

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА И НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРОТЕКАНИИ

О.Н. Хохлова, А.В. Сергеева

*Воронежский государственный университет
394006 Воронеж, Университетская пл. 1, vlad@chem.vsu.ru*

Процесс необменного поглощения веществ, протекающий совместно с ионным обменом, за счет действия специфических сил называют сверхэквивалентной сорбцией. Сверхэквивалентная сорбция может возникать в системе после полного завершения ионного обмена, при этом общее количество поглощенного вещества выше обменной емкости ионообменника. Сверхэквивалентная сорбция может протекать параллельно ионному обмену в случае возникновения сильных сорбат-сорбатных взаимодействий или стерических затруднений при достижении ионообменных групп, при этом общее количество поглощенного вещества может и не превышать обменную емкость сорбента. Оба этих варианта могут сочетаться.

Не смотря на то, что систем, в которых протекают подобные процессы, множество – это системы с участием крупных органических молекул, термодинамического подхода, описывающего сверхэквивалентную сорбцию как совместное протекание ионного обмена и необменной сорбции, нет. Авторы чаще всего ограничиваются областью низких концентраций раствора, что обуславливает протекание преимущественно ионного обмена, или создают специальные условия для существования только необменного поглощения. Для этих случаев существует аппарат, позволяющий производить расчеты и термодинамическое описание. Создание способов описания сверхэквивалентной сорбции, остается актуальным.

Для совместного описания целесообразно оба процесса представить стехиометрическими уравнениями, что для ионного обмена является естественным, а для необменной сорбции предложено Толмачевым. При этом, поскольку сверхэквивалентная сорбция протекает чаще всего за счет сорбат-сорбатных взаимодействий, то для второго процесса исходной формой сорбента являются ионообменные группы, имеющие органический противоион, а результатом – образование органического ассоциата. Таким образом, компонентами фазы ионообменника являются: минеральный ион исходной ионной формы, органический противоион и ассоциат противоионов.

Для нахождения термодинамических констант равновесия необходимо знание коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Для решения этой задачи используется известный подход – решается система трех уравнений: двух констант равновесия (ионного обмена и необменной сорбции) и уравнения Гиббса-Дюгема для фазы сорбента. В результате получают выражения для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Знание этих величин позволяет рассчитать термодинамические константы равновесия, энергетику процесса и т.д.