

## EVALUACION DEL EFECTO DE MIGRACION IONICA EN SISTEMAS DE INTERCAMBIO IONICO BAJO CONTROL MIXTO

Angel Larreal, Idelfonso Arrieta y César García  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia  
Maracaibo - Venezuela

### SUMARIO

Se ha realizado un estudio de la evaluación del efecto de migración iónica sobre la transferencia de masa en sistemas de intercambio iónico binario considerando un mecanismo diferencial de dobles resistencias. El modelo de control mixto introduce el flujo de Nernst-Planck asociado al Flujo de Fick en la fase sólida a través de un coeficiente variable de difusión y en la fase líquida utilizando la Teoría de los Factores  $R_i$ ; en la interfase se considera una relación de equilibrio no-lineal. El modelo diferencial resuelto por el método de colocación ortogonal permite analizar los efectos del número de Sherwood, la relación difusional en la fase sólida, el factor de separación, la relación de valencias iónicas, el volumen de solución y el campo eléctrico autoinducido sobre la distribución radial de la fracción equivalente de los iones intercambiables. El control mixto de difusión-partícula y fase sólida en procesos de intercambio con equilibrio favorable se encontró para valores del número de Sherwood entre 50 y 750, con los extremos favoreciendo ligeramente el control de la fase líquida o de la fase sólida respectivamente.

### SUMMARY

This is a study of the evaluation of the ionic migration effects on the mass transfer in binary ion-exchange systems, by a differential mechanism of double resistances. The model of mixed control introduces the Nernst-Planck flux associated to the Fick flux in the solid phase by a variable diffusion coefficient and the liquid phase by using the  $R_i$ -Factors Theory; at the interface the concentrations are related by a non-linear equilibrium equation. The differential model solved by the orthogonal collocation method allows to analyze the effects of Sherwood Number, the ionic self-diffusivity ratio in the solid phase, the separation factor, the ionic valences ratio, the solution volume and the self-induced electric field on the radial distribution of the equivalent fraction of the exchanging ions. The mixed control film and particle diffusion on the ion-exchange systems with favorable equilibrium was found for Sherwood values between 50 and 750, with the extreme values identifying the

control of the liquid phase or the solid phase respectively.

### 1. INTRODUCCION

La práctica sobre la utilización de intercambio iónico como proceso de separación en sus diferentes modos de contacto (carga, lecho fijo, lecho fluidizado, lecho móvil) ha tenido mayor desarrollo histórico y de experimentación que las teorías sobre equilibrio, cinética y diseño de unidades de transferencia de intercambio.

Las aplicaciones de intercambio iónico están principalmente relacionadas a la Ingeniería Ambiental como Tratamiento Terciario, pero cada día se encuentran extensas y variadas utilidades para la separación, concentración o purificación de mezclas líquidas acuosas u orgánicas en las diferentes industrias como petroquímicas, metalúrgicas, farmacéuticas, etc.

Los efluentes provenientes de industrias de revestimiento de metales por ejemplo cromado, contienen metales como Ni, Cu, Cr, Zn, Fe; usando un proceso de intercambio iónico con resinas catiónicas fuertemente ácidas tipo Dowex HGR-X8 en serie con resinas aniónicas fuertemente básicas tipo Amberlite 402 puede lograrse la eliminación de los metales pesados, la purificación y recuperación del cromo hexavalente en forma de ácido crómico con el subsiguiente reuso del agua tratada (1). La recuperación de los metales puede obtenerse por regeneración de las resinas seguida de un proceso de electrodeposición sobre placas de cobre o plomo (2,3).

La presencia de nutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio) en masas de agua (en lagos, por ejemplo) puede acelerar el proceso de eutrofización. Los efluentes descargados en los márgenes del Lago de Maracaibo muestran concentraciones apreciables de nitrógeno amoniacal, fósforo y otros; sin embargo, el uso de lechos fijos de resinas catiónicas tipo IONAC ASB-2A y resinas aniónicas tipo IONAC C-249 permite reducir los niveles de nutrientes por debajo del límite de tolerancia (4). La resina exhibe preferencia de saturación por la forma iónica  $NH_4^+$ , luego  $NO_2^-$  y finalmente  $NO_3^-$ ; respecto al potasio resulta más fácil su remoción en presencia del

ion cromato y en ese orden  $\text{OH}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . El fósforo es de fácil remoción en la forma iónica  $\text{PO}_4^{3-}$  en presencia del ion potasio y en ese orden  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ .

El proceso termal de purificación consiste en la combinación de intercambio iónico y destilación atmosférica con eficientes resultados en la potabilización de aguas subterráneas y aguas salobres (5, 6). Para muestras de aguas del Lago de Maracaibo conteniendo cloruros alrededor de 2500 ppm y sulfatos alrededor de 250 ppm, el proceso termal de purificación logra reducir hasta 50 ppm y 15 ppm correspondientemente en comparación al agua urbana con 60 ppm de  $\text{Cl}^-$  y 40 ppm de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Los procesos industriales catalizados por resinas de intercambio iónico han recibido especial interés por parte de muchos investigadores. La utilización de resinas fuertemente ácidas tipo Dowex HGR 50 - X10 bajo la forma iónica de hidrógeno ha resultado satisfactorio para la deshidratación de metanol y etanol y la obtención de éter dimetílico y éter etílico, previa purificación por destilación, y control de temperatura y tiempo de residencia de la mezcla alcohol-agua en el sistema de contacto, por carga o lechos fijos en serie (7).

Entre los usos potenciales del intercambio iónico aparece como una herramienta en el procesamiento de alimentos. El control de equilibrio iónico de la leche permite incorporar o remover elementos como calcio, magnesio, potasio, sodio y cloruros manteniendo la estabilidad de las proteínas de la leche (8). Por ejemplo, para las personas con problemas de hipertensión y enfermedades cardíacas se recomienda la disminución en la dieta diaria del sodio; el uso de resina catiónica en la forma iónica de calcio permite obtener leche caracterizada por bajo contenido de sodio y alto contenido de calcio.

Existen varios tipos de catalizadores y adsorbentes para la desulfuración y desmetalización de hidrocarburos líquidos a temperaturas moderadas y presiones próximas a la atmosférica. Sin embargo, el uso de resinas de intercambio iónico parece ser más promisor en la remoción y recuperación de compuestos de azufre, nitrógeno y organometálicos por la acción tamizante en la separación de iones o moléculas de diferentes tamaños y configuraciones. Además las resinas de intercambio catiónico en la forma iónica metálica son capaces de interactuar con los compuestos de azufre del petróleo (9,10).

La descripción tradicional del intercambio iónico como un proceso de transferencia de masa controlado por mecanismos difusionales entre la solución líquida y la superficie del intercambiador, también denominada mecanismos de doble resistencia, permite la representación fenomenológica en estado cuasiestacionario a través del gradiente lineal de concentración de la fase respectiva a su interfase. Así, la velocidad de transferencia iónica entre el seno de fase líquida y la interfase suele expresarse como (11) :

$$\frac{\partial C^0}{\partial t} = k_f a_f (C^0 - C^i) \quad (1)$$

de igual manera, la velocidad de transferencia iónica desde la interfase al seno del intercambiador suele expresarse así (12).

$$\frac{\partial q^0}{\partial t} = k_s a_s (q^i - q^0) \quad (2)$$

La incorporación del efecto de migración iónica sobre la cinética de intercambio iónico bajo control mixto de las fases líquida y sólida aún no ha sido determinada y menos aún su importancia en el diseño de unidades de intercambio iónico. El objetivo general de este trabajo de investigación es examinar la influencia de la fase líquida sobre la transferencia de masa en la partícula de intercambio iónico incorporando en cada fase el flujo de migración iónica, usando la Teoría de los Factores  $R_i$  para la Fase Líquida (13) y el Modelo de Nernst-Planck en geometría esférica para la Fase sólida, combinando como métodos numéricos de solución la colocación ortogonal para el modelo diferencial en derivadas parciales y el de Runge Kutta de cuarto orden para el sistema de ecuaciones ordinarias no-lineales.

## II. FUNDAMENTOS TEORICOS

La teoría sobre intercambio iónico para describir los mecanismos de transferencia de masa en presencia del campo electrostático autoinducido ofrece características diferenciadas de los procesos de separación generadas solamente por un gradiente de concentración.

La interdifusión de dos especies iónicas iniciada por un gradiente de concentración tiende a crear un campo eléctrico que se asocia a los flujos de los iones intercambiables. De esta manera, el flujo puramente difusional de Fick ( $\bar{J}_i = -\bar{D}_i \nabla \bar{C}_i$ ) es corregido por una transferencia eléctrica impuesta al proceso de transferencia de masa también denominado flujo de Nernst-Planck ( $\bar{J}_i = -\bar{D}_i Z_i \bar{C}_i \nabla \phi$ ), manteniéndose así la equivalencia de los flujos iónicos requerido para preservar la electroneutralidad de la solución.

Las ecuaciones fundamentales de Nernst-Planck para cualquier sistema electrolítico son :

i) El flujo molar de cada especie iónica :

$$\bar{J}_k = -\bar{D}_k \nabla \bar{C}_k - Z_k \bar{C}_k \bar{D}_k \nabla \phi ; k = 1, 2, 3 \quad (1)$$

donde  $k = 1$  representa el ion entrante a la resina,

k=2 ion saliente de la resina, k=3 ion común.

ii) La densidad de corriente en la solución ;

$$\bar{I} = I(Z_1 \bar{J}_2 + Z_2 \bar{J}_2 + Z_3 \bar{J}_3) = 0 \quad (2)$$

iii) Las soluciones electrolíticas son eléctricamente neutras :

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

1. Aplicando las ecuaciones de Nernst-Planck para difusión en partícula con las siguientes consideraciones : a) La presencia de co-iones en el intercambiador es despreciable  $J_3 = 0$ ; b) la molaridad de los grupos iónicos fijos o capacidad total de la resina permanece constante y c) los coeficientes individuales de difusión invariables con el sistema de transferencia; resulta en combinación con el balance diferencial de materiales para la distribución de concentración :

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{12} \nabla X_2) \quad (4)$$

donde  $X_2$  representa la fracción iónica equivalente del ion saliente de la resina y  $D_{12}$  el coeficiente efectivo de difusión en la fase sólida para el sistema de iones intercambiantes.

$$D_{12} = \bar{D}_1 \bar{D}_2 \frac{Z_2 X_2 + Z_1 (1 - X_2)}{Z_2 X_2 \bar{D}_2 + Z_1 (1 - X_2) \bar{D}_1} \quad (5)$$

2. Aplicando las Ecuaciones de Nernst-Planck a la fase líquida según el Modelo de Transferencia de Masa de Película, en la dirección y, resulta previa integración según el procedimiento analítico indicado por García (13), el flujo del ion saliente de la resina es de la forma :

$$J_2 = \frac{D_2}{\delta} F(C_2^0, C_2^i, D_1, D_2, D_3, Z_1, Z_2, Z_3) \quad (6)$$

definiendo el flujo del ion saliente de acuerdo a la teoría de difusión en película.

$$J_2 = (k_F)_e (C_2^0 - C_2^i) = \frac{D_e}{\delta} (C_2^0 - C_2^i) \quad (7)$$

donde  $D_e$  es la difusividad efectiva de la fase líquida. Igualando las ecuaciones (6) y (7), la siguiente expresión para  $D_e$  resulta :

$$D_e = D_2 F(C_2^0, C_2^i, D_1, D_2, D_3, Z_1, Z_2, Z_3) / (C_2^0 - C_2^i) \quad (8)$$

Similarmente, una expresión teórica para el coeficiente efectivo de transferencia de masa puede derivarse

$$(k_F)_e = \frac{D_e}{\delta} = \frac{D_2}{\delta} \frac{F(C_2^0, C_2^i, D_1, D_2, D_3, Z_1, Z_2, Z_3)}{(C_2^0 - C_2^i)} \quad (9)$$

Definiendo el flujo del ion saliente de la resina sin la incorporación del efecto de migración iónica.

$$J_2' = \frac{D_2}{\delta} (C_2^0 - C_2^i) = k_F (C_2^0 - C_2^i) \quad (10)$$

donde  $k_F$  es el coeficiente de transferencia de masa en función de la autodifusividad del ion saliente de la resina. Las ecuaciones (7) y (10) permiten medir los efectos de migración iónica sobre la transferencia de masa, así introduciendo los factores  $R_i$  basado en el Modelo de Película,

$$R_2 = J_2 / J_2' = (k_F)_e / k_F = D_e / D_2 \quad (11)$$

así,

$$R_2 = F(C_2^0, C_2^i, D_1, D_2, D_3, Z_1, Z_2, Z_3) / (C_2^0 - C_2^i) \quad (12)$$

para intercambio binario, integrando la función F con las condiciones de borde, en el seno de la fase líquida  $y = \delta$  (espesor de película)  $C_1 = C_1^0$  y  $\phi = 0$ , en la interfase solución-intercambiador  $y = 0, C_1$

$= C_1^i$  y  $\phi = \phi^i$ , resulta :

$$R_2 = \frac{P}{(n^0 - n^i)} \left( \left| \left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right) n^0 + T \right| - \left| \left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right) n^i + T \right| \right)$$

$$\left[ \begin{array}{c} S - Qn^0 \left( -\frac{Z_3}{Z_2} \right) \\ S - Qn^i \left( -\frac{Z_3}{Z_2} \right) \end{array} \right] M \quad (13)$$

donde las variables P, Q, M, S y T están dadas por :

$$P = \frac{Z_1 D_1}{Z_1 D_1 - Z_2 D_2}, \quad Q = \left| 1 - P \left( 1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) \right|$$

$$M = \frac{-Z_3}{\frac{Z_2}{Q} - Z_3}, \quad S = \frac{\left( 1 - \frac{Z_3}{Z_1} \right) (-Z_3)}{\left( \frac{Z_2}{Q} - Z_3 \right)} P$$

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

$n^0$ ,  $n^i$  representan las fracciones iónicas equivalentes en el seno de la solución y en la interfase, definidas por

$$n^0 = -Z_2 C_2^0 / Z_3 C_3^0 \quad \text{y} \quad n^i = -Z_2 C_2^i / Z_3 C_3^i$$

El flujo del ion saliente pueden entonces expresarse en función del factor  $R_1$  que incluye el flujo por migración iónica y del coeficiente de transferencia de masa  $k_p$  para sistemas no-electrolitos dado por correlaciones tipo Chilton-Colburn, así de la Ec. (7) :

$$J_2 = (k_p)_e (C_2^0 - C_2^i) = R_2 k_p (C_2^0 - C_2^i) \quad (14)$$

donde  $R_2$  está dado por la Ec. (13).

### 3. Interfase Solución-Intercambiador.

Considerando el intercambio iónico como un proceso cuasiestacionario de modo que el flujo a través del espesor de película resulta igual al flujo de transferencia de masa a la superficie del

intercambiador. Así, resulta

$$\frac{(1 + \beta X_2)}{(1 + \alpha X_2)} \frac{\partial X_2}{\partial \bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} = \lambda \text{Sh} R_2 (n_2^0 - n_2^i) \quad (15)$$

donde el Número de Sherwood está dado por  $k_p 2R/D_2$ , el parámetro de distribución difusional está dado por

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{-Z_3 C_0}{-W \bar{C}} \frac{D_2}{\bar{D}_2}$$

el parámetro de valencia iónicas está dado por  $\beta = (Z_2/Z_1) - 1$  y el parámetro de relación difusional en la resina por  $\alpha = (Z_2 \bar{D}_2 / Z_1 \bar{D}_1) - 1$ .

Los valores en la interfase se consideran relacionados por las expresiones de equilibrio como valores asintóticos de transferencia, así en función del factor de separación  $\alpha_1$ ,

$$\alpha_1 = \frac{(X_2^i / X_1^i)}{(n_2^i / n_1^i)} \quad (16)$$

donde  $X_2^i + X_1^i = 1.0$  y  $n_2^i + n_1^i = 1.0$ ; re-escribiendo el ion saliente de la resina, resulta

$$\alpha_1 = \frac{X_2^i (1 - n_2^i)}{(1 - X_2^i) n_2^i} \quad (16)$$

la ecuación de interfase según la Ec. (15) expresa los diferentes mecanismos difusionales sobre la cinética de intercambio iónico, si el producto  $\lambda \text{Sh} \rightarrow \infty$  entonces  $n^0 \rightarrow n^i$  y la interdifusión en partícula controla el proceso de transferencia de masa, mientras para  $\lambda \text{Sh} \rightarrow 0$  entonces  $X^0 \rightarrow X^i$  y la difusión de película controla la cinética de intercambio iónico. Por otro lado, el factor  $R_2$  introduce el efecto de difusión de migración iónica con los valores de  $R_2 \rightarrow 1.0$  para el rango diluido de concentración y  $R_2 \rightarrow (D_1/D_2)$  para el rango extremo de concentración.

Sobre la resina, se considera como condición inicial la saturación en la forma del ion intercambiante 2,

$$X_2(\bar{r}) = 1 \quad \text{para} \quad 0 < \bar{r} < 1 \quad \text{y} \quad \tau = 0 \quad (17)$$

Sobre el borde de la película, la concentración iónica equivalente del ion 2 en el seno de la solución se considera de composición constante

$$n_2(y) = n^0 \quad \text{para } y > \delta \quad \forall \tau \quad (18)$$

En el centro de la partícula de intercambio iónico, el flujo del ion intercambiante 2 se considera despreciable o la concentración alcanza valores extremos,

$$J_r(0) = 0 \quad \text{para } r = 0, \quad \partial X_2 / \partial r = 0 \quad \text{para } \forall \tau \quad (19)$$

Las ecuaciones (4), (15) y (16) con las condiciones de borde (17), (18) y (19) se resolverán usando el método numérico de integración de Colocación Ortogonal (14, 15) en combinación con el método de Runge-Kutta de Cuarto Orden.

4. Aplicando colocación ortogonal a las ecuaciones generales del proceso difusional, se considerarán dos aproximaciones polinomiales de solución, desarrollo par o simétrico y desarrollo asimétrico o generalizado; así,

$$i) \text{ Desarrollo par, } X_2(\bar{r}, \tau) = \sum_{i=1}^{n+1} d_i(\tau) \bar{r}^{2i-2} \quad (20)$$

$$ii) \text{ Desarrollo generalizado, } X_2(\bar{r}, \tau) = \sum_{i=1}^{n+2} d_i(\tau) \bar{r}^{i-1} \quad (21)$$

4.1 Aplicando el método de colocación ortogonal para distribución simétrica de la fracción iónica equivalente, la Ec.(4) se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales :

$$\frac{dX_J}{d\tau} = \frac{1+\beta X_J}{1+\alpha X_J} \sum_{i=1}^{N+1} B_{Ji} X_i + \frac{\beta-\alpha}{(1+\alpha X_J)^2} \sum_{i=1}^{N+1} (A_{Ji} X_i)^2 \quad (22)$$

con  $J = 1, \dots, N$

donde  $X_J$  corresponde a la fracción iónica equivalente del ion 2 en el punto de colocación  $\bar{r}_J$  al tiempo adimensional  $\tau$ .

Aplicando colocación ortogonal a la Ecuación de Interfase o Ec. (15) :

$$\frac{1+\beta X_{N+1}}{1+\alpha X_{N+1}} \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} X_i = \lambda \text{ Sh } R_2(n^0 - n_{N+1}) \quad (23)$$

donde  $R_2 = F(n^0, n_{N+1}, Z_1, Z_2, Z_3, D_1, D_2, D_3)$  según Ec. (13)

El factor de separación en notación de colocación ortogonal :

$$\alpha_1 = \frac{X_{N+1}(1-n_{N+1})}{(1-X_{N+1})n_{N+1}} \quad (24)$$

Las condiciones iniciales y de borde pueden escribirse así :

$$X_j = 1.0, \quad J = 1, 2, \dots, N \quad \text{a } \tau = 0 \quad (25)$$

$$n^0 = \lambda, \quad \forall \tau, \quad 0 < \lambda < 1 \quad (26)$$

La fracción iónica promedio  $\bar{X}(\tau)$  para una partícula de geometría esférica está dado por la fórmula de cuadratura :

$$\bar{X}_2(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} W_i X_2(\bar{r}_i, \tau)}{\sum_{i=1}^{N+1} W_i} \quad (27)$$

Para evaluar la fracción iónica equivalente en el centro de la partícula bastará usar para  $\bar{r} = 0$  en la Ecuación (20) :

$$X_2(0, \tau) = d_1 = \sum_{i=1}^{N+1} |\bar{Q}^{-1}|_{1i} X_2(\bar{r}_i, \tau) \quad (28)$$

4.2 Aplicando el método de colocación ortogo-

gonal para distribución asimétrica de la fracción iónica equivalente, la Ec. (4) se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales :

$$\frac{dX_J}{d\tau} = \frac{1+\beta X_J}{1+\alpha X_J} \sum_{i=1}^{N+2} B_{Ji} X_i + \frac{\beta-\alpha}{(1+\alpha X_J)^2} \sum_{i=1}^{N+2} (A_{Ji} X_i)^2 \quad (29)$$

con  $J = 2, \dots, N+1$

donde  $X_J$  corresponde a la fracción iónica equivalente del ion 2 en el punto de colocación  $\bar{r}_J$  al tiempo adimensional  $\tau$ , con los extremos  $i = 1$  para  $\bar{r}_1 = 0$  e  $i = N+2$  para  $\bar{r}_{N+2} = 1$ .

Aplicando colocación ortogonal a la Ec. de Interfase o Ec. (15) :

$$\frac{1+\beta X_{N+2}}{1+\alpha X_{N+2}} \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} X_i = \lambda \operatorname{Sh} R_2(n^0 - n_{N+2}) \quad (30)$$

donde  $R_2 = F(n^0, n_{N+2}, Z_1, Z_2, Z_3, D_1, D_2, D_3)$  según Ec. (13)

El factor de separación en notación de colocación ortogonal :

$$\alpha_1 = \frac{X_{N+2}(1-n_{N+2})}{(1-X_{N+2}) n_{N+2}} \quad (31)$$

Las condiciones iniciales y de borde pueden escribirse así :

$$X_J = 1.0, \quad J = 1, 2, \dots, N+1 \quad \text{a} \quad \tau = 0 \quad (32)$$

$$n^0 = \lambda, \quad \forall \tau, \quad 0 < \lambda < 1 \quad (33)$$

Aplicando colocación ortogonal a la Ec. (19) :

$$\sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} X_i = 0 \quad (34)$$

La fracción iónica  $X(\tau)$  para una partícula de geometría esférica dada puede expresarse por la fórmula de cuadratura,

$$X_2(\tau) = \frac{\sum_{J=1}^{N+2} W_J X_2(\bar{r}_J, \tau)}{\sum_{J=1}^{N+2} W_J} \quad (35)$$

Para evaluar la fracción iónica equivalente en el centro de la partícula bastará hacer en la ecuación (21),  $\bar{r}_1 = 0$

$$X_2(0, \tau) = d_1 = \sum_{i=1}^{N+2} \left| \bar{Q}^{-1} \right|_{i1} X_2(\bar{r}_i, \tau) \quad (36)$$

Para la determinación del perfil de concentración en el análisis de la cinética de intercambio iónico binario bajo control mixto y la evaluación de los efectos de migración iónica, la metodología del procedimiento integro-numérico (16) involucra de manera simultánea : i) Generación de los polinomios ortogonales para geometría esférica con los factores pesantes  $W(\bar{r}^2) = 1, 0$  y  $W(\bar{r}^2) = 1 - \bar{r}^2$ , y desarrollo par e impar; ii) Determinación de las raíces simétricas y asimétricas o puntos de colocación ortogonal por el método de Newton - Raphson ; iii) Generación de las matrices de colocación para las derivadas de posición (primera y segunda); iv) Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales producto de la transformación por colocación de las ecuaciones de transferencia de masa para los sistemas iónicos.

Los resultados que se presentan simulan cualquier proceso de intercambio iónico binario controlado por mecanismos mixtos de transferencia-velocidades finitas de los flujos iónicos equivalentes para las fases líquida y sólida. Para el proceso de intercambio iónico se considera que el gradiente de concentración está determinado inicialmente por la resina en la forma iónica A y la solución acuosa conteniendo el electrolito BY; así la reacción de intercambio :



donde,  $A^{Z_A}$  representa el ion saliente de la resina,  $B^{Z_B}$  el ion entrante a la resina,  $Y^-$  el ion común. Cada sistema iónico es representado por las valencias iónicas ( $Z_A, Z_B, Z_Y$ ), relación de autodifusividades en las fases líquida y sólida, coeficiente de distribución, factor de selectividad y

Número de Sherwood para el gradiente inicial de concentración.

### III. DISCUSION DE RESULTADOS

Los parámetros referenciales para el análisis de la cinética de intercambio iónico bajo control mixto pueden asimilarse de algunas experiencias industriales como eliminación de durezas y su proceso de regeneración, reducción de carbonatos para evitar deposición sobre superficies de transferencia de calor, recuperación de metales a partir de efluentes de revestimiento de metales. Los parámetros  $\alpha = (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$  y  $\beta = (Z_A / Z_B) - 1$  del balance diferencial de masa para la fase sólida pueden establecerse dentro del rango  $-0.2 \leq \alpha \leq 1.50$  y  $-0.5 \leq \beta \leq 2.0$  respectivamente. Por ejemplo, la regeneración de resinas saturadas de iones  $\text{Cu}^{++}$  por soluciones ácidas ( $\text{H}^+$ ) a temperatura ambiental y resina tipo Dowex 50W con 8% de Divinil-Benceno, puede expresarse por  $\beta = 1.0$  y  $\alpha = -0.92$ . El Número de Fourier de Transferencia de Masa dado por  $\tau = F_0 = D_A t / R^2$  puede ubicarse en el rango  $0 < F_0 < 5.0$ , por ejemplo, una partícula de intercambio iónico de radio promedio  $1.10^{-2} \text{ cm}$  contenido en un volumen infinito de solución alcanza el estado de saturación en un tiempo de  $10^2$  segundos y para una especie iónica de difusividad en la resina de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$ . resulta como valor de  $F_0 = 1.0$ . Para el balance diferencial de masa a la interfase, el factor de separación  $\alpha_1$  encuentra valores de  $\alpha_1 > 1$  para equilibrio favorable y  $\alpha_2 < 1$  para equilibrio desfavorable, el rango  $0.2 \leq \alpha \leq 5$  ubica la relación de equilibrio lejos del control particular de la fase sólida o líquida; la relación de autodifusividades en la fase líquida,  $\Omega = D_A / D_B$ ,  $\Omega > 1$  implica que el ion lento se encuentra en la solución y contrariamente  $\Omega < 1$  el ion rápido se encuentra en la solución, para los procesos de regeneración en general  $D_A / D_B$ , para el rango de equilibrio anterior puede establecerse  $0.50 \leq \Omega \leq 2.0$ ; y el factor de distribución  $\lambda = (-Z_3 C_0 D_A) / (2 a \rho_s \bar{D}_A)$  como la relación entre la concentración iónica equivalente asociado a la movilidad iónica de la fase líquida y la concentración iónica equivalente total de la resina, en general  $\lambda$  debe ser menor a la unidad como indicador de total intercambio y alta capacidad de la resina,  $\lambda = 0.02$  representa un valor característico para resinas catiónicas tipo Dowex 50W.

La cinética de intercambio iónico está regida por dos extremos dinámicos que suelen expresarse por el Número de Sherwood como la relación de los aspectos convectivos al flujo puramente difusional. Si el Número de Sherwood es relativamente alto ( $\text{Sh} \rightarrow \infty$ ), la resistencia convectiva de la fase líquida es despreciable y el control de transferencia reside en la fase sólida, y la concentración en el seno del fluido es aproximadamente igual a la concentración en la interfase líquida-superficie de la partícula de intercambio iónico, mientras valores bajos del Número de Sherwood ( $\text{Sh} \rightarrow 0$ ) implica que el flujo puramente difusional a través de la película controla el proceso de transferencia. En otras palabras, si el proceso de transferencia es

sometido a fuertes agitaciones, la resistencia por difusión-película es despreciable frente al flujo difusional a través del sólido, mientras a bajas agitaciones la resistencia por película podría ser comparable al flujo interno.

La Figura No. 1 presenta la distribución transiente del ion saliente de la resina en términos de la fracción iónica promedio como función del Número de Sherwood para el sistema iónico ( $Z_A = 3$ ,  $Z_B = 1$ ,  $Z_C = -1$ ), relación difusional en fase sólida  $\alpha = 1.5$ , relación difusional en fase líquida  $\Omega = 2$ , factor de distribución  $\lambda = 0.02$ , factor de separación  $\alpha_1 = 5$ , gradiente inicial de concentración ( $y^0 = 0.80$ ,  $x^0(R,0) = 1.0$ ) y según la aproximación simétrica en seis (6) puntos de colocación ortogonal para el factor pesante  $W(x^2) = 1 - x^2$ . Para altos Números de Sherwood, se observa alta velocidad de transferencia de masa para bajos valores del Número de Fourier de Masa ( $F_0$ ), hasta alcanzar valores estacionarios para  $F_0 > 1$ ; así para  $\text{Sh} \rightarrow \infty$ ,  $X_A$  toma el valor de equilibrio  $X^* = 0.9527$ ; para  $\text{Sh} = 750$ ,  $X_A = 0.9928$ ; para  $\text{Sh} = 50$ ,  $X_A = 0.9947$ ; para  $\text{Sh} = 25$ ,  $X_A = 0.9972$ ; para  $\text{Sh} = 2$ ,  $X_A = 0.9997$ ; para  $\text{Sh} = 1$ ,  $X_A = 0.9988$  y para  $\text{Sh} \rightarrow 0$ ,  $X_A = 1.0000$ . En otras palabras, una partícula de intercambio iónico saturada en la forma A en contacto con una solución acuosa de composición en A y B iones, con equilibrio favorable para el ion A, en completo estado de reposo ( $\text{Sh} \rightarrow 0$ ) la barrera de la película origina retardo al proceso de transferencia, controlando el carácter favorable de la resina de intercambio iónico. Obviamente, la dinámica de la fase líquida incrementa la velocidad de transferencia hasta los valores estacionarios, con el caso extremo de control de la fase sólida para  $\text{Sh} \rightarrow \infty$ . Puede afirmarse que para procesos de regeneración de intercambio iónico con equilibrio favorable para el ion saliente de la resina, los factores que favorecen el control de la fase sólida favorecen igualmente el incremento de la velocidad de transferencia de masa.

La Figura No. 1 presenta tres separaciones (curvas a trazos), para  $\text{Sh} \rightarrow 0$  control absoluto de la fase líquida, el control relativo de la fase líquida sobre el proceso de transferencia está determinado por la expresión de Boyd et al. (11).

$$\frac{\hat{X}_A(\tau) - X_A(R,\tau)}{X_A(\tau,0) - X_A(R,\tau)} = \exp(-3\lambda \frac{d_p}{\delta} \tau)$$

donde  $\hat{X}_A(\tau)$  es la fracción iónica promedio,  $X_A(R,\tau)$  es la fracción iónica a la superficie de la partícula,  $X_A(\tau,0)$  la fracción iónica inicial sobre la resina,  $\lambda$  factor de distribución,  $\delta$  espesor de película y  $d_p$  diámetro promedio de partícula; la relación  $d_p/\delta$  puede estimarse por la Ec. de Gilliland (17) para columnas con partículas esféricas de intercambio iónico ( $d_p/\delta = 20 \text{ Re}^{0.84}$  para  $\text{Re} < 0.10$ ). La curva de Boyd resulta definida por el modelo propuesto bajo control mixto para valores del Númer-

ro Sherwood cercanos a 50; así puede afirmarse que la cinética de intercambio iónico para equilibrio favorable es controlado por la fase líquida para Número de Sherwood menores de 50. El límite del control difusional de la cinética de intercambio iónico para la fase sólida se indica para  $Sh \rightarrow \infty$ , mientras el límite inferior del control relativo coincide con el criterio de Helfferich (18) para  $Sh = 750$ ; así el control de fase sólida aparece a partir de  $Sh = 750$  hasta el control absoluto para  $Sh = 10.000$  (en teoría  $Sh \rightarrow \infty$ ). El control mixto de difusión película y fase sólida para equilibrio favorable resulta desde  $Sh = 50$  hasta  $Sh = 750$ , los extremos favorecen ligeramente el control de la fase líquida o fase sólida respectivamente.

En la Fig. No. 2 se presentan los efectos combinados de la relación difusional en la fase sólida y el Número de Sherwood sobre la composición promedio del ion A en la partícula de intercambio iónico. La relación difusional  $\alpha = (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$ , para  $\alpha < 1$  implica que el ion entrante a la solución (ion A) es más lento o de menor movilidad iónica con respecto al ion entrante a la resina (ion B), y contrariamente para  $\alpha > 1$  implica que el ion A es el ion de mayor movilidad; en la medida que aumenta la relación de difusividades se favorecen los efectos de migración iónica y se incrementa la velocidad de transferencia. Igualmente puede observarse que el incremento de la relación difusional favorece el control de la fase sólida sobre el proceso neto de transferencia. Mientras se puede observar por el contrario que cuando la relación difusional en la fase sólida se mantiene constante, la variación de las condiciones convectivas de transferencia a través del incremento en el Número de Sherwood favorece el control de la fase sólida.

El perfil de distribución del ion saliente de la resina frente a los efectos del Número de Sherwood y de la relación difusional en la fase sólida muestra la acción contraria sobre los mecanismos controlantes del proceso de transferencia. Puede concluirse que los efectos de migración iónica ( $\alpha \neq 1$ ) resultan apreciables para bajos valores del Número de Sherwood y así sobre el control de la fase líquida. Mientras el incremento de las condiciones convectivas disminuye el control de la fase líquida y de los efectos de migración iónica, hasta el control absoluto de partícula para  $Sh \rightarrow \infty$ . El incremento de la relación difusional y el Número de Sherwood reducen la zona del control mixto, determinada por los extremos entre  $Sh = 50$  a  $Sh = 750$  para  $\alpha = 1.50$ .

En la Figura No. 3 se presentan los efectos combinados del factor de separación y del Número de Sherwood sobre la composición promedio del ion A en la partícula de intercambio iónico. De dicha figura resaltan tres características del proceso de transferencia: i) A bajos Números de Sherwood, el factor de separación sea para equilibrio favorable ( $\alpha_1 > 1$ ) o equilibrio desfavorable ( $\alpha_1 < 1$ ) no tiene influencia en la distribución del ion A en la resina, el control determinante es la diferencia de movilidades iónicas para las fases líquida y sólida. ii) A valores intermedios del Número de Sherwood, se observa la diferencia de efectos, el carácter

desfavorable de la resina por el ion saliente aumenta la velocidad de transferencia. Esto es coincidente con el criterio de Helfferich para el control de la fase sólida. iii) Para valores constantes del factor de separación, para  $\alpha_1 = 5$ , el incremento de la velocidad de transferencia del sistema iónico es determinado por el incremento en el Número de Sherwood, desplazando el control hacia la fase sólida.

La región del control mixto se reduce para la combinación de equilibrio desfavorable y el incremento de las condiciones convectivas de transferencia para generar un mayor flujo iónico desde la resina hacia la fase líquida. Obviamente sobre el proceso de transferencia de masa ejerce mayor influencia el flujo convectivo que el equilibrio desfavorable. La región de control mixto para cada valor de equilibrio se aproxima a la ecuación de flujo cuasiestacionario dada por:

$$\frac{dX^0}{dF_0} = Sh (X^0 - X^\infty)$$

donde  $X^\infty$  representa el valor estacionario. Los factores que favorecen la aproximación del valor estacionario al valor de equilibrio, incrementarán la velocidad de transferencia del sistema iónico; así por ejemplo, para un factor  $\alpha_1 = 5$ ,  $Sh = 50$  el valor de  $X^\infty = 0,9947$  mientras para  $\alpha_1 = 0,20$  y  $Sh = 50$  el valor de  $X^\infty = 0,9944$ , por otro lado para  $\alpha_1 = 5$  y  $Sh = 750$ ,  $X$  alcanza a  $0,9928$ .

En la Figura No. 4 se presentan los efectos combinados de las valencias iónicas y Número de Sherwood sobre la composición promedio del ion A en la partícula de intercambio iónico. Del análisis de dicha figura se observan las siguientes características:

1. El efecto del incremento de las condiciones convectivas de transferencia o incremento del Número de Sherwood es más pronunciado que las variaciones del sistema iónico, origina mayor flujo iónico y en consecuencia favorece el proceso de intercambio iónico (saturación o regeneración).

2. El efecto de las valencias iónicas ( $Z_A, Z_B, Z_Y$ ) o relación de valencia  $\beta = (Z_A/Z_B) - 1$  sobre la distribución de la fracción iónica equivalente en la fase sólida muestra la misma tendencia para variaciones del Número de Sherwood.

3. Los efectos de migración iónica presente por diferencias de movilidad iónica y valencias iónicas pueden resumirse así:

i) Para el sistema de intercambio binario aniónico resultan mayores que para los sistemas de intercambio binario catiónico y en consecuencia mayor distribución y transferencia para menores valores estacionarios.

ii) La mayor valencia del ion común genera ma-

por transferencia en el sistema de intercambio iónico. Este efecto es puramente electrostático entre la migración del ion desde la resina y la mayor carga eléctrica presente en el co-ion de la solución líquida.

iii) Para el intercambio monovalente - monovalente (1,1,-1) resultan mayores que para el intercambio monovalente-divalente (1,2,-1) con transferencia hasta menor valor estacionario.

iv) Los sistemas de intercambio (1,1,-1); (2,2,-2) y (-1,-1,1) muestran la misma distribución para la composición del ion A en la resina. Para tales sistemas la relación  $\beta$  resulta igual a cero, el balance de las cargas entre la solución y la fase sólida para los iones intercambiables y el ion común genera un proceso de intercambio isotópico para bajos valores de la relación difusional.

v) Los sistemas de intercambio (1,2,-2) y (2,2,-1) resultan coincidentes, la relación de cargas eléctricas entre los iones intercambiables balanceada por la carga eléctrica del ion común ( $Z_B/Z_A$ ) +  $Z_Y = 0$  genera un flujo puramente difusional característico del intercambio isotópico.

La figura No. 5 presenta los efectos del volumen de la solución sobre la distribución del ion A en la partícula de intercambio iónico. El efecto del volumen de la solución está referido al balance de materiales en forma integral.

$$C_L V_L (Y_0 - Y) = 3 C_R V_R \int_0^1 \rho^2 (X - X_0) d\rho$$

donde  $C_L$  es la concentración total de iones intercambiables en la solución,  $V_L$  volumen total de la solución,  $C_R$  concentración total de iones intercambiables en la resina,  $V_R$  volumen total de resina,  $Y_0$  composición inicial del ion A en solución,  $X_0$  composición inicial del ion A en la resina. Si  $C_L V_L \gg C_R V_R$  la condición de contacto es llamado Volumen de Solución Infinita, para la cual resulta  $Y(t) = Y_0$ , la composición de los iones intercambiables permanece constante a través del proceso. Esto es cierto cuando una solución de composición constante es continuamente pasada a través de un lecho fijo de resina de poca altura o cuando en ensayo por carga el volumen de la solución es mucho mayor al volumen de la resina. La condición general expresada por el balance de materiales es denominada Volumen de Solución Finita.

El volumen infinito de solución implica que el número de miliequivalentes presentes en la fase líquida excede a la capacidad de intercambio de la resina. Para un proceso de regeneración, la velocidad de transferencia está determinada por el gradiente de concentración que disminuirá los efectos de migración iónica en la longitud de intercambio sin contribución favorable al proceso neto de transferencia de masa. Del balance de materiales se

observa que si  $Y(t) \rightarrow Y_0$  entonces para el ion sobre la resina  $X(t) \rightarrow X_0$ ; para volumen infinito el proceso de transferencia ocurre en un tiempo relativamente corto para  $F_0 \rightarrow 0,50$  mientras para volumen finito el proceso alcanza el valor estacionario para  $F_0 \rightarrow 2,50$ . La Figura No. 5 muestra las siguientes características:

i) La condición de volumen infinito favorece los procesos de saturación bajo control de la fase líquida, mientras

ii) La condición de volumen finito favorece los procesos de regeneración bajo control de la fase sólida tal cual coincide con la distribución para control absoluto de la sólida para  $Sh \rightarrow \infty$ . Esto evidencia dos factores que favorecen la transferencia de masa para procesos de regeneración: la relación finita de volumen de solución a volumen de resina y las condiciones convectivas de transferencia para sistemas de intercambio iónico de equilibrio favorable,

iii) El proceso de intercambio iónico se ilustra en la Figura No. 5 para volumen infinito de solución, una vez en contacto la partícula con la solución instantáneamente la superficie de la partícula alcanza el valor estacionario mientras se inicia la distribución interna por difusión y migración iónica.

En la Figura No. 6 se presentan los efectos del campo eléctrico autoinducido sobre la distribución iónica en la partícula de intercambio iónico.

La curva a incluye los efectos de migración iónica tanto en la fase líquida (factor electrostático  $R_L \neq 1$ ) y en la fase sólida ( $\bar{D}_{AB}$  variable con fracción iónica equivalente). La curva b incluye un coeficiente de difusión constante para la fase sólida e independiente de composición y para la fase líquida con  $R_L = 1$ , en palabras la transferencia de masa es debido a los flujos difusional y convectivo. La curva c representa el intercambio isotópico bajo control de la fase sólida y  $Sh \rightarrow \infty$ .

El flujo de Nernst-Planck generado por la acumulación de cargas, iniciado por el flujo difusional del ion más rápido, crea un campo electrostático que acelera al ion más lento presente en la solución y retarda el flujo del ion más rápido hasta establecer la equivalencia de electroneutralidad para ambas fases. La presencia de los efectos de migración iónica resulta evidente para sistemas de intercambio iónico con  $Z_A \neq Z_B$ ,  $D_A \neq D_B$  y  $\bar{D}_A \neq \bar{D}_B$  y no deben ignorarse en estudios de cinética y otros modos de contacto. La Figura No. 6 muestra que los resultados relacionados por modelos isotópicos o de Fick reportan valores por encima que por el presente modelo bajo control mixto, así la curva b sin inclusión del flujo de Nernst-Planck cae por debajo de la curva a que incluye los flujos de Fick, Nernst-Planck y Convectivo con tendencia hacia control de la fase sólida.

La inclusión del flujo por migración iónica para las fases líquida y sólida dentro del mecanismo de doble resistencia tiende a favorecer el con-

trol de ambas fases (control mixto). Ignorar los efectos de migración iónica podría determinar valores máximos de transferencia para regeneración bajo control de la fase sólida o valores mínimos bajo control de la fase líquida, y contrariamente para procesos de saturación.

En la Figura No. 7 se presentan los factores electrostáticos para las fases líquida y sólida como medidas de evaluación de los efectos de migración iónica sobre el proceso de transferencia de masa bajo control mixto de dichas fases. El factor electrostático  $R_i$  definido como el cociente entre el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida (o sólida) con inclusión de los flujos de Nernst-Planck y Fick y el coeficiente de transferencia de masa para flujo de Fick, permite la evaluación del coeficiente efectivo de transferencia para sistemas iónicos a partir de coeficientes para sistemas no-electrolitos bajo las mismas condiciones de operación.

Para la condición de volumen infinito de solución, el factor  $R_i$  alcanza instantáneamente el valor estacionario de  $R_i = 1,745$  debido al gradiente fijo de concentración entre la interfase y el seno de la solución; este valor de  $R_i$  proporciona al sistema iónico la inclusión de los efectos de migración en la evaluación del coeficiente efectivo de transferencia. Por ejemplo, para un proceso cuasiestacionario tipo lecho móvil, de ignorarse los efectos de migración iónica se estaría sobrediseñando la columna ya que la relación entre la altura sin efectos de migración resulta  $H_0/H_0 = 0,573$ ,  $H_0$  calculado por procedimientos de gradientes lineales. Para la condición de volumen finito de solución, el factor  $R_i$  muestra estricta dependencia con el Número de Fourier de Masa ( $F_0$ ) o con el grado de intercambio del sistema, hasta estabilizarse y aproximarse al valor asintótico de 1,67. Así, en la manera que el ion sobre la resina empieza a distribuirse en la fase líquida (solución regenerante), se inicia la dilución de los efectos de migración iónica. Tal comportamiento se observa en la Teoría de Película sobre Factores  $R_i$  (13), para dilución infinita o trazas del ion en la solución el factor  $R_i \rightarrow 1$  mientras para cationes concentrados  $R_i \rightarrow D_2/D_1$  - relación de difusividades de los iones intercambiantes en solución; de acuerdo a la Teoría de Película, los valores máximos de  $R_i$  serían de 2 en el presente caso de estudio. Para  $F_0 \rightarrow +0$ , el gradiente de concentración corresponde al gradiente de saturación y resulta  $R_i \rightarrow 1,745$  mientras para  $F_0 > 1,0$  el gradiente de concentración corresponde al gradiente de regeneración y resulta  $R_i \rightarrow 1,67$ . Para estudios de cinética y sistemas de columnas el tiempo de contacto podría ubicarse para  $F_0 < 1$ , donde no será posible utilizar coeficientes constantes de transferencia de masa dada la variabilidad de  $R_i$ .

Para la fase sólida, se observa la misma tendencia del factor electrostático con variación entre 1,20 y 1,196, con mayor diferenciación al inicio del intercambio hasta aproximarse al valor asintótico de 1,196. Esto coincide con el mecanismo de transferencia iniciado por el ion más rápido y balanceado por el campo electrostático autoinducido

por la acumulación de cargas para un mayor flujo del ion más lento. Para efectos de diseño, podría utilizarse el valor inicial de  $R_i = 1,20$ , no hay variaciones significantes. Los valores de  $R_i$  estacionarios resultaron para la fase líquida 5/6 la relación de difusividades de los iones intercambiantes y para la fase sólida 3/5 de la relación de difusividades.

#### IV CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados encontrados en el presente estudio sobre los efectos del flujo de Nernst-Planck (o flujo por migración iónica) sobre la transferencia de masa en sistemas de intercambio binario, y resueltos por el Método integro-numérico de Colocación Ortogonal, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

1. Para procesos de regeneración de intercambio iónico con equilibrio favorable para el ion saliente de la resina, los factores que favorecen el control de la fase sólida favorecen igualmente el incremento de la velocidad de transferencia de masa.
2. La cinética de intercambio iónico para equilibrio favorable es controlado por la fase líquida para Números de Sherwood menores de 50. El límite del control difusional por la fase sólida se indica para Números de Sherwood mayores a 10.000, mientras el límite inferior del control relativo coincide con el criterio de Helfferich para Número de Sherwood de 750. El control mixto de difusión película y fase sólida para equilibrio favorable resulta desde No. de Sherwood = 50 hasta No. de Sherwood = 750, los extremos favorecen ligeramente el control de la fase líquida o de la fase sólida correspondiente.
3. Los efectos de migración iónica resultan apreciables para bajos valores del Número de Sherwood y así sobre el control de la fase líquida. Mientras el incremento de las condiciones convectivas disminuye el control de la fase líquida y de los efectos de migración iónica, hasta el control absoluto de película. El incremento de la relación difusional y del Número de Sherwood reducen la zona del control mixto determinada por los extremos entre  $Sh = 50$  a  $Sh = 750$ .
4. A bajos Números de Sherwood, el factor de separación sea para equilibrio favorable ( $\alpha_1 > 1$ ) o equilibrio desfavorable ( $\alpha_1 < 1$ ) no tiene influencia en la distribución del ion saliente de la resina, el control determinante es la diferencia de movilidades iónicas para las fases líquida y sólida.
5. Los efectos de migración iónica presente por diferencias de movilidad iónica y valencias iónicas para sistemas de intercambio binario aniónico resultaron mayores que para los sistemas de intercambio binario catiónico, y en consecuencia mayor distribución y transferencia para menores valores estacionarios.

6. La mayor valencia del ion común genera mayor transferencia en el sistema de intercambio iónico. Este efecto es puramente electrostático originado por la migración del ion desde la resina y la mayor carga eléctrica presente en el co-ion de la solución.

7. La condición de volumen infinito favorece los procesos de saturación bajo control de la fase líquida mientras la condición de volumen finito favorece los procesos de regeneración bajo control de la fase sólida. Esto evidencia que los procesos de regeneración resultan favorecidos por la relación finita de volumen de solución a volumen de resina y por las condiciones convectivas de transferencia para equilibrio favorable.

8. La inclusión del flujo por migración iónica en las fases líquida y sólida dentro del mecanismo de doble resistencia tiende a favorecer el control de ambas fases - control mixto. Si se ignoran los efectos de migración iónica podrían obtenerse valores máximos de transferencia para regeneración bajo control de la fase sólida o valores mínimos bajo control de la fase líquida y contrariamente para procesos de saturación.

9. Los valores de los factores  $R_i$  estacionarios resultaron para la fase líquida 5/6 de la relación de autodifusividades de los iones intercambiables en la fase líquida y para la fase sólida 3/5 de la relación de autodifusividades ( $\Omega$ ).

## V. NOMENCLATURA

### I. Nomenclatura para el Modelo de Cinética

$a_p$	= área interfacial de partícula	$(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$
$a$	= capacidad de la resina	$(\text{meq/g})$
$C_i$	= concentración en la solución	$(\text{meq/l})$
$\bar{C}_i$	= concentración en la resina	$(\text{meq/g})$
$C_0$	= concentración externa de la solución	$(\text{meq/l})$
$D_i$	= autodifusividad en la solución	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$\bar{D}_i$	= autodifusividad en la resina	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$D_e$	= difusividad efectiva	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$D_{12}$	= difusividad efectiva en la resina	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$D_p$	= diámetro de la partícula	$(\text{cm})$
$F$	= constante de Faraday	
$H_0$	= altura de la columna calculada despreciando migración iónica	$(\text{cm})$
$H_e$	= altura de la columna calculada incluyendo migración iónica	$(\text{cm})$
$J_i$	= flujo iónico	$(\text{meq}/\text{cm}^2\text{-h})$
$k_F$	= coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida sin migración	$(\text{cm}/\text{s})$
$(k_F)_e$	= coeficiente efectivo de transferencia de masa	$(\text{cm}/\text{s})$
$n$	= fracción equivalente en la solución	$n_i = \frac{-Z_i C_i}{Z_3 C_0}$
$r_p$	= radio de la partícula	$(\text{cm})$
$R_2$	= factor $R_i$ en la fase líquida	
$Re$	= número de Reynolds, $D_p$ u $f \rho/\mu$	

$Sh$	= número de Sherwood, $K D_p/D_e$	
$X_i$	= fracción iónica en la resina	
$Z_i$	= valencia iónica	
$\alpha$	= relación difusional-resina	
$\alpha_1$	= factor de separación	
$\lambda$	= factor de distribución	
$\rho$	= densidad de la solución	$(\text{g}/\text{cm}^3)$
$\phi$	= potencial electrostático	$(\text{v})$

### Supraíndices

0 = composición en el seno de la fase

### Supraíndices

i = composición a la interfase

### Subíndices

1,B = ion entrante a la resina  
2,A = ion saliente de la resina  
3,Y = ion común

### 2. Nomenclatura para el Método de Colocación Ortogonal

$X_A(F_0)$	= fracción iónica equivalente promedio para el ion saliente de la resina.	
$F_0$	= número de Fourier de transferencia de masa o parámetro de tiempo adimensional	$D_{\Delta t}/r_p^2$
$\bar{D}_A, D_A$	= coeficiente de difusividad del ion A en la resina	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$\bar{D}_B, D_B$	= coeficiente de difusividad del ion B en la resina	$(\text{cm}^2/\text{s})$
$t$	= tiempo de contacto entre la resina y solución acuosa	$(\text{s})$
$r_p$	= radio promedio de la partícula de intercambio iónico	$(\text{cm})$
$R$	= radio promedio de la partícula de intercambio iónico	$(\text{cm})$
$\bar{r}$	= posición adimensional	$r/R$
$r$	= distancia radial en la partícula esférica $0 \leq r \leq R$	$(\text{cm})$
$\alpha$	= relación difusional, $= (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$	
$B$	= relación de valencias iónicas, $= (Z_A / Z_B) - 1$	
$Z_A$	= valencia iónica del ion entrante a la solución	
$Z_B$	= valencia iónica del ion entrante a la resina	
$\lambda$	= composición iónica equivalente sobre la superficie $0 \leq \lambda \leq 1.0$	
$A_{ji}$	= matriz de colocación ortogonal para la primera derivada	
$B_{ji}$	= matriz de colocación ortogonal para la segunda derivada	
$N$	= número de puntos de colocación ortogonal $1 \leq N \leq 6$	
$\bar{X}_A(\bar{r}, FT), \bar{X}_J$	= fracción iónica equivalente de A en el punto de colocación ortogonal $r_j$ al tiempo adimensional	

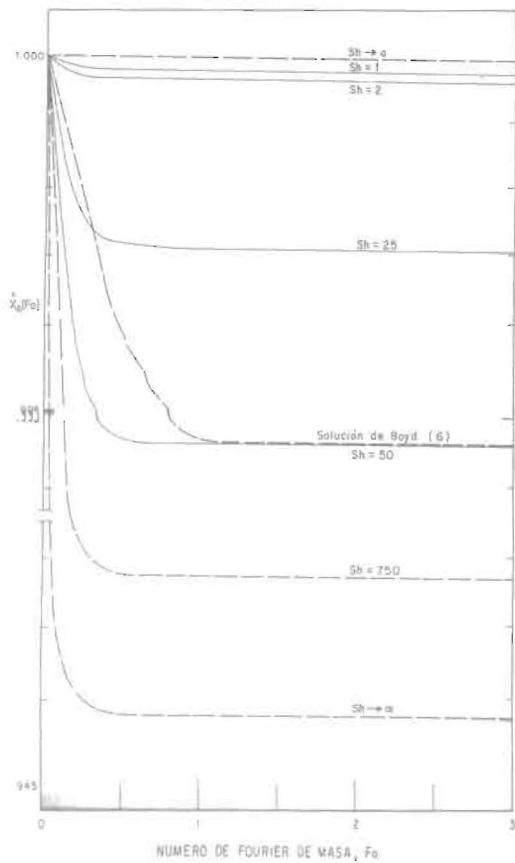


Fig. No. 1.- Distribución transiente del ión saliente de la resina como función del Número de Sherwood

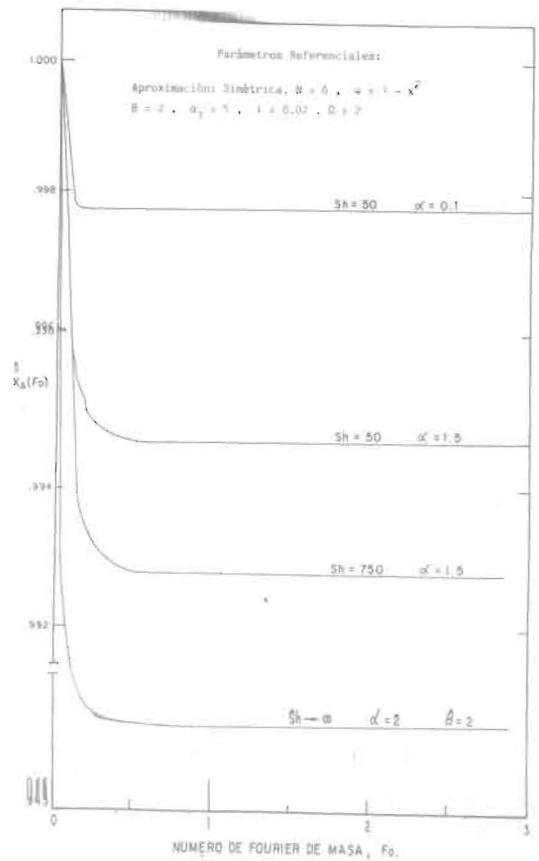


Fig. No. 2.- Efectos combinados del Número de Sherwood y Relación Difusional sobre la Distribución iónica

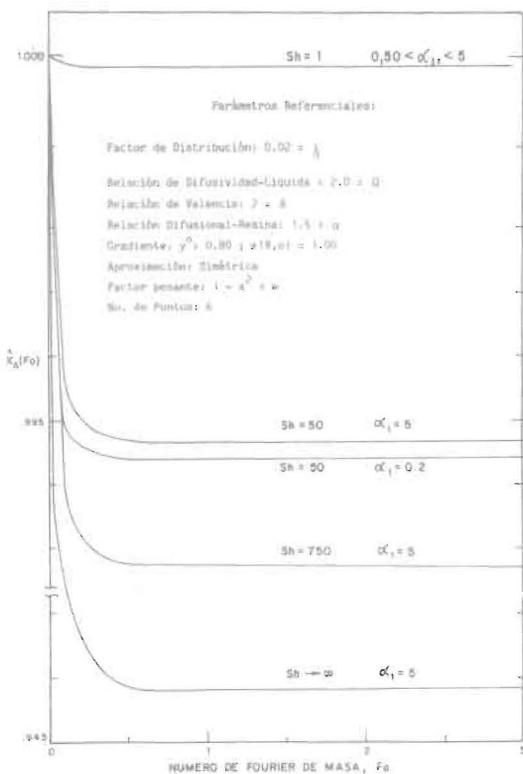


Fig. No. 3.- Efectos combinados del Número de Sherwood y factor de separación sobre la distribución iónica

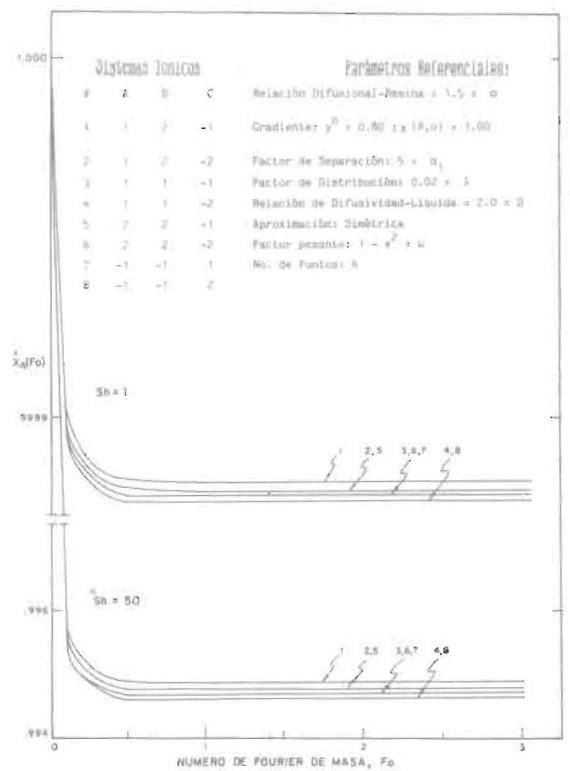


Fig. No. 4.- Efectos combinados del Número de Sherwood y la Relación de Valencia sobre la Distribución iónica

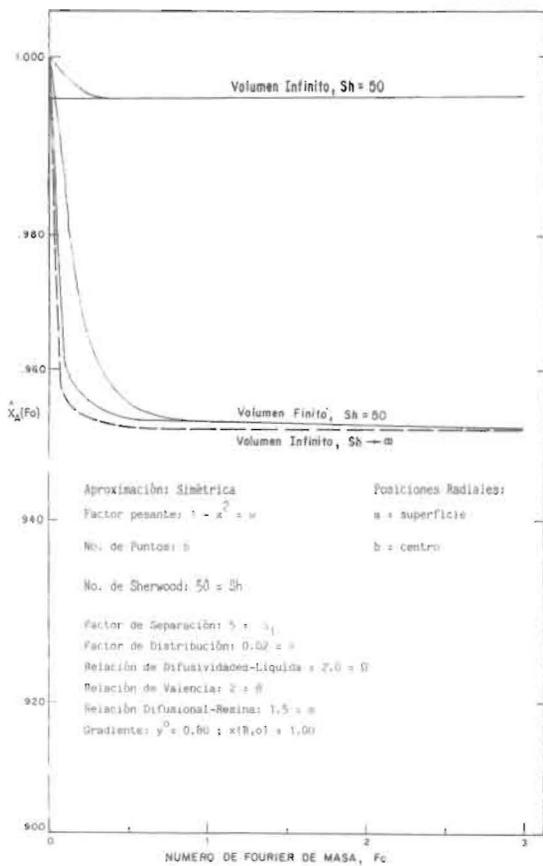


Fig. No. 5.- Efectos combinados del Número de Sherwood, y del volumen de solución sobre la Distribución Iónica

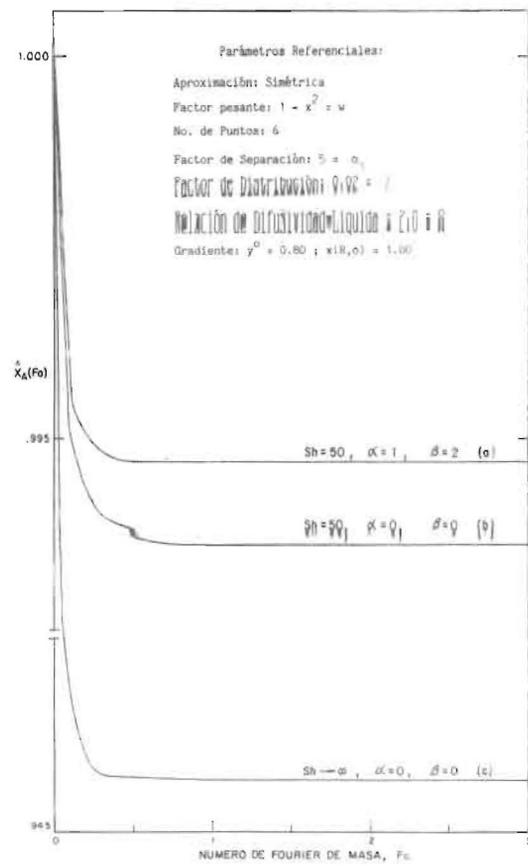


Fig. No. 6.- Efectos combinados del Número de Sherwood y del campo eléctrico autoinducido sobre la distribución iónica

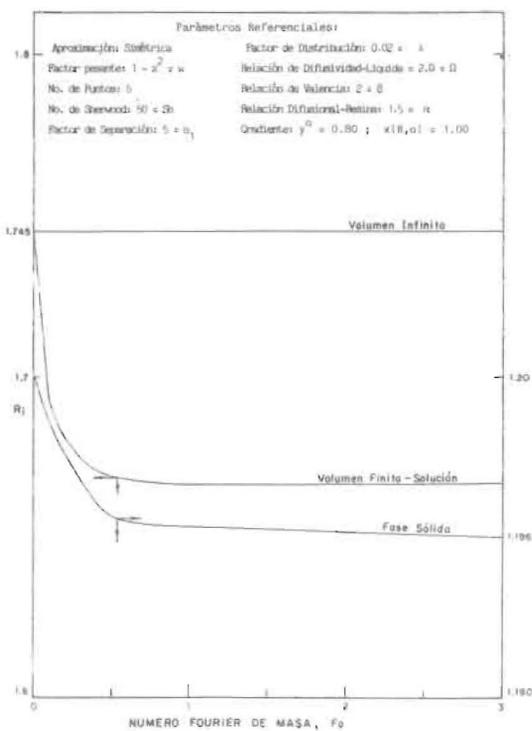


Fig. No. 7.- Factores electrostáticos para las fases líquida y sólida como función del  $Fo$ .

VI. LITERATURA CITADA

- 1) URDANETA, N., RODRIGUEZ, V. y GARCIA, C. : "Tratamiento de Efluentes Provenientes de Industrias de Revestimiento de Metales". Primeras Jornadas Científico-Técnicas, Facultad de Ingeniería, LUZ, Noviembre 15-17, 1977.
- 2) MENDEZ, J., ANTUNEZ, R., GARCIA, C. (Asesor) : "Tratamiento de Metales Pesados por Intercambio Iónico". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Octubre (1978).
- 3) LOZADA, E. y GARCIA, C. (Asesor) : "Recuperación de Metales Pesados por Intercambio Iónico y Electrodeposición". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Abril (1980).
- 4) POLANCO, I. y GARCIA, C. : "Remoción de Nutrientes mediante Intercambio Iónico". Segundas Jornadas Científico-Técnicas. Facultad de Ingeniería, LUZ. Noviembre 21-23, 1979.
- 5) JEREZ, B., DELPINO, M. y GARCIA, C. (Asesor) : "Tratamiento Iónico-Destilación de Aguas Salobres". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ, Maracaibo, Marzo (1981).
- 6) ORTEGA, F. y GARCIA, C. (Asesor) : "Potabilidad de Aguas Subterráneas del Estado Falcón". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Enero (1984).
- 7) VAZQUEZ, S., CHAVEZ, L. y GARCIA C. (Asesor) : "Proceso Industrial para la Producción de Eteres Catalizados por Intercambio Iónico". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Marzo (1978).
- 8) PEREDA, A., NUÑEZ, C. y GARCIA, C. (Asesor) : "Estudio del Intercambio Iónico de Calcio, Sodio y Cloruro en la Leche". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ, Maracaibo, Octubre (1980).
- 9) LOBAVONA, G.A. et al., Institute of the Chemistry of Petroleum, USSR. No. 9, pp.22 - 23, September, 1975.
- 10) SANCHEZ, W., SUAREZ, R. y GARCIA, C. : "Desulfuración y Desmetalización de Crudos por Intercambio Iónico". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Julio (1982).
- 11) BOYD et al., Journal Am. Chem. Soc., 69, 2836 (1947).
- 12) GLUECKAUF, E., Trans. Faraday Soc., 51. 1540 (1955).
- 13) GARCIA, C. : "Evaluación del Campo Eléctrico autoinducido en Sistema Multicomponentes de Intercambio Iónico". Revista Técnica. Facultad de Ingeniería. LUZ. Vol. 6 Pág. 32-41 (1983).
- 14) FINLAYSON, B., : "The Method of Weighted Residuals and Variational Principles". Academic Press. New York (1972).
- 15) FINLAYSON, B. : "Non-linear analysis in Chemical Engineering", Mc Graw Hill Book Co. (1980).
- 16) RAMIREZ, R. y GARCIA, C., (Asesor) : "Análisis por Colocación Ortogonal de la Cinética de Intercambio Iónico controlado por la Fase Sólida". Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, Mayo (1981).
- 17) GILLILAND, E.R. and BADDOUR, R.F., Ind. Eng. Chem., 45, 330 (1953).
- 18) HELFFERICH, E. : "Ion Exchange". Mc Graw-Hill Book Co., New York. Pág. 250-321 (1962).

Recibido el 11 de Octubre de 1985