

относительно больших количествах возможно получать также гипохлориты, если подвергать плазменной обработке концентрированные растворы хлорида натрия. Однако, учитывая, что большая часть гипохлоритов при таком способе синтеза расходуется в реакции с пероксидом водорода, следует сделать вывод, что рассматриваемый способ синтеза окислителей наиболее перспективно использовать для получения смесей пероксида водорода и хлоритов.

Литература

1. *Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 3. – С. 260-278.
2. *Пивоваров А.А., Тищенко А.П.* Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. – Днепропетровск.: Грек, 2006. – 225 с.
3. *Кравченко О.В.* Суміщені процеси отримання поліоксидів водню і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі: Дис. д-ра. техн. наук: 05.17.01. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – 301 с.
4. *Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И.* и др. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.127-133.
5. *Николенко Н.В., Захаров Р.И., Калашикова А.Н., Пивоваров А.А.* Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия// Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. № 5. – С 138-146.
6. *Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С 104-108.
7. *Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашикова А.Н.* Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда // Химия высоких энергий – 2013. – Т. 47, № 5. – С.394–399.

УДК 661.321 (075.8)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ pH ОТ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДА И ГИДРОСУЛЬФИДА БАРИЯ В РАСТВОРЕ

Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ pH ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ СУЛЬФІДУ ТА ГІДРОСУЛЬФІДУ БАРІЮ У РОЗЧИНІ

Цейтлін М.А., Райко В.Ф.

MATHEMATICAL MODELING OF pH DEPENDENCE ON BARIUM SULFIDE TO HYDROSULFIDE RATIO IN A SOLUTION

Tseitlin M.A., Raiko V.F.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
mzeit@mail.ru

Рассмотрен расчет равновесного состава раствора в системе сульфид – гидросульфид бария – сероводород – вода. Предложена система уравнений, которая с высокой достоверностью описывает изменение pH в зависимости от отношения общих концентраций бария и серы в растворе, что, в частности, может быть использовано для расчета скорости абсорбции диоксида углерода.

Ключевые слова: равновесие, сульфид бария, гидросульфид бария, сероводород, система уравнений

Розглянуто розрахунок рівноважного складу розчину в системі сульфід – гідросульфід барію – сірководень – вода. Запропонована система рівнянь, яка з високою достовірністю описує зміну pH в залежності від відношення загальних концентрацій барію та сірки у розчині, що, зокрема, може бути використано при визначенні швидкості абсорбції діоксиду вуглецю.

Ключові слова: рівновага, сульфід барію, гідросульфід барію, сірководень, система рівнянь

The article considers calculating the equilibrium composition of the solution in the barium sulphide / barium hydrosulphide / hydrogen sulphide / water system. It proposes a system of equations that reliably describes the pH change as a function of the barium to sulphur total concentration ratio in the solution. These equations can be particularly useful in calculating the rate of absorption of carbon dioxide.

Keywords: balance, barium sulphide, barium hydrosulphide, hydrogen sulphide, system of equations

Одним из основных продуктов производство бариевых солей является углекислый барий, который находит применение в стекольной промышленности, в частности, в производстве стекла специальных сортов и является сырьем для получения многих других солей бария. По одной из технологий BaCO_3 получают путем карбонизации (обработки газом, содержащим диоксид углерода) раствора сульфида бария по реакции



Расчет оборудования для проведения этого процесса связан с определением параметров межфазного равновесия, в частности, равновесных давлений сероводорода и, в особенности, концентрации иона OH^- , так как эта величина определяет кинетику абсорбции диоксида углерода (см. например [1]). Поэтому для технологии производства карбоната бария практический интерес представляют методы, позволяющие рассчитывать ионный состав раствора в системе $\text{BaS} - \text{Ba}(\text{HS})_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$. Разработка такого метода и была целью данной работы.

Механизм процесса карбонизации сложнее, чем можно представить, рассматривая реакцию (1). Согласно работе [2] сульфид бария в водном растворе подвергается гидролизу:



В результате протекания реакции (2) в растворе возникает избыток ионов OH^- , который и определяет щелочную реакцию раствора сульфида бария. Ион бария, образовавшийся по реакции (2), реагирует с карбонат-ионом



Сама по себе реакция (3) протекает в ионной форме и ее скорость должна быть достаточно большой. Как следствие, концентрация растворенного BaCO_3 будет значительно меньше, чем сульфида бария. Поэтому влияние карбоната бария на состав карбонизируемого раствора должно быть незначительным.

Сульфид бария, являющийся солью сильного основания, в растворе практически полностью диссоциирован. Поэтому на начальных стадиях процесса карбонизации при мольном отношении $\text{Ba}^{2+} / \text{HS}^- > 0,5$ раствор имеет высокое значение pH вследствие протекания реакции (2). На последующих стадиях, при $\text{Ba}^{2+} / \text{HS}^- < 0,5$, иными словами, после того как сульфид бария полностью превращен в гидросульфид, следует ожидать быстрого падения pH раствора. Гидросульфид ион, образовавшийся по реакции (2), присоединяет протон по реакции:



Эта реакция протекает тем в большей степени, чем меньше pH раствора. Образовавшийся сероводород десорбируется из раствора. Таким образом, кинетика карбонизации на разных стадиях должна существенно различаться.

Расчет равновесного состава раствора в системе сульфид – гидросульфид бария – сероводород – вода представляет собой достаточно сложную задачу, что обусловлено содержанием большого числа частиц и молекул. При этом из всех компонентов раствора методами аналитической химии сравнительно легко могут быть определены только общие концентрации серы, бария и диоксида углерода. Обычно такие методы [3] основываются на данных о равновесии протекающих в растворе реакций и включают уравнения материального баланса ионов и условие электронейтральности раствора.

Будем в первом приближении считать, что равновесный раствор содержит следующие ионы и молекулы: H^+ , OH^- , H_2O , Ba^{2+} , HS^- , S^{2-} , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2S , причем раствор близок по свойствам к идеальному.

Концентрацию воды обычно полагают постоянной и учитывают в ионном произведении воды. Для расчета концентраций остальных компонентов раствора по результатам определения общей концентрации бария – $[\text{Ba}_{\text{общ}}]$ и серы $[\text{S}_{\text{общ}}]$ необходимо иметь систему из семи уравнений. В качестве таковых воспользуемся уравнениями электролитической диссоциации, константы которых можно записать в виде следующей системы уравнений:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = k_w, \quad (5)$$

$$[\text{H}^+][\text{HS}^-] = k_{s1}[\text{H}_2\text{S}], \quad (6)$$

$$[\text{H}^+][\text{S}^{2-}] = k_{s2}[\text{HS}^-], \quad (7)$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = k_b[\text{Ba}(\text{OH})_2], \quad (8)$$

где: k_w , k_{s1} , k_{s2} , k_b – ионное произведение воды, константы диссоциации сероводорода по первой и второй ступени и гидроксида бария, соответственно. Для перечисленных выше компонентов раствора можно записать также следующие балансовые уравнения:

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaS}] = [\text{Ba}_{\text{і аù}}], \quad (9)$$

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S_{i\text{аù}}] \quad (10)$$

и уравнение электронейтральности раствора

$$2[Ba^{2+}] + [H^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-] \quad (11)$$

Из всех перечисленных компонентов раствора сульфида бария практический интерес с точки зрения целей данной работы, как уже указывалось, представляют только концентрации иона гидроксида, как определяющего скорость абсорбции диоксида углерода, и недиссоциированного сероводорода. От концентрации последнего зависит равновесное давление H_2S над раствором. Для того чтобы найти решение системы уравнений (5) – (11) введем обозначения, упрощающие запись:

$$H^+ = \hat{e}, \quad OH^- = \hat{u}, \quad Ba^{2+} = \hat{a}_2, \quad HS^- = \hat{n}_1, \quad S^{2-} = \hat{n}_2, \quad Ba(OH)_2 = \hat{a}, \quad H_2S = \hat{n}, \quad [Ba_{i\text{аù}}] = \hat{a}_0, \quad (12)$$

и решим систему уравнений относительно концентрации иона водорода (κ) методом последовательных исключений. В итоге получим уравнение:

$$\frac{2\hat{a}_0 k_{b2} \hat{e}^2}{k_u^2 + k_{b2} \hat{e}^2} + \hat{e} = \frac{k_u}{\hat{e}} + \frac{\hat{n}_0 (\hat{e} + 2k_{s2})}{\hat{e}^2 / k_{s1} + \hat{e} + k_{s2}} \quad (13)$$

Уравнение (13) можно незначительно упростить, исключив k_{s2} , так как $\kappa \gg k_{s2}$:

$$\frac{2\hat{a}_0 k_{b2} \hat{e}^2}{k_u^2 + k_{b2} \hat{e}^2} + \hat{e} = \frac{k_u}{\hat{e}} + \frac{\hat{n}_0 \hat{e}}{\hat{e}^2 / k_{s1} + \hat{e}} \quad (14)$$

После приведения к общему знаменателю получим уравнение пятой степени относительно κ :

$$\kappa^5 k_{b2} + \kappa^4 k_{b2} (2\hat{b}_0 + k_{s1}) + \kappa^3 [k_{b2} k_{s1} (2\hat{b}_0 - c_0) + k_u (k_u - k_{b2})] + \kappa^2 k_{s1} k_u (k_u - k_{b2}) - \kappa k_u^2 (k_u + c_0 k_{s1}) - k_u^3 k_{s1} = 0 \quad (15)$$

Далее, учитывая, что $\hat{b}_0 \gg k_{s1}$, а $k_u \ll k_{b2}$ упростим уравнение:

$$\kappa^5 k_{b2} + 2\kappa^4 k_{b2} \hat{b}_0 + \kappa^3 k_{b2} [k_{s1} (2\hat{b}_0 - c_0) - k_u] - \kappa^2 k_{s1} k_u k_{b2} - \kappa k_u^2 (k_u + c_0 k_{s1}) - k_u^3 k_{s1} = 0 \quad (16)$$

Аналитическое решение уравнения пятой степени неизвестно, поэтому для нахождения зависимости $\kappa = f(\hat{b}_0, c_0)$ уравнение (12) решали численными методами на ЭВМ с использованием стандартного программного обеспечения. Физико-химические константы заимствованы из [5] и при 25 °С были приняты следующими: $k_{b2} = 0,23$, $k_{s1} = 6 \cdot 10^{-8}$, $k_u = 10^{-14}$. Здесь следует отметить, что приводимые в разных справочниках значения этих констант весьма разнятся между собой.

Результаты решения в графической форме представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что расчетное значение рН раствора сульфида бария зависит от его концентрации и составляет 12,9 – 13,4. Экспериментально найденное рН раствора ниже. Результаты непосредственного измерения рН растворов сульфида бария различной концентрации приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в ней данных в интересующем нас диапазоне фактическое рН растворов ниже расчетных

значений и мало зависит от концентрации сульфида бария. Расхождение вызвано, допущениями о полной диссоциации сульфида бария в растворе, а также неточностью использованных констант.

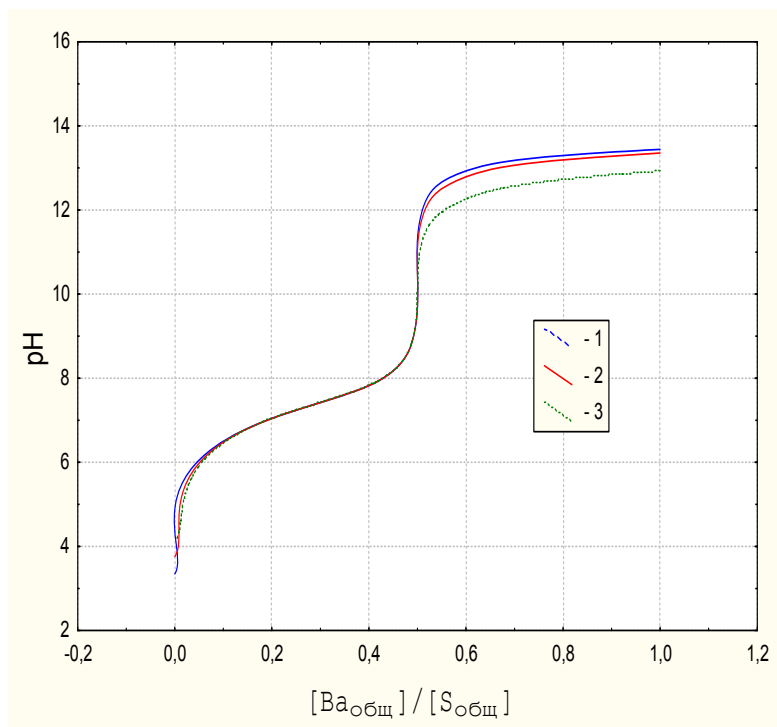


Рис. 1. Расчетная зависимость рН карбонизованного раствора сульфида бария от отношения $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при $[Ba_{общ}]$ равно:
1 – 1 моль/л, 2 – 0,5 моль/л, 3 – 0,1 моль/л

Таблица 1

Водородный показатель растворов сульфида бария различной концентрации при температуре 25 °С

	Концентрация сульфида бария, моль/л			
	0,86	0,48	0,16	0,08
рН	12,62	12,60	12,55	12,50

Как известно [5], ионы, несущие заряд больше 1 (а таков ион бария), как правило, образуют в растворе ионные пары и более сложные агрегаты. Иными словами вещества, диссоциирующие по первой ступени как сильные электролиты, при диссоциации по второй ступени ведут себя как слабые. Это позволяет объяснить незначительную в сравнении с расчетом зависимость рН раствора сульфида бария от концентрации. С уменьшением концентрации сульфида бария растет степень диссоциации по второй ступени. Этот процесс и обеспечивает буферность раствора.

Введение в расчет коэффициентов активности ионов привело бы к значительному усложнению решения системы уравнений (5) – (11). Поэтому, для приведения расчета в соответствие с экспериментом был подобран коэффициент k_{b2} таким образом, чтобы максимально приблизить расчетные значения рН к наблюдаемым. Значение этого коэффициента, обеспечивающее минимальное среднеквадратическое отклонение от данных, приведенных в табл. 1 оказалось следующим: $k_{b2} = 2,18 \cdot 10^{-3}$

Система уравнений (5) – (11), и ее совместное решение дает результаты достаточно близкие к экспериментальным данным. Результаты расчета могут быть использованы при исследовании массоотдачи в жидкости на первой стадии карбонизации при $[Ba_{обш}]/[S_{обш}] > 0,5$.

Для расчета концентрации водородного иона и связанных с ней скоростей абсорбции CO_2 и десорбции сероводорода, то есть при $[Ba_{обш}]/[S_{обш}] < 0,5$, процедура расчета по системе уравнений (5) – (11) представляется достаточно громоздкой. Упрощение может быть достигнуто, если ограничиться интервалом отношения $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ от 0,46 до 0,54.

Выбор этого интервала был сделан по результатам предварительных лабораторных опытов. В них было найдено, что вследствие десорбции сероводорода, начинающейся при $[Ba_{обш}]/[S_{обш}] < 0,54$, это отношение уже не снижается ниже 0,46 вплоть до исчерпания всего иона бария.

Как показали расчеты, зависимость концентрации иона водорода от отношения $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ при различных концентрациях $[Ba_{обш}]$ в интервале $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ от 0,46 до 0,54 может быть аппроксимирована уравнением гиперболы:

$$\hat{e} = 10^{-11} \left(a_1 + \frac{a_2}{b_0 / c_0 - 0,5 + \sqrt{(b_0 / c_0 - 0,5)^2 + 2a_2 / a_3}} \right) \quad (17)$$

где a_1 , a_2 и a_3 – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 были найдены следующим образом. По системе уравнений (5) – (11), рассчитали значения κ для ряда значений $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ и $[S_{обш}]$. Используя результаты расчета κ методом нелинейного оценивания с применением стандартного программного обеспечения определили значения искомых коэффициентов. Оказалось, что a_1 и a_2 зависят от концентрации $[S_{обш}]$. Эти зависимости аппроксимируются следующими уравнениями:

$$a_1 = 0,061[S_{обш}]^{0,482} \quad (18)$$

$$a_2 = (16,4 + 10,38/[S_{обш}])/10^4 \quad (19)$$

Коэффициент $a_3 = 12600$ и не зависит от концентрации.

На рис.2 приведен график зависимости pH раствора от $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ при нескольких значениях $[S_{обш}]$ (точки – расчет по системе (5) – (11), линии – график уравнения (13). Как видно из рис. 2 в интересующем нас интервале изменения величины $[Ba_{обш}]/[S_{обш}]$ уравнение (13) практически идеально совпадает с расчетом по системе уравнений (5) – (11).

Для проверки точности определения концентрации иона водорода по уравнению (17) результаты расчета были сопоставлены с экспериментально найденными значениями pH растворов с различными концентрациями $[Ba_{обш}]$ и $[S_{обш}]$. Оказалось, что среднеквадратическая ошибка расчета pH составляет 0,16, что для инженерных расчетов можно считать приемлемым. Тем более, что, как видно из графика на рис. 2, вблизи $[Ba_{обш}]/[S_{обш}] = 0,5$ даже незначительная ошибка в химическом анализе раствора приводит к значительному отклонению рассчитанного на основании этого анализа значения pH. Иными словами ошибка экспериментального определения pH в интересующем нас интервале достаточно велика.

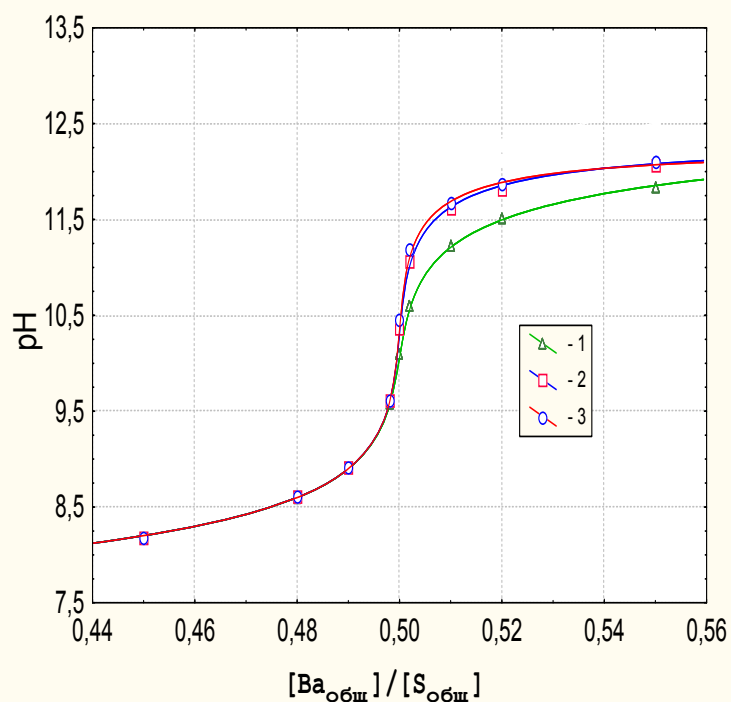


Рис. 2. Зависимость pH карбонизованного раствора сульфида бария от отношения при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при $[S_{общ}]$ равно:
1 – 0,1 моль/л, 2 – 0,5 моль/л, 3 – 1 моль/л

Предложенная математическая модель позволяет вычислить значение pH раствора сульфида бария. Она может быть использована в расчетах массоотдачи в жидкой фазе на разных стадиях процесса карбонизации этого раствора.

Литература

1. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции.// Данквертс П.В. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
2. Цейтлин М.А. Кинетика карбонизации раствора сульфида бария. // М.А. Цейтлин, Э.Б. Гитис., С.И. Байбулатов, Е.В. Алексеева / Труды НИОХИМ. – Харьков: НИОХИМ, 2001. – Т.72. – С.148-151.
3. Шокин И.Н., Соловьева А.С. Статика процесса карбонизации аммонизированного рассола. – Журн. прикл. хим., 1953, т.26, №6, с.584 – 595.
4. Справочник химика: В 5 т./ Химия.– М., Л., 1965.– Т. 3. – 1008 с.
5. Робинсон Р. Растворы электролитов.// Р.Робинсон, Р.Стокс – М.: Химия, 1963.