. Данный результат заложен в уравнении (3), в котором коэффициент разделения α<sub>H–D</sub> > 1. Причем γ<sub>D<sub>2</sub>O</sub> > 1, а γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 1, а при концентрациях, равных 1, коэффициенты активности также равны 1. Коэффициенты активности γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и γ<sub>D<sub>2</sub>O</sub>, вычисленные по методу группового состава UNIQUAC, математическая форма записи которого приведена в [5], изменяются от 0.997 до 1.000 при изменении D<sub>2</sub>O от 0 до 100 мол. % в смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O (расчет проведен при P = 101.325 кПа и P = 60 кПа), т.е. их значения практически равны 1, что характерно для идеальных смесей.

Спрогнозированные параметры бинарного энергетического взаимодействия Δu<sub>12</sub> и Δu<sub>21</sub> модели UNIQUAC между молекулами компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O взяты из базы данных среды моделирования Hysys (табл. 3).

Проведенная оптимизация параметров энергетического бинарного взаимодействия Δu<sub>12</sub> и Δu<sub>21</sub>

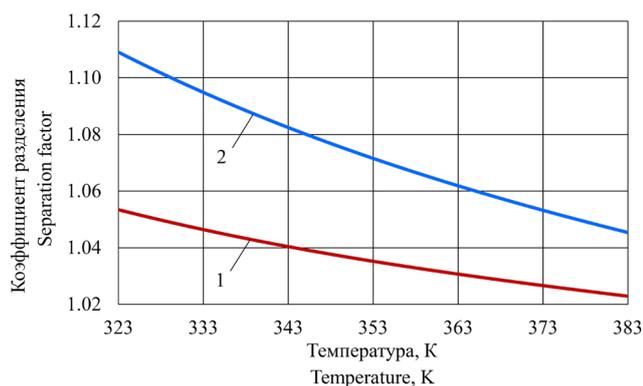


**Рис. 4.** Зависимость коэффициентов активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, вычисленных по уравнениям (1) и (2) от концентрации D<sub>2</sub>O в жидкой фазе при: (1) P = 101.325 кПа и (2) P = 60 кПа.

**Fig. 4.** Dependence of the activity coefficients of the H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O components calculated by Eqs. (1) and (2) on the D<sub>2</sub>O concentration in the liquid phase at: (1) P = 101.325 kPa and (2) P = 60 kPa.

модели UNIQUAC в диапазоне их изменения от  $-\infty$  до  $+\infty$  не привела к повышению точности расчета  $\alpha_{H-D}$  смеси  $H_2O-D_2O$ . Отметим, что при больших значениях параметров бинарного взаимодействия  $\Delta u_{12}$  и  $\Delta u_{21}$  независимо от их знака кривая равновесия на диаграмме  $x$ - $y$  пересекает диагональ квадрата, что означает наличие точки азеотропа. Это не подтверждается опытными данными и промышленным способом разделения смеси  $H_2O$  и  $D_2O$ , т.е. смесь  $H_2O-D_2O$  не азеотропна. Аналогичная картина получена при оптимизации параметров уравнения NRTL ( $\Delta g_{12}$ ,  $\Delta g_2$ ,  $\alpha_{21}$ ), поэтому в дальнейших расчетах оставлены параметры, приведенные в табл. 3.

Расчетное значение коэффициента разделения  $\alpha_{H-D}$  при использовании модели UNIQUAC при атмосферном давлении составило 1.053 (при  $x_{H_2O} = x_{D_2O} = 0.5$  мол), а опытное значение составляет 1.026 [16]. Значения коэффициентов разделения при аналитическом расчете коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$  и  $\gamma_{D_2O}$  согласуются с опытными значениями.



**Рис. 5.** Кривые зависимости коэффициента разделения от температуры: (1) расчет по уравнению (4); (2) расчет по UNIQUAC.

**Fig. 5.** Dependence of the separation factor on temperature: (1) calculation according to Eq. (4); (2) calculation according to UNIQUAC.

**Таблица 3.** Параметры модели UNIQUAC (по Hysys)  
**Table 3.** Parameters of the UNIQUAC model (according to Hysys)

Компонент Component	$r$	$q$	$\Delta u_{12}$ , кал/моль, $H_2O$ (1) $\Delta u_{12}$ , cal/mol, $H_2O$ (1)	$\Delta u_{21}$ , кал/моль, $D_2O$ (2) $\Delta u_{21}$ , cal/mol, $D_2O$ (2)
$H_2O$ (1)	0.92	1.3997	–	–48.413
$D_2O$ (2)	0.92	1.3998	48.724	–

*Примечание:*  $r$  и  $q$  – параметры объема и площади компонентов. Энергетические параметры бинарного взаимодействия  $\Delta u_{12}$  и  $\Delta u_{21}$  приведены при универсальной газовой постоянной  $R = 1.98721$  кал/(моль·К).

*Note:*  $r$  and  $q$  are volume and area parameters of the components. The energy parameters of the binary interaction  $\Delta u_{12}$  and  $\Delta u_{21}$  are given at the universal gas constant  $R = 1.98721$  cal/(mol·K).

На рис. 5 приведены кривые коэффициентов разделения, построенные по уравнению (4) и по методу UNIQUAC. Упругость паров чистого компонента рассчитана по уравнению Антуана, математическая форма записи которого и константы уравнения приведены в [4].

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

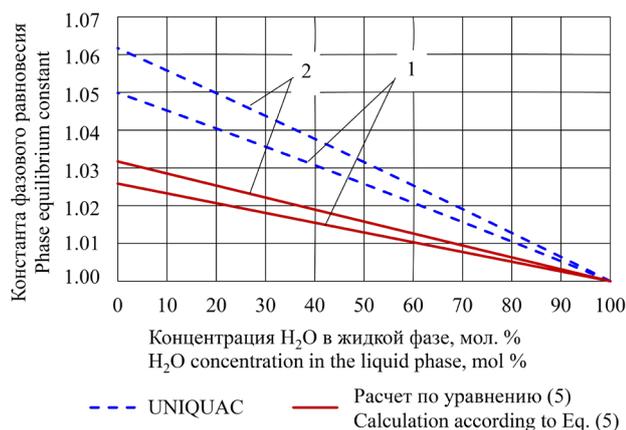
Таким образом, при рассмотрении изотопной смеси  $H_2O-D_2O$  в качестве идеальной коэффициент разделения  $\alpha_{H-D}$  (кривая 2, рис. 5) превышает известные экспериментальные данные, рассмотренные нами в [17], которые согласуются с построенной по уравнению (4) (кривая 1 рис. 5), и совпадающей с кривой на основе аналитического метода расчета.

Рассмотрим влияние выявленного отличия в коэффициенте разделения на фазовое равновесие в системе пар – жидкость бинарной смеси  $H_2O-D_2O$ . Константу фазового равновесия  $K_{H_2O}$  определим как отношение равновесных мольных концентраций  $H_2O$  в паровой  $y_{H_2O}$  и жидкой  $x_{H_2O}$  фазах. Расчет проведем по методу UNIQUAC и по уравнению (5).

$$K_{H_2O} = \frac{y_{H_2O}}{x_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}^\circ}{P} \gamma_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $\gamma_{H_2O}$  вычислим по уравнению (1), а коэффициент разделения в уравнении (1) определим по уравнению (4).

Результаты расчета представлены на рис. 6 для двух давлений  $P = 101.325$  кПа и  $P = 60$  кПа. Анализ данных рис. 6 показывает, что с уменьшением давления константа фазового равновесия легколетучего компонента  $H_2O$  возрастает, а при увеличении концентрации  $H_2O$  в жидкой фазе снижается и при  $x_{H_2O} = 1$  константа равна единице, что является



**Рис. 6.** Зависимость константы фазового равновесия H<sub>2</sub>O от его состава в жидкой фазе для смеси H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O: (1) P = 101.325 кПа; (2) P = 60 кПа.

**Fig. 6.** Dependence of the H<sub>2</sub>O phase equilibrium constant on its composition in the liquid phase for the H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O mixture: (1) P = 101.325 kPa; (2) P = 60 kPa.

известным. Изменение давления не приводит к изменению качественной картины константы фазового равновесия. Форма кривых близка к линейной при P = const. Однако при расчете ректификационных колонн перепад давлений по колонне оказывает существенное влияние на нелинейность данной зависимости [4]. Значение константы фазового равновесия при расчете по методу UNIQUAC больше, чем при аналитическом методе расчета, включающем вычисление коэффициента разделения α<sub>H-D</sub> по уравнению Г.К. Юри (4). Несмотря на небольшое отличие в сотых единицах, данное расхождение, как будет показано ниже, приводит к значительному уменьшению ЧТСП, вычисленных в среде Hysys при расчете коэффициентов активности по методу UNIQUAC.

Таким образом, основное влияние на константу фазового равновесия оказывает упругость паров чистого компонента, которая определяется с высокой точностью. Принимать коэффициенты активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, равными 1, в аналитическом

методе расчета не рекомендуется, так как смесь H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O является неидеальной.

Проведем моделирование двухколонной установки Куна в среде Hysys. Внешний вид структурной схемы с результатами расчета в табличной форме в графической среде Hysys представлен на рис. 7. Давление в верхней части колонн принято по экспериментальным данным Куна и составляет для 1 ступени 0.016 МПа (120 мм рт. ст.), для 2 ступени 0.008 МПа (60 мм рт. ст.). Принято давление в нижней части колонны 1-ой ступени 0.018 МПа, 2-ой ступени 0.009 МПа. В колонне 1-ой ступени в качестве активных спецификаций приняты флегмовое число и количество отбора дистиллята, в колонне 2-ой ступени – флегмовое число и количество отбора кубового остатка. Расчет коэффициентов активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O выполним по методу UNIQUAC. В качестве параметров идентификации примем ЧТСП и номер тарелки питания для каждой колонны. Результаты моделирования приведены в табл. 4 и в таблицах потоков на рис. 7.

ЧТСП составило без учета ребойлера и конденсатора для 1-ой ступени – 86, тарелка питания 67, для 2 ступени – 151, тарелка питания 136. Найденные значения ТСП в обеих колоннах 88 и 153 с учетом ребойлера и конденсатора меньше экспериментальных (295 и 400) в установке Куна. Профиль концентраций D<sub>2</sub>O более сглажен (рис. 8) по сравнению с профилем, приведенным на рис. 3, что объясняется погрешностью вычисления констант фазового равновесия по методу UNIQUAC. Однако сходимость материального баланса по D<sub>2</sub>O составляет 1.38·10<sup>-6</sup> %, абсолютная погрешность найденных значений концентраций в материальных потоках не превышает 0.12 мол. %.

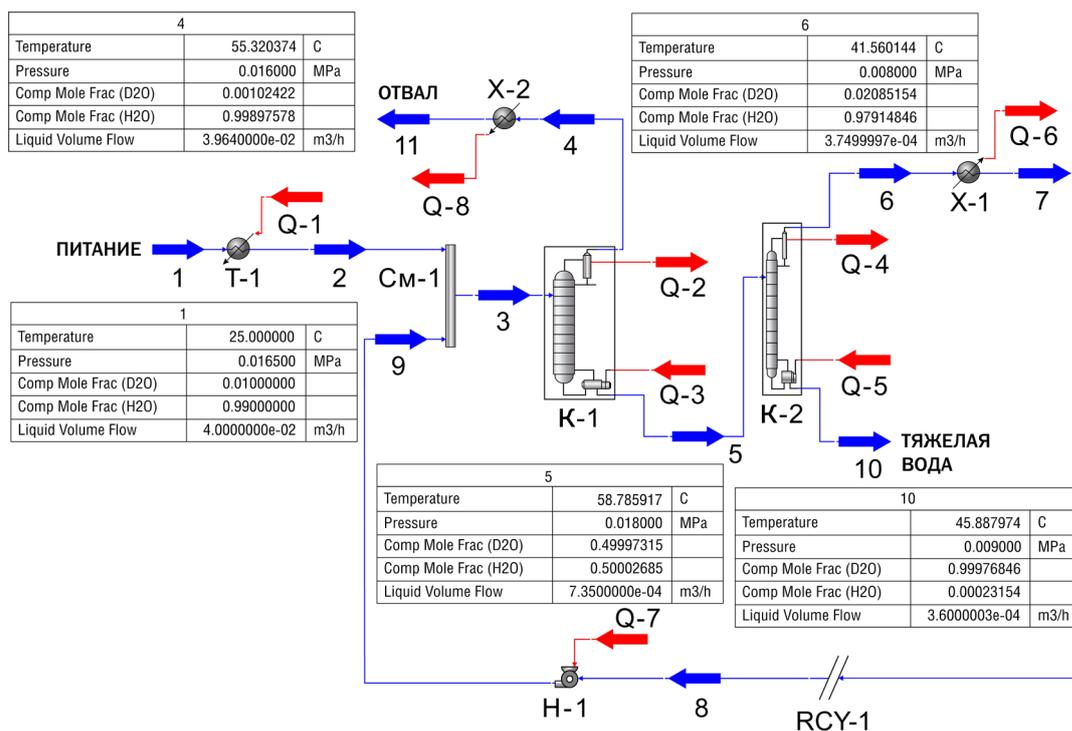
Полученные результаты свидетельствуют о том, что среду моделирования Hysys можно рекомендовать для поиска и оптимизации структурной схемы каскада ректификационных колонн с прямыми и рецикловыми потоками, предназначенного для

**Таблица 4.** Материальный баланс двухколонной установки Куна в среде Hysys  
**Table 4.** Material balance of the two-column Kuhn plant in the Hysys environment

Номер ступени Stage number	Материальные потоки, кмол/сут. Material flows, kmol/day				Концентрация D <sub>2</sub> O, мол. % D <sub>2</sub> O concentration, mol %				R	ЧТСП NTSS	N <sub>F</sub>
	F	D	W	Rec	x <sub>F</sub>	x <sub>D</sub>	x <sub>W</sub>	x <sub>rec</sub>			
1 ступень 1 stage	2.2159	2.1959	0.04069	0.02077	1	0.10242	49.997	2.0851	25.23	86	67
2 ступень 2 stage	0.04069	0.02077	0.01991	–	49.997	2.0851	99.977	–	74.67	151	136

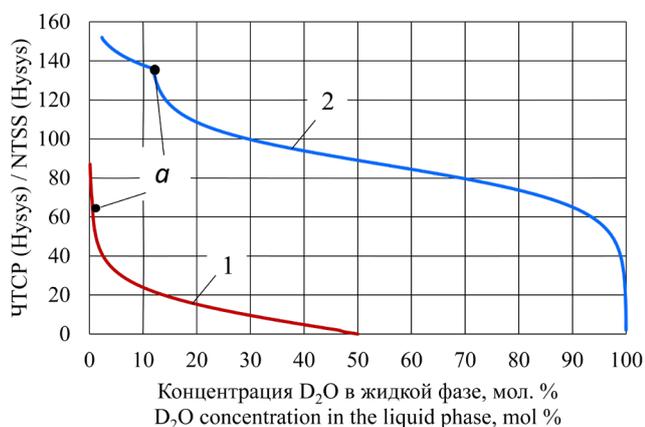
Примечание: N<sub>F</sub> – номер тарелки питания; ЧТСП не включает ребойлер и конденсатор-дефлегматор.

Note: N<sub>F</sub> is the feed plate number; number of theoretical separation stages (NTSS) does not include a reboiler and a dephlegmator condenser.



**Рис. 7.** Графический интерфейс установки Куна в среде Hysys: К-1, К-2 – ректификационные колонны; Т-1 – теплообменник; СМ-1 – смеситель; X-1, X-2 – конденсаторы-холодильники; RCY-1 – рецикл; Н-1 – насос; 1–11 – материальные потоки; Q-1–Q-8 – энергетические (тепловые) потоки.

**Fig. 7.** Graphical interface of the Kuhn installation in the Hysys software: K-1, K-2 are distillation columns; T-1 is the heat exchanger (Heater); СМ-1 is the mixer; X-1, X-2 are condensers-coolers; RCY-1 is the recycling; H-1 is the pump; 1–11 are material flows; Q-1–Q-8 are energy (heat) flows.



**Рис. 8.** Профиль изменения концентрации  $D_2O$  по высоте колонн (по данным расчета в среде моделирования Hysys): (1) 1-ая ступень; (2) 2-ая ступень.

**Fig. 8.** Profile of change in  $D_2O$  concentration along the height of the columns (according to the calculation data in the Hysys simulation software): (1) first stage; (2) second stage.

разделения смеси  $H_2O$ – $D_2O$ , а полученные в Hysys расчетные данные по входным и выходным потокам каждой колонны (расход, состав, температура, давление) использовать в аналитической программе расчета ректификационной колонны для уточнения ЧТСР и профиля распределения концентраций компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  по высоте колонны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование экспериментальной двухколонной установки Куна для получения  $D_2O$  на основе аналитического метода расчета колонны и в среде моделирования Hysys. Расчет коэффициентов активности компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  в аналитическом методе расчета выполнен по уравнениям (1) и (2), в среде Hysys – по уравнению UNIQUAC. Оба расчета показали достаточную сходимость расчетных и экспериментальных данных в материальных потоках. Найденные ЧТСР в среде моделирования Hysys в обеих колоннах с учетом ребойлера и конденсатора 88 и 153, что меньше экспериментальных 295 и 400 соответственно.

Анализ графических зависимостей коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$ ,  $\gamma_{D_2O}$  компонентов  $H_2O$  и  $D_2O$  от концентрации  $D_2O$  в жидкой фазе при  $P = 101.325$  кПа и  $P = 60$  кПа, вычисленных по уравнениям (1) и (2), показал, что  $\gamma_{D_2O} > 1$ , а  $\gamma_{H_2O} < 1$ , а при концентрациях, равных 1, коэффициенты активности равны 1. Основное влияние на константу фазового равновесия оказывает упругость паров чистого компонента, которая определяется с высокой точностью.

Коэффициенты активности компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, вычисленные по методу UNIQUAC при  $P = 101.325$  кПа и  $P = 60$  кПа изменяются в диапазоне от 0.997 до 1.000, но оба меньше 1, что сказалось на значении коэффициента разделения  $\alpha_{H-D}$ , которое при атмосферном давлении составило 1.053 (при  $x_{H_2O} = x_{D_2O} = 0.5$  мол. дол), в то время как опытное значение было 1.026.

Завышенное значение коэффициента разделения  $\alpha_{H-D}$  привело к повышению константы фазового равновесия H<sub>2</sub>O, что сказалось на ЧТСР в колонне, однако сходимости материального баланса по D<sub>2</sub>O высокая и составляет  $1.38 \cdot 10^{-6}$ %, абсолютная погрешность найденных значений концентраций в материальных потоках не превышает 0.12 мол. %.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о дальнейшем возможном использовании среды моделирования Hysys для поиска, анализа и оптимизации режима работы технологических схем, состоящих из каскада (от 2-х и более) ректификационных колонн, оснащенных прямыми и рецикловыми потоками, для разделения смеси

H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O с целью получения в промышленных условиях тяжелой или легкой воды с заданным содержанием оксида дейтерия. После разработки схемы в среде Hysys и определения режима работы и параметров входных и выходных потоков (расход, состав, температура, перепад давлений по колонне и др.) необходимо уточнить ЧТСР в колоннах на основе аналитического расчета с использованием уравнений (1) и (2) для расчета коэффициентов активности  $\gamma_{H_2O}$  и  $\gamma_{D_2O}$  компонентов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O и определить профиль изменения концентраций компонентов по высоте колонны.

### Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

### Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plotnikova L.V., Chilikova I.I., Sitnikov S.Y., Ukhlin V.E., Efremov G.I., Kislov A.P. Computer model of the power system with inclusion of a heat pump in the process of separation. *E3S Web of Conf.* 2019;124:01032. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912401032>
2. Sotelo D., Favela-Contreras A., Lozoya C., Beltran-Carbajal F., Dieck-Assad G., Sotelo C. Dynamic simulation of a crude oil distillation plant using Aspen-Hysys. *Int. J. Simul. Model.* 2019;18(2):229–241. [https://doi.org/10.2507/IJSIMM18\(2\)465](https://doi.org/10.2507/IJSIMM18(2)465)
3. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя. *Теор. основы хим. технологии.* 2017;51(2):131–139. <https://doi.org/10.7868/S0040357117020051>
4. Короткова Т.Г., Касьянов Г.И. Метод расчета ректификационной колонны для разделения смеси легкой и тяжелой воды. *Журн. физ. химии.* 2021;95(5):800–809. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050186>
5. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*: в 2 ч.; пер. с англ. А.В. Беспалова, А.П. Жукова, В.В. Паукова. М.: Мир; 1989. Ч. 1. 301 с. Ч. 2. 360 с.
6. Alshbuki E.H., Bey M.M., Mohamed A.A. Simulation Production of Dimethylether (DME) from Dehydration of Methanol Using Aspen Hysys. *Sch. Int. J. Chem. Mater. Sci.* 2020;3(2):13–18. <https://doi.org/10.36348/sijcms.2020.v03i02.002>
7. Иванов И.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Моделирование процесса периодической экстрактивной ректификации. *Теор. основы хим. технологии.* 2017;51(3):239–247. <https://doi.org/10.7868/S004035711703006X>

## REFERENCES

1. Plotnikova L.V., Chilikova I.I., Sitnikov S.Y., Ukhlin V.E., Efremov G.I., Kislov A.P. Computer model of the power system with inclusion of a heat pump in the process of separation. *E3S Web of Conf.* 2019;124:01032. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912401032>
2. Sotelo D., Favela-Contreras A., Lozoya C., Beltran-Carbajal F., Dieck-Assad G., Sotelo C. Dynamic simulation of a crude oil distillation plant using Aspen-Hysys. *Int. J. Simul. Model.* 2019;18(2):229–241. [https://doi.org/10.2507/IJSIMM18\(2\)465](https://doi.org/10.2507/IJSIMM18(2)465)
3. Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N. Simulation and Optimization of the Deprotiation Cascade of a Heavy-Water Moderator. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(2):133–141. <https://doi.org/10.1134/S004057951702004X>  
[Original Russian Text: Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N. Simulation and Optimization of the Deprotiation Cascade of a Heavy-Water Moderator. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2017;51(2):131–139 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040357117020051>]
4. Korotkova T.G., Kas'yanov G.I. Calculating a Rectification Column for Separating Mixtures of Light and Heavy Water. *Russ. J. Phys. Chem.* 2021;95(5):1051–1060. <https://doi.org/10.1134/S0036024421050186>  
[Original Russian Text: Korotkova T.G., Kas'yanov G.I. Calculating a Rectification Column for Separating Mixtures of Light and Heavy Water. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2021;95(5):800–809 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453721050186>]

8. Gil I.D., Uyazán A.M., Aguilar J.L., Rodríguez G., Caicedo L.A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(01):207–215. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100021>
9. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. Моделирование технологии получения пищевого спирта на брагоректификационной установке. *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2012;1(325):108–111.
10. Jorge L.M.M., Polli P.A., Nicolin D.J., Jorge R.M.M., Paraíso P.R., Filho R.M. Simulation and analysis of an industrial column system of bioethanol distillation heated by vapor direct injection. *ENGEVISTA.* 2015;17(2):254–265. <https://doi.org/10.22409/engevista.v17i2.657>
11. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. Технология получения безводного этилового спирта азеотропным методом. *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2013;1(331):72–76.
12. Bhattacharyya R, Bhanja K. Studies on the Dynamic Behaviour and Hydraulic Characteristics of a Water Distillation Column. *Chem. Technol. Ind. J.* 2018;13(2):125. URL: <https://www.tsijournals.com/articles/studies-on-the-dynamic-behaviour-and-hydraulic-characteristics-of-a-water-distillation-column-13803.html>
13. Крель Э. *Руководство по лабораторной перегонке:* пер. с нем. М.: Химия; 1980. 520 с.
14. Варгафтик Н.Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.* М.: Наука; 1972. 720 с.
15. Волков А.И., Жарский И.М. *Большой химический справочник.* Минск: Современная школа; 2005. 608 с.
16. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. *Теоретические основы процессов разделения изотопов. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14: Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова.* Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»; 2015. С. 57–76. URL: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/2017/12/IHISM-14-5.pdf>
17. Korotkova T.G., Kasyanov G.I., Baryshev M.G. Validation for adequacy description of the vapor-liquid phase equilibrium at the theoretical step when separating a mixture of light and heavy water by rectification. *Egyptian J. Chem.* 2022;65(2):591–595. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.94114.4433>
5. Walas S. *Fazovye ravnovesiya v khimicheskoi tekhnologii (Phase equilibria in chemical technology).* In 2 v.; transl. from Engl. Moscow: Mir; 1989. V. 1. 301 p. V. 2. 360 p. (in Russ.).
6. Alshbuki E.H., Bey M.M., Mohamed A.A. Simulation Production of Dimethylether (DME) from Dehydration of Methanol Using Aspen Hysys. *Sch. Int. J. Chem. Mater. Sci.* 2020;3(2):13–18. <https://doi.org/10.36348/sijcms.2020.v03i02.002>
7. Ivanov I.V., Lotkhov V.A., Kulov N.N. Modeling of batch extractive distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(3):253–261. <https://doi.org/10.1134/S004057951703006X>  
[Original Russian Text: Ivanov I.V., Lotkhov V.A., Kulov N.N. Modeling of batch extractive distillation. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2017;51(3):239–247 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S004035711703006X>]
8. Gil I.D., Uyazán A.M., Aguilar J.L., Rodríguez G., Caicedo L.A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(01):207–215. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100021>
9. Korotkova T.G., Konstantinov E.N. Modeling technology for food alcohol on distillation plant. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya = Food Technology.* 2012;1(325):108–111 (in Russ.).
10. Jorge L.M.M., Polli P.A., Nicolin D.J., Jorge R.M.M., Paraíso P.R., Filho R.M. Simulation and analysis of an industrial column system of bioethanol distillation heated by vapor direct injection. *ENGEVISTA.* 2015;17(2):254–265. <https://doi.org/10.22409/engevista.v17i2.657>
11. Korotkova T.G., Konstantinov E.N. Production technology of anhydrous ethyl alcohol azeotropic method. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya = Food Technology.* 2013;1(331):72–76 (in Russ.).
12. Bhattacharyya R, Bhanja K. Studies on the Dynamic Behaviour and Hydraulic Characteristics of a Water Distillation Column. *Chem. Technol. Ind. J.* 2018;13(2):125. URL: <https://www.tsijournals.com/articles/studies-on-the-dynamic-behaviour-and-hydraulic-characteristics-of-a-water-distillation-column-13803.html>
13. Krell E. *Handbuch der Laboratoriumsdestillation.* Berlin; 1976.  
[Krel' E. *Rukovodstvo po laboratornoi peregonke. (Handbook on laboratory distillation)* transl. from German. Moscow: Khimiya; 1980. 520 p. (in Russ.).]
14. Vargaftik N.B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov i zhidkosti (Reference book on thermophysical properties of gases and liquids).* Moscow: Nauka; 1972. 720 p. (in Russ.).
15. Volkov A.I., Zharskii I.M. *Bol'shoi khimicheskii spravochnik (Big chemical reference book).* Minsk: Sovremennaya shkola; 2005. 608 p. (in Russ.).
16. Rozenkevich M.B., Rastunova I.L. Theoretical foundations of isotope separation processes. In: *Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials: Abstracts of presentations at the V International Conference and IX International School for Young Scientists and Specialists.* Sarov; 2015. P. 57–76 (in Russ.). URL: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/2017/12/IHISM-14-5.pdf>
17. Korotkova T.G., Kasyanov G.I., Baryshev M.G. Validation for adequacy description of the vapor-liquid phase equilibrium at the theoretical step when separating a mixture of light and heavy water by rectification. *Egyptian J. Chem.* 2022;65(2):591–595.

**Об авторах:**

**Короткова Татьяна Германовна**, д.т.н., доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, SPIN-код РИНЦ 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

**Касьянов Геннадий Иванович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры технологии продуктов питания животного происхождения ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: g\_kasjanov@mail.ru. Scopus Author ID 57063475000, SPIN-код РИНЦ 1518-7974, <https://orcid.org/0000-0001-9848-7715>

**About the authors:**

**Tatyana G. Korotkova**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Life Safety, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, RSCI SPIN-code 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

**Gennady I. Kasyanov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Food Technology of Animal Origin, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: g\_kasjanov@mail.ru. Scopus Author ID 57063475000, RSCI SPIN-code 1518-7974, <https://orcid.org/0000-0001-9848-7715>

*Поступила: 31.03.2022; получена после доработки: 12.04.2022; принята к опубликованию: 13.06.2022.  
The article was submitted: March 31, 2022; approved after reviewing: April 12, 2022; accepted for publication: June 13, 2022.*