

Efectos del volumen de la solución en la transferencia de sistemas iónicos.

María G. Núñez de P. y César García.

*Ciclo Básico de Ingeniería/Postgrado de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería.
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela.*

Resumen

En el presente trabajo de investigación se desarrolla un modelo de difusión con migración iónica en las fases líquida y sólida para el sistema de intercambio binario. El modelo permite estudiar la variedad de los parámetros: Número de Sherwood, Factor de Separación, Coeficientes de Distribución, Relación de Difusividades (fase líquida y sólida), Relación de Valencias Iónicas y la condición de volumen de solución (finito e infinito). El modelo diferencial de fusión es resuelto por una combinación de los métodos de Colocación Ortogonal (comparado con Diferencias Finitas) y de Euler, con estudios de los criterios de convergencia, intervalo de integración, orden de aproximación y factores pesantes. De los resultados obtenidos se demuestra que el proceso de regeneración alcanza valores óptimos para sistemas iónicos altamente favorables, altos números de Sherwood y volumen infinito de solución.

Palabras claves: Intercambio Iónico, Cinética, Transferencia de Masa, Migración Iónica, Modelo de Difusión.

Effects of solution volume on ionic systems transfer

Abstract

In this research work, a diffusion model is developed with ionic migration in the solid and liquid phases, for binary exchange systems. The model allows to study the variation of the following parameters: Sherwood Number, Separation Factor, Distribution Coefficient, Diffusivities Ratio (solid and liquid phases), Ionic Valence Ratio and solution volume condition (finite and infinite). The diffusion differential model is solved by a combination of the Orthogonal Collocation Methods (in comparison with Finite Differences) and the Euler Method, with the study of the convergence criteria, integration interval, approximation order and weighting factors. The results show that the regeneration process reach optimum value for highly favourable ionic systems, high Sherwood Numbers and infinite solution volume.

Key words: Ion Exchange, Kinetics, Mass Transfer, Ionic Migration, Diffusion Model.

Introducción

El intercambio iónico es un proceso de transferencia de masa, los iones están siendo transferidos de una solución (usualmente acuosa) a un material de intercambio iónico, mientras un número equivalente de iones de la misma

carga, pero de diferentes especies, son transferidos en la dirección opuesta.

Las aplicaciones de intercambio iónico están puramente relacionados a la Ingeniería Ambiental como tratamiento terciario, pero día a día se encuentran múltiples aplicaciones para la separación, concentración o purificación de mez-

clas líquidas acuosas u orgánicas en las diferentes industrias como petroquímicas, metalúrgicas, farmacéuticas; etc

El intercambio iónico posee una gran alternativa para recobrar oro de efluentes de desecho de procesos de niquelado, usando una resina débilmente básica como la polidialamina. Estas resinas muestran alta capacidad, superior a los 5 mmol/gr y muy buenas propiedades selectivas por el oro para un rango de Ph y diferentes tipos de solución, incluyendo desechos contaminados. (1)

La resina del cromo hexavalente Cr (VI), por procesos de intercambio iónico es también usado para descontaminar aguas residuales que presentan altas concentraciones de ion sulfato. Los resultados experimentales muestran que una resina fuertemente básica modificada con tripopil amonio cuaternario presenta una gran selectividad por el cromato y posee gran eficiencia de regeneración sobre las resinas de intercambio aniónico usadas comercialmente. (2)

Los procesos industriales catalizados por resinas de intercambio iónico han recibido especial interés por parte de muchos investigadores. Así la polibenzimidazolina microporosa de tamaños de partículas 250-500 μm ha sido epoxidada y posteriormente aminolizada con etilendeamina y dietilentriamina para obtener absorbentes de alta capacidad selectividad y velocidad de absorción para el ion férrico de soluciones de sulfatos ácidos. (3)

La cinética de intercambio iónico binario controlado por la interdifusión, conduce a una expresión diferencial en derivadas parciales no lineales requiriendo para soluciones aproximadas de métodos numéricos como Diferencias Finitas o métodos integronuméricos como Residuos Pesados. El método de Colocación Ortogonal han sido de gran aceptación para resolver fenómenos de trasferencias no-lineales de Ingeniería Química; variadas aplicaciones e introducción a la metodología del cálculo ortogonal son presentados por Finlayson. (4)

García y Ramírez (5) analizaron la cinética de intercambio iónico controlada por la fase sólida utilizando como método numérico el de la

Colocación Ortogonal en combinación con el Runge-Kutta de 4to orden.

Larreal A. y otros (6) analizaron los aspectos integrales del método de colocación ortogonal en la cinética de intercambio iónico bajo el control mixto concluyendo que el patrón de distribución obedece al desarrollo polinomial simétrico sin mayores diferencias por la influencia de los factores pesantes $W(x)=1$ y $W(x)=1-X^2$.

El objetivo de esta investigación es analizar el efecto del volumen de la solución sobre la cinética de Intercambio Iónico binario de un sistema monovalente-divalente (+1, +2, -1) bajo un mecanismo diferencial de doble resistencia, considerando difusión radial en la partícula, gradiente lineal en la fase líquida, equilibrio no-lineal en la interfase, con transferencia en régimen no-estacionario e incorporación del flujo de migración iónica en las fases sólida y líquida a través de la difusividad variable y factor R_1 respectivamente, resolviéndose el modelo diferencial por el método de Colocación Ortogonal.

Fundamentos Teóricos

La cinética de intercambio iónico binario de adaptación a los procesos de carga es representada por un control mixto de transferencia con inclusión de migración iónica a través del factor R_1 (7,8) y del Coeficiente Efectivo de Difusión (9,10) para las fases líquida y sólida respectivamente. Las ecuaciones de transferencia de masa asociadas al mecanismo diferencial de doble resistencia son:

i) Difusión radial en la partícula de geometría esférica, despreciando las contribuciones de difusión de masa en las direcciones angulares 0 y θ ,

$$\frac{\delta X_2}{\delta \gamma} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[r^2 \left(\frac{1 + \beta X_2}{1 + \alpha X_2} \right) \frac{\delta X_2}{\delta r} \right] \quad (1)$$

donde X_2 es la fracción iónica equivalente del ion saliente de la resina, γ es el Número de Fourier de Masa, β es el parámetro de valencias iónicas y α el parámetro de movilidades iónicas.

ii) Balance del ion entrante en la solución, expresado en términos de un gradiente lineal entre el seno de la fase líquida Y_2^0 y la interfase liquido-sólido,

$$\frac{\delta Y_2}{\delta \gamma} = \lambda^0 Sh R_2 (Y_2^0 - Y_2^1) \quad (2)$$

donde λ^0 es el coeficiente de distribución dinámica, Sh el número de Sherwood sin incorporación de migración iónica y R_2 el factor electrostático basado en la Teoría de Transferencia de Masa de Película (7,8) dado por:

$$R_2 = \frac{P}{(Y_2^0 - Y_2^1)} \left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) Y_2^0 + T \right] - \left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) Y_2^1 + T \right] \left[\frac{S - Q Y_2^0 \left(-\frac{Z_3}{Z_2} \right)}{S - Q Y_2^1 \left(-\frac{Z_3}{Z_2} \right)} \right] \quad (3)$$

donde,

$$P = \frac{Z_1 D_1}{Z_1 D_1 - Z_2 D_2}; \quad Q = \left[1 - P \left(1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) \right]$$

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

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

iii) Condición incorporada de transferencia iónica a la 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:

$$\frac{1 + \beta X_2}{1 + \alpha X_2} \frac{\delta X_2}{\delta r} \Big|_{r=1} = \lambda^* Sh R_2 (Y_2^0 - Y_2^1) \quad (4)$$

iv) Los valores a la interfase se consideran relacionadas por las expresiones de equilibrio como valores asintóticos de transferencia, así en función del factor de separación α^1

$$\alpha_1 = \frac{(X_2^1 / Y_2^1)}{(X_1^1 / Y_1^1)} \quad (5)$$

donde $X_2^1 + X_1^1 = 1$; $Y_2^1 + Y_1^1 = 1$; X_2^1 representa la fracción iónica equivalente en la resina a la superficie ($r=1$); Y_2^1 la fracción iónica equivalente en la solución sobre la superficie ($r=1$).

v) Sobre la partícula de intercambio iónico, se considera inicialmente saturada en la forma del ion 2,

$$X_2(r) = 1, \quad 0 < r < 1 \quad \text{y} \quad \gamma = 0 \quad (6)$$

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

$$\frac{\delta X_2}{\delta r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{para} \quad \forall \gamma \quad (7)$$

vii) Sobre el borde de la película, la fracción iónica equivalente inicial del ion 2 en el seno de la fase líquida,

$$Y_2^0 = a \quad \text{con} \quad 0 < a < 1 \quad \text{y} \quad \gamma = 0 \quad (8)$$

Las ecuaciones 1, 2, 4 y 5 con las condiciones de borde e iniciales (ecuaciones 6, 7 y 8) se resolverán usando el Método de Colocación Ortogonal para el desarrollo polinomial simétrico con factores pesantes $W(r) = 1.0$ y $W(r) = 1-r^2$. Al aplicar el Método de Colocación Ortogonal la Ec. (1) puede escribirse así:

$$\frac{dX_j}{d\gamma} = \frac{1 + \beta X(r_j, \gamma)}{1 + \alpha X(r_j, \gamma)} \sum_{l=1}^{n+1} B_{jl} X_l + \frac{\beta - \alpha}{[1 + \alpha X(r_j, \gamma)]^2} \left[\sum_{l=1}^{n+1} A_{jl} X_l \right]^2 \quad (9)$$

con $j = 1, \dots, N$

lo cual genera un sistema de N ecuaciones diferenciales ordinarias con $N + 1$ incógnita.

Expresamos la ecuación de la interfase, Ec. 4, en notación ortogonal

$$\frac{1 + \beta X(N+1, \gamma)}{1 + \alpha X(N+1, \gamma)} \sum_{l=1}^{n+1} A_{N+1,l} X_l = \lambda^* \text{Sh } R_2 \{ Y^0 - Y^1_{N+1} \} \quad (10)$$

donde R_2 es evaluado para el gradiente (Y^0, Y^1_{N+1}) .

La variación de la fracción iónica equivalente en la en la solución dada por la Ec. 2 puede escribirse en notación ortogonal para la resolución vía Método de Euler

$$Y^0(\gamma + \Delta\gamma) = Y^0(\gamma) + \Delta\gamma \lambda^0 \text{Sh } R_2(Y^0 - N+1) \quad (11)$$

El factor de separación dado por la Ec. (5) puede escribirse para el punto de colocación ortogonal a $r=1$ o $i = N+1$, así:

$$\alpha_1 = \frac{X_{N+1}(1 - Y_{N+1})}{(1 - X_{N+1}) Y_{N+1}} \quad \text{para } \forall \gamma \quad (12)$$

Las condiciones de borde e iniciales, Ecuaciones 6 y 8 se expresan así:

$$X_j(0) = 1, \quad j = 1, \dots, N+1 \quad (13)$$

$$Y^0(0) = a, \quad 0 < a < 1 \quad (14)$$

El modelo de difusión con migración iónica para ambas fases como interpretación de cualquier proceso de intercambio iónico, es resuelto a través de un sistema iterativo por el método de bisección y el método de Euler. El cálculo de la

fracción iónica equivalente en el centro de partícula se efectúa multiplicando la matriz de la concentración $[X_j]$ con la matriz inversa $[Q_{jl}]$, donde el primer término de la matriz resultante corresponde a X_2 a $r=0$. Para obtener la concentración promedio se utiliza la fórmula de la cuadratura,

$$\hat{X}(\gamma) = \frac{\sum_{l=1}^{N+1} X_l(\gamma) W_l}{\sum_{l=1}^{N+1} W_l} \quad (15)$$

Para la resolución numérica se elaboró un programa de computación en Fortran (11) que permitió la comparación con la resolución correspondiente por un esquema de diferencias finitas en forma explícita (12). De manera complementaria, se consideró la aproximación polinomial generalizada $X(r, \gamma) = \sum_{j=1}^{N+2} d_j r^j$ para la solución numérica por el método de colocación ortogonal.

Discusión de Resultados

La data utilizada para simular el proceso de regeneración de intercambio iónico binario, en concordancia con valores de interés industrial, se resume así: Sistema iónico (+1, +2, -1), relación iónica de autodifusividades $\alpha = (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$ entre 2-20, relación iónica de valencias $\beta = (Z_A / Z_B) - 1 = -0.50$, factor de separación $\alpha_E =$ entre 0.05-50, Número de Sherwood entre 2-1000 y Coeficiente de Distribución λ entre 0.001-0.50.

Los resultados que se presentan a continuación reflejan los efectos del volumen de la solución en la transferencia de sistemas iónicos a través de la variación y los parámetros de transferencia del modelo propuesto, y tomando como respuesta confiable y convergente lo correspondiente a seis (6) puntos de colocación internos ($N=6$), factor pesante $\bar{W}=1-r^2$ y desarrollo polinomial generalizado:

1) Relación de difusividades y volumen de solución acuosa.

La condición de volumen infinito de solución reduce la resistencia a la transferencia del proceso de intercambio iónico, tal como se aprecia en las Figuras Nos. 1 - 2 donde la fracción iónica equivalente promedio del ion A resulta menor en comparación al proceso de volumen finito. Así, para los parámetros operacionales $\lambda = 0.50$, $\alpha_E = 0.05$, $Sh = 50$, $\alpha = 4$, $\beta = -0.50$, los valores de equilibrio en las fase sólida para tiempos de Fourier $\gamma > 15$ resultan $X^0 \rightarrow 0.9877$ (volumen infinito de solución) y $X^0 \rightarrow 0.9887$ para la relación de difusividades $D_A/D_B = 5$ (fase líquida, Fig. No. 1) mientras para $\gamma > 45$ resulta $X^0 \rightarrow 0.9894$ (Volumen infinito) y $X^0 \rightarrow 0.9903$ (volumen finito) y relación de difusividades $D_A/D_B = 20$ (fase líquida, Fig. No. 2).

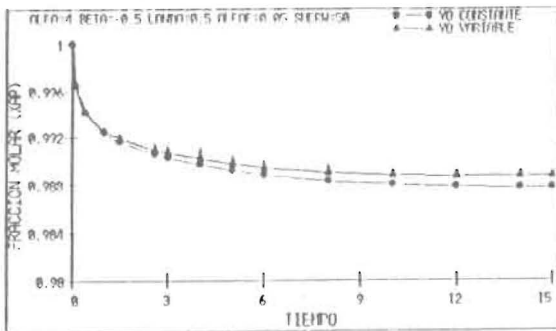


Figura No. 1. Efectos de Relación de Difusividades y volumen de solución, $D_A/D_B = 5$ (Fase líquida)

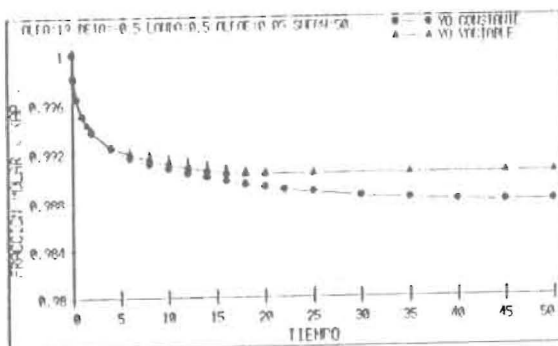


Figura No. 2. Efectos de Relación de Difusividades y volumen de solución, $D_A/D_B = 20$ (Fase líquida)

De las figuras 1-2 se destaca que:

i) En la medida que se incrementa la relación de difusividades, el proceso de intercambio iónico se hace más lento. Si la difusividad del ion saliente de la resina es mayor a la difusividad del ion entrante, pero la resina prefiere selectivamente al ion entrante, esto significa que habría una alta velocidad de migración iónico desde la resina que equivalentemente es intercambiado por el ion más lento.

Para el sistema iónico de equilibrio desfavorable, la relación de difusividades de 5 para la fase líquida y 10 para la fase sólida, señala tiempos de Fourier de 15 a las condiciones estacionarias mientras para 20 y 40 relaciones de difusividades líquida y sólida, los tiempos de Fourier son 45.

ii) En la medida que se incrementa la relación de difusividades para el sistema iónico de equilibrio desfavorable, disminuye la velocidad de intercambio, aumenta la diferencia entre las fracciones iónicas promedio para las condiciones de volumen infinito y volumen finito correspondientemente. Los factores electrostáticos aumentan con el incremento de la relación de difusividades, con los siguientes valores extremos $R_1 \rightarrow 2.48$ a $D_A/D_B = 5$ (fase líquida) y $R_1 \rightarrow 3.42$ a $D_A/D_B = 10$ y con ellos se incrementa la resistencia de la fase líquida al proceso neto de transferencia para el volumen finito de solución.

2) Exclusión de migración iónica y volumen de solución acuosa.

La exclusión de migración iónica en el modelo propuesto de transferencia es lograda definiendo los parámetros $\alpha = 1$, $\beta = 1$ para la fase sólida y $R_1 = 1$ en la fase líquida; esto es equivalente a un proceso puramente difusional originado por gradientes de concentración, sería equivalente a un intercambio entre iones de igual movilidad tanto en la fase líquida como sólida.

En las Figuras Nos. 3 - 4 para los parámetros $\lambda = 0.001$ y $Sh = 50$, se presenta la fracción iónica promedio como función del volumen de la solución y del factor de equilibrio con $\alpha_E = 0.05$ (desfavorable) y $\alpha_E = 50$ (favorable) respectivamente.

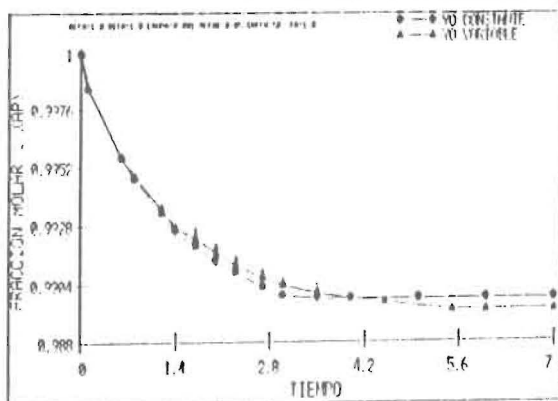


Figura No. 3. Fracción iónica promedio en ausencia de migración iónica y equilibrio desfavorable.

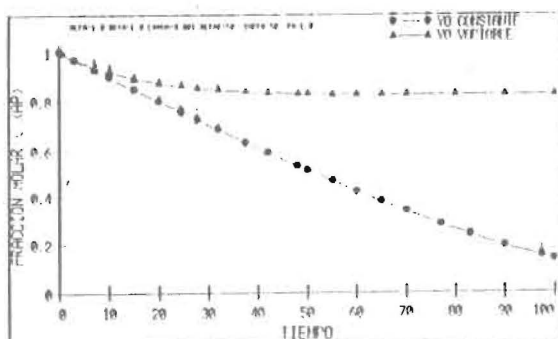


Figura No. 4. Fracción iónica promedio en ausencia de migración iónica y equilibrio favorable.

De dichas figuras se destaca:

i) En ausencia de migración iónica para sistemas diluidos ($\lambda=0.001$) con equilibrio desfavorable el volumen de solución nos afecta apreciablemente el punto estacionario de transferencia.

El intercambio se estabiliza para tiempos cortos de Fourier $\gamma=7$ con valores de 0.9892 para volumen finito de solución y 0.9898 para el volumen infinito de transferencia, desde el punto de vista de la regeneración de la partícula no es eficiente bajo las condiciones operacionales, sólo logra intercambiarse el 1% del ion sobre la resina; ii) En ausencia de migración para sistema diluidos con equilibrio favorable ($\alpha_E=50$), el volumen de solución afecta considerablemente el régimen estacionario de transferencia iónica. El intercambio se estabiliza para tiempos largos de

Fourier $\gamma=100$, con los siguientes valores 0.8265-volumen finito de solución y 0.1358-volumen infinito de solución. Obviamente el modo de contacto bajo volumen infinito de solución logra intercambiar el 86% del ion presente en la resina comparado con 17% bajo el volumen finito de solución. Como se señaló anteriormente, la condición de volumen finito introduce la resistencia difusional de la película líquida al proceso neto de intercambio iónico mientras el equilibrio favorable para el ion entrante y desfavorable para el saliente favorece la migración del ion desde la resina, al parecer las fuerzas de atracción de la resina sobre el ion saliente disminuyen con la selectividad de la resina.

Para equilibrios desfavorables ($\alpha_E=0.05$), solución acuosa concentrada ($\lambda=0.50$) en ausencia de migración, la variación del Número de Sherwood en el rango entre 2-50 no genera cambios apreciables en la distribución iónica promedio. Los valores estacionarios resultantes son $X^0 \rightarrow 0.9877$ para volumen finito, sin modificaciones apreciables por la dinámica de la fase líquida, sólo que a bajos Números de Sherwood el tiempo de Fourier es ligeramente mayor para alcanzar el nivel de saturación. El número de Sherwood de 2.0 implica que el proceso de intercambio iónico se realiza sin movimiento de la fase líquida, sin efectos convectivos, mientras Números de Sherwood mayores a 2.0 implica agitación de la fase líquida y en consecuencia se reduce el tiempo de Fourier. Se concluye que la dinámica de la fase líquida en ausencia de migración iónica no afecta la distribución iónica en la fase sólida para el equilibrio desfavorable. Los niveles de transferencia resultan diferenciados por el volumen de solución, relación de equilibrio y tiempo de Fourier requerido.

Se observa que al incrementar la relación de equilibrio o factor de separación aumenta apreciablemente la diferencia de la distribución iónica promedio en la fase sólida según el volumen de la solución, con los siguientes valores estacionarios $X^0 \rightarrow 0.0741$ (volumen infinito) y $X^0 \rightarrow 0.7967$ (volumen finito); esto significa que el intercambio iónico de A^{+2} por B^+ puede alcanzar hasta un 92.59% bajo condiciones de volumen infinito y equilibrio favorable comparado

con 20.32% para volumen finito. El efecto del Número de Sherwood, sólo influye en los tiempos requeridos para el estado estacionario de transferencia, a menor Número de Sherwood mayor es el tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio, así para $Sh \rightarrow 2.0$ se requiere que $\gamma \geq 10.50$, mientras para $Sh \rightarrow 50.0$ se requiere una $\gamma \geq 4$.

3) Efectos acoplados de migración y volumen de solución.

Con la finalidad de mostrar un análisis comparativo se estudió el sistema iónico con los parámetros de migración $\alpha=1.05$, $\beta=-0.50$, $D_A/D_B=2.05$ (fase líquida), equilibrio desfavorable $\alpha_E=0.05$ y solución diluida $\lambda=0.001$. Los resultados con la variación del Número de Sherwood:

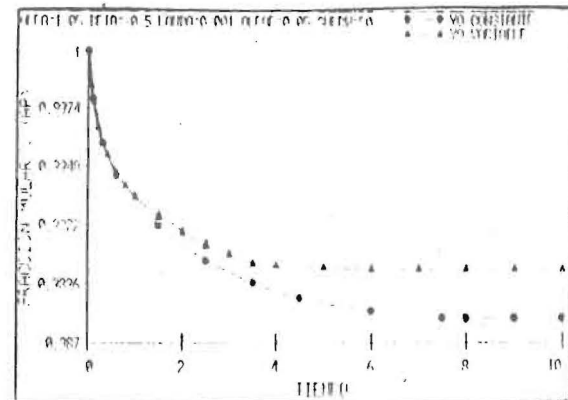


Figura No. 5. Distribución iónica promedio, con inclusión de migración iónica, equilibrio desfavorable y Número de Sherwood=50.

inicio del proceso; ii) Como se mencionó anteriormente, el incremento del Número de Sherwood

No. de Sherw	Tiempo de Fourier	Factor R_1	\bar{X} (Finito)	\bar{X} (infinito)
2	20	1.5992	0.9898	0.9940
50	10	1.5968	0.9902	0.9880
1000	7	1.5989	0.9903	0.9877

Tal como se muestra en la Fig. No. 5 para $Sh=50$ y comparado con la Fig. No. 3 para $Sh=50$, $\alpha=\beta=1$, $R_1=1$, $\bar{X} \rightarrow 0.9892$ - volumen finito, $\bar{X} \rightarrow 0.9898$ - volumen infinito y tiempo de equilibrio de Fourier $\gamma \geq 7$. Así, para equilibrio desfavorable y solución diluida se destacan las siguientes características de transferencia de intercambio iónico: i) La presencia de migración iónica incrementa la resistencia de la fase líquida y reduce la velocidad de intercambio desde la fase sólida bajo la condición de volumen finito de solución; mientras a volumen infinito de solución, la presencia de migración iónica favorece el flujo del ion A desde la resina a la solución. La diferencia entre los estados estacionarios de transferencia según el volumen de solución se acentúa con el tiempo de Fourier, sin cambios apreciables al

reduce el tiempo de contacto del sistema iónico para alcanzar el estado estacionario, con valores resultantes entre 20-7 Números de Fourier para 2-1000 Números de Sherwood correspondientemente; iii) Para la relación de difusividades $D_A/D_B=2.05$ (fase líquida), el factor electrostático R_1 se aproximó a 1.60, esto significa que el coeficiente efectivo de transferencia de masa del sistema iónico es 1.6 veces el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida sin inclusión de migración iónica.

La selectividad de la resina sobre los iones en solución y su influencia en el intercambio para el sistema con los parámetros $\alpha=1.05$, $\beta=0.50$, $D_A/D_B=2.05$ (fase líquida), $\lambda=0.001$ y Número de Sherwood $Sh=50$, a continuación se muestra:

Factor Separación	Tiempo de Fourier	Factor R_1	\bar{X} Finito	\bar{X} infinito
0.05	10	1.5968	0.9902	0.9880
5.00	85	1.9395	0.8409	0.4612
50.00	100	2.0330	0.8094	0.0755

Del análisis de los resultados anteriores, se destaca:

i) El factor electrostático R_1 se incrementa con el aumento del factor de separación, esto es, el flujo de migración iónica aumenta para el ion lento presente en la solución como consecuencia de la preferencia de la resina, aproximadamente al valor asintótico de $R_1 \rightarrow 2.05$ para $\alpha_E=50.00$; ii) El incremento del factor de separación aumenta el tiempo de contacto para alcanzar las condiciones estacionarias del proceso, si $\alpha > 1$ implica que la resina libera rápidamente al ion, sin embargo el ion más lento se localiza en la fase líquida retardando el intercambio iónico; iii) La condición de volumen finito limita la velocidad de intercambio iónico, representa la resistencia de la fase líquida al proceso global de transferencia, el incremento del factor de separación reduce la resistencia y favorece en consecuencia el proceso de regeneración. La Fig. No. 6 muestra la variabilidad de la fracción iónica promedio como función del volumen de solución para el Número de Sherwood $Sh=50$.

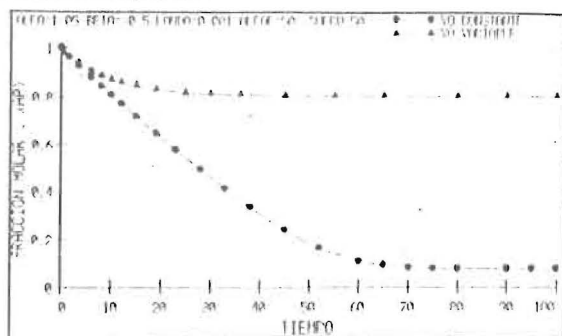


Figura No. 6. Distribución iónica promedio, con inclusión de migración iónica, equilibrio favorable y Número de Sherwood=50

Obviamente el proceso de regeneración es más eficiente para resinas que exhiben alta preferencia por los iones presentes en solución, con los siguientes valores 1.2 % para $\alpha_E = 0.05$, 53.8 % para $\alpha_E=5.00$ y 92.45 para $\alpha_E=50.00$.

El grado de concentración de los iones intercambiables a través de la variación del coeficiente de distribución λ se estudia para el sis-

tema iónico $\alpha=1.05$, $\beta=0.50$, $D_A/D_B=2.05$ y con los resultados indicados en la Tabla No. 1, para alto Número de Sherwood, equilibrio altamente favorable y altamente desfavorable, sistema diluido y sistema concentrado para las condiciones de volumen finito y volumen infinito de solución acuosa.

Del análisis global de dichos resultados se destacan:

i) Las variables óptimas para un proceso de regeneración que aseguran un porcentaje de intercambio del 92.59% son equilibrio altamente favorable para el ion entrante a la resina desfavorable para el ion saliente, altos Números de Sherwood y volumen infinito de solución; ii) La condición de volumen finito de solución limita el proceso estacionario de intercambio iónico a los valores extremos del gradiente inicial de concentración, esto, $X_p \rightarrow X_0 \rightarrow 0.800$, mientras a la condición de volumen infinito la estabilización es dada por el valor de equilibrio a la interface, esto es $X_p \rightarrow X^* \rightarrow 0.0741$, iii) El grado de concentración, a mayor valor del coeficiente de distribución λ , se incrementa la resistencia de la fase líquida al proceso de intercambio, disminuye la tasa de migración iónica desde la partícula sólida, mientras la utilización de soluciones diluidas requiere de mayor tiempo de contacto que reducirse por agitación del sistema de ensayo.

4) Soluciones numéricas y comparación según métodos de comparación utilizados.

Finalmente, se comparan los resultados numéricos del balance iónico a través del ion saliente de la resina por los métodos de aproximación: colocación ortogonal y diferencias finitas en forma explícita. La diferencia estructural de los dos métodos reside en la evaluación del perfil de concentración en la región próxima al centro ($r \rightarrow 0$) de la partícula por diferencias finitas la ecuación diferencial en derivadas parciales en geometría esférica se transforma en una ecuación límite de difusión a la posición $r \rightarrow 0$, mientras por colocación ortogonal se considera que el flujo de Fick es cero que a su vez se convierte en una ecuación algebraica por las matrices de colocación de la primera derivada. Así, en función de la fracción iónica promedio para la fase

Tabla 1. Valores estacionarios de transferencia como función del Coeficiente de Distribución (λ)

Coef. λ	α_E	Sh	Tiempo γ	\bar{X} Finito	\bar{X} Infinito	Factor R_1
0.500	0.05	1000	6	0.9914	0.9877	1.6137
0.001	0.05	1000	6	0.9903	0.9877	1.5987
0.500	50	1000	4.6	0.8293	0.0741	1.6708
0.001	50	1000	10	0.8034	0.0741	2.0300
0.500	0.05	2	7	0.9903	0.9877	1.5989
0.001	0.05	2	16	0.9898	0.9898	1.5992
0.500	50	50	4.6	0.8041	0.0741	1.9045
0.001	50	50	100	0.8094	0.0755	2.0331

sólida se indicarán las características particulares según cada método de integración y parámetros iónicos de operación para el sistema de regeneración: i) Bajo la condición de volumen infinito de solución, se observa una clara coincidencia en la convergencia de los métodos numéricos utilizados desde la saturación inicial en la partícula a los valores estacionarios del intercambio; en particular para sistemas iónicos con relación de equilibrio entre altamente desfavorable y ligeramente desfavorable ($\alpha_E=0.05-5.00$), variación del Número de Sherwood de 2-1000 y coeficientes de distribución entre 0.001 a 0.50, y tal como se muestra en la Fig. No. 7 las respuestas numéricas se aproximan para Números de Fourier mayores a 6. Mientras para sistemas iónicos con relación de equilibrio altamente favorable $\alpha_E > 5.0$, se origina una mayor diferencia entre los niveles de concentración que se reduce con incremento del Número de Fourier hasta aproximarse para $\gamma \geq 70$, tal como se muestra en la Fig. No. 8; y ii) Bajo la condición de volumen finito de solución, los parámetros del sistema iónico generan diferencias apreciables entre las dos respuestas numéricas sobre la distribución iónica de la fase sólida, sin embargo esta diferencia se incrementa con el grado de preferencia de la resina por el ion entrante, tal como se observó para los factores de separación 0.05 y 50. A

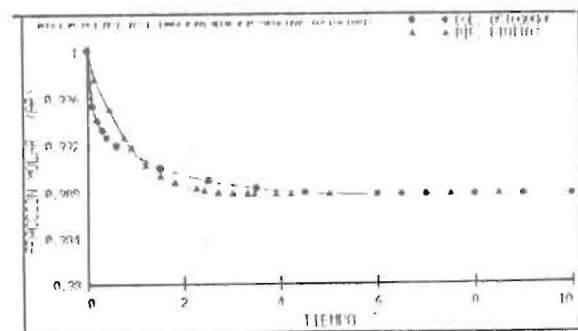


Figura 7. Fracción iónica promedio, por Colocación Ortogonal y Diferencias Finitas, Equilibrio desfavorable

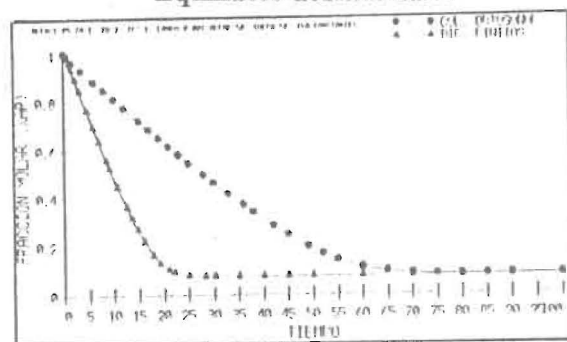


Figura No. 8. Fracción iónica promedio, por Colocación Ortogonal y Diferencias Finitas, Equilibrio favorable

equilibrio desfavorable la diferencia promedio entre las concentraciones iónicas es del orden de $\Delta X = 2 \times 10^{-3}$ mientras para equilibrio altamente favorable es del orden de $\Delta X = 0.300$. En general la diferencia entre los métodos de integración se acentúa por la condición a la interface que genere un mayor o menor gradiente si aumenta o disminuye la relación de equilibrio correspondientemente; el método de diferencias finitas utiliza en su resolución un ajuste en la ecuación difusional que no representa una situación real de intercambio, mientras el método de colocación utiliza la condición de flujo cero que aproxima la simetría polinomial del perfil de concentración.

Conclusiones

Del análisis de los resultados sobre los efectos del volumen de la solución en la transferencia de sistemas iónicos, y en función del método integro-numérico de Colocación Ortogonal utilizado para resolver el modelo de difusión con migración iónica, se derivan las siguientes conclusiones:

1) Para equilibrio desfavorable y solución diluida, la presencia del flujo de migración iónica incrementa la resistencia de la fase líquida y reduce la velocidad de intercambio iónico desde la fase sólida bajo la condición de volumen finito de solución, mientras se favorece la distribución iónica para volumen infinito de solución.

2) En la medida que se incrementa la relación de difusividades para el sistema iónico desfavorable, disminuye la velocidad de intercambio, aumenta la diferencia entre las fracciones iónicas promedios para las condiciones de volumen infinito y volumen finito correspondientemente.

3) El incremento del factor de separación aumenta el tiempo requerido para alcanzar las condiciones estacionarias del proceso de intercambio, con variación entre Números de Fourier de 10 a 100 para factores de separación entre 0.05 a 50.00.

4) La condición de volumen finito limita la velocidad de intercambio a los valores del gradiente inicial de la fase líquida, mientras la con-

dición de infinito alcanza los valores asintóticos de equilibrio.

5) El incremento del Factor de Separación reduce la resistencia de la fase líquida al proceso de regeneración, con los siguientes valores de intercambio 1.2% para $\alpha_e = 0.05$, 53.8% para $\alpha_e = 5.00$ y 92.45% para $\alpha_e = 50.00$.

6) El factor electrostático R_1 como indicador del flujo de migración iónica al flujo de Fick, se incrementa con aumento del factor de separación y con incremento de la relación de difusividades.

7) El incremento del Número de Sherwood reduce el tiempo de Fourier requerido para que el sistema iónico alcance el estado estacionario de transferencia, con valores resultantes entre 20 y 7 números de Fourier para 2-1000 Números de Sherwood y equilibrio desfavorable.

8) El incremento del coeficiente de distribución incrementa la resistencia de la fase líquida con disminución de la tasa de migración iónica desde la fase sólida, mientras la utilización de soluciones diluidas requiere de mayor tiempo de contacto para alcanzar los mismos niveles de regeneración.

9) En ausencia de migración iónica para sistemas iónicos diluidos con equilibrio desfavorable, el volumen de solución no afecta apreciablemente el balance de distribución entre la resina y la solución, mientras para sistemas diluidos con equilibrio favorable el volumen de solución afecta considerablemente la distribución iónica.

10) Desde el punto de vista fenomenológico, el proceso de migración en la partícula sólida se genera bajo un frente de círculos concéntricos de composición variable, con las mayores velocidades de intercambio a la interfase y desde el centro a las posiciones intermedias.

11) El método de colocación ortogonal muestra estabilidad numérica y convergencia para variaciones del intervalo de integración entre 1×10^{-3} a 5×10^{-5} . Las aproximaciones a partir de $N \geq 4$, $W=1$ convergen hacia los límites estacionarios de transferencia, y a partir de $N \geq 3$ para $W=1 - r^2$. La solución numérica para $W=1.0$

muestra mayor convergencia y menor tiempo requerido para la estabilización.

12) La fracción iónica en el seno de la fase líquida coincide con la solución vía diferencias finitas hasta Números de Fourier de $\gamma \geq 0.30$ ($W=1-r^2$) y $\gamma \leq 0.10$ ($W=1.0$), luego se separan hacia valores asintóticos. Este perfil toma una distribución tipo pistón con alta velocidad de intercambio al inicio y baja velocidad para $\gamma > 0.40$.

Nomenclatura

\bar{D}_k :	Coefficiente de difusión del ion K en la fase sólida. (cm ² /seg).
D_k :	Coefficiente de difusión del ion K en la fase líquida. (cm ² /seg).
\bar{X}_1 :	Fracción iónica en la fase sólida.
Y_1 :	Fracción iónica en la fase líquida
R_2 :	Factor electrostático (R_1) de la fase líquida.
K_F :	Coefficiente de transferencia de masa. (cm/seg).
r :	Distancia radial de las partículas esférica $0 \leq r \leq R$. (cm).
\bar{r} :	Posición adimensional
R :	Radio promedio de la partícula de intercambio iónico. (cm.)
t :	Tiempo de contacto entre la solución y la partícula de intercambio. (seg).
γ :	Número de Fourier de transferencia de masa.
Sh :	Número de Sherwood.
α :	Relación de difusividad
α_{1, α_E} :	Factor de separación
β :	Relación de valencia iónica.
λ :	Factor de distribución.
$RDBDA$:	Relación de autodifusividades en la fase líquida
\bar{RDBDA} :	Relación de autodifusividades en la fase sólida.

Supraíndices:

- o: Composición del seno de la fase líquida.
- i: Composición de la interfase.
- *: Composición en equilibrio.

Subíndices:

- 1: Ion entrante a la resina.
- 2: Ion saliente de la resina
- 3: Ion Común.
- A: Ion entrante a la resina.
- B: Ion saliente de la resina.

Referencias Bibliográficas

- Hodokin J. H. and Eibt R., "Gold extraction poly (diallylamine) resins", *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, Vol 9, No 3, Pags. 285-291 (1988).
- Sengupta A. K. Tushar R and Derek J., "Modified anion exchange resins for improved chromtic selectivity and increased efficiency of regeneration", *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, Vol 9 No 3. Pags. 293-299 (1988)
- Chanda M., O'Driscoll K. and Rempel G., "Polybenzimidazole resins-based new chelating agents", *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, Vol. 9. No. 3, Pags. 277-284 (1988)
- Finlayson B., "Non-linear analysis in Chemical Engineering", MacGraw-Hill Book Co., New York (1980)
- García C., y Ramírez R. "Análisis por colocación ortogonal de la cinética de intercambio iónico controlado por la Fase Sólida", III Jornadas Científico Técnicas de Ingeniería, LUZ Maracaibo (1979)
- Larreal A., Arrieta I., y García C., "Sobre los aspectos integrales del método de colocación ortogonal en la cinética de intercambio iónico bajo control mixto, *Rev. Tec Ing.* Vol 9 No. 1. (1986)
- García C., "Evaluación del campo eléctrico autoinducido en Sistemas Multicomponen-

- tes de Intercambio Iónico". Rev. Tec. Ing., LUZ, Vol 6, No. 2 (1983).
8. Van Brocklin L. and David M., "Coupled ionic migration and diffusion during liquid-phase controlled ion exchange", Ind. Chem. Fundam., 11, 91 (1972)
 9. Helfferich F., " Ion Exchange". McGraw-Hill Book Co. New York, Pag. 250-321 (1962)
 10. Larreal A., Arrieta I. y García C., " Evaluación del Efecto de Migración Iónica en Sistemas de Intercambio Iónico bajo Control Mixto". Rev. Tec. Ing., LUZ., Vol. 8 No. 2, (1985).
 11. Núñez M. G., " Efectos del Volumen de la Solución en la Transferencia de Sistemas Iónicos". Tesis de Magister en Ciencias Aplicadas, Fac. Ing. LUZ., Maracaibo. (1989)
 12. Núñez M.G., " Análisis de las variables operacionales de un sistema de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido". Trabajo de Ascenso, Categoría Agregado, Fac. Ing., LUZ, Maracaibo (1988).

Recibido el 30 de Marzo de 1990

En forma revisada el 10 de Julio de 1992