

César García
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia

EVALUACION DEL CAMPO ELECTRICO AUTOINDUCIDO EN SISTEMA MULTICOMPONENTES DE INTERCAMBIO IONICO

(Al Libertador Simón Bolívar,
en el bicentenario de su nacimiento)

RESUMEN

La incorporación del efecto del campo electrostático inducido por un gradiente de concentración es analizada según el Modelo de Transferencia de Masa de Película. Se desarrollan expresiones analíticas para sistemas ternarios y se derivan conclusiones para el sistema iónico ternario $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^- - \text{NO}_3^- - \text{Na}^+$ bajo control de la fase líquida. Los resultados pueden extenderse con relativa facilidad a sistemas multicomponentes.

ABSTRACT

The inclusion of the effect of ionic migration induced by a concentration gradient combined with the constraint of electroneutrality is analyzed based upon the Film Mass-Transfer Model. Equations are developed to predict the effects of coupled ionic migration and diffusion for ternary ion-exchange systems during liquid-phase controlled. Predicted results are reported for the ion-exchange system $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^- - \text{NO}_3^- - \text{Na}^+$.

INTRODUCCION

Intercambio iónico es ampliamente usado para tratamiento de aguas y efluentes industriales, entre otras aplicaciones: remoción de dureza (iones Ca^{++} y Mg^{++}) en aguas de suministro, remoción de Hierro y Manganeseo en aguas subterráneas, recobro de metales en efluentes de revestimiento (niquelado, platinado, etc).

La tasa de intercambio iónico es controlada por uno o más mecanismos de transferencia de masa, en ausencia de convección ocurre por los efectos simultáneos de difusión y migración iónica. La migración iónica resulta debido a los flujos máscicos derivados de gradientes de concentración, en combinación con la restricción de electroneutralidad induce el campo eléctrico.

Van Brocklin (1) analizó los efectos de migración iónica sobre intercambio catiónico binario para control de transferencia de masa por la fase líquida para los modelos de Película, Capa Límite y Penetración. Kataoka et. al. (2) derivaron una expresión para la difusividad efectiva de la fase líquida como función de la relación de autodifusividades para los iones intercambiantes, relación de valencias iónicas y constante de equilibrio para

sistemas iónicos binarios.

García (3) examinó los efectos de migración sobre diseño de lechos móviles de intercambio iónico binario basado en el modelo de transferencia de masa propuesto por Nernst: i) la relación de autodifusividades de los iones intercambiantes es el factor más importante en la determinación del significado general del efecto de migración iónica. Este efecto aumentó con aumento de la relación de difusividades; ii) el efecto de migración iónica para sistema de intercambio altamente favorable es menos significativo que para sistema de intercambio ligeramente favorable; iii) para sistema de intercambio desfavorable, los efectos de migración iónica resultan significantes, máximos para los sistemas iónicos altamente desfavorables.

Para sistemas iónicos ternarios o multicomponentes, la evaluación de los efectos de migración iónica sobre la transferencia de masa resulta poco conocida, a pesar de ser la situación práctica lechos de sistemas binarios. La literatura reporta determinaciones teóricas y experimentales sobre equilibrio ternario, Pieroni-Dranoff (4) analizaron el sistema $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$, Soldatov-Bychkova (5) analizaron el sistema $\text{K}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+$, Smith-Woodburn (6) analizaron el sistema $\text{SO}_4^- - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$.

El objeto del presente trabajo es la incorporación del efecto del campo electrostático inducido por un gradiente de concentración para sistemas iónicos ternarios, analizado a través del modelo de transferencia de masa de película. Se desarrollan expresiones analíticas para sistemas ternarios y se trazan conclusiones para el sistema iónico $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^- - \text{NO}_3^- - \text{Na}^+$ bajo control de la fase líquida. Los resultados se adaptan con facilidad a sistemas multicomponentes.

FUNDAMENTOS TEORICOS

En el modelo de película de transferencia de masa propuesto por Nernst, se considera que la partícula de intercambio iónico es rodeada en su superficie por una delgada película estacionaria de espesor δ . Todos los componentes de velocidades en la película son cero. La composición de mezcla para la fase líquida a distancias mayores de δ es uniforme $C_1^\circ, C_2^\circ, C_3^\circ, C_4^\circ$. En este modelo se considera solamente una dimensión y en la dirección de transferencia de masa en régimen estacionario. Otras consideraciones son: el sistema iónico es isotérmico, las soluciones son diluidas tal que los

coeficientes de actividad son unitarios, el contenido de co-ión en la resina es despreciable.

DERIVACION DEL FACTOR ELECTROSTATICO R_1

La mayoría de las operaciones de intercambio iónico en escala industrial resultan ser soluciones diluidas en la región de flujo laminar en donde la resistencia de la fase líquida es el factor controlante más significativo de la transferencia de intercambio iónico. Para soluciones diluidas y control de película, las ecuaciones fundamentales son:

i) El flujo molar de cada especie iónica:

$$J_k = -D_k \left(\frac{dC_k}{dy} + Z_k C_k \frac{d\psi}{dy} \right); \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

donde 1 y 2 representan los iones entrantes a la resina, 3 es el ión entrante a la solución acuosa y 4 es el ión común o co-ión;

ii) La densidad de corriente en la solución:

$$I = F (Z_1 J_1 + Z_2 J_2 + Z_3 J_3 + Z_4 J_4) = 0 \quad (2)$$

iii) Las soluciones electrolíticas son electroneutralmente neutras

$$Z_1 C_1 + Z_2 C_2 + Z_3 C_3 + Z_4 C_4 = 0 \quad (3)$$

iv) Se considera que el intercambiador iónico (resina) no retiene contenido apreciable del co-ión, además se considera que a través de todo el espesor de película el flujo molar de los iones entrantes a la resina se expresa linealmente, es equivalente a establecer dependencia lineal entre los perfiles de concentraciones C_3 y C_1 :

$$J_4 = 0 \quad (4)$$

$$J_3 = \lambda J_1, \quad C_3 = a_1 + b_1 C_1 \quad (5)$$

Las condiciones de borde son las siguientes:

i) En el seno de la fase líquida, $y = \delta$ (espesor de película)

$$C_i = C_i^0; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (6)$$

$$\psi = 0$$

ii) En la interfase solución-intercambiador, $y = 0$

$$C_i = C_i^*; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (7)$$

$$\psi = \psi^*$$

La integración de las ecuaciones de flujo es análogo al procedimiento analítico usado por Schlogl-Helfferich (23) y Van Brocklin (24).

Para el ión común, Ec. (4):

$$J_4 = -D_4 \left(\frac{dC_4}{dy} + Z_4 C_4 \frac{d\psi}{dy} \right) = 0$$

Integrando con las condiciones de borde (6) y (7)

$$\int_{C_4^0}^{C_4} \frac{dC_4}{C_4} = - \int_{\psi=0}^{\psi} Z_4 d\psi, \quad \text{resulta } C_4 = C_4^0 e^{-Z_4 \psi} \quad (8)$$

Evaluando la sumatoria: $\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3}$ en combinación con la Ec. (1):

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3} = - \left[\frac{dC_1}{dy} + Z_1 C_1 \frac{d\psi}{dy} + \frac{dC_2}{dy} + Z_2 C_2 \frac{d\psi}{dy} + \frac{dC_3}{dy} + Z_3 C_3 \frac{d\psi}{dy} \right]$$

asociando términos,

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3} = - \left[\frac{d}{dy} (C_1 + C_2 + C_3) + (Z_1 C_1 + Z_2 C_2 + Z_3 C_3) \frac{d\psi}{dy} \right]$$

Por la Ec. (3), $Z_1 C_1 + Z_2 C_2 + Z_3 C_3 = -Z_4 C_4$, sustituyendo

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3} = - \left[\frac{d}{dy} (C_1 + C_2 + C_3) - Z_4 C_4 \frac{d\psi}{dy} \right]$$

Por la Ec. (4), $-Z_4 C_4 \frac{d\psi}{dy} = \frac{dC_4}{dy}$, sustituyendo

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3} = - \frac{d}{dy} (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) \quad (9)$$

Por la Ec. (2), $J_2 = -(Z_1 J_1 + Z_3 J_3) / Z_2$

Por la Ec. (5), $J_3 = \lambda J_1$

Sustituyendo en el lado izquierdo de la Ec. (9) resulta:

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} + \frac{J_3}{D_3} = J_1 \frac{Z_2 D_2 D_3 - (Z_1 + \lambda Z_3) D_1 D_3 + \lambda Z_2 D_1 D_2}{Z_2 D_1 D_2 D_3} \quad (10)$$

De la Ec. (5) se establece la relación $J_3 = \lambda J_1$, aproximando por $J_3 = -D_3 \frac{dC_3}{dy}$, $J_1 = -D_1 \frac{dC_1}{dy}$ integrando desde el seno de la fase líquida C_3^0, C_1^0 hasta cualquier distancia y de transferencia de masa de composición C_3, C_1 :

$$\int_{C_3^0}^{C_3} dC_3 = \int_{C_1^0}^C \lambda \frac{D_1}{D_3} dC_1, \text{ resulta } C_3 = a_1 + b_1 C_1 \quad (5')$$

$$\text{donde } a_1 = C_3^0 - \lambda \frac{D_1}{D_3} C_1^0, \quad b_1 = \lambda \frac{D_1}{D_3}$$

$$\text{Ahora, por la Ec. (3), } C_2 = -(Z_1 C_1 + Z_3 C_3 + Z_4 C_4) / Z_2$$

$$\text{por la Ec. (5'), } C_3 = a_1 + b_1 C_1$$

sustituyendo en el lado derecho de la Ec. (9) resulta:

$$-\frac{d}{dy} (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) = - \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \frac{dC_1}{dy} + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \frac{dC_4}{dy} \right] \quad (11)$$

Igualando las expresiones 10 y 11, despejando para J_1 :

$$J_1 = - \frac{Z_2 D_1 D_2 D_3}{Z_2 D_2 D_3 - (Z_1 + \lambda Z_3) D_1 D_3 + \lambda Z_2 D_1 D_2} \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \frac{dC_1}{dy} - \frac{Z_2 D_1 D_2 D_3}{Z_2 D_2 D_3 - (Z_1 + \lambda Z_3) D_1 D_3 + \lambda Z_2 D_1 D_2} \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \frac{dC_4}{dy} \quad (12)$$

Igualando los flujos molares para el ión entrante a la resina, ecuaciones (12) y (1) con $J_1 =$

$$- D_1 \left(\frac{dC_1}{dy} + Z_1 C_1 \frac{d\psi}{dy} \right), \text{ resulta:}$$

$$\alpha \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \frac{dC_4}{dy} = M \frac{dC_1}{dy} + Z_1 C_1 \frac{d\psi}{dy}$$

$$\text{donde } \alpha = \frac{Z_2 D_2 D_3}{Z_2 D_2 D_3 - (Z_1 + \lambda Z_3) D_1 D_3 + \lambda Z_2 D_1 D_2}$$

$$M = 1 - \alpha \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right)$$

$$\text{De la Ec. (8), } C_4 = C_4^0 e^{-Z_4 \psi} \text{ derivando}$$

$$\frac{dC_4}{dy} = \frac{dC_4}{d\psi} \frac{d\psi}{dy} = -Z_4 C_4^0 e^{-Z_4 \psi} \frac{d\psi}{dy} \quad (14)$$

Sustituyendo en la Ec. (13) y reorganizando resulta:

$$\frac{dC_1}{dy} + \frac{Z_1}{M} \frac{d\psi}{dy} C_1 = \frac{\alpha}{M} \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) (-Z_4 C_4^0) e^{-Z_4 \psi} \frac{d\psi}{dy} \quad (15)$$

integrando la expresión anterior (Ec. 15) como una ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden, se establece la relación funcional entre el perfil de concentración para el ión entrante y el campo electrostático autoinducido:

$$C_1 = \frac{H}{M} C_4^0 e^{-Z_4 \psi} + k e^{-\frac{Z_1}{M} \psi}, \text{ k constante de integración (16) donde } H = \alpha \frac{(1 - \frac{Z_4}{Z_2}) (-Z_4)}{\frac{Z_1}{M} - Z_4}$$

evaluando la constante de integración en el seno de la fase acuosa para $y = \delta, C_1 = C_1^0, \psi = 0$, resulta

$$k = C_1^0 - \frac{H}{M} C_4^0$$

sustituyendo en la Ec. (16) la expresión de k y C_4

$$C_1 = \frac{H}{M} C_4 + \left(C_1^0 - \frac{H}{M} C_4^0\right) e^{-\frac{Z_1}{M} \psi} \quad (17)$$

La expresión del campo electrostático autoinducido ψ en función de las composiciones de interfase se obtiene para $y = 0, C_1 = C_1^*, C_4 = C_4^*$ a partir de la Ec. (17):

$$\frac{Z_1}{M} \psi^* = \frac{M C_1^0 - H C_4^0}{M C_1^* - H C_4^*} \quad (18)$$

introduciendo las fracciones iónicas equivalentes para el ión entrante en el seno de la fase líquida y a la interfase:

$$X_1^0 = - \frac{Z_1 C_1^0}{Z_4 C_4^0}, \quad X_1^* = - \frac{Z_1 C_1^*}{Z_4 C_4^*}$$

sustituyendo igualmente $C_4^* = C_4^0 e^{-Z_4 \psi^*}$ la Ec. (18) se transforma así:

$$e^{\left(\frac{Z_1}{M} - Z_4\right) \psi^*} = \frac{H - M \left(-\frac{Z_4}{X_1^0}\right) X_1^0}{H - M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^*} \quad (19)$$

La concentración del co-ión a la interfase está dado por la expresión $C_4^* = C_4^0 e^{-Z_4 \psi^*}$ sustituyendo el potencial electrostático Ec. 19 resulta:

$$C_4^* = C_4^0 \left| \frac{H - M \left(-\frac{Z_4}{X_1^0}\right) X_1^0}{H - M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^*} \right|^{\frac{-Z_4}{Z_1/M - Z_4}} \quad (20)$$

El flujo molar para el ión entrante dado por la Ec. (12) puede escribirse así:

$$J_1 = - \alpha D_1 \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \frac{dC_1}{dy} + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \frac{dC_4}{dy} \right] \quad (12')$$

aproximando $\frac{dC_1}{dy} = \frac{\Delta C_1}{\delta} = \frac{C_1^* - C_1^{\circ}}{\delta}$

$$\frac{dC_4}{dy} = \frac{\Delta C_4}{\delta} = \frac{C_4^* - C_4^{\circ}}{\delta}$$

introduciendo las fracciones iónicas equivalentes X_1°, X_1^* resulta:

$$J_1 = - \frac{\alpha D_1}{\delta} \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) (X_1^* C_4^* - X_1^{\circ} C_4^{\circ}) + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) (C_4^* - C_4^{\circ}) \right] \quad (12'')$$

sustituyendo la Ec. (20) en la Ec. (12'')

$$J_1 = - \frac{\alpha D_1}{\delta} C_4^{\circ} \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^* + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \left| \frac{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^{\circ}}{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^*} \right| \frac{-Z_4}{Z_1/M-Z_4} - \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^{\circ} + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \right] \quad (21)$$

Para la evaluación del campo eléctrico autoinducido sobre la transferencia de intercambio iónico se introduce el factor R_1 definido como la relación entre el flujo molar dado por la Ec. de Nernst-Planck (incluye difusión acoplado a migración iónica) y el flujo molar puramente difusional dado por la Ec. de Fick.

El flujo molar puramente difusional dado por la expresión de Fick:

$$J_1 = - D_1 \frac{dC_1}{dy} \quad (22)$$

aproximando $\frac{dC_1}{dy} = \frac{\Delta C_1}{\delta} = \frac{C_1^* - C_1^{\circ}}{\delta}$ introduciendo las fracciones iónicas equivalentes X_1°, X_1^* la Ec. (22) puede escribirse así:

$$J_1 = - \frac{D_1}{\delta} \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) \left[X_1^* C_4^* - X_1^{\circ} C_4^{\circ} \right] \quad (22')$$

en ausencia de migración iónica $\psi^* = 0$ tal que $C_4^* = C_4^{\circ}$ y el flujo molar dado por la Ec. de Fick resulta:

$$J_1 = - \frac{D_1}{\delta} \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) (C_4^{\circ}) (X_1^* - X_1^{\circ}) \quad (23)$$

El factor R_1 puede definirse por la relación

$$R_1 = \frac{J_1}{J_1^{\circ}} \quad (24)$$

donde J_1 está dado por la Ec. (21) y J_1° está dado por la Ec. (23) sustituyendo resulta,

$$R_1 = \frac{\alpha}{X_1^* - X_1^{\circ}} \left[\left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_1}{Z_4}\right) + \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2}\right) X_1^* \left| \frac{-Z_4}{Z_1/M-Z_4} \right| - \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) \frac{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^{\circ}}{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^*} \right] X_1^{\circ} + \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_1}{Z_4}\right) \left| \right] \quad (25)$$

García (7) demuestra que el factor R_1 puede definirse como la relación entre el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida incluyendo el campo electrostático autoinducido y el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida en ausencia de migración iónica; de igual manera puede definirse como la relación entre el coeficiente de difusividad efectivo para la fase líquida y el coeficiente de autodifusividad para el ión entrante,

$$R_1 = \frac{k_e}{k_f} = \frac{D_e}{D_1} \quad (26)$$

La Ec. (25) presenta una expresión límite para bajos valores de la fuerza pulsora o sea para $X_1^{\circ} \rightarrow X_1^*$. Reescribiendo la Ec. (25) con $X = X^*$ como variable independiente:

$$R_1 = \frac{\alpha}{X - X_1^{\circ}} \left[\left| A + BX \right| \left| \frac{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X_1^{\circ}}{H-M \left(-\frac{Z_4}{Z_1}\right) X} \right| \frac{C}{X} - \left| A + BX \right| \right] \quad (27)$$

$$\text{donde } A = \left(1 - \frac{Z_4}{Z_2}\right) \left(-\frac{Z_1}{Z_4}\right)$$

$$B = \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right)$$

$$C = \frac{-Z_4}{\frac{Z_1}{M} - Z_4}$$

Aplicando la regla de L' Hospital a la Ec.(27), tanto el numerador como el denominador se aproximan a cero cuando $X \rightarrow X_1^0$, resulta:

$$R_1 = \alpha \left(\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) + \left(\frac{-Z_4 M}{Z_1 - Z_4}\right) \right) \left| \frac{(1 - \frac{Z_4}{Z_2}) + \frac{Z_4}{Z_2}}{H-M} \right. \\ \left. \left(-\frac{Z_4}{Z_1} \left(1 - \frac{Z_1}{Z_1} - b_1 \frac{Z_3}{Z_2}\right) X \right) \right| \quad (28) \\ \left(-\frac{Z_4}{Z_1} \right) X$$

Para intercambio iónico binario bastará hacer $\lambda = 0$, $b_1 = 0$ en las ecuaciones 25 y 28 y en las expresiones definidas para α , M y H. La expresión límite para $X_1^0 \rightarrow X_1^0 \rightarrow 1.0$, usando la Ec.

$$(5) \text{ resulta } \lambda \rightarrow \left(-\frac{Z_1}{Z_3}\right) \left(\frac{D_3}{D_1}\right) \text{ y } b_1 = -\frac{Z_1}{Z_3} \text{ al}$$

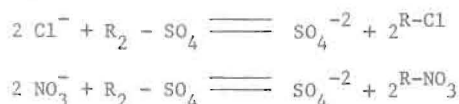
sustituir en la Ec. (28) se obtiene

$$R_{\text{Límite}} = \frac{D_2}{D_2 \left(1 + \frac{Z_2}{Z_3} - \frac{Z_1 Z_2}{Z_3 Z_4}\right) + D_3 \left(\frac{Z_1}{Z_4} - 1\right) - D_1 \left(\frac{Z_1}{Z_4} - 1\right)} \quad (29)$$

Las ecuaciones 25, 28 y 29 permiten analizar la importancia de migración iónica sobre la transferencia de masa para un sistema iónico ternario o binario catiónico o aniónico y bajo una amplia gama de condiciones operacionales.

DISCUSION DE RESULTADOS

Para la evaluación y análisis del factor R_1 se seleccionó el sistema iónico ternario Cl^- (1) SO_4^{2-} (2) NO_3^- (3) Na^+ (4) donde los iones Cl^- y NO_3^- reemplazan los iones SO_4^{2-} sobre la resina aniónica y los iones Na^+ representan los iones comunes, las valencias iónicas respectivas son $Z_1 = -1$, $Z_2 = -2$, $Z_3 = -1$, $Z_4 = +1$ y los coeficientes de autodifusividades a 25°C son $D_1 = 2.157932 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$, $D_2 = 1.128910 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $D_3 = 2.017818 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Las reacciones de intercambio iónico en consideración son:



donde R representa el intercambiador aniónico.

La Figura No. 1 muestra la variación entre el factor R para el ión entrante Cloruro a la resina y la fracción iónica equivalente a la interfase como función de la composición en el seno de la fase

líquida y relación de flujos molares igual a uno ($\lambda = 1.0$). Esto significa que las ratas de intercambio para los iones Cl^- y NO_3^- resulta en la misma dirección de transferencia de masa y en forma equivalente a la estequiometría. La situación real está dada para resinas aniónicas en forma total de sulfatos al inicio del intercambio y con preferencia y capacidad de saturación similar para los iones Cl^- y NO_3^- . En el rango diluido $X_{\text{Cl}}^* \rightarrow 0$, la rata de transferencia de masa resulta independiente de migración iónica $R_{\text{Cl}} \rightarrow 1.0$, sin embargo, en la medida que X_{Cl}^* , X_{Cl}^0 aumentan R_{Cl} aumenta. Por ejemplo para $X_{\text{Cl}}^* = 1.0$, $X_{\text{Cl}}^0 = 0.90$ resulta $R_{\text{Cl}} = 1.525$, esto significa que el coeficiente de transferencia de masa incluido el campo eléctrico autoinducido resulta 1,325 veces mayor al coeficiente calculado en ausencia del campo eléctrico, despreciar tal efecto en diseño de unidades de intercambio aniónico puede conducir a valores exagerados en la evaluación de la altura respectiva.

La Figura No. 2 muestra la variación entre R_{Cl} y la fracción iónica equivalente a la interfase para la relación de flujos molares igual a 0.50 ($\lambda = J_3/J_1 = 0.50$), a diferencia de la Fig. No. 1 el flujo molar del ión cloruro es el doble del ión Nitrato, Esto implica que la fuerza pulsora o gradiente de concentración del ión cloruro es aproximadamente el doble del ión Nitrato, sin embargo todo el proceso de intercambio ocurre en la misma dirección de transferencia. Los resultados indican que el proceso de intercambio es controlado por el ión mas lento, el ión SO_4^{2-} o ión entrante a la solución, el campo eléctrico autoinducido retarda el intercambio del ión Cloruro y acelera la transferencia equivalente del ión Nitrato. En la medida que aumentan las fracciones iónicas equivalentes X_{Cl}^* y X_{Cl}^0 , el factor R_{Cl} disminuye desviándose de la unidad $R_{\text{Cl}} < 1.0$; por ejemplo para $X_{\text{Cl}}^* = 1.0$ y $X_{\text{Cl}}^0 = 0.50$ resulta $R_{\text{Cl}} = 0.33$, esto implica que el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida incluida migración iónica es 0.83 veces menor al coeficiente calculado por correlaciones tipo Chilton - Colburn (factor J_D) sin inclusión del campo eléctrico autoinducido. En consideraciones de diseño de unidades de intercambio iónico, despreciar la presencia de migración iónica conduce a unidades de tamaños menores a las realmente requeridas.

La Fig. No. 3 muestra la variación entre R_{Cl} y la fracción iónica equivalente a la interfase X_{Cl}^0 como función de X_{Cl}^* para contradifusión equimolar entre los iones Cloruros y Nitratos. La Fig. No. 4 muestra contradifusión molar con $\lambda = -0.50$, siendo el flujo del ión Cloruro el doble del ión Nitrato. La situación real puede representarse por un intercambiador aniónico parcialmente saturado con iones Nitratos y Sulfatos al inicio de la transferencia. Para contradifusión molar entre los iones entrantes, el proceso es controlado por el ión más lento y $R_{\text{Cl}} < 1.0$. Los efectos más significativos del potencial electrostático autoinducido resultan para contradifusión equimolar, por ejemplo para $X_{\text{Cl}}^* = 0.90$ y $X_{\text{Cl}}^0 = 1.0$ se obtiene $R_{\text{Cl}} = 0.20$ esto implica que la difusividad efectiva del sistema $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ para la fase líquida es $\frac{1}{5}$ el coeficiente de autodifusividad del ión Cloruro.

Los valores extremos para el sistema ternario $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ para la condición $X_{\text{Cl}}^* \rightarrow 1.0$, aparecen a continuación para varios valores de flujos molares de los iones entrantes $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$:

$R = 1,335,$	$\lambda = 1.0$
$R = 0.828,$	$\lambda = 0.50$
$R = 0.523,$	$\lambda = 0.00$
$R = 0.320,$	$\lambda = -0.50$
$R = 0.191,$	$\lambda = -0.935$
$R = 0.174,$	$\lambda = -1.00$

Para cualquier relación de flujos molares, la presencia de migración iónica en sistemas ternarios afecta de manera significativa la tasa de transferencia de masa. Para el sistema binario $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ el máximo efecto observable a través la teoría de película es $R_{\text{Cl}} = 0.523$. La presencia del ión Nitrato genera grandes desviaciones de la unidad para el factor R_{Cl} según el grado de saturación del intercambiador aniónico respecto a los iones NO_3^- y SO_4^{2-} .

Para una columna de intercambio iónico con la fase líquida en contracorriente al lecho aniónico en forma de iones sulfatos, el balance de materiales en régimen estacionario requiere del trazado triangular y datos de equilibrio para el sistema $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ sobre Amberlite 400 con 8% DVB (6). Para una solución acuosa de composición inicial $X_{\text{Cl}}^0 = 0.90$ y $X_{\text{NO}_3}^0 = 0.10$ en contracorriente con una resina aniónica de composición $Y_{\text{NO}_3}^0 = 1.0$ para una aglutación acuosa de composición final $X_{\text{Cl}}^1 = 0.05$, $X_{\text{NO}_3}^1 = 0.05$, $X_{\text{SO}_4}^1 = 0.90$. La Tabla No. 1 muestra el trazado equivalente al balance de materiales para una relación operacional resina/solución igual a 1,976, en combinación con los datos de equilibrio de Smith-Woodburn (6). Para control de la fase líquida implica que la composición de mezcla de la resina es el valor de interfase, esto es $Y_{\text{Cl}}^* = Y_{\text{Cl}}^1$, $Y_{\text{NO}_3}^* = Y_{\text{NO}_3}^1$, $Y_{\text{SO}_4}^* = Y_{\text{SO}_4}^1$, la Figura No. 5 muestra la curva de operación y curva de equilibrio para el ión Cloruro. El cálculo del factor electrostático de migración iónica requiere de la evaluación puntual de la relación de flujos molares de los iones entrantes, así

$$\lambda = \frac{D_3 Z_1 X_3^* - X_3^0}{D_1 Z_3 X_1^* - X_1^0} \quad (43)$$

en las Tablas No. 1-2 aparece el balance de materiales para el sistema ternario $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$. La Fig. No. 6 presenta la variación del factor R_{Cl} como función de la fracción iónica del seno de la fase líquida, la rata de intercambio aniónico es controlada para el ión más lento (SO_4^{2-}) siendo más significativo los efectos hacia el fondo de la columna, R_{Cl} varía así $R_{\text{Cl}} \rightarrow 1.0$ en el tope de la

columna $R_{\text{Cl}} \rightarrow 0.68$ en el fondo de la columna; obviamente en el diseño de unidades móviles de intercambio aniónico no pueden utilizarse correlaciones de transferencia de masa independiente del sistema iónico.

La Figura No. 7 presenta las curvas de equilibrio y de operación para el ión Cloruro, la fase líquida presenta la composición inicial $X_{\text{Cl}}^0 = 0.90$, $X_{\text{NO}_3}^0 = 0.10$ y la composición final $X_{\text{Cl}}^1 = 0.10$, $X_{\text{NO}_3}^1 = 0.10$, $X_{\text{SO}_4}^1 = 0.80$, mientras la relación de flujo resina/solución = 1.568. En la Fig. No. 84 se muestra la variación del factor R_{Cl} como función de la composición de mezcla para el ión Cloruro, R_{Cl} varía desde 1.0 como $X_{\text{Cl}}^* \rightarrow 0$ hasta 0.525 para $X_{\text{Cl}}^* \rightarrow 0.90$, $X_{\text{Cl}}^* \rightarrow 0.717$. A diferencia de la Fig. No. 6, se mantiene constante la composición del ión NO_3^- en el seno de la fase líquida, lo cual favorece el control del ión más lento sobre la rata neta de transferencia de masa.

CONCLUSIONES

La teoría desarrollada para la evaluación del efecto de migración iónica asociado al flujo difusional para sistemas ternarios de intercambio iónico permite a través del factor R la inclusión en diseño de unidades una aproximación más realística del proceso.

La relación de flujos molares para los iones entrantes a la resina controla el comportamiento direccional del potencial electrostático autoinducido, para contradifusión equimolar el proceso de intercambio es controlado por el ión más lento-entrante a la fase líquida.

La teoría presentada puede adaptarse a sistemas iónicos de multicomponentes, igualmente permite el análisis de relación de difusividades, relación de valencias iónicas y sus implicaciones en diseño de unidades de intercambio iónico.

NOMENCLATURA

C_i :	concentración en la fase líquida	(meq/lt)
C_o :	concentración total en el seno de la fase líquida	(meq/lt)
D_i :	autodifusividad iónica en solución	(cm ² /seg)
D_e :	difusividad efectiva de la fase líquida	(cm ² /seg)
F:	constante de Faraday	
J_i :	flujo iónico	
K_i :	coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida para no-electrolitos	(cm/seg)
K_e :	coeficiente efectivo de transferencia de masa	(cm/seg)
R_i :	factor electrostático de la fase líquida	

Z_i : valencia iónica

λ : relación de flujos molares de los iones entrantes

Ψ : potencial electrostático (voltios)

Superscriptos

o : seno de la fase líquida, composición de mezcla de la resina

* : interfase líquido-sólido

Subscriptos

1 : ión entrante a la resina

2 : ión saliente de la resina

3 : ión entrante a la resina

4 : ión común o catión

LITERATURA CITADA

- 1) Van Brocklin, L. and David, M., Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 91 (1972).
- 2) Kataoka, T., Sato, N. and Ueyama, K., J. Chem. Eng. Japan, 1, 38 (1968).
- 3) García, C., M. Sc. Thesis, University of Washington, Seattle (1975).
- 4) Pieroni, L. and Dranoff, J., AIChE J., 9, 42 (1963).
- 5) Soldatov, V. and Bychkova, V., Russ. J. Physical Chem., 44, 1297 (1970).
- 6) Smith, R. and Woodburn, E., AIChE J., 24, 577 (1978).
- 7) Schlogl, R. and Helfferich, F., J. Chem. Phys., 26, 5 (1957).
- 8) García, C. y David, M.: "Efectos del campo eléctrico autoinducido sobre lechos móviles de intercambio iónico". Trabajo presentado en las Primeras Jornadas Científico-Técnicas de la Facultad de Ingeniería, LUZ., Maracaibo (Noviembre 1977).

Recibido el 8 de marzo de 1983

Tabla No. 1

Balance de materiales para el sistema ternario $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$
 para la relación de flujos resina/solución = 1,976.

X_{Cl}°	$X_{\text{NO}_3}^{\circ}$	$X_{\text{SO}_4}^{\circ}$	Y_{Cl}°	$Y_{\text{NO}_3}^{\circ}$	$Y_{\text{SO}_4}^{\circ}$	X_{Cl}^*	$X_{\text{NO}_3}^*$	$X_{\text{SO}_4}^*$
0,90	0,100	0,000	0,43	0,325	0,245	0,500	0,100	0,400
0,80	0,096	0,104	0,38	0,290	0,330	0,400	0,069	0,531
0,70	0,092	0,208	0,34	0,265	0,395	0,325	0,058	0,617
0,60	0,086	0,314	0,30	0,230	0,470	0,267	0,046	0,687
0,50	0,075	0,425	0,26	0,190	0,550	0,211	0,029	0,760
0,40	0,069	0,531	0,22	0,155	0,625	0,165	0,027	0,808
0,30	0,067	0,579	0,16	0,120	0,720	0,111	0,018	0,871
0,20	0,061	0,739	0,11	0,090	0,800	0,073	0,012	0,915
0,10	0,054	0,846	0,04	0,040	0,920	0,025	0,002	0,973
0,05	0,050	0,900	0,00	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000

Tabla No. 2

Balance de materiales para el sistema ternario $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$
 para la relación de flujos resina/solución = 1,568.

X_{Cl}°	$X_{\text{NO}_3}^{\circ}$	$X_{\text{SO}_4}^{\circ}$	Y_{Cl}°	$Y_{\text{NO}_3}^{\circ}$	$Y_{\text{SO}_4}^{\circ}$	X_{Cl}^*	$X_{\text{NO}_3}^*$	$X_{\text{SO}_4}^*$
0,90	0,10	0,00	0,51	0,410	0,080	0,717	0,143	0,140
0,80	0,10	0,10	0,43	0,340	0,230	0,517	0,092	0,391
0,70	0,10	0,20	0,37	0,295	0,335	0,386	0,084	0,530
0,60	0,10	0,30	0,32	0,250	0,430	0,300	0,050	0,650
0,50	0,10	0,40	0,26	0,205	0,535	0,211	0,039	0,750
0,40	0,10	0,50	0,21	0,167	0,623	0,159	0,028	0,813
0,30	0,10	0,60	0,15	0,115	0,735	0,100	0,021	0,879
0,20	0,10	0,70	0,08	0,060	0,860	0,052	0,006	0,942
0,10	0,10	0,80	0,00	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000

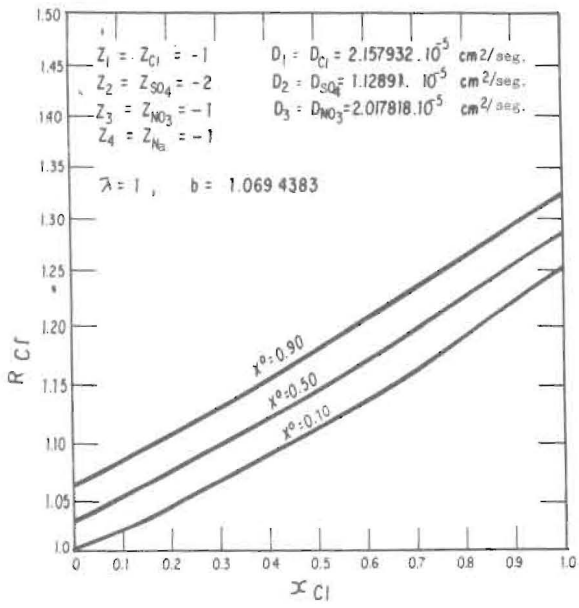


FIG. N° 1.- FACTORES R_{CI}

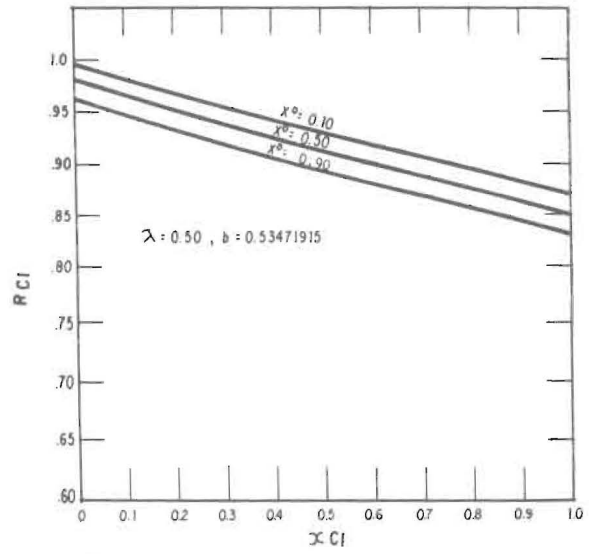


FIG. N° 2.- FACTORES R_{CI}

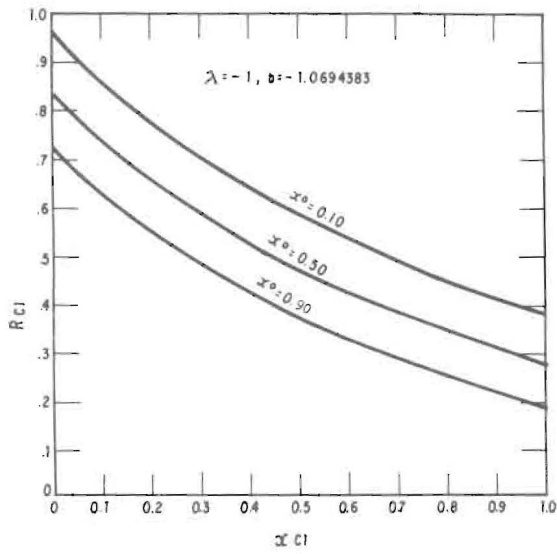


FIG. N° 3.- FACTORES R_{CI}

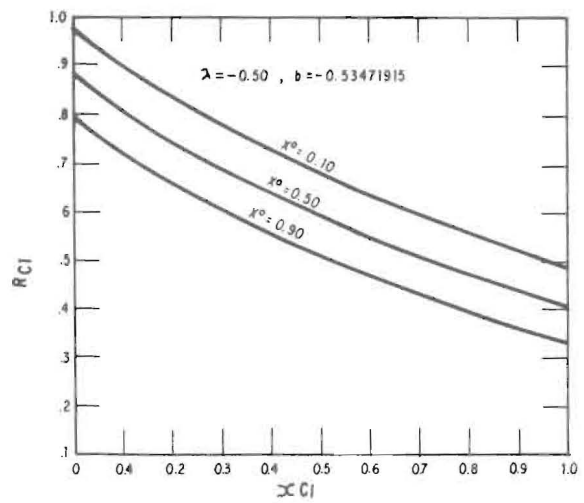


FIG. N° 4.- FACTORES R_{CI}

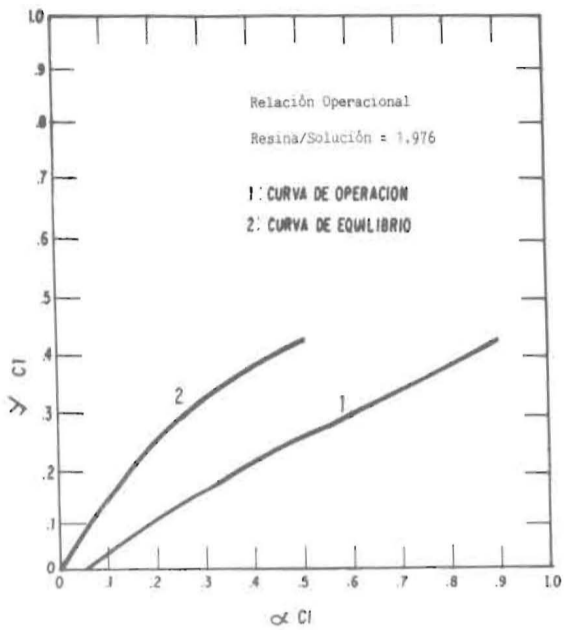


FIG. N° 5.-CURVAS DE OPERACION Y EQUILIBRIO PARA EL ION CLORURO.

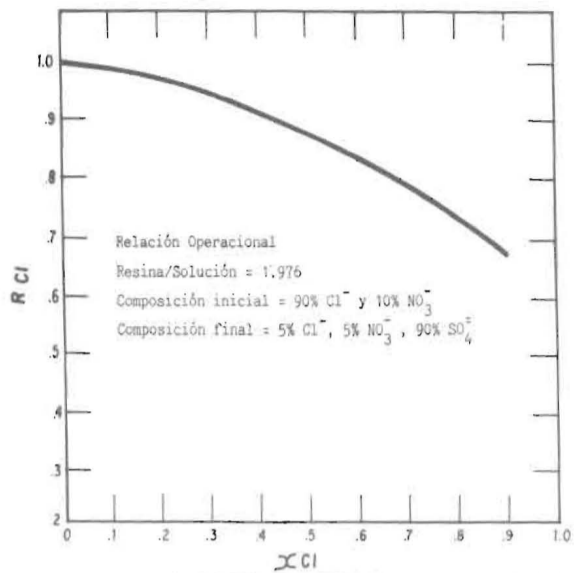


FIG. N° 6 - FACTORES R_{Cl} PARA EL SISTEMA $Cl^- - NO_3^- - SO_4^{2-} - Na^+$.

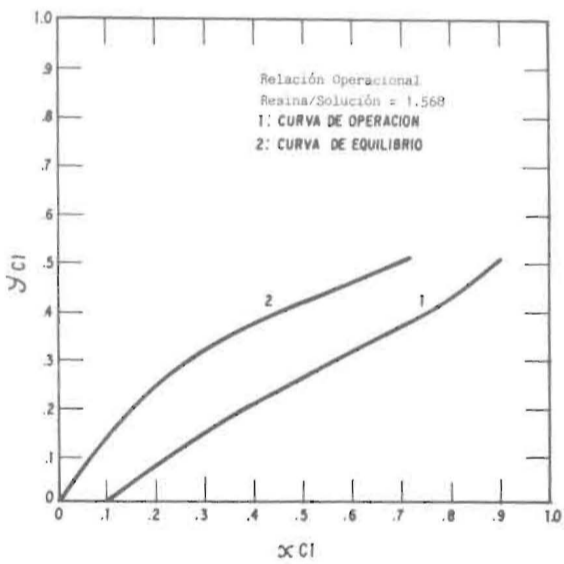


FIG. N° 7.-CURVAS DE OPERACION Y EQUILIBRIO PARA EL ION CLORURO.

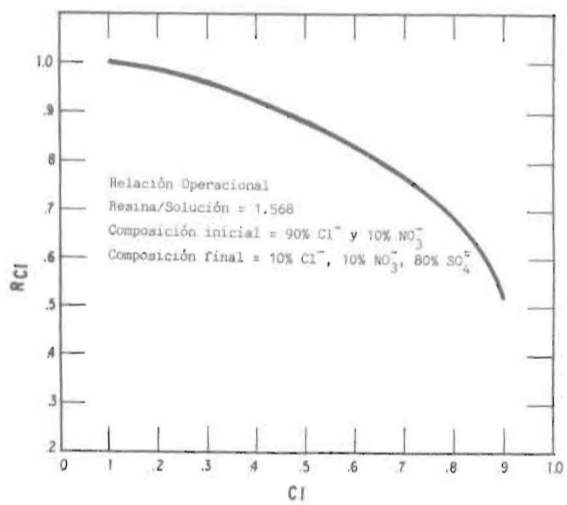


FIG. N° 8 - FACTORES R_{Cl} PARA EL SISTEMA $Cl^- - NO_3^- - SO_4^{2-} - Na^+$.