

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-459-472>

УДК 544.342



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Параметры модели UNIQUAC для описания фазового равновесия пар – жидкость изотопных смесей водорода D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$

Т.Г. Короткова✉

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Аннотация

Цели. Определение параметров бинарного энергетического взаимодействия модели UNiVersal QUAsiChemical (UNIQUAC) на основе математической обработки литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$ для расчета коэффициентов активности компонентов D_2 , DT и T_2 .

Методы. Применены метод последовательных приближений и метод «от ступени к ступени», заключающийся в расчете процесса однократного испарения на теоретической тарелке.

Результаты. Записаны уравнения для расчета коэффициентов активности изотопов водорода на основе теории Шервуда применительно к бинарным D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$ и тройной D_2-DT-T_2 изотопным смесям водорода. Приведено сравнение графических зависимостей коэффициентов активности и коэффициентов разделения смесей D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$ в диапазоне изменения концентрации легколетучего компонента от 0 до 100 мол. % при атмосферном давлении для трех вариантов: идеальных смесей; неидеальных с использованием теории Шервуда и неидеальных на основе модели UNIQUAC. Выявлено, что характер поведения зависимостей коэффициентов разделения α аналогичен для всех бинарных изотопных смесей. При рассмотрении смесей в качестве идеальных α возрастает. По теории Шервуда α остается практически постоянной величиной, не зависящей от состава смеси. Модель UNIQUAC прогнозирует снижение α с ростом концентрации легколетучего компонента в смеси.

Для трех вариантов вычислен профиль распределения изотопов водорода D_2 , DT и T_2 трехкомпонентной смеси D_2 – DT – T_2 по высоте ректификационной колонны, работающей в замкнутом режиме. Принято: давление по высоте колонны постоянно и равно атмосферному 760 мм рт. ст.; число теоретических тарелок 21; концентрации компонентов в жидкой фазе на первой тарелке (ступени), в мол. %: $x_{D_2} = 65$; $x_{DT} = 10$; $x_{T_2} = 25$; точность расчета состава паровой фазы 10^{-10} .

Выводы. Определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 . Модель UNIQUAC адекватна по отношению к экспериментальным данным по коэффициентам разделения. Теоретическая модель Шервуда и идеальная модель дают систематические отклонения и не пригодны для дальнейших расчетов фазового равновесия изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 и D_2 – DT – T_2 .

Ключевые слова: модель UNIQUAC, изотопные смеси водорода D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 , D_2 – DT – T_2 , фазовое равновесие пар – жидкость

Для цитирования: Короткова Т.Г. Параметры модели UNIQUAC для описания фазового равновесия пар – жидкость изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 . *Тонкие химические технологии*. 2022;17(6):459–472. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-459-472>

RESEARCH ARTICLE

Parameters of the UNIQUAC model for describing the vapor–liquid phase equilibrium of D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 hydrogen isotope mixtures

Tatyana G. Korotkova✉

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

✉Corresponding author, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Abstract

Objectives. Determination of the parameters of the binary energy interaction of the (UNIversal QUAsiChemical) UNIQUAC model on the basis of mathematical processing of experimental literature data on the phase equilibrium of hydrogen isotopic mixtures D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 to calculate the activity coefficients of the components D_2 , DT , and T_2 .

Methods. The method of successive approximations was used in junction with the “from stage to stage” method, which consists in calculating a single evaporation process on a theoretical plate.

Results. Equations were written for calculating the activity coefficients of hydrogen isotopes on the basis of the Sherwood theory as applied to binary D_2 – T_2 , D_2 – DT , DT – T_2 and ternary D_2 – DT – T_2 hydrogen isotope mixtures. The graphical dependences of the activity coefficients and separation coefficients of mixtures D_2 – T_2 , D_2 – DT , and DT – T_2 are compared in the range of the concentration of a highly volatile component from 0 to 100 mol % at atmospheric pressure for three options: ideal mixtures; non-ideal mixtures using the Sherwood theory; non-ideal mixtures on the basis of the UNIQUAC model. The dependences of the separation coefficients α were found to be similar for all binary isotopic mixtures. However, when considering mixtures as ideal, α increases. According to Sherwood’s theory, α remains a practically constant value, which is independent of the composition of the mixture. The UNIQUAC model predicts a decrease in α with an increase

in the concentration of a less volatile component in the mixture. The profile of the distribution of hydrogen isotopes D_2 , DT , and T_2 of a three-component mixture D_2 - DT - T_2 along the height of a distillation column operating in a closed mode was calculated for three variants. It was accepted that: pressure along the height of the column is constant and equal to atmospheric 760 mm Hg. Art.; number of theoretical plates 21; concentration of components in the liquid phase on the first plate (stage), in mol %: $x_{D_2} = 65$; $x_{DT} = 10$; $x_{T_2} = 25$; the accuracy of calculating the composition of the vapor phase is 10^{-10} .

Conclusions. The parameters of the binary energy interaction of the UNIQUAC model of hydrogen isotopic mixtures D_2 - T_2 , D_2 - DT , and DT - T_2 are determined. The UNIQUAC model is adequate in relation to experimental data on the coefficient of separation. Due to systematic deviations in the theoretical Sherwood and ideal models, they are not suitable for further calculations of phase equilibrium of isotopic mixtures of hydrogen D_2 - T_2 , D_2 - DT , DT - T_2 , and D_2 - DT - T_2 .

Keywords: UNIQUAC model, hydrogen isotopic mixtures D_2 - T_2 , D_2 - DT , DT - T_2 , D_2 - DT - T_2 , vapor-liquid phase equilibrium

For citation: Korotkova T.G. Parameters of the UNIQUAC model for describing the vapor-liquid phase equilibrium of D_2 - T_2 , D_2 - DT , DT - T_2 hydrogen isotope mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(6):459–472 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-459-472>

ВВЕДЕНИЕ

При расчете низкотемпературной ректификации жидких смесей изотопов водорода коэффициент разделения α^o определяют как отношение упругостей паров чистых компонентов легколетучего P_1^o к труднолетучему P_2^o , вычисленных при некоторой температуре [1], а константу фазового равновесия i -го компонента K_i как отношение упругости паров чистого компонента к общему давлению P [2]. Такой подход предполагает отнесение изотопных смесей водорода к идеальным, подчиняющимся закону Рауля.

$$\alpha_{\text{ideal}} = \alpha^o = \frac{P_1^o}{P_2^o}, \quad (1)$$

$$K_i = \frac{P_i^o}{P}. \quad (2)$$

Из экспериментальных исследований известно, что смеси D_2 - T_2 , D_2 - DT , DT - T_2 отклоняются от идеальных [3, 4]. Отметим, что изотопные смеси водорода не являются азеотропными. В таких бинарных смесях низкокипящий компонент является легколетучим, а высококипящий – труднолетучим. Неидеальность смеси по жидкой фазе учитывают коэффициентом активности компонента,

вычисление которого представляет определенную сложность, так как идентификация эмпирических или термодинамически обоснованных уравнений должна базироваться на экспериментальных данных о парожидкостном равновесии.

В работе [5] (Шервуд и Соэрс, 1984 г.) изложена теория многокомпонентных жидких растворов водорода, учитывающая неидеальность парожидкостного равновесия. Коэффициент активности i -го компонента γ_i связан с мольной избыточной свободной энергией смешения Гиббса $\Delta \bar{G}_i^E$ следующим выражением:

$$\gamma_i = \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^E}{RT} \right), \quad (3)$$

$$\Delta \bar{G}_i^E = \sum_j x_j A_{i,j} - G^E, \quad (4)$$

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j A_{i,j} \quad (A_{i,j} = 0, i = j), \quad (5)$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(моль·К); x – мольная доля компонента в жидкости; $A_{i,j}$ – параметр бинарного взаимодействия изотопов водорода, Дж/моль; индексы i, j – номер компонента.

На основе вириального уравнения состояния получено уравнение для расчета общего давления P , Па, как суммы парциальных давлений компонентов, в котором второй вириальный коэффициент газовой смеси B_2 , м³/моль, учитывает неидеальность газа, а параметр бинарного взаимодействия A_{ij} , Дж/моль, – неидеальность жидкости. В случае бинарной смеси уравнение представлено в виде:

$$P = x_1 P_1^0 \exp\left(\frac{B_1 P_1^0 - B_1 P + x_2^2 A_{12}}{RT}\right) + x_2 P_2^0 \exp\left(\frac{B_2 P_2^0 - B_2 P + x_1^2 A_{12}}{RT}\right), \quad (6)$$

где

$$B = B_0 \left(\frac{T}{20}\right)^{-b}, \quad (7)$$

$$A_{12} = 12.1(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^{1.6} \exp\left[\left(\frac{14.74}{T}\right)^6\right], \quad (8)$$

P_1^0 , P_2^0 – упругость паров чистых компонентов, Па; x_1 , x_2 – мольная доля компонентов в жидкости, мол. дол.; индексы: 1 – легколетучий компонент, 2 – труднолетучий компонент.

Коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода D_2 , DT, T_2 приведены в табл. 1 [5].

Для тройной смеси выражение (5) приведено в виде:

$$G^E = x_1 x_2 A_{12} + x_1 x_3 A_{13} + x_2 x_3 A_{23}. \quad (9)$$

Для первого компонента тройной смеси

$$\Delta \bar{G}_1^E = (1 - x_1) x_2 A_{12} + (1 - x_1) x_3 A_{13} - x_2 x_3 A_{23}. \quad (10)$$

В данной статье для изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT и DT– T_2 на основе анализа известных экспериментальных данных [3, 4] найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности γ компонентов D_2 , DT, T_2 . Для бинарных D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и трехкомпонентной смеси D_2 –DT– T_2 проведено сравнение расчетных данных, полученных для идеальных смесей и неидеальных по методу UNIQUAC и по теории многокомпонентных жидких растворов водорода [5], рассмотренной выше и названной при дальнейшем изложении теорией Шервуда.

На основе расчета фазового равновесия пар – жидкость вычислены коэффициенты разделения α для смесей D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 при различных температурах кипения в зависимости от давления и состава. Расчеты выполнены на языке программирования Pascal. Для расчета коэффициента разделения α применен закон Рауля–Дальтона для неидеальных смесей

$$\alpha = \frac{P_1^0 \gamma_1}{P_2^0 \gamma_2}. \quad (11)$$

МЕТОДЫ

Для определения параметров бинарного энергетического взаимодействия Δu_{12} и Δu_{21} модели UNIQUAC использован метод последовательных приближений до достижения минимального отклонения расчетных значений коэффициентов разделения от экспериментальных.

Для расчета замкнутой ректификации использован метод «от ступени к ступени», заключающийся в расчете процесса однократного испарения на теоретической тарелке. При расчете снизу вверх для установившегося процесса на каждой вышележащей тарелке состав жидкости равен составу пара, поднимающемуся с нижележащей тарелки.

Таблица 1. Коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода
Table 1. Coefficients for calculating partial pressures of hydrogen isotopes

Изотоп Isotope	B_0 (10 ⁶ м ³ /моль) B_0 (10 ⁶ m ³ /mol)	b	λ
D_2	–184	1.64	1.224
DT	–190	1.70	1.111
T_2	–197	1.77	1.000

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упругость паров чистых компонентов D_2 , DT, T_2

Значение коэффициента разделения α в большей степени зависит от упругости паров чистых компонентов, вычисление которых проводят по эмпирическим уравнениям.

Упругость паров D_2 . Результаты измерений по упругости паров $P_{D_2}^o$ нормального дейтерия D_2 приведены в работах [6–10]. Различными учеными предложены уравнения [7, 10–13]. В данной работе принято уравнение [7]

$$\lg P_{D_2}^o = 8.58549 - \frac{74.2894}{T} - 0.029345 \cdot T + 0.00047507 \cdot T^2, \quad (12)$$

где $P_{D_2}^o$ – упругость паров дейтерия, Па; T – температура, К.

Упругость паров DT. Для расчета упругости паров P_{DT}^o дейтеротрития DT предложены уравнения [14, 15]. Принято уравнение Шервуда [15]

$$\ln P_{DT}^o = 11.3802 - \frac{167.989}{T} + 4.5193 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7.6369 \cdot 10^{-5} \cdot T^2, \quad (13)$$

где P_{DT}^o – упругость паров дейтеротрития, кПа; T – температура, К.

Упругость паров T_2 . Упругость паров $P_{T_2}^o$ нормального трития T_2 измерял Грилли. Результаты измерений и уравнение для расчета $P_{T_2}^o$ приведены в работе [10]. Имеются также данные по $P_{T_2}^o$ в работе [9]. Для расчета $P_{T_2}^o$ предложены и другие уравнения [14, 16]. В данной работе принято уравнение Грилли.

$$\lg P_{T_2}^o = 6.0334 - \frac{78.925}{T} + 2 \cdot 10^{-4} (T - 25)^2, \quad (14)$$

где $P_{T_2}^o$ – упругость паров, мм рт. ст.; T – температура, К.

Используемые в данной работе уравнения (12)–(14) выбраны на основе сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Отметим, что в целом анализируемые уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

В литературных источниках отсутствуют экспериментальные данные по упругости паров DT.

Предпочтение отдано уравнению Шервуда [15], а не уравнению Фроста–Колкуорфа [14] в связи с тем, что Шервуд выполнил анализ доступных данных P – T – x – y в разбавленных растворах, где гетероядерный изотоп присутствует в виде стабильных следовых частиц. Упругость паров следовых компонентов он рассчитал на основе модели фазового равновесия, использующей модификацию Чью–Праусница уравнения Редлиха–Квонга. Данная модель лучше описывает параметр A_{ij} , который учитывает неидеальность изотопных смесей водорода.

Небольшое отклонение между расчетными кривыми упругости паров, построенными по уравнениям Шервуда и Фроста–Колкуорфа, с возрастанием температуры увеличивается. В уравнении Фроста–Колкуорфа упругость паров дейтеротрития P_{DT}^o определена как среднее геометрическое, т.е. как корень квадратный из произведения упругостей паров чистых компонентов D_2 и T_2 : $P_{DT}^o = \sqrt{P_{D_2}^o P_{T_2}^o}$.

Уравнения для расчета коэффициентов активности изотопов водорода на основе теории многокомпонентных жидких растворов водорода для изотопных смесей D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и D_2 –DT– T_2

На основе теории Шервуда [5] коэффициенты активности компонентов в бинарных смесях γ_{D_2} и γ_{T_2} ; γ_{D_2} и γ_{DT} ; γ_{DT} и γ_{T_2} можно определить из уравнения (6), записав его в виде

$$P - x_1 P_1^o \gamma_1 \exp\left(\frac{B_1 P_1^o - B_1 P}{RT}\right) - x_2 P_2^o \gamma_2 \exp\left(\frac{B_2 P_2^o - B_2 P}{RT}\right) = 0, \quad (15)$$

где

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{x_2^2 A_{12}}{RT}\right), \quad (16)$$

$$\gamma_2 = \exp\left(\frac{x_1^2 A_{12}}{RT}\right), \quad (17)$$

индекс 1 – легколетучий компонент, 2 – труднолетучий компонент.

Температура T фазового равновесия пар – жидкость для заданного состава смеси и внешнего давления P является корнем функции уравнения (15), который можно найти с некоторой

точностью одним из известных численных методов, например, методом последовательных приближений. В процессе итерационного поиска температуры пересчитываются значения B_1 , B_2 , γ_1 , γ_2 и A_{12} .

Применим теорию Шервуда к трехкомпонентной смеси D_2 –DT– T_2 . Введем обозначения: D_2 – 1; DT – 2; T_2 – 3, где цифры обозначают номер компонента в соответствии с их летучестью. Легколетучим компонентом является D_2 , труднолетучим T_2 , а DT – промежуточным компонентом, который по отношению к D_2 ведет себя как труднолетучий компонент, а по отношению к T_2 как легколетучий во всем диапазоне концентраций. Тогда уравнение (15) примет вид

$$\begin{aligned} P - x_1 P_1^0 \gamma_1 \exp\left(\frac{B_1 P_1^0 - B_1 P}{RT}\right) - \\ - x_2 P_2^0 \gamma_2 \exp\left(\frac{B_2 P_2^0 - B_2 P}{RT}\right) - \\ - x_3 P_3^0 \gamma_3 \exp\left(\frac{B_3 P_3^0 - B_3 P}{RT}\right) = 0, \end{aligned} \quad (18)$$

где путем раскрытия уравнений (3)–(5), имеем

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \exp\left(\frac{\Delta \bar{G}_1^E}{RT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{(1-x_1)x_2 A_{12} + (1-x_1)x_3 A_{13} - x_2 x_3 A_{23}}{RT}\right), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \exp\left(\frac{\Delta \bar{G}_2^E}{RT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{(1-x_2)x_1 A_{12} + (1-x_2)x_3 A_{23} - x_1 x_3 A_{13}}{RT}\right), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \gamma_3 &= \exp\left(\frac{\Delta \bar{G}_3^E}{RT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{(1-x_3)x_1 A_{13} + (1-x_3)x_2 A_{23} - x_1 x_2 A_{12}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (21)$$

Таблица 2. Экспериментальные значения коэффициента разделения изотопной смеси D_2 – T_2
Table 2. Experimental values of the separation factor of the D_2 – T_2 isotopic mixture

Температура, К Temperature, K	Коэффициент разделения α Separation factor α
23	1.455 ± 0.048
25	1.382 ± 0.056
27	1.318 ± 0.077

Приведенные уравнения использованы в дальнейшем при расчете фазового равновесия процесса однократного испарения в системе пар – жидкость.

Коэффициент разделения D_2 – T_2

Результаты экспериментального исследования коэффициента разделения α изотопной смеси D_2 – T_2 выполнены Шерманом с соавторами в работе [3] для трех температур при молярном отношении D_2 : T_2 , равном 0.991:0.009. Экспериментальное значение коэффициента разделения вычислено по выражению, где индексы: 1 – легколетучий компонент, 2 – труднолетучий компонент

$$\alpha = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1}. \quad (22)$$

Усредненные экспериментальные значения коэффициента разделения изотопной смеси D_2 – T_2 приведены в табл. 2.

Анализируя полученные значения α для бинарной смеси D_2 – T_2 и найденные при других молярных отношениях тройной смеси D_2 –DT– T_2 [3] Шерман отметил, что значения коэффициента разделения $\alpha_{D_2-T_2}$ расположены ниже идеальных значений α^0 примерно на 5–6%.

В данной работе проведена математическая обработка экспериментальных данных [3] следующим образом. Молярное отношение 0.991:0.009 переведено в мольные доли: $x_{D_2} = 0.994$; $x_{T_2} = 0.006$. Молярная масса $D_2 = 4.028204$ г/моль; $T_2 = 6.032100$ г/моль [17]. Для найденного мольного состава жидкой изотопной смеси D_2 – T_2 проведен расчет фазового равновесия y – x в диапазоне температур от 20 до 30 К. Коэффициенты активности γ_{D_2} и γ_{T_2} вычислены по уравнению UNIQUAC [18]. Параметры объема r и площади q приняты такими же, как для изотопа водорода H_2 , которые приведены в среде моделирования Hysys (*Aspen Technology*, США): $r = 0.4092$; $q = 0.47549$ и приняты здесь и далее одинаковыми по всем изотопам водорода. Такое

допущение является приемлемым, так как радиус изотопов водорода примерно одинаковый и составляет: $r_{H_2} = 0.7414 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{D_2} = 0.7417 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{T_2} = 0.7414 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{DT} = 0.7417 \cdot 10^{-10}$ м [17].

Идентификация параметров бинарного энергетического взаимодействия Δu_{12} и Δu_{21} между молекулами компонентов D_2 и T_2 модели группового состава UNIQUAC проведена по экспериментальным данным (табл. 2) в следующей последовательности. Произвольно задавались параметрами Δu_{12} , Δu_{21} , значения которых находятся в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Для заданного мольного состава смеси ($x_{D_2} = 0.994$ мол. дол.; $x_{T_2} = 0.006$ мол. дол.) вычисляли коэффициенты активности по уравнению UNIQUAC и методом последовательных приближений итерационно определяли давление для каждой заданной температуры кипения смеси в диапазоне от 20 до 30 К до достижения равенства суммы мольных концентраций компонентов в паровой фазе.

$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{P_i^0}{P} x_i \gamma_i = 1. \quad (23)$$

Точность расчета составляла 10^{-10} . Коэффициент разделения вычисляли по уравнению (11). По полученным значениям (α , t) строили график и определяли отклонение расчетных значений α от экспериментальных для трех температур (табл. 2). Ограничение: кривая фазового равновесия $y-x$ при найденных параметрах Δu_{12} и Δu_{21} не должна иметь точку азеотропа. Найденные параметры Δu_{12} и Δu_{21} приведены в табл. 3.

Аналогичный расчет проведен с коэффициентами активности, вычисленными по уравнениям (16) и (17) на основе теории Шервуда, где коэффициент разделения рассчитан по уравнению (22).

На рис. 1 нанесены экспериментальные значения коэффициента разделения [3] и расчетные

кривые, построенные при рассмотрении смеси в качестве идеальной – $\alpha^0(1)$, на основе теории многокомпонентных жидких растворов водорода – $\alpha(2)$, и при расчете коэффициентов активности по уравнению UNIQUAC – $\alpha(3)$, где относительное отклонение между экспериментальными и расчетными по уравнению UNIQUAC данными не превышает 0.5%.

Найденные параметры Δu_{12} и Δu_{21} использованы для расчета фазового равновесия $y-x$ при давлении 760 мм рт. ст. и изменении концентрации x_{D_2} от 0 до 100 мол. %. Температура кипения вычислялась по алгоритму, изложенному и приведенному в виде блок-схемы в [19].

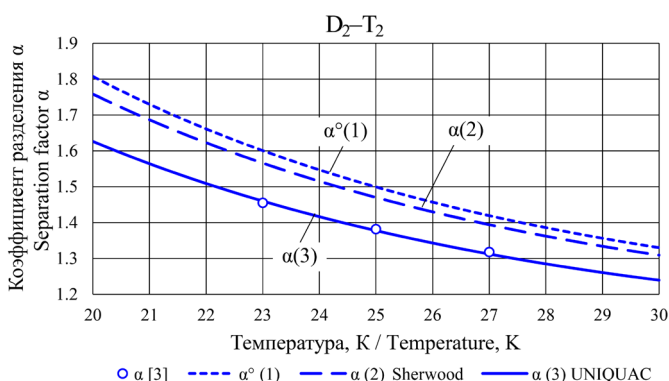


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения D_2-T_2 от температуры при составе жидкой фазы $x_{D_2} = 0.994$ мол. дол.; $x_{T_2} = 0.006$ мол. дол.
Fig. 1. D_2-T_2 separation factor dependence from temperature with liquid phase composition $x_{D_2} = 0.994$ mol fract.; $x_{T_2} = 0.006$ mol fract.

На рис. 2 приведены расчетные кривые зависимости коэффициентов активности γ_{D_2} и γ_{T_2} от концентрации x_{D_2} в жидкой фазе, полученные по теории Шервуда и с применением модели UNIQUAC.

Таблица 3. Параметры модели UNIQUAC Δu_{12} и Δu_{21} для смесей D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$
Table 3. UNIQUAC model parameters Δu_{12} и Δu_{21} for mixtures D_2-T_2 , D_2-DT , $DT-T_2$

Смесь Mixture	Δu_{12} , кал/моль Δu_{12} , cal/mol	Δu_{21} , кал/моль Δu_{21} , cal/mol
$D_2(1) - T_2(2)$	11.23	-2.21
$D_2(1) - DT(2)$	31.2	-21.43
$DT(1) - T_2(2)$	2.91	-1.93

Примечание: Параметры энергетического бинарного взаимодействия Δu_{12} и Δu_{21} приведены при универсальной газовой постоянной $R = 1.98721$ кал/(моль·К); $r = 0.4092$; $q = 0.47549$.

Note: The energy binary interaction parameters Δu_{12} и Δu_{21} are given at the universal gas constant $R = 1.98721$ cal/(mol·K); $r = 0.4092$; $q = 0.47549$.

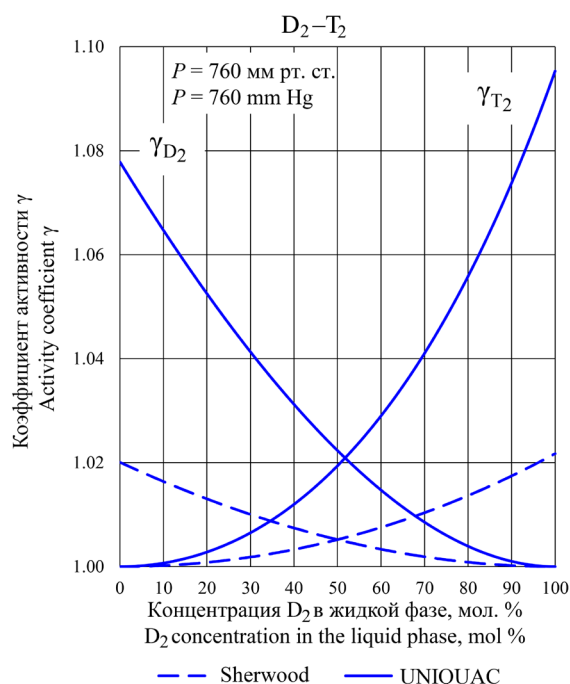


Рис. 2. Расчетные кривые коэффициентов активности γ_{D_2} и γ_{T_2} компонентов смеси D_2-T_2 от концентрации D_2 в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 2. Calculated curves of activity coefficients γ_{D_2} and γ_{T_2} of D_2-T_2 mixture components versus D_2 concentration in the liquid phase at atmospheric pressure.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости коэффициента разделения α смеси D_2-T_2 от концентрации x_{D_2} в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст. Анализ кривых показывает, что с ростом концентрации x_{D_2} коэффициент разделения $\alpha^o(1)$, вычисленный по выражению (1), возрастает; коэффициент $\alpha(2)$, вычисленный по теории Шервуда, изменяется незначительно, а коэффициент $\alpha(3)$, вычисленный по уравнению UNIQUAC, снижается, причем при малых значениях x_{D_2} величина $\alpha(3)$ больше, чем $\alpha^o(1)$ и $\alpha(2)$, а при больших значениях x_{D_2} величина $\alpha(3)$ меньше. Это означает, что расчет по методу UNIQUAC прогнозирует ухудшение разделения между D_2 и T_2 при возрастании концентрации x_{D_2} в смеси.

Отметим, что коэффициент разделения, вычисленный по теории Шервуда $\alpha(2)$, практически не зависит от концентраций компонентов в смеси. Как будет показано далее на смесях D_2-DT , $DT-T_2$ это является особенностью теории многокомпонентных жидких растворов водорода.

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения D_2-DT

Экспериментальные исследования коэффициента разделения α изотопной смеси D_2-DT при

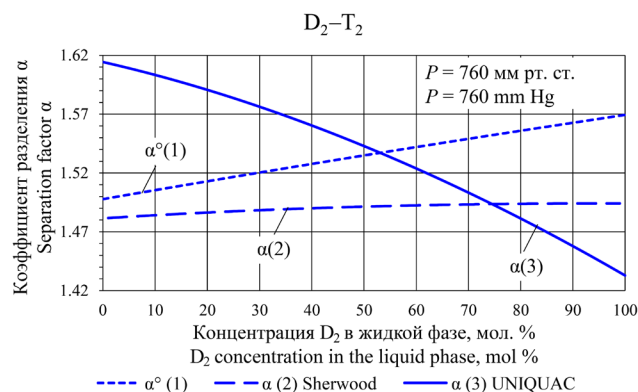


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения α смеси D_2-T_2 от концентрации D_2 в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 3. Dependence of the separation factor α of the D_2-T_2 mixture on the concentration of D_2 in the liquid phase at atmospheric pressure.

различных температурах выполнены Бигелейзенем и Керр в работе [4]. Концентрация x_{DT} составляла $1 \cdot 10^{-8}$ мол. дол. Коэффициент разделения определен как отношение концентрации DT в жидкой фазе x_{DT} к концентрации DT в паровой фазе y_{DT} .

$$\alpha_{D_2-DT} = \frac{x_{DT}}{y_{DT}}. \quad (24)$$

Отметим, что такое вычисление коэффициента разделения является правомерным, так как при концентрации $x_{DT} = 1 \cdot 10^{-8}$ мол. дол. концентрации D_2 как в жидкой, так и в паровой фазе стремятся к 1 и, находясь в числителе и знаменателе выражения (24), сокращаются. Из выражения (24) можно определить значение концентрации DT в паровой фазе y_{DT} .

Идентификация параметров бинарного энергетического взаимодействия Δu_{12} и Δu_{21} между молекулами компонентов D_2 и DT модели группового состава UNIQUAC проведена аналогично смеси D_2-T_2 . Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 4.

Максимальное относительное отклонение экспериментального значения коэффициента разделения от расчетного по UNIQUAC составляет 1.6%. На рис. 4 нанесены также в виде квадратов коэффициенты разделения α_{D_2-DT} , полученные Шерманом в работе [3] при исследовании фазового равновесия трехкомпонентной смеси D_2-DT-T_2 при молярных отношениях $D_2 : DT : T_2$ в жидкой фазе 0.931 : 0.062 : 0.0011 и 0.879 : 0.117 : 0.0041.

На следующем этапе, приняв γ_{D_2} равным 1, из выражения (11) вычислены экспериментальные значения коэффициента активности γ_{DT} . Упругости паров рассчитаны по экспериментальным температурам по уравнениям (12) и (13). Результаты расчетов приведены в табл. 4.

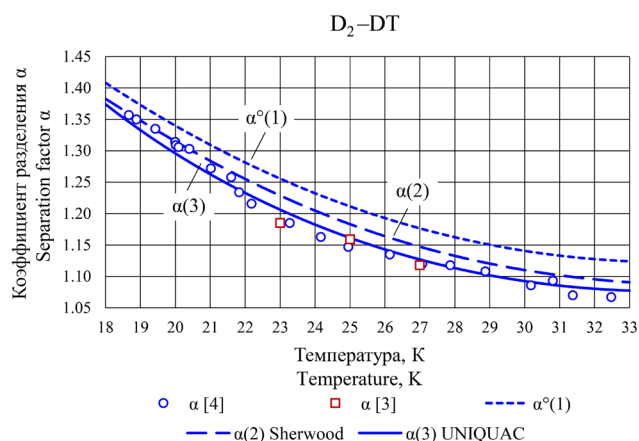


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения D_2 –DT от температуры при концентрации $x_{DT} = 10^{-8}$ мол. дол.
Fig. 4. Temperature dependence of the D_2 –DT separation factor at concentration $x_{DT} = 10^{-8}$ mol fract.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные данные D_2 –DT
Table 4. Experimental and calculated data D_2 –DT

Экспериментальные данные [4] Experimental data [4]			Расчетные данные Calculated data			
x_{DT} , мол. дол. x_{DT} , mol fract.	T , К	α_{D_2-DT}	y_{DT} , мол. дол. y_{DT} , mol fract.	$P_{D_2}^o$, кПа $P_{D_2}^o$, kPa	P_{DT}^o , кПа P_{DT}^o , kPa	γ_{DT}
$1 \cdot 10^{-8}$	18.669	1.357	$7.369 \cdot 10^{-9}$	16.746	12.096	1.02018
$1 \cdot 10^{-8}$	18.882	1.350	$7.407 \cdot 10^{-9}$	18.465	13.410	1.01998
$1 \cdot 10^{-8}$	19.428	1.335	$7.491 \cdot 10^{-9}$	23.487	17.289	1.01760
$1 \cdot 10^{-8}$	19.997	1.314	$7.610 \cdot 10^{-9}$	29.757	22.207	1.01979
$1 \cdot 10^{-8}$	20.015	1.309	$7.639 \cdot 10^{-9}$	29.974	22.378	1.02325
$1 \cdot 10^{-8}$	20.093	1.306	$7.657 \cdot 10^{-9}$	30.928	23.133	1.02371
$1 \cdot 10^{-8}$	20.402	1.303	$7.675 \cdot 10^{-9}$	34.932	26.318	1.01867
$1 \cdot 10^{-8}$	21.015	1.272	$7.862 \cdot 10^{-9}$	44.006	33.620	1.02902
$1 \cdot 10^{-8}$	21.601	1.258	$7.949 \cdot 10^{-9}$	54.210	41.953	1.02716
$1 \cdot 10^{-8}$	21.828	1.234	$8.104 \cdot 10^{-9}$	58.596	45.568	1.04206
$1 \cdot 10^{-8}$	22.181	1.216	$8.224 \cdot 10^{-9}$	65.925	51.649	1.04969
$1 \cdot 10^{-8}$	23.272	1.185	$8.439 \cdot 10^{-9}$	92.812	74.309	1.05401
$1 \cdot 10^{-8}$	24.163	1.163	$8.598 \cdot 10^{-9}$	120.018	97.677	1.05651
$1 \cdot 10^{-8}$	24.952	1.147	$8.718 \cdot 10^{-9}$	148.497	122.490	1.05695
$1 \cdot 10^{-8}$	26.137	1.135	$8.811 \cdot 10^{-9}$	199.841	167.879	1.04880
$1 \cdot 10^{-8}$	27.069	1.120	$8.929 \cdot 10^{-9}$	248.171	211.143	1.04944
$1 \cdot 10^{-8}$	27.872	1.118	$8.945 \cdot 10^{-9}$	295.945	254.253	1.04113
$1 \cdot 10^{-8}$	28.871	1.108	$9.025 \cdot 10^{-9}$	363.957	315.995	1.03951
$1 \cdot 10^{-8}$	30.177	1.086	$9.208 \cdot 10^{-9}$	468.507	411.305	1.04887
$1 \cdot 10^{-8}$	30.807	1.093	$9.149 \cdot 10^{-9}$	525.802	463.570	1.03774
$1 \cdot 10^{-8}$	31.378	1.070	$9.346 \cdot 10^{-9}$	581.854	514.646	1.05663
$1 \cdot 10^{-8}$	32.479	1.067	$9.372 \cdot 10^{-9}$	701.712	623.475	1.05481

Значения коэффициента активности γ_{DT} , приведенные в табл. 4, находятся в диапазоне от 1.017 до 1.057, что показывает небольшое их отклонение от единицы. Тем не менее применение теории Шервуда широко практикуется при расчете колонн для разделения неидеальных смесей изотопов водорода [1].

На рис. 5 приведено сравнение поведения коэффициента активности дейтеротрития DT от температуры. В качестве экспериментальных точек нанесены данные табл. 4. Расчетные кривые получены по моделям Шервуда и UNIQUAC. Положение экспериментальных точек показывает увеличение коэффициента активности γ_{DT} с ростом температуры, а по модели Шервуда γ_{DT} снижается. Применение найденных параметров бинарного

энергетического взаимодействия модели UNIQUAC (табл. 3) смеси D_2 –DT для расчета коэффициента активности γ_{DT} показало качественное согласование. Разброс экспериментальных точек свидетельствует о сложности проведения экспериментальных исследований по фазовому равновесию изотопных смесей водорода.

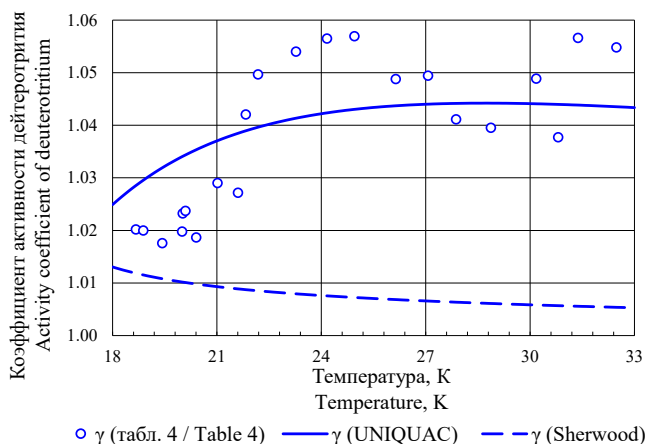


Рис. 5. Зависимость коэффициента активности DT от температуры.

Fig. 5. Temperature dependence of activity coefficient DT.

На рис. 6 приведены расчетные кривые зависимости коэффициентов активности γ_{D_2} и γ_{DT} от концентрации x_{D_2} в жидкой фазе, полученные по теории Шервуда и с применением метода UNIQUAC. Поведение кривой γ_{D_2} является нестандартным. Если учесть небольшое отклонение значений от единицы, то можно сделать вывод, что это не будет сильно сказываться на разделении изотопов в ректификационной колонне или каскадах колонн.

На рис. 7 приведены расчетные зависимости коэффициента разделения α_{D_2-DT} от концентрации D_2 в жидкой фазе при атмосферном давлении. Характер кривых аналогичен кривым смеси D_2 – T_2 . Отличием является то, что кривая, построенная по теории Шервуда, немного снижается с ростом x_{D_2} , а не возрастает.

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения DT– T_2

При экспериментальном исследовании коэффициента разделения $\alpha_{D_2-T_2}$ Шерман [3] не приводит экспериментальные данные по коэффициенту разделения α_{DT-T_2} , однако сообщает, что α_{DT-T_2} располагается ниже $\alpha_{D_2-T_2}^0$, полученного для идеальных смесей, приблизительно на 1%. Приняв во внимание опыт экспериментатора, построена кривая $\alpha_{DT-T_2}^0$ зависимости от температуры и подобраны параметры бинарного энергетического взаимодействия Δu_{12} и Δu_{21} модели UNIQUAC для смеси

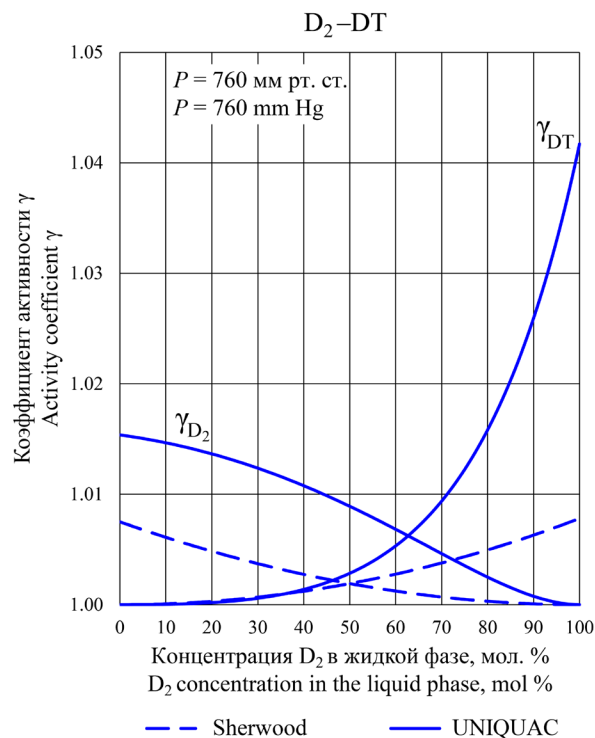


Рис. 6. Расчетные кривые коэффициентов активности γ_{D_2} и γ_{DT} компонентов смеси D_2 –DT от концентрации D_2 в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 6. Calculated curves of the activity coefficients γ_{D_2} and γ_{DT} of the components of the D_2 –DT mixture versus the concentration D_2 in the liquid phase at atmospheric pressure.

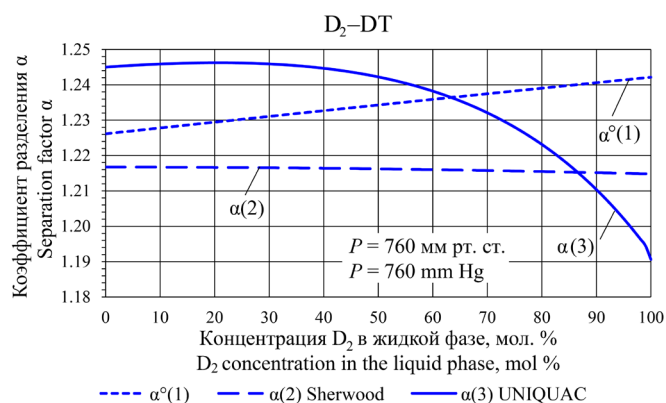


Рис. 7. Зависимость коэффициента разделения α смеси D_2 –DT от концентрации D_2 в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 7. Dependence of the separation coefficient α of a D_2 –DT mixture on the D_2 concentration in the liquid phase at atmospheric pressure.

DT– T_2 (табл. 3), позволившие снизить значения α_{DT-T_2} примерно на 1%. Ограничение: кривая фазового равновесия y – x при найденных параметрах Δu_{12} и Δu_{21} не должна иметь точку азеотропа. Сопоставление кривых зависимости коэффициента

разделения $\alpha_{D_2-T_2}$, α_{D_2-DT} , α_{DT-T_2} и $\alpha_{DT-T_2}^\circ$ от температуры приведено на рис. 8. Кривая зависимости коэффициента разделения смеси DT–T₂ располагается между кривыми $\alpha_{D_2-T_2}$ и α_{DT-T_2} , что согласуется с данными других исследователей.

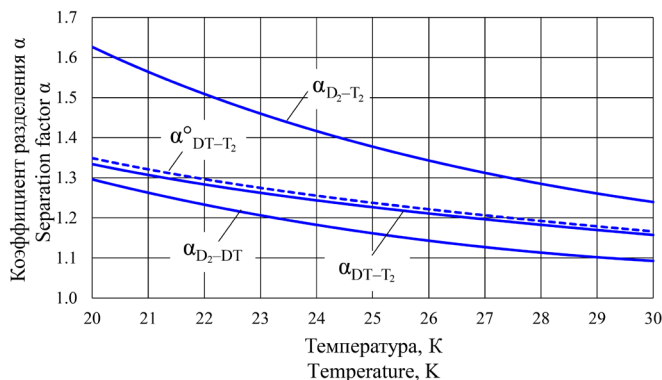


Рис. 8. Зависимость коэффициента разделения $\alpha_{D_2-T_2}$, α_{D_2-DT} , α_{DT-T_2} и $\alpha_{DT-T_2}^\circ$ от температуры.

Fig. 8. Dependence of separation factor $\alpha_{D_2-T_2}$, α_{D_2-DT} , α_{DT-T_2} , and $\alpha_{DT-T_2}^\circ$ on temperature.

На рис. 9 приведены кривые зависимости коэффициентов активности γ_{DT} и γ_{T_2} компонентов смеси DT–T₂ от концентрации DT в жидкой фазе при атмосферном давлении. Кривые, вычисленные по уравнению UNIQUAC, располагаются выше кривых, полученных по теории Шервуда. Это характерно для всех трех рассмотренных бинарных смесей D₂–T₂, D₂–DT, DT–T₂.

На рис. 10 приведена зависимость коэффициента разделения α смеси DT–T₂ от концентрации DT в жидкой фазе при атмосферном давлении. Характер поведения кривых аналогичен приведенным на рис. 3 и рис. 7 для смесей D₂–T₂ и D₂–DT: $\alpha^\circ(1)$ возрастает, $\alpha(2)$ остается практически постоянной, а $\alpha(3)$ снижается с ростом концентрации легколетучего компонента в смеси.

Анализируя графические зависимости на рис. 3, рис. 7 и рис. 10 можно сделать вывод, что на основе теории Шервуда состав жидкой фазы не оказывает влияния на коэффициент разделения.

Профиль распределения компонентов D₂, DT и T₂ по высоте ректификационной колонны трехкомпонентной смеси D₂–DT–T₂ при замкнутой ректификации

В производственных условиях по высоте ректификационной колонны изменяется давление, температура кипения и состав жидкости на тарелке. Следовательно, изменяются упругости паров чистых компонентов и коэффициент разделения. В связи с малым отклонением от идеальности изотопных смесей водорода большое значение имеет надежное

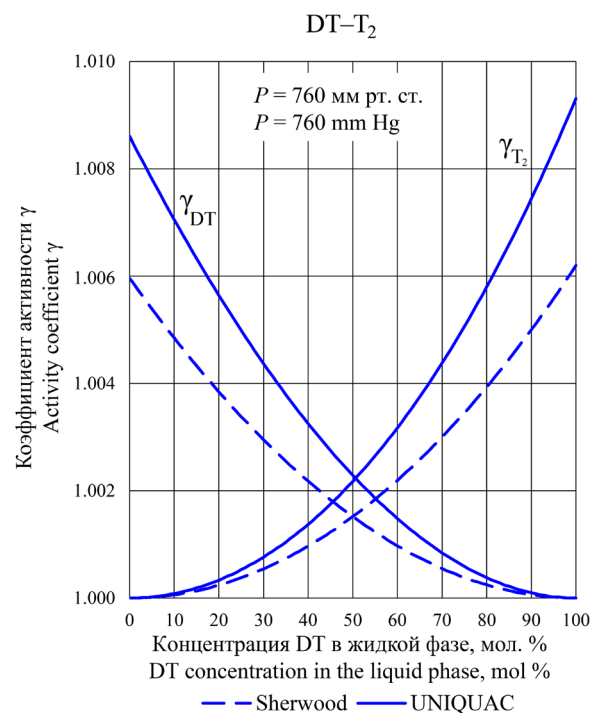


Рис. 9. Кривые зависимости коэффициентов активности γ_{DT} и γ_{T_2} компонентов смеси DT–T₂ от концентрации DT в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 9. Curves of the activity coefficients γ_{DT} and γ_{T_2} of the components of the DT–T₂ mixture versus the concentration of DT in the liquid phase at atmospheric pressure.

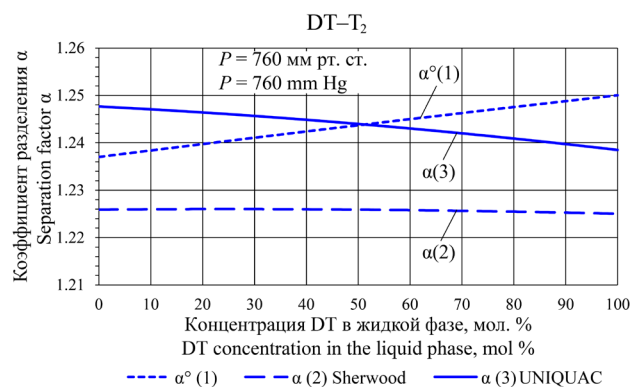


Рис. 10. Зависимость коэффициента разделения α смеси DT–T₂ от концентрации DT в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Fig. 10. Dependence of the separation factor α of a DT–T₂ mixture on the concentration of DT in the liquid phase at atmospheric pressure.

описание температур кипения чистых компонентов при различных давлениях, которым соответствуют упругости паров чистых компонентов. В табл. 5 приведены расчетные значения температур кипения D₂, DT, T₂ при различных давлениях, вычисленные из уравнений (12), (13) и (14) и литературные данные при атмосферном давлении [7, 20].

Таблица 5. Температура кипения изотопа водорода при различных давлениях
Tabl 5. Boiling point of hydrogen isotope at various pressures

Изотоп Isotope	Температура кипения изотопа, К Isotope boiling point, K							
	Давление, мм рт. ст. Pressure, mm Hg							
	600	700	760		800	900	1000	1100
D ₂	22.785	23.290	23.569	23.56 [7]	23.746	24.162	24.546	24.904
DT	23.506	24.010	24.288	24.38 [20]	24.464	24.878	25.260	25.616
T ₂	24.245	24.754	25.035	25.04 [20]	25.213	25.631	26.017	26.375

Рассмотрим профиль распределения изотопов водорода трехкомпонентной смеси D₂–DT–T₂ по высоте ректификационной колонны, работающей в замкнутом режиме, для трех вариантов: для идеальной смеси при $\gamma_i = 1$, при расчете коэффициентов активности по теории Шервуда по уравнениям (19)–(21) и по уравнению UNIQUAC с использованием параметров бинарного энергетического взаимодействия (табл. 3). Применим метод «от ступени к ступени». Примем: давление по высоте колонны постоянно и равно атмосферному 760 мм рт. ст.; число теоретических тарелок 21; концентрации компонентов в жидкой фазе на первой тарелке (ступени), в мол. %: $x_{D_2} = 65$; $x_{DT} = 10$; $x_{T_2} = 25$; точность расчета состава паровой фазы 10^{-10} .

На рис. 11 приведен профиль распределения концентраций компонентов D₂, DT и T₂ в жидкой фазе на тарелках колонны с 11-й по 21-ю. По оси абсцисс концентрация компонента изменяется от 0 до 2 мол. % для изотопов DT и T₂ (рис. 11а) и от 97 до 100 мол. % для D₂ (рис. 11б) с целью лучшего представления профиля кривых. Расчет по модели UNIQUAC показал, что разделение трехкомпонентной смеси D₂–DT–T₂ протекает несколько хуже, чем по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве идеальной.

В дальнейших исследованиях интерес представляет расчет каскадов колонн непрерывной ректификации при вводе питания в среднюю часть колонны с использованием современных сред

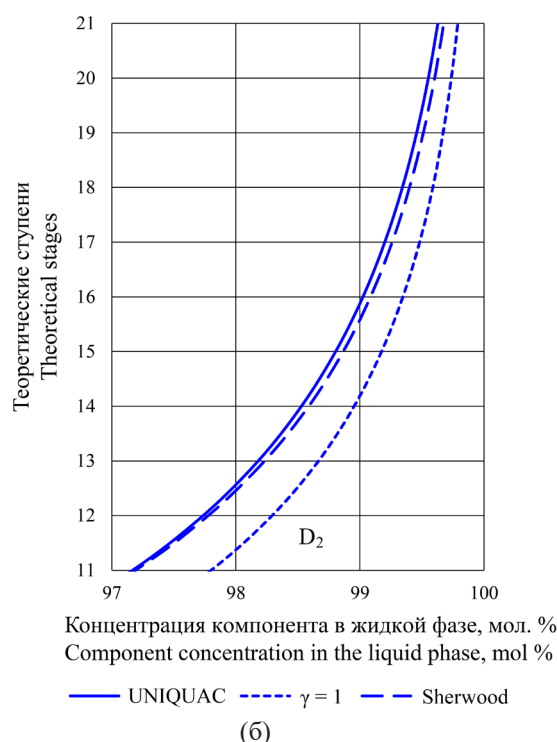
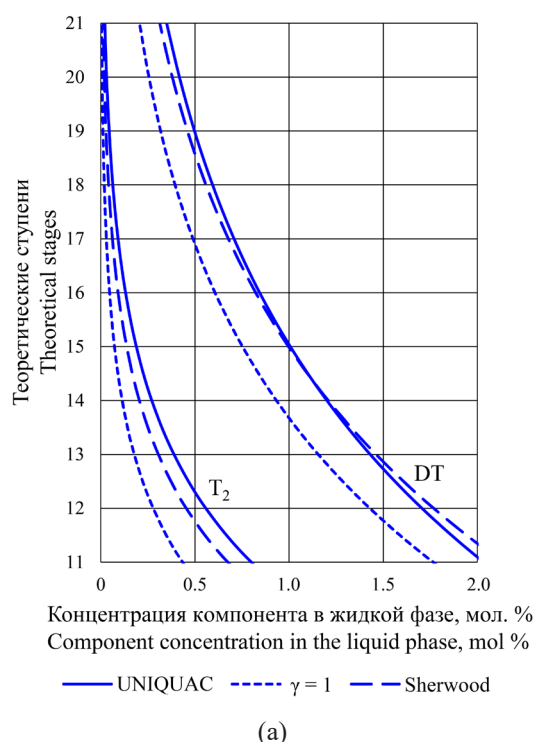


Рис. 11. Профиль распределения концентраций компонентов D₂, DT и T₂ по высоте колонны при замкнутой ректификации для давления 760 мм рт. ст.: (а) DT и T₂; (б) D₂.

Fig. 11. The distribution profile of the concentrations of the components D₂, DT, and T₂ along the height of the column with closed distillation for a pressure of 760 mm Hg: (a) DT and T₂; (b) D₂.

моделирования. Такие расчеты по разделению изотопной смеси H_2 –HD–HT– D_2 –DT– T_2 , включающей 6 изотопов водорода, проводятся в настоящее время в среде Aspen Hysys [21, 22]. В [21] исследователи используют уравнение состояния Пенга–Робинсона. Однако отмечают, что необходимо выполнить настройку параметров бинарного взаимодействия для улучшения описания парожидкостного равновесия, выполняемого уравнением состояния Пенга–Робинсона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC на основе математической обработки литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 .

Приведены уравнения для расчета коэффициентов активности изотопов водорода на основе теории Шервуда применительно к бинарным D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и тройной D_2 –DT– T_2 изотопным смесям водорода.

Приведено сравнение графических зависимостей коэффициентов активности и коэффициентов разделения смесей D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 в диапазоне изменения концентрации легколетучего компонента от 0 до 100 мол. % при атмосферном давлении для трех вариантов: идеальных смесей; неидеальных с использованием теории Шервуда и неидеальных на основе модели UNIQUAC. Выявлено, что характер поведения кривых коэффициентов разделения α аналогичен для всех бинарных

изотопных смесей. При рассмотрении смесей в качестве идеальных α возрастает. Теория Шервуда показала, что при $P = \text{const}$ α остается практически постоянной величиной, не зависящей от состава смеси. Модель UNIQUAC прогнозирует снижение α с ростом концентрации легколетучего компонента в смеси.

Для трех вариантов вычислен профиль распределения изотопов водорода трехкомпонентной смеси D_2 –DT– T_2 по высоте ректификационной колонны, работающей в замкнутом режиме. Применен метод «от ступени к ступени», заключающийся в расчете процесса однократного испарения на теоретической тарелке. Принято: давление по высоте колонны постоянно и равно атмосферному 760 мм рт. ст.; число теоретических тарелок 21; концентрации компонентов в жидкой фазе на первой тарелке (ступени), в мол. %: $x_{D_2} = 65$; $x_{DT} = 10$; $x_{T_2} = 25$; точность расчета состава паровой фазы 10^{-10} . Расчет по модели UNIQUAC показал, что разделение трехкомпонентной смеси D_2 –DT– T_2 протекает несколько хуже, чем по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве идеальной.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что модель UNIQUAC адекватна по отношению к экспериментальным данным по коэффициентам разделения. Теоретическая модель Шервуда и идеальная модель дают систематические отклонения и не пригодны для дальнейших расчетов фазового равновесия изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и D_2 –DT– T_2 .

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Alekseev I., Arkhipov E., Bondarenko S., Fedorchenko O., Ganzha V., Ivshin K., Kammel P., Kravtsov P., Petitjean C., Trofimov V., Vasilyev A., Vasyanina T., Vorobyov A., Vznuzdaev M. Cryogenic distillation facility for isotopic purification of protium and deuterium. *Rev. Sci. Instrum.* 2015;86(12):125102. <https://doi.org/10.1063/1.4936413>
2. Kinoshita M., Naruse Yu. Parameter Setting Method for Control System of Cryogenic Distillation Column. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1981;18(8):595–607. <https://doi.org/10.1080/18811248.1981.9733295>
3. Sherman R.H., Bartlit J.R., Briesmeister R.A. Relative volatilities for the isotopic system deuterium – deuterium tritide – tritium. *Cryogenics.* 1976;16(10):611–613. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(76\)90198-3](https://doi.org/10.1016/0011-2275(76)90198-3)
4. Bigeleisen J., Kerr E.C. Vapor – Liquid Equilibria of Dilute Solutions of HT in e - H_2 and DT in e - D_2 from the Triple Points to the Critical Temperatures of the Solutions. *J. Chem. Phys.* 1963;39(3):763–768. <https://doi.org/10.1063/1.1734321>

5. Sherwood A.E., Souers P.C. Thermodynamics of Liquid Hydrogen Solutions. *Nuclear Technology/Fusion.* 1984;5(3):350–355. <https://doi.org/10.13182/FST84-A23110>
6. Hoge H.J., Arnold R.D. Vapor Pressures of Hydrogen, Deuterium, and Hydrogen Deuteride and Dew-Point Pressures of Their Mixtures. *J. Res. Natl Bureau Stand.* 1951;47(2):63–74. URL: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/47/jresv47n2p63_a1b.pdf
7. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд.; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия; 1989. 672 с. ISBN 5-7245-0034-5
- [Gamburg D.Yu., Semenov V.P., Dubovkin N.F., Smirnova L.N. *Vodorod. Svoistva, poluchenie, khranenie, transportirovanie, primeneniye* (Properties, receipt, storage, transportation, application). Gamburg D.Yu., Dubovkin N.F. (Eds.). Moscow: Khimiya; 1989. 672 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-0034-5]

8. Фаркаш Л. Тяжелый изотоп водорода. *Успехи физических наук (УФН)* 1935;15(1):13–51. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0015.193501b.0013>
- [Farkas L. Heavy isotope of hydrogen. *Uspekhi fizicheskikh nauk (UFN)* 1935;15(1):13–51 (in Russ.). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0015.193501b.0013>]
- [Farkas L. Das schwere Wasserstoffisotop. *Naturwissenschaften*. 1934;22:658–662. <https://doi.org/10.1007/BF01498704>]
9. Hammel E.F. Some Calculated Properties of Tritium. *J. Chem. Phys.* 1950;18(2):228–229. <https://doi.org/10.1063/1.1747597>
10. Grilly E.R. The Vapor Pressures of Hydrogen, Deuterium and Tritium up to Three Atmospheres. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951;73(2):843–846. <https://doi.org/10.1021/ja01146a103>
11. Малков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Данилов И.Б. *Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения*; под ред. М.П. Малкова. М.: Госатомиздат; 1961. 151 с.
- [Malkov M.P., Zel'dovich A.G., Fradkov A.B., Danilov I.B. *Vydelenie deiteriya iz vodoroda metodom glubokogo okhlazhdeniya (Separation of Deuterium from Hydrogen by Deep Cooling)*. Malkov M.P. (Ed.). Moscow: Gosatomizdat; 1961. 151 p. (in Russ.).]
12. Scott R.B., Brickwedde F.G., Urey H.C., Wahl M.H. The Vapor Pressures and Derived Thermal Properties of Hydrogen and Deuterium. *J. Chem. Phys.* 1934;2(8):454. <https://doi.org/10.1063/1.1749509>
13. Штехер М.С. *Топлива и рабочие тела ракетных двигателей*. М.: Машиностроение; 1976. 304 с.
- [Shtekher M.S. *Topliva i rabochie tela raketnykh dvigatelei (Fuels and working bodies of rocket engines)*. Moscow: Mashinostroenie; 1976. 304 p. (in Russ.).]
14. Mittelhauser H.M., Thodos G. Vapour pressure relationships up to the critical point of hydrogen, deuterium, and tritium, and their diatomic combinations. *Cryogenics*. 1964;4(6):368–373. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(64\)90078-5](https://doi.org/10.1016/0011-2275(64)90078-5)
15. Sherwood A.E. Vapor Pressure of HD, HT, and DT. *Fluid Phase Equilibria*. 1989;51:327–338. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80374-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80374-7)
16. Souers P.C., Briggs C.K., Pyper J.W., Tsugawa R.T. *Hydrogen Vapor Pressures from 4 to 30 K: A Review*. Lawrence Livermore National Laboratory. 1977 UCRL-52226. 35 p. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/08/334/8334372.pdf
17. Aldehani M. *Hydrogen-Water Isotope Exchange in a Trickle Bed Column by Process Simulation and 3D Computational Fluid Dynamics Modelling*. PhD Thesis. Lancaster University; 2016. 208 p. URL: https://eprints.lancs.ac.uk/id/eprint/82667/1/2016_Mohammed_PhD.pdf
18. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*: в 2 ч.; пер. с англ. М.: Мир; 1989. Ч. 1. 304 с. Ч. 2. 354 с.
- [Walas S. *Fazovye ravnovesiya v khimicheskoi tekhnologii (Phase Equilibria in Chemical Engineering)*: in 2 v.; transl. from Eng. Moscow: Mir; 1989. V. 1. 304 p. V. 2. 354 p. (in Russ.).]
- [Walas S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston, London, Sydney: Butterworth-Heinemann; 1985. 671 p. ISBN-13/978-075069313.]
19. 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>
- [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>]
20. Зефирова Н.С. (ред.). *Химическая энциклопедия*: в 5 т.: Т. 5. *Триптофан-Ятрохимия*. М.: Большая Российская энциклопедия; 1998. 782 с.
- [Zefirov N.S. (Ed.). *Khimicheskaya entsiklopediya*: v 5 t.: T. 5. *Triptofan-Yatrokhimiya (Chemical Encyclopedia)*: in 5 v. V. 5. *Tryptophan-Iatrochemistry*. Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya entsiklopediya; 1998. 782 p. (in Russ.).]
21. Iraola E., Nougues J. M., Sedano L., Feliu J. A., Batet L. Dynamic simulation tools for isotopic separation system modeling and design. *Fusion Eng. Des.* 2021;169: 112452. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112452>
22. Nougues J. M., Feliu J. A., Campaña G., Iraola E., Batet L., Sedano L. Advanced Tools for ITER Tritium Plant System Modeling and Design. *Fusion Sci. Technol.* 2020;76(5):649–652. <https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1741278>

Об авторе:

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>

About the author:

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>

Поступила: 15.09.2022; получена после доработки: 27.09.2022; принята к опубликованию: 28.11.2022.
The article was submitted: September 15, 2022; approved after reviewing: September 27, 2022; accepted for publication: November 28, 2022.