

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$

Цейтлин М. А, Райко В. Ф.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ СИСТЕМИ $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$

Цейтлін М. А., Райко В. Ф.

MATHEMATICAL MODELING OF THE EQUILIBRIUM COMPOSITION IN THE SYSTEM $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$

Tseitlin M., Raiko V.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
Харьков, Украина
michelzeitlin@gmail.com

Разработана математическая модель, описывающая равновесный состав системы $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$, позволяющая, в частности, рассчитывать рН раствора. Модель использована для расчета движущей силы десорбции сероводорода в процессе получения карбоната бария.

Ключевые слова: математическая модель, равновесие, состав раствора, сульфид бария, сероводород, водородный показатель

Розроблено математичну модель, що описує рівноважний склад системи $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$, яка дозволяє, зокрема, розраховувати рН розчину. Модель використано для розрахунку рушійної сили десорбції сірководню у процесі отримання карбонату барію.

Ключові слова: математична модель, рівновага, склад розчину, сульфід барію, сірководень, водневий показник

A mathematical model describing the equilibrium composition of the $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$ system is developed. Model allows, in particular, to calculate the pH of the solution, and was used to calculate the driving force for desorption of hydrogen sulfide in the process of obtaining barium carbonate.

Keywords: mathematical model, equilibrium, composition of solution, barium sulfide, hydrogen sulfide, potential of hydrogen

По одной из технологий карбонат бария получают путем карбонизации раствора сульфида бария. Расчет абсорбционного аппарата для этих целей невозможен без знания зависимостей состава абсорбента и межфазного равновесия от степени карбонизации системы. К сожалению, прямое определение большинства ионов, присутствующих в растворе сульфида бария, который подвергается обработке диоксидом углерода, затруднено и в расчетах приходится пользоваться только общими концентрациями ионов бария и серы.

Целью настоящей работы была разработка расчетного метода нахождения рН карбонизованного раствора ВаS и равновесного давления сероводорода над ним – параметров, определяющих кинетику абсорбции CO₂ и десорбции H₂S.

При определении интересующих нас параметров равновесия практический интерес представляют методы, позволяющие рассчитывать ионный состав карбонизованного раствора сульфида бария на основании данных о равновесии протекающих в растворе реакций, а также уравнений материального баланса ионов и условия электронейтральности раствора. Составляя математическую модель, описывающую систему ВаS – Ва(HS)₂ – H₂S, будем полагать, что равновесный карбонизованный раствор сульфида бария содержит следующие ионы и молекулы: Н⁺, ОН⁻, Н₂О, Ва²⁺, HS⁻, S²⁻, Ва(ОН)₂, Н₂S, – причем раствор близок по свойствам к идеальному. Допущение о наличии в растворе только перечисленных выше частиц эквивалентно представлению о том, что сульфид бария полностью диссоциирован и его недиссоциированные молекулы в растворе отсутствуют. Концентрацию воды в подобных расчетах полагают постоянной.

Из всех перечисленных выше компонентов карбонизованного раствора сульфида бария интерес, с точки зрения целей работы, представляют только концентрации иона водорода, как определяющего скорость абсорбции диоксида углерода, и недиссоциированного сероводорода – от его концентрации зависит равновесное давление H₂S над раствором. Для расчета интересующих нас величин по результатам определения общей концентрации бария – [Ва_{общ}] и серы – [S_{общ}] необходимо иметь систему из семи уравнений. В качестве таковых воспользуемся уравнениями баланса бария и серы, уравнением электронейтральности раствора, а также уравнениями электролитической диссоциации со следующими константами: k_u, – ионное произведение воды, k_{S1}, k_{S2} – константы диссоциации сероводорода по первой и второй ступени, соответственно, и k_{b2} – константа диссоциации гидроксида бария.

Решение системы перечисленных выше уравнений после удаления незначимых членов получено в следующем виде:

$$\kappa^5 k_{b2} + 2\kappa^4 k_{b2} \bar{b}_0 + \kappa^3 k_{b2} [k_{S1}(2\bar{b}_0 - c_0) - k_u] - \kappa^2 k_{S1} k_u k_{b2} - \kappa k_u^2 (k_u + c_0 k_{S1}) - k_u^3 k_{S1} = 0, \quad (1)$$

где для упрощения записи приняты следующие обозначения [H] = κ , [Ва_{общ}] = \bar{b}_0 , [S_{общ}] = c_0 .

Уравнение (1) решали численным методом. Константы заимствованы из справочника [1] и при 25 °С были приняты следующими: k_{b2} = 0,23, k_{S1} = 6·10⁻⁸, k_u = 10⁻¹⁴. Здесь следует отметить, что приводимые в разных справочниках значения этих констант весьма разнятся между собой.

Сопоставление результатов расчета и непосредственных измерений рН показало наличие систематической ошибки в расчетных значениях водородного показателя, что связано с отмеченной выше неточностью констант диссоциации. Ошибку удалось устранить коррекцией константы k_{b2}, которая была принята равной 2,18·10⁻³.

Расчеты и эксперименты показывают, что процесс карбонизации протекает в две стадии. Первая из них в интервале величин мольного отношения [Ва_{общ}]/[S_{общ}] от 1 до 0,55 характеризуется практически постоянным значением рН и отсутствием

десорбции сероводорода. Во второй стадии при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}] < 0,55$ начинается десорбция H_2S , и, в зависимости от интенсивности этого процесса, мольное отношение $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ колеблется в интервале от 0,45 до 0,55.

Для расчета рН в условиях, соответствующих второй стадии карбонизации путем удаления незначимых членов и коррекции коэффициентов уравнения (1) была получена следующая зависимость:

$$pH = -11 \cdot \lg \left[a_1 + a_2 / \left(b_0 / c_0 - 0,5 + \sqrt{(b_0 / c_0 - 0,5)^2 + 2a_2 / a_3} \right) \right], \quad (2)$$

где $a_1 = 0,061[S_{общ}]^{0,482}$, $a_2 = 10^{-4}(16,4 + 10,38/[S_{общ}])$, $a_3 = 12600$.

Ошибка расчета рН по уравнению (2) в интервале $0,45 < [Ba_{общ}]/[S_{общ}] < 0,55$ не превышает 0,2 единицы рН, а среднеквадратическое отклонение составляет 0,16 единиц.

Наряду с расчетом кинетики абсорбции диоксида углерода уравнение (2) может быть использовано для нахождения равновесного давления сероводорода над карбонизируемым раствором сульфида бария. Так, зная концентрацию водородного иона и полагая, что $[S^{2-}] \ll [HS^-]$, можно определить концентрацию недиссоциированного сероводорода, а затем, используя константу Генри для сероводорода, можно рассчитать его равновесное давление в газе. Уравнение для расчета равновесного давления сероводорода над карбонизованным раствором сульфида бария получено нами в следующем виде:

$$p_c^* = m_{H_2S} c_0 / (1 + k_{S1} / \kappa), \quad (3)$$

где p_c^* – равновесное давление сероводорода, Па; m_{H_2S} – константа Генри, Па·дм³/моль.

Полученные в этой работе уравнения были использованы при разработке алгоритма расчета абсорбционного аппарата для получения карбоната бария, а также могут найти применение при определении ионного и солевого состава раствора в системе $BaS - Ba(HS)_2 - H_2S - H_2O$.

Литература

1. Рабинович В. А. Краткий справочник химика / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин – Л.: Химия, 1977. – 376 с.