

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ UNIQUAC ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$

© 2024 г. Т.Г. Короткова^а^аКубанский государственный технологический университет,
Краснодар, Россия

e-mail: korotkova1964@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022

После доработки 28.05.2023

Принята к публикации 06.07.2023

Выполнен анализ расчетных и литературных экспериментальных данных по коэффициентам активности изотопов водорода в смесях H_2-D_2 , H_2-HD . Расчетные данные получены на основе известной теории многокомпонентных жидких растворов водорода (Шервуда), учитывающей неидеальность парожидкостного равновесия. Максимальное относительное отклонение составило 5.4 %. Проверена адекватность описания упругости паров чистых компонентов H_2 , D_2 , HD эмпирическими уравнениями, и выбраны уравнения для расчета фазового равновесия в системе пар – жидкость. На основе математической обработки литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$ найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности компонентов H_2 , D_2 , HD . Вычислены коэффициенты разделения смесей H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$ при различных температурах кипения в зависимости от давления и состава. На основе полученных результатов построены диаграммы фазового равновесия $y-x$ и $t-x,y$ при атмосферном давлении. Расчетные исследования коэффициента разделения данных изотопных смесей показали отличие качественного поведения зависимости кривой коэффициента разделения от состава легколетучего компонента, полученного по модели UNIQUAC, по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве идеальной. Кривая коэффициента разделения, вычисленная по модели UNIQUAC, является слегка выпуклой к оси абсцисс, по теории Шервуда – убывающей, а при рассмотрении идеальной смеси, подчиняющейся закону Рауля, – возрастающей и практически прямой линией со значительным углом наклона к оси абсцисс. Приведены графические расчетные зависимости температуры кипения смеси H_2-D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях. Исследован профиль распределения компонентов H_2 , D_2 , HD по высоте 21-й тарельчатой ректификационной колонны для модельной трехкомпонентной смеси H_2-HD-D_2 состава, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$; $x_{HD} = 60$; $x_{D_2} = 39.986$ для процесса замкнутой ректификации с учетом и без учета коэффициентов активности компонентов. Выявлено расхождение в профилях для H_2 и HD . Наличие параметров бинарного энергетического взаимодействия UNIQUAC между молекулами изотопов водорода позволит проводить численный анализ разделения изотопных смесей водорода низкотемпературной ректификацией в среде моделирования Hysys при различных режимах работы ректификационной колонны или каскада колонн с целью поиска оптимальных структурных схем разделения.

Ключевые слова: изотопы водорода, фазовое равновесие, модель UNIQUAC

DOI: 10.31857/S0044453724010149, EDN: SFDKVC

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся в литературе ограниченные экспериментальные данные по парожидкостному равновесию смесей изотопов водорода H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$, H_2-D_2-HD , свидетельствуют об отклонении данных смесей от идеальных [1–3], подчиняющихся закону Рауля. Неидеальность смеси по жидкой фазе принято учитывать коэффициентом активности компонента, а неидеальность по паровой фазе – коэффициентом фуги-

тивности [4]. Анализ экспериментальных данных [1, 2] по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H_2-D_2 , H_2-HD приведен в монографии [5], где отмечено, что отклонение данных смесей от идеальных составляет 1.5–3 %. Экспериментальные данные по фазовому равновесию представлены при давлении 760 мм рт. ст. для смеси H_2-D_2 в виде зависимости мольной доли H_2 в паровой фазе y_{H_2} от мольной доли H_2 в жидкой фазе x_{H_2} и приведены коэффициенты активности γ_{H_2} , γ_{D_2} компонентов H_2 и D_2 . Для смеси H_2-HD

экспериментальные данные при давлении 760 мм рт. ст. представлены в виде графических зависимостей логарифмов коэффициентов активности $\lg \gamma_{\text{H}_2}$, $\lg \gamma_{\text{HD}}$ компонентов H_2 и HD от мольной концентрации H_2 в жидкой фазе x_{H_2} .

В настоящее время для описания фазового равновесия пар — жидкость широкое распространение получили модели группового состава UNIQUAC, NRTL и их модификации [4], применяемые для вычисления коэффициента активности компонентов при расчете ректификационных колонн в различных отраслях промышленности [6, 7], встроенные в среды моделирования сложных химико-технологических систем. Однако в литературе отсутствуют энергетические параметры бинарного взаимодействия между молекулами изотопов водорода в моделях группового состава UNIQUAC и NRTL. В связи с этим моделирование разделения изотопов водорода низкотемпературной ректификацией в каскадах колонн проводят при допущении идеальности изотопных смесей и расчете коэффициента разделения бинарных смесей как отношение упругости паров чистого легколетучего компонента к упругости паров чистого труднолетучего компонента при заданной температуре [8–10] либо в виде функциональной зависимости коэффициента разделения от температуры [9, 10], т.е. без учета влияния состава смеси на коэффициент разделения.

Отметим, что, несмотря на малое отклонение коэффициентов активности изотопов водорода от единицы и небольшую разницу в температурах кипения чистых изотопов, это сказывается на определении числа теоретических ступеней разделения ректификационной колонны.

Известно, что при расчете ректификационных колонн основным является надежное описание составов равновесных фаз в системе пар — жидкость на тарелках колонны. Величина коэффициента разделения α зависит от температуры кипения, на которую оказывают влияние внешнее давление и состав разделяемой смеси. Если учесть, что давление по высоте ректификационной колонны падает, то, как следствие, снижается температура кипения и изменяется состав жидкой и паровой фаз, т.е. коэффициент разделения по высоте колонны не является *const.*

В работе [11] изложена теория многокомпонентных жидких растворов водорода, учитывающая неидеальность парожидкостного равновесия. При дальнейшем изложении будем ее называть теорией Шервуда. В основе теории лежит известное уравнение равновесия для любого i -го компонента смеси

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^o, \quad (1)$$

где ϕ_i — коэффициент фугитивности; y_i — мольная доля компонента в паровой фазе; P — давление;

γ_i — коэффициент активности; x_i — мольная доля компонента в жидкой фазе; f_i^o — фугитивность компонента в стандартном состоянии.

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_i , м³/моль, использован для представления неидеальности газа, а параметр бинарного взаимодействия A_{12} , Дж/моль — для неидеальности жидкости.

В случае бинарной смеси уравнение представлено в виде

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

где

$$B = B_0 \left(\frac{T}{20}\right)^{-b}, \quad (3)$$

$$A_{12} = 12.1(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^{1.6} \exp\left[\left(\frac{14.74}{T}\right)^6\right], \quad (4)$$

P_1^o , P_2^o — упругость паров компонентов, Па; x_1 , x_2 — мольная доля компонентов, мол. доли; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(моль К); индексы: 1 — легколетучий компонент, 2 — труднолетучий компонент.

Приведены коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода H_2 , HD, HT, D₂, DT, T₂. В табл. 1 представлены коэффициенты для изотопов H_2 , HD и D₂, используемые далее в расчетах.

Таблица 1. Коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода

Изотоп	B_0 (10 ⁶ м ³ /моль)	b	λ
H ₂	-151	1.44	1.731
HD	-167	1.52	1.471
D ₂	-184	1.64	1.224

Аналогичный подход изложен в работе [12]. Уравнение для парожидкостного равновесия записано в виде функции, связывающей мольную долю компонента в паровой фазе y_i с мольной долей компонента в жидкой фазе x_i с учетом неидеальности смеси:

$$y_i = x_i \frac{P_i^o}{P} \exp \left(\frac{B_i (P_i^o - P) + \Delta \bar{G}_i}{RT} \right), \quad (5)$$

где $\Delta \bar{G}_i$ – мольная избыточная свободная энергия смешения Гиббса.

Разработанная математическая модель включает уравнения материального и теплового балансов и уравнение равновесия. Выполнен расчет для смеси H_2 –HD. Однако выражения для вычисления B_i и $\Delta \bar{G}_i$ не приведены.

Отметим также, что в случае бинарной смеси уравнение (5) переходит в уравнение (2) при

$$\gamma_1 = \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_1}{RT} \right) = \exp \left(\frac{x_2^2 A_{12}}{RT} \right), \quad (6)$$

$$\gamma_2 = \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_2}{RT} \right) = \exp \left(\frac{x_1^2 A_{12}}{RT} \right). \quad (7)$$

В работе [13] теория Шервуда применена к бинарным D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и тройной D_2 –DT– T_2 изотопным смесям водорода. Коэффициент разделения определен по известному уравнению

$$\alpha = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1}, \quad (8)$$

Путем идентификации литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC, разработанной Андерсоном и Праусницем (1978) [14]. Расчет коэффициента разделения проведен по уравнению

$$\alpha = \frac{P_1^o \gamma_1}{P_2^o \gamma_2}. \quad (9)$$

Показано, что модель UNIQUAC адекватна по отношению к экспериментальным данным по коэффициентам разделения. Модель Шервуда и идеальная модель дают систематические отклонения при расчете фазового равновесия изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и D_2 –DT– T_2 .

Равновесный состав паровой фазы и температура точки росы для трехкомпонентной смеси H_2 –HD– D_2 , полученные экспериментально Ногге Н.И. и Арнольд Р.Д. (1951), приведены в работе [3] при различных наблюдаемых давлениях.

В данной работе по внешнему давлению и составу паровой фазы [3] определены температура

точки росы и состав жидкой фазы при рассмотрении смеси в качестве идеальной и неидеальной с использованием теории Шервуда и метода UNIQUAC. Найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности γ компонентов H_2 , HD, D_2 . Для изотопных смесей водорода H_2 – D_2 , H_2 –HD, HD– D_2 выполнено сравнение известных экспериментальных данных с расчетными, полученными по теории Шервуда на основе решения уравнения (2) и по модели UNIQUAC. Вычислены коэффициенты разделения α для смесей H_2 – D_2 , H_2 –HD, HD– D_2 при различных температурах кипения данных изотопных смесей в зависимости от давления и состава. Расчеты выполнены на языке программирования Pascal. Для расчета коэффициента разделения α применен закон Рауля–Дальтона для неидеальных смесей (уравнение (9)). Принято, что паровая фаза является идеальной, а основное сопротивление сосредоточено в жидкости. Такое допущение является приемлемым при низких и средних давлениях. В этом случае фугитивность компонента в смеси равна парциальному давлению. Расчет равновесного состава паровой фазы y_i^* проведен по уравнению Рауля – Дальтона для неидеальных смесей

$$y_i^* = \frac{P_i^o}{P} x_i \gamma_i. \quad (10)$$

Такой подход применяется в отечественной и зарубежной практике, например для расчета процесса периодической экстрактивной ректификации [6] и для расчета процесса микропузырьковой дистилляции [15].

Автором статьи проведены многолетние теоретические и производственные исследования процесса ректификации этилового спирта и выполнены расчеты различных схем брагоректификационных установок с использованием методов UNIQUAC и NRTL при расчете фазового равновесия на тарелке колонны по уравнению (10).

Упругость паров чистых компонентов H_2 , D_2 , HD

При расчете фазового равновесия изотопных смесей водорода в системе пар – жидкость большое значение отводится упругости паров чистых компонентов, для вычисления которой используют эмпирические уравнения в виде зависимости упругости паров от температуры. При обработке экспериментальных данных по упругости паров изотопов водорода H_2 , D_2 , HD [3, 16–20], полученных в ограниченных и широких диапазонах температур, исследователями предложены различные эмпирические уравнения [16–18, 21, 22]. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных позволило остановиться на следующих зависимостях.

Упругость паров H₂. В библиотеке данных среды программирования Nysys содержатся сведения по физико-химическим свойствам изотопов водорода (*n*-H₂, *o*-H₂ и *p*-H₂) и приведено уравнение Антуана, в котором константы Антуана найдены при обработке большого количества экспериментальных данных. Для нормального водорода *n*-H₂ уравнение Антуана имеет вид

$$\ln P_{H_2}^0 = 9.1827 - \frac{107.929}{T} + 0.164099 \ln T + 6,0218 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, \quad (11)$$

где $P_{H_2}^0$ — упругость паров, кПа; T — температура, К.

Упругость паров D₂. Для расчета упругости паров нормального дейтерия принято уравнение [17]

$$\lg P_{D_2}^0 = 8,58549 - \frac{74,2894}{T} - 0,029345 \cdot T + 0,00047507 \cdot T^2,$$

где $P_{D_2}^0$ — упругость паров дейтерия, Па; T — температура, К.

Упругость паров HD. Для расчета упругости паров дейтерида водорода HD принято уравнение [21]

$$\ln P_{HD}^0 = 9,9296 - \frac{129,372}{T} + 0,019 \cdot T + 0,00022606 \cdot T^2,$$

где P_{HD}^0 — упругость паров дейтерида водорода, кПа; T — температура, К.

Фазовое равновесие пар — жидкость и коэффициент разделения H₂—D₂

Вычислим коэффициент разделения $\alpha_{H_2-D_2}$ компонентов H₂ и D₂ на основе теории многокомпонентных жидких растворов водорода по уравнению (8). Для этого выражение (2) запишем в виде

$$P - x_{H_2} P_{H_2}^0 \gamma_{H_2} \exp\left(\frac{B_{H_2} P_{H_2}^0 - B_{H_2} P}{RT}\right) - x_{D_2} P_{D_2}^0 \gamma_{D_2} \exp\left(\frac{B_{D_2} P_{D_2}^0 - B_{D_2} P}{RT}\right) = 0, \quad (14)$$

где B_{H_2} и B_{D_2} — по уравнению (3), A_{12} — по уравнению (4), γ_{H_2} и γ_{D_2} — по уравнениям (6) и (7).

Для вычисления значений коэффициентов активности γ_{H_2} и γ_{D_2} необходимо знать температуру фазового равновесия пар — жидкость для заданного состава смеси и внешнего давления P , которое в эксперименте составляло 760 мм рт. ст. Для определения температуры найдем корень функции уравнения (14) одним из известных численных методов, например методом постепенного приближения. Вычисления температур кипения проведем для экспериментальных составов жидкой фазы исходной смеси (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные для смеси H₂—D₂ при 760 мм рт. ст.

Экспериментальные данные [1, 2]					Расчетные данные									
					UNIQUAC							$s_i = 1$	Шервуд	
x_{H_2}	y_{H_2}	γ_{H_2}	γ_{D_2}	$\alpha_{H_2-D_2}$ [5] по уравнению (9)	γ_{D_2}	γ_{H_2}	γ_{D_2}	T	$P_{H_2}^0$	$P_{D_2}^0$	$\alpha_{H_2-D_2}$	$\alpha_{H_2-D_2}^0$	$\alpha_{H_2-D_2}$	
0	0	1.090	1.000	2.53	0	1.0888	1	23.569	1757.02	760	2.517	2.312	2.417	
10	22.1	1.074	1.001	2.55	22.14	1.0737	1.0008	23.079	1567.32	656.92	2.560	2.377	2.444	
20	39.4	1.059	1.003	2.60	39.35	1.0596	1.0034	22.645	1411.33	574.18	2.596	2.443	2.462	
30	52.7	1.045	1.009	2.60	52.94	1.0467	1.0079	22.256	1281.47	506.88	2.625	2.510	2.473	
40	63.6	1.033	1.015	2.62	63.85	1.0350	1.0145	21.907	1172.02	451.40	2.649	2.577	2.476	
50	72.6	1.022	1.025	2.65	72.73	1.0249	1.0233	21.590	1078.64	405.07	2.667	2.645	2.471	
60	79.8	1.014	1.037	2.63	80.08	1.0163	1.0346	21.300	998.04	365.88	2.679	2.712	2.461	
70	85.9	1.008	1.052	2.62	86.24	1.0094	1.0487	21.033	927.65	332.33	2.687	2.779	2.444	
80	91.5	1.003	1.071	2.69	91.49	1.0043	1.0657	20.786	865.51	303.26	2.689	2.846	2.423	
90	96.0	1.001	1.088	2.67	96.03	1.0011	1.0861	20.554	810.03	277.80	2.688	2.912	2.397	
100	100	1.000	1.111	2.67	100	1	1.1102	20.334	760	255.23	2.682	2.978	2.368	

Примечание: P в мм рт. ст.; t в К, x_i и y_i в % мол.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные фазового равновесия смеси H_2-D_2 , изложенные в работах [1, 2] и проанализированные в работе [5], и расчетные, полученные по теории Шервуда и методу UNIQUAC. Коэффициент разделения $\alpha_{H_2-D_2}$, вычисленный на основе экспериментальных значений и приведенный в [5], назван экспериментальным. Коэффициент разделения с индексом «о» отнесен к идеальной смеси.

На основе математической обработки экспериментальных данных по логарифмам коэффициентов активности компонентов ($\lg\gamma_{H_2}$ и $\lg\gamma_{D_2}$) найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC Δu_{12} и Δu_{21} между молекулами компонентов H_2 и D_2 (табл. 3). Параметры объема r и площади q для изотопа водорода H_2 приведены в среде моделирования Nysys: $r = 0,4092$; $q = 0,47549$ и приняты здесь и далее одинаковыми по всем изотопам водорода. Такое допущение является приемлемым, так как радиус изотопов водорода примерно одинаков и составляет: $r_{H_2} = 0,7414 \times 10^{-10}$ м, $r_{HD} = 0,7413 \times 10^{-10}$ м, $r_{HT} = 0,7414 \times 10^{-10}$ м, $r_{D_2} = 0,7417 \times 10^{-10}$ м, $r_{DT} = 0,7417 \times 10^{-10}$ м $r_{T_2} = 0,7414 \times 10^{-10}$ м [23].

Поиск Δu_{12} и Δu_{21} проходил следующим образом. Произвольно задавались параметры Δu_{12} и Δu_{21} (индексы: 1 – легколетучий компонент, 2 – труднолетучий компонент) и рассчитывали равновесные составы жидкой и паровой фаз. Температуру кипения изотопной смеси заданного состава вычисляли по алгоритму, блок-схема которого приведена в [24]. При итерационном поиске температуры кипения вычислялись упругости паров компонентов и состав равновесной паровой фазы до достижения равенства единице суммы концентраций компонентов в паровой фазе. Точность расчета составляла 10^{-10} . В процессе поиска Δu_{12} и Δu_{21} вычислялись коэффициенты активности компонентов γ_{H_2} и γ_{D_2} по уравнению UNIQUAC [14] и коэффициент разделения по уравнению (9). При достижении суммарного минимального отклонения (по абсолютной величине) расчетных значений десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов

от экспериментальных поиск параметров энергетического взаимодействия заканчивался. Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что равновесная кривая в координатах $y-x$ не имеет точки азеотропа, т.е. смесь H_2-D_2 не азеотропна.

В табл. 2 приведены расчетные значения температуры кипения смеси H_2-D_2 при изменении концентрации компонента H_2 в жидкой фазе от 0 до 100 % мол. для давления 760 мм рт. ст., коэффициент разделения $\alpha_{H_2-D_2}$ и упругости паров $P_{H_2}^o$, $P_{D_2}^o$ при температуре кипения смеси T . На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Сплошными линиями показаны расчетные кривые логарифма коэффициента активности $\lg\gamma_{H_2}$, $\lg\gamma_{D_2}$ компонентов H_2 и D_2 при давлении 760 мм рт. ст. Получено хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных. Максимальное относительное отклонение по коэффициентам активности компонентов составило 0.5 %.

Найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия (табл. 3) применены для вычисления коэффициента разделения для различных значений общего давления. На рис. 2 и 3 показаны зависимости коэффициента разделения α от концентрации H_2 в жидкой фазе для давлений 760 мм рт. ст. и 1100 мм рт. ст.

Построенные зависимости отражают поведение кривых при рассмотрении смеси в качестве идеальной $\alpha^o(1)$, полученной по теории Шервуда

Таблица 3. Параметры модели UNIQUAC Δu_{12} и Δu_{21} для смесей H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$

Смесь	Δu_{12} , кал/моль	Δu_{21} , кал/моль
$H_2(1) - D_2(2)$	7.27	1.65
$H_2(1) - HD(2)$	3.12	0.45
$HD(1) - D_2(2)$	1.70	0.42

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

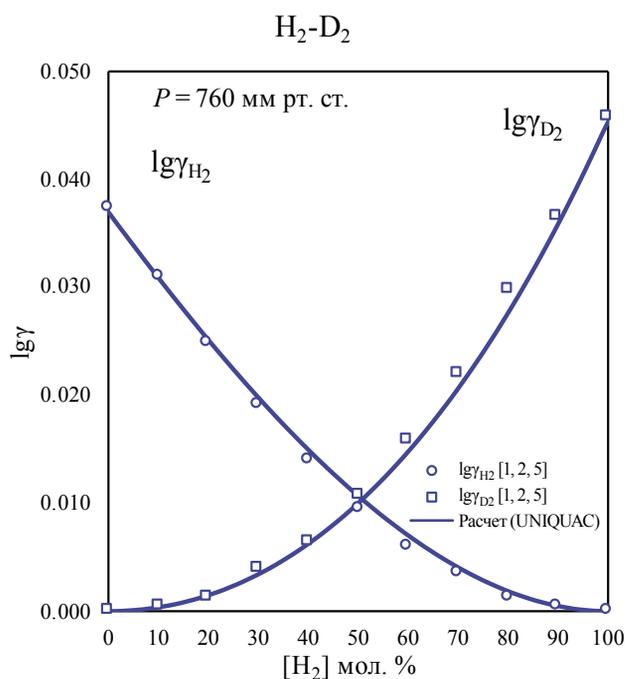


Рис. 1. Зависимости логарифма коэффициента активности компонентов H_2 и D_2 от концентрации компонента H_2 в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст.

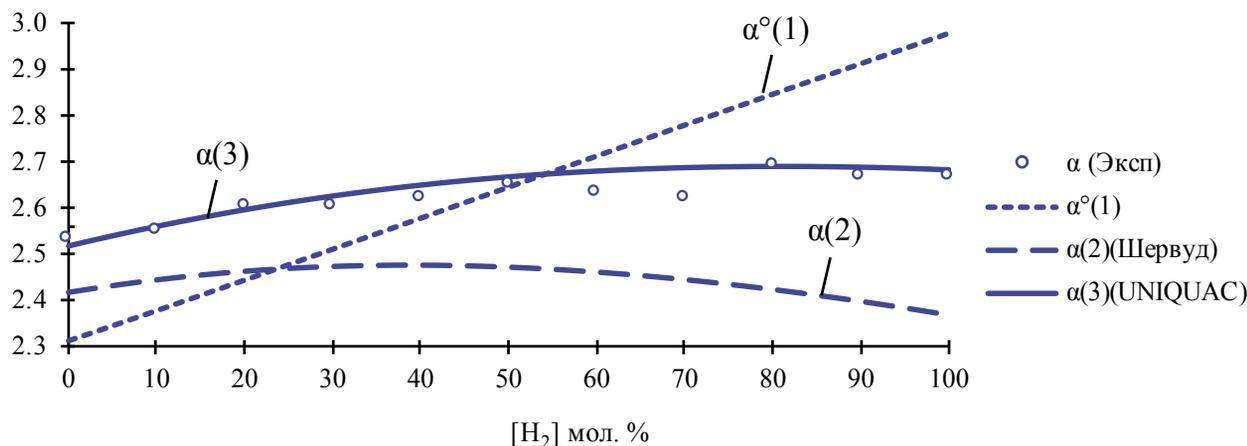


Рис. 2. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2-\text{D}_2}$ от концентрации H_2 в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

$\alpha(2)$ и по методу UNIQUAC $\alpha(3)$. Кривые, вычисленные с учетом неидеальности смеси, являются слегка выпуклыми к оси абсцисс, а линия, полученная для идеальной смеси, является практически прямой, со значительным углом наклона к оси абсцисс. Анализ рис. 2 и 3 показывает, что с ростом давления α снижается, что отвечает известным представлениям о коэффициенте разделения изотопных смесей водорода. Кривые, построенные при 760 мм рт. ст., согласуются с анализом данных, изложенным в [5]. Преимуществом используемой модели UNIQUAC является то, что по найденным параметрам энергетического бинарного взаимодействия между молекулами компонентов можно прогнозировать поведение коэффициента разделения α при различных давлениях и составах изотопной смеси.

На следующем этапе проведены расчеты температур кипения смеси H_2-D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях (рис. 4). Полученные расчетные кривые являются вогнутыми. Пунктирной линией в качестве примера показана кривая для давления 760 мм рт. ст., вычисленная при рассмотрении смеси в качестве идеальной. Наблюдается небольшое отклонение в температурах кипения смеси в области средних концентраций.

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения H_2-HD

Для смеси H_2-HD экспериментальные данные представлены в виде графических зависимостей десятичных логарифмов коэффициентов актив-

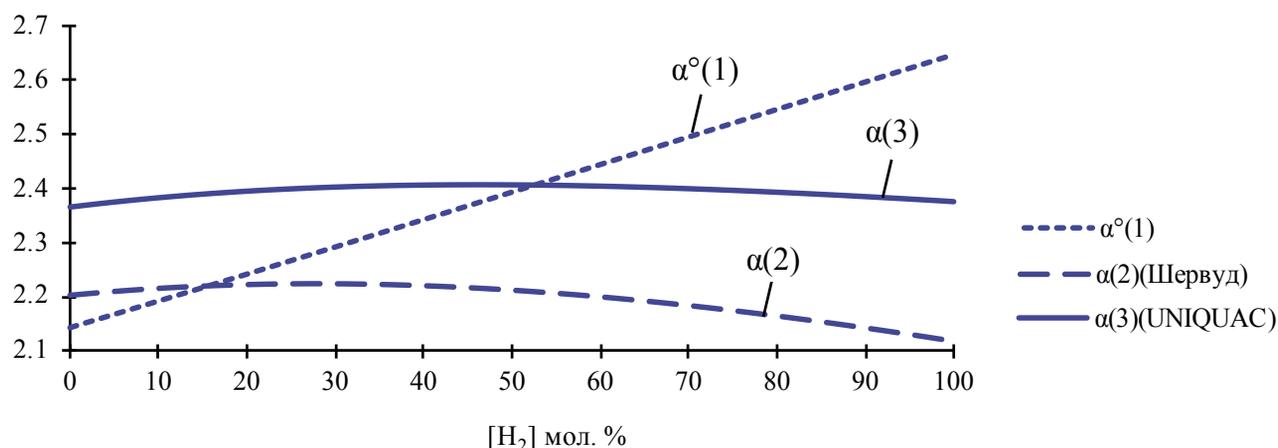


Рис. 3. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2-\text{D}_2}$ от концентрации H_2 в жидкой фазе для давления 1100 мм рт. ст.

ности компонентов H_2 и HD от мольной концентрации H_2 в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст. [2, 5]. В связи с отсутствием экспериментальных значений равновесных составов жидкой x и паровой фаз y их состав определен следующим образом. Первоначально проведено потенцирование десятичных логарифмов. Для составов x_{H_2} определены численные значения γ_{H_2} , для x_{HD} — значения γ_{HD} . Затем для составов смеси H_2 –HD при изменении H_2 от 0 до 100 % мол. вычислена температура кипения по алгоритму, изложенному в [24], с учетом экспериментальных коэффициентов активности компонентов до достижения равенства единице суммы концентраций компонентов в паровой фазе. Точность расчета составляла 10^{-10} . Полученные значения температуры и равновесных составов жидкой x_{H_2} и паровой y_{H_2} фаз названы экспериментальными и приведены в табл. 4.

Аналогично вышеописанной процедуре поиска найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC (табл. 3). Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что смесь H_2 –HD не азеотропна. Для заданных составов жидкой фазы x_{H_2} (табл. 4) вычислены равновесные составы паровой фазы γ_{H_2} при давлении 760 мм рт. ст. Расчетные значения коэффициентов активности γ_{H_2} и γ_{HD} , определенные по уравнению UNIQUAC, логарифмировали, и полученные значения сравнивали с экспериментальными данными десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов H_2 и HD. Процедура поиска параметров бинарного энергетического взаимодействия заканчивалась при достижении суммарного минимального отклонения (по абсолютной величине) расчетных значений десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов от экспериментальных.

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные данные: состав паровой фазы, коэффициенты активности компонентов, значения температур кипения смеси H_2 –HD различного состава при давлении 760 мм рт. ст., упругости паров $P_{H_2}^0$, P_{HD}^0 в зависимости от температуры кипения и коэффициент разделения $\alpha_{H_2-HD}^0$. Сплошными линиями на рис. 5 показаны расчетные кривые десятичного логарифма коэффициента активности компонентов H_2 и HD при изменении концентрации компонента H_2 в жидкой фазе. Максимальное относительное отклонение по коэффициентам активности компонентов H_2 и HD составило 0,4 %.

Расчетные исследования коэффициента разделения, выполненные в широком диапазоне изменений общего давления, также показали отличие качественного поведения кривой коэффициента разделения $\alpha_{H_2-HD}^0$, полученной с использованием коэффициентов активности компонентов (метод UNIQUAC, теория Шервуда) и при рассмотрении смеси в качестве идеальной (рис. 6). Характер поведения кривых для смеси H_2 –HD аналогичен поведению кривых для смеси H_2 – D_2 .

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения HD– D_2

Данные по парожидкостному равновесию y – x изотопной смеси HD– D_2 не удалось обнаружить в отечественной и зарубежной литературе. В работе [3] приведена одна экспериментальная точка следующих параметров (табл. 5): температура точки росы $t = 20.04$ К, наблюдаемое давление $P = 223.5$ мм рт. ст., концентрация HD в паровой фазе $\gamma_{HD} = 0.008$ мол. дол., концентрация D_2 в паровой фазе $y_{D_2} = 0.992$ мол. дол.

Определение параметров бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC Δu_{12}

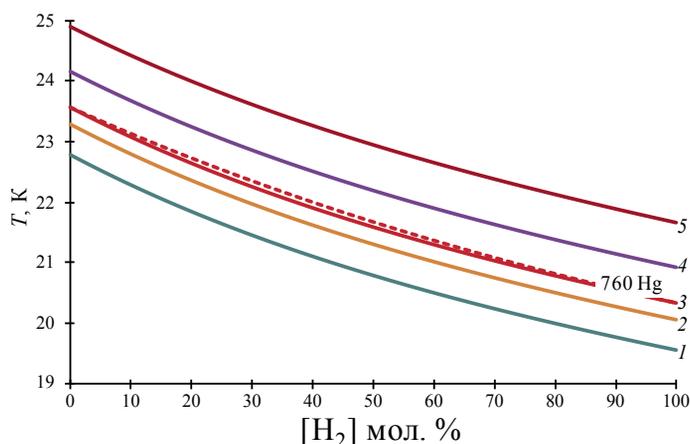


Рис. 4. Зависимости температуры кипения H_2 – D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 760, 4 – 900, 5 – 1100 мм рт. ст.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные данные для смеси H₂-HD при давлении 760 мм рт. ст.

Расчетные данные										Шервуд				
UNIQUAC											$\gamma_i = 1$			
Экспериментальные данные [1]										$\alpha_{\text{H}_2\text{-HD}}$ по уравнению (9)	$\alpha_{\text{H}_2\text{-HD}}$			
$\lg \gamma_{\text{H}_2}$	$\lg \gamma_{\text{HD}}$	γ_{H_2}	γ_{HD}	x_{H_2}	y_{H_2}	T	$\lg \gamma_{\text{H}_2}$	γ_{HD}	$\lg \gamma_{\text{HD}}$			T	$P_{\text{H}_2}^0$	P_{HD}^0
0.0146	0	1.0342	1	0	0	22.142	0.0163	1	0	22.142	1244.94	760	1.7010	1.6380
0.0120	0.00045	1.0280	1.0010	10	15.87	21.911	0.0134	1.0004	0.0002	21.911	1173.21	709.75	1.7041	1.6518
0.0098	0.0011	1.0228	1.0025	20	29.84	21.694	0.0107	1.0015	0.0007	21.694	1108.69	664.90	1.7066	1.6655
0.0076	0.0020	1.0177	1.0046	30	42.20	21.490	0.0084	1.0034	0.0015	21.490	1050.39	624.67	1.7083	1.6791
0.0055	0.0035	1.0127	1.0081	40	53.17	21.298	0.0062	1.0062	0.0027	21.298	997.48	588.44	1.7090	1.6925
0.00395	0.0050	1.0091	1.0116	50	63.02	21.117	0.0044	1.0098	0.0043	21.117	949.26	555.64	1.7089	1.7059
0.0024	0.0070	1.0055	1.0162	60	71.87	20.946	0.0029	1.0144	0.0062	20.945	905.11	525.82	1.7081	1.7191
0.0013	0.0098	1.0030	1.0228	70	79.87	20.782	0.0016	1.0199	0.0086	20.782	864.53	498.59	1.7064	1.7321
0.0006	0.0125	1.0014	1.0292	80	87.17	20.626	0.0007	1.0265	0.0114	20.626	827.06	473.62	1.7041	1.7450
0.0002	0.0160	1.0005	1.0375	90	93.85	20.476	0.0002	1.0341	0.0146	20.477	792.33	450.61	1.7011	1.7577
0	0.0200	1	1.0471	100	100	20.334	0	1.0429	0.0182	20.334	760	429.33	1.6970	1.7700

Примечание: P в мм рт. ст.; γ в К, x и y в % мол.

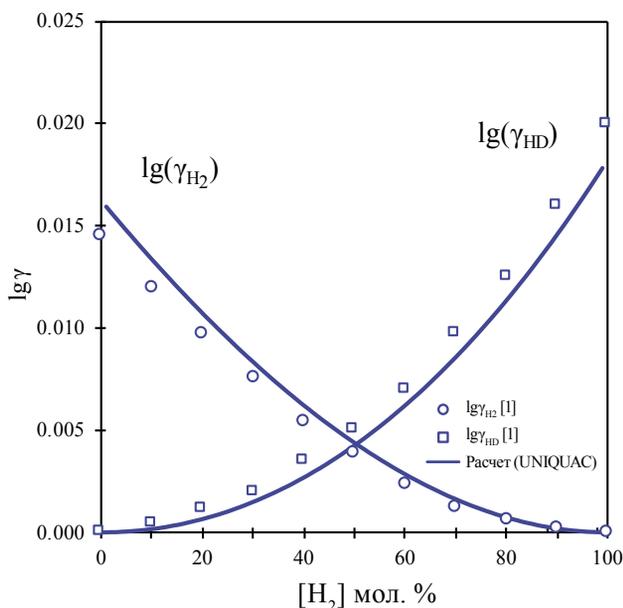


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента активности компонентов H₂ и HD при изменении концентрации компонента H₂ в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст.

и Δu_{21} проходило вышеописанным способом. Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что смесь HD-D₂ не азеотропна.

Аналогично процедуре поиска температуры кипения проведен поиск температуры точки росы для заданного давления до достижения равенства единицы функции

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1, \quad (15)$$

где K_i — константа фазового равновесия

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \gamma_i. \quad (16)$$

Найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия между молекулами HD и D₂ модели UNIQUAC (табл. 3) использованы для расчета фазового парожидкостного равновесия для смеси HD-D₂ при давлении 760 мм рт. ст. (табл. 5). Выполнен расчет коэффициента разделения смеси HD-D₂ с использованием коэффициентов активности компонентов (метод UNIQUAC, теория Шервуда) и при рассмотрении смеси в качестве идеальной (рис. 7). Характер поведения кривых аналогичен характеру поведения коэффициента разделения рассмотренных выше изотопных смесей H₂-D₂ и H₂-HD.

На рис. 8 в качестве примера приведена расчетная зависимость коэффициента разделения α_{HD-D_2} от температуры для состава смеси: HD = 20 % мол., D₂ = 80 % мол. Коэффициент разделения для идеальной смеси $\alpha^o(1)$ не зависит от состава смеси, а, вычисленный по теории Шервуда и методу UNIQUAC, изменяется в зависимости от состава смеси, и кривые коэффициента распределения при изменении состава смеси располагаются выше и ниже кривой для идеальной смеси.

В табл. 6 приведены расчетные данные для смеси HD-D₂ при давлении 760 мм рт. ст.

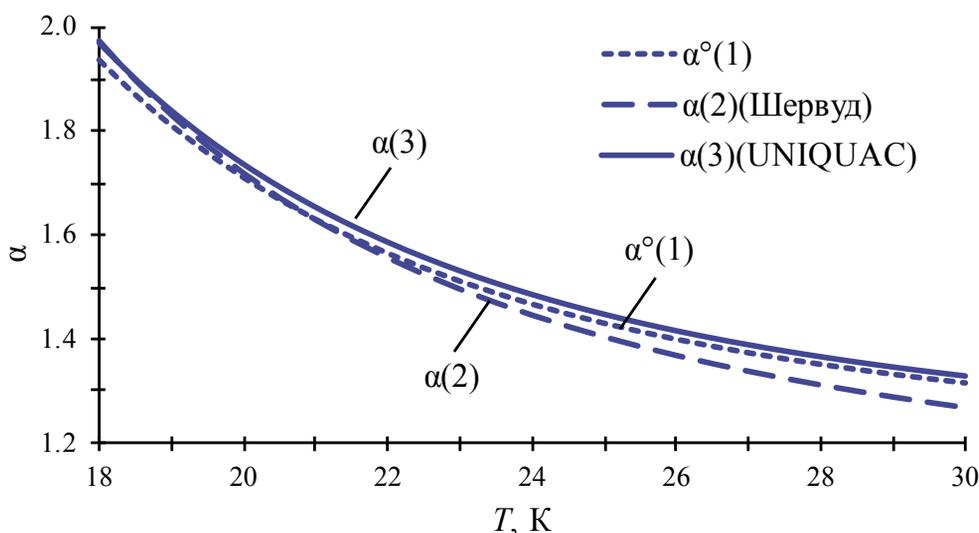


Рис. 6. Зависимости коэффициента разделения α_{HD-D_2} от концентрации H₂ в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные данные для смеси HD–D₂

				Расчетные данные				
P , мм рт. ст.	t , К	y_{HD} , мол. дол.	y_{D_2} , мол. дол.	t , К	x_{HD} , мол. дол.	x_{D_2} , мол. дол.	γ_{HD}	γ_{D_2}
223.5	20.04	0.008	0.992	19.992	0.00458	0.99542	1.025028	1.000001

Отметим, что найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для смеси HD–D₂ являются приближенными, так как определены по одной экспериментальной точке и в дальнейшем нуждаются в уточнении. Несмотря на их малое цифровое значение, характер кривых, полученных с их использованием, аналогичен кривым, построенным для смесей H₂–D₂ и H₂–HD.

В дальнейшем найденные параметры использованы для оценки профиля распределения компонентов H₂, HD и D₂ по высоте колонны.

Модель UNIQUAC встроена в среду моделирования сложных химико-технологических систем Nysys, которая позволяет рассчитывать каскады схем ректификационных колонн с прямыми и рецикловыми потоками. В парные бинарные энергетические параметры между компонентами можно вносить изменения, что является преимуществом среды моделирования Nysys.

Фазовые диаграммы y - x и t - x , y для смесей H₂-D₂, H₂-HD, HD-D₂

Значения энергетических параметров бинарного взаимодействия модели UNIQUAC использованы для расчета фазового равновесия смесей H₂-D₂, H₂-HD, HD-D₂. Фазовые диаграммы y - x и t - x , y при давлении 760 мм рт. ст. приведены

на рис. 9 и 10. По оси абсцисс отложена концентрация легколетучего компонента (ЛЛК) в жидкой фазе в % мол. Наиболее выпуклой является равновесная кривая смеси H₂-D₂, наименее — HD-D₂. Это означает, что для разделения смеси H₂-D₂ потребуется меньше теоретических ступеней.

Диаграмма t - x , y (рис. 10) наглядно показывает положение кривых кипения и конденсации для данных смесей по отношению друг к другу. На диаграмме t - x , y нанесены расчетные значения температур кипения чистых компонентов H₂, D₂ и HD.

Полученные параметры бинарного энергетического взаимодействия для смесей H₂-D₂, H₂-HD и HD-D₂ использованы для вычисления температуры точки росы трехкомпонентной смеси H₂-HD-D₂ и состава жидкой фазы по экспериментально определенному составу паровой фазы и наблюдаемому давлению (табл. 7). Расчетное значение температуры точки росы и концентрация H₂ в жидкой фазе сравнивались с экспериментальными, полученными Hoge H.J. и Arnold R.D. [3] для семи составов при разных давлениях. Процедура поиска температуры точки росы описана выше при рассмотрении фазового равновесия HD-D₂. Получено приемлемое согласие расчетных и экспериментальных данных по теории Шервуда и модели UNIQUAC.

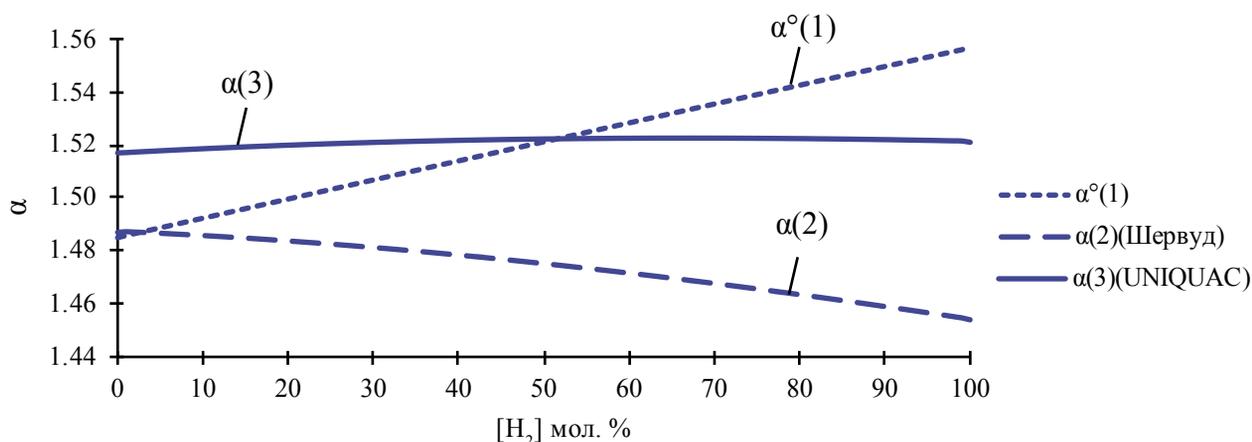


Рис. 7. Зависимости коэффициента разделения α_{HD-D_2} от концентрации HD в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

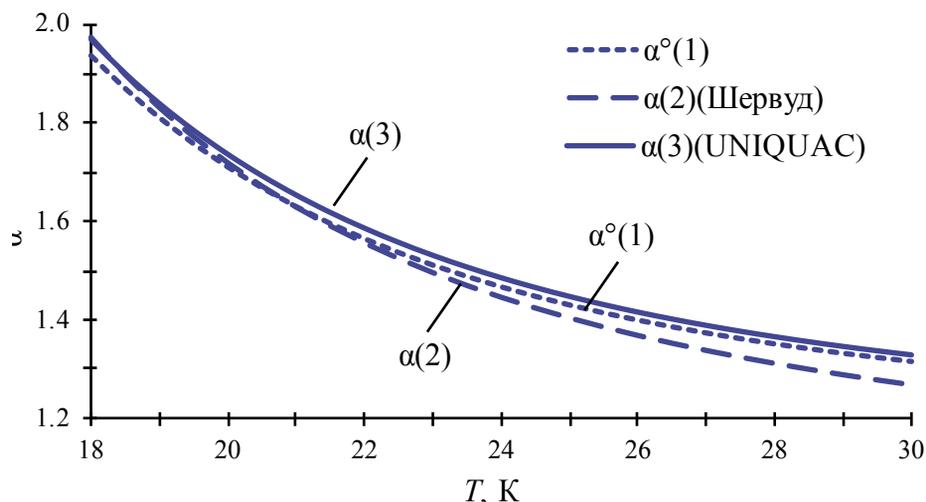


Рис. 8. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{HD-D}_2}$ от температуры для состава смеси: HD = 20 % мол., D₂ = 80 % мол.

Отметим, что при аналогичном расчете смеси H₂-HD-D₂ в качестве идеальной ($\gamma_i = 1$) расчетные данные получаются близкими к данным, приведенным в табл. 7, что можно объяснить тем, что в экспериментальных исследованиях измеренная концентрация в паровой фазе одного из ком-

понентов тройной смеси оказывалась близкой к нулю, а сам эксперимент представлял собой процесс однократного испарения (конденсации).

Для расчета температуры точки росы трехкомпонентной смеси H₂-HD-D₂, по теории Шервуда, использовались уравнения (18)–(21), приведен-

Таблица 6. Расчетные данные для смеси HD–D₂ при давлении 760 мм рт. ст.

UNIQUAC								($\gamma_i = 1$)	Шервуд		
x_{HD}	y_{HD}	T	γ_{HD}	γ_{D_2}	P_{HD}^o	$P_{\text{D}_2}^o$	$\alpha_{\text{HD-D}_2}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{-D}_2}^o$	T	y_{HD}	$\alpha_{\text{HD-D}_2}$
0	0	23.569	1.02144	1	1128.680	760	1.5170	1.4851	23.569	0	1.4874
10	14.44	23.396	1.01751	1.00021	1078.340	722.379	1.5186	1.4924	23.393	14.17	1.4858
20	27.54	23.232	1.01394	1.00085	1031.943	687.830	1.5199	1.4996	23.228	27.06	1.4838
30	39.46	23.075	1.01076	1.00194	989.047	656.003	1.5210	1.5068	23.070	38.83	1.4813
40	50.36	22.925	1.00797	1.00348	949.270	626.595	1.5217	1.5140	22.920	49.64	1.4784
50	60.35	22.782	1.00558	1.00550	912.278	599.340	1.5223	1.5212	22.777	59.60	1.4752
60	69.55	22.644	1.00360	1.00800	877.777	574.008	1.5225	1.5283	22.639	68.82	1.4716
70	78.03	22.512	1.00204	1.01100	845.511	550.397	1.5226	1.5355	22.508	77.40	1.4677
80	85.89	22.384	1.00091	1.01451	815.256	528.332	1.5224	1.5426	22.382	85.41	1.4635
90	93.20	22.261	1.00023	1.01856	786.810	507.655	1.5220	1.5496	22.260	92.92	1.4590
100	100	22.142	1	1.02315	760	488.231	1.5214	1.5566	22.142	100	1.4543

Примечание: P в мм рт. ст.; t в К; x_i и y_i в % мол.

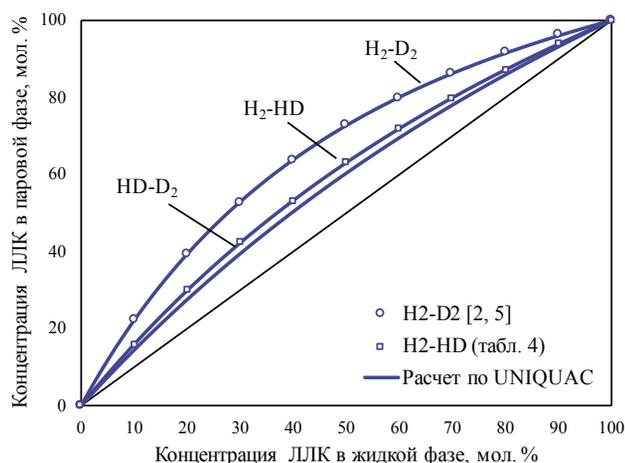


Рис. 9. Диаграммы y - x для изотопных смесей водорода H_2 - D_2 , H_2 - HD и HD - D_2 при давлении 760 мм рт. ст.

ные в [13]. Введены обозначения: H_2 — 1, HD — 2, D_2 — 3, где цифры обозначают номер компонента в соответствии с их летучестью. Легколетучим компонентом является H_2 , труднолетучим — D_2 , а HD — промежуточным компонентом, который по отношению к H_2 ведет себя как труднолетучий компонент, а по отношению к D_2 — как легколетучий во всем диапазоне концентраций.

Для выяснения влияния коэффициентов активности компонентов, вычисленных по модели UNIQUAC, теории Шервуда и равных единице, на профиль распределения концентраций компонентов H_2 , HD и D_2 по высоте колонны проведен

численный расчет процесса замкнутой ректификации методом «от ступени к ступени», заключающийся в расчете процесса однократного испарения на теоретической ступени. По известному составу жидкой фазы при заданном давлении определялись температура кипения и состав паровой фазы до достижения единицы состава паровой фазы. При расчете снизу вверх на каждой вышележащей тарелке (ступени) состав жидкости принимался равным составу пара, поднимающемуся с нижележащей тарелки.

Принято: профиль падения давлений по высоте колонны — линейный; тепловой баланс не оказывает влияния на разделение; давление внизу колонны — 1000 мм рт. ст., наверху колонны — 400 мм рт. ст.; число теоретических тарелок — 21; точность расчета — 10^{-10} ; концентрации компонентов в жидкой фазе — на первой ступени, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$, $x_{HD} = 60$, $x_{D_2} = 39.986$.

На рис. 11 приведен профиль распределения концентраций компонентов H_2 , HD и D_2 в жидкой фазе по высоте ректификационной колонны при замкнутой ректификации. Сплошными показаны кривые распределения, полученные с учетом коэффициентов активности компонентов по методу UNIQUAC, крупным пунктиром — по теории Шервуда, мелким пунктиром — при рассмотрении смеси в качестве идеальной при $\gamma_i = 1$. Для компонентов H_2 и HD получено значительное расхождение, для компонента D_2 линии практически совпадают. В данной трехкомпонентной смеси

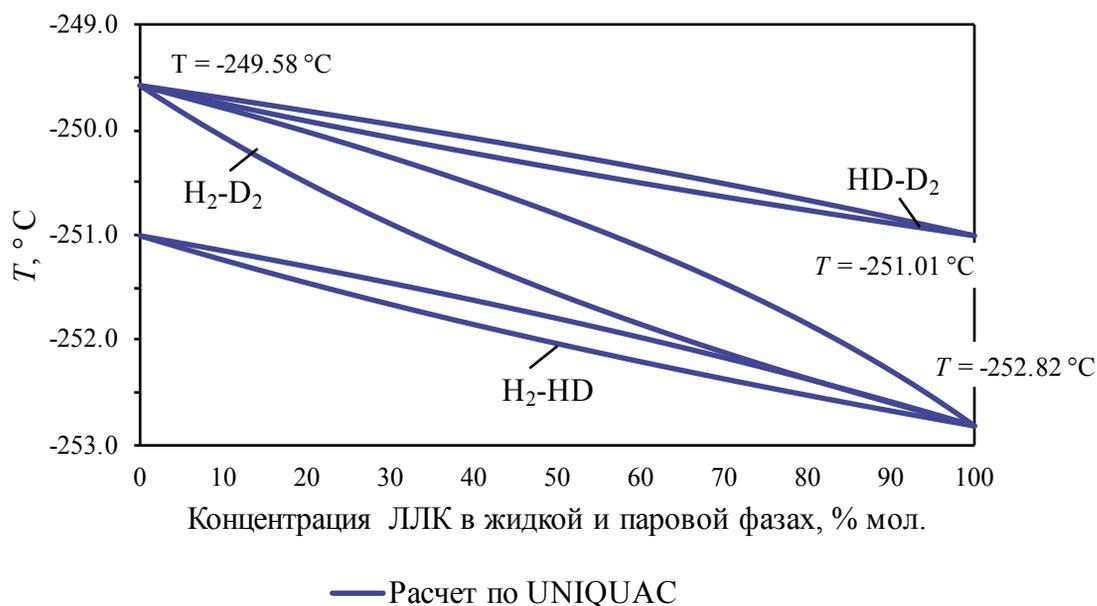


Рис. 10. Диаграмма t - x для изотопных смесей водорода H_2 - D_2 , H_2 - HD и HD - D_2 при давлении 760 мм рт. ст.

Таблица 7. Экспериментальные и расчетные данные фазового равновесия смеси H₂-HD-D₂

Экспериментальные данные [3]						Расчетные данные							
						UNIQUAC				Шервуд			
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>y</i> _{H₂}	<i>y</i> _{HD}	<i>y</i> _{D₂}	<i>x</i> _{H₂}	<i>t</i>	<i>x</i> _{H₂}	<i>x</i> _{HD}	<i>x</i> _{D₂}	<i>t</i>	<i>x</i> _{H₂}	<i>x</i> _{HD}	<i>x</i> _{D₂}
223.5	20.04	0	0.008	0.992	0	19.992	0	0.0046	0.9954	19.991	0	0.0046	0.9954
234	19.00	0.499	0.004	0.497	0.23	19.033	0.2157	0.0034	0.7809	18.993	0.2165	0.0035	0.7800
322	20.00	0.440	0.004	0.556	0.20	19.985	0.1937	0.0033	0.8030	19.949	0.1965	0.0034	0.8001
348.2	18.01	1	0	0	1	17.950	1	0	0	17.950	1	0	0
240	18.005	0.503	0.496	0.001	0.34	18.019	0.3311	0.6664	0.0025	17.995	0.3348	0.6628	0.0023
158	17.03	0.503	0.496	0.001	0.33	17.038	0.3163	0.6809	0.0028	17.012	0.3174	0.6800	0.0026
286	18.00	0.752	0.248	0	0.61	17.993	0.6034	0.3966	0	17.968	0.6123	0.3877	0

Примечание: *P* в мм рт. ст., *t* в К, *x_i* и *y_i* в мол. дол.

дейтерид водорода HD является промежуточным компонентом, поэтому наблюдается выраженный пик округлой формы. На нижних тарелках HD является легколетучим, но по мере возрастания концентрации легколетучего компонента H₂ на тарелках колонны и убыли труднолетучего компонента D₂ летучесть HD заметно снижается, он становится труднолетучим, и его концентрация на верхних тарелках резко снижается.

Полученный результат подтверждает необходимость учета неидеальности изотопных смесей при поиске оптимального режима работы колонны или каскада колонн при низкотемпературной ректификации, когда концентрации изотопов водорода изменяются в широком диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе математической обработки известных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H₂-D₂, H₂-HD, HD-D₂ определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности компонентов H₂, D₂, HD. Выполнен расчет фазового равновесия смесей, построены диаграммы *y-x* и *t-x,y*.

Расчетные исследования коэффициента разделения показали отличие качественного поведения кривой коэффициента разделения, полученной с использованием коэффициентов активности компонентов по методу UNIQUAC, по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве

идеальной. Для неидеальных смесей кривые коэффициента разделения являются слегка выпуклыми к оси абсцисс, а для идеальных — практически прямыми линиями со значительным углом наклона к оси абсцисс.

Выявлено небольшое отклонение в области средних концентраций в температурах кипения бинарной смеси, вычисленных при постоянном внешнем давлении *P = const* с учетом неидеальности жидкой фазы и при рассмотрении смеси в качестве идеальной.

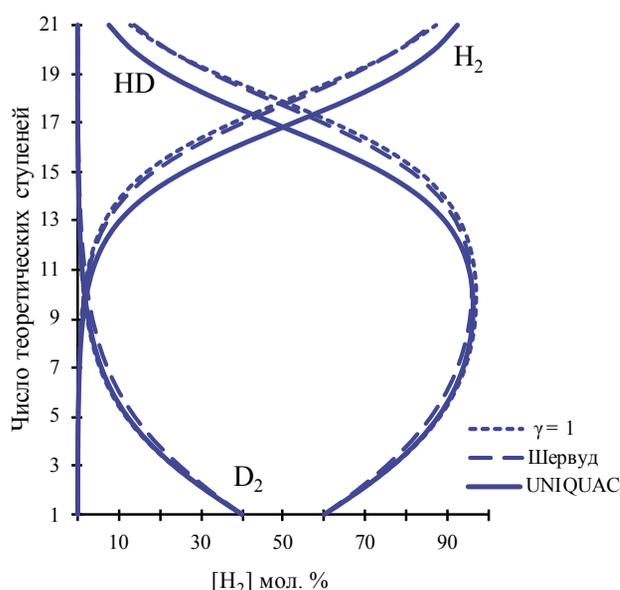


Рис. 11. Профили распределения концентраций компонентов H₂, HD и D₂ по высоте колонны при замкнутой ректификации.

На основе численного эксперимента исследован профиль распределения компонентов H_2 , D_2 , HD по высоте 21-й тарельчатой ректификационной колонны для модельной трехкомпонентной смеси H_2 – D_2 –HD состава, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$, $x_{HD} = 60$, $x_{D_2} = 39.986$. Выполнен расчет процесса замкнутой ректификации для идеальной смеси, по теории Шервуда и по методу UNIQUAC. Выявлено расхождение в профилях для H_2 и HD.

Наличие параметров бинарного энергетического взаимодействия между молекулами изотопов водорода модели UNIQUAC дает возможность проводить численный анализ разделения бинарных и трехкомпонентной изотопных смесей водорода низкотемпературной ректификацией в среде моделирования сложных химико-технологических систем при различных режимах работы ректификационной колонны или каскада колонн (состав, давление, число теоретических тарелок, номер тарелки питания, флегмовое число и т.д.) с целью поиска оптимальных структурных схем разделения с последующей идентификацией по экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Timmerhaus K.D., Weitzel D.H., Flynn T.M.* // Chem. Eng. Prog. 1958. V. 54. P. 35.
2. *Newman R.B.* // Bull. Internat. Inst. Reirig. Annex. 1955. V. 3. P. 390–392.
3. *Hoge H.J., Arnold R.D.* // J. of Research of the National Bureau of Standards. 1951. V. 47. No 2. P. 63. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/47/jresv47n2p63_a1b.pdf
4. *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.
5. *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.: Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники, 1961. 150 с.
6. *Иванов И.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н.* // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 239.
7. *Короткова Т.Г., Константинов Е.Н.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 2012. № 1. С. 108.
8. *Niculescu A., Constantin T., Ana G., Draghia M.* // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 124. P. 752. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.081>
9. *Iraola E., Nogués J.M., Sedano L. et al.* // Fusion Engineering and Design, 2021, 169, 112452. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112452>
10. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Кулов Н.Н.* // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 1. С. 3. DOI: 10.31857/S0040357121010097
11. *Sherwood A.E., Souers P.C.* // Nuclear Technology — Fusion. 1984. V. 5(3). P. 350. <https://doi.org/10.13182/FST84-A23110>
12. *Alekseev I., Arkhipov Ev., Bondarenko S. et al.* // Review of Scientific Instruments 86, 125102 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4936413>
13. *Короткова Т.Г.* // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 6. С. 459. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-459-472>
14. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Dec. DeV. 1978. V. 17. No 4. P. 552–567. doi:10.1021/i260068a028
15. *Al-yaqoobi Atheer, Hogg D., Zimmerman W.B.* // Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering. V. 2016, Article ID 5210865, 10 P. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5210865>
16. *Scott R.B., Brickwedde F.G., Urey H.C., Wahl M.H.* // The J. of Chem. Phys. 1934.V. 2. P. 454 . DOI: 10.1063/1.1749509
17. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: «Химия», 1989. 672 с.
18. *Штмехер М.С.* Топлива и рабочие тела ракетных двигателей: Учеб. пособие для авиационных вузов. М.: «Машиностроение», 1976. 304 с.
19. *Фаркаш Л.* // Успехи физ. наук. 1935. Т. XV. Вып. 1. С. 13.
20. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: «Наука», 1972. 424 с.
21. *Sherwood A.E.* // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 51. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80374-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80374-7)
22. *Fookson A., Pomerantz P., Rothberg S.* // J. of Research of the National Bureau of Standards. 1951. V. 47. 6. P. 449. DOI:10.6028/JRES.047.052
23. *Aldehani M.* Hydrogen-Water Isotope Exchange in a Trickle Bed Column by Process Simulation and 3D Computational Fluid Dynamics Modelling. 2016. https://eprints.lancs.ac.uk/id/eprint/82667/1/2016_Mohammed_PhD.pdf
24. *Короткова Т.Г., Касьянов Г.И.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 800. DOI: 10.31857/S0044453721050186