

Effects of axial dispersion on fixed bed design for binary ion-exchange under liquid phase control

**María G. Núñez R., Idelfonso Arrieta, Carmen Sarmiento,
Arelis López y César García**

*Ciclo Básico de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química y División de Postgrado de
Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado 526.
Maracaibo, Venezuela. E-mail: cgarcia@luz.ve*

Abstract

In this work, a mass transfer simulation model for binary ionic exchange in a fixed bed with liquid phase control and axial dispersion is developed. The differential model is solved by the Finite Differences Method in combination with the Runge-Kutta method, and the ionic concentration profile at different times for the entire axial variation was studied as well as the mean ionic fraction of the ion entering the bed in solution (X) in a time function at the bed outlet, with special interest as to the rupture time. The results show that the real process of exchange of Cu^{++} ions for H^+ ions requires a longer contact time in comparison with the isotopic process or without ionic migration, with R_i values between 1 and 12,90. For the ionic system $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^-$, the inclusion of R_i factor generates a shorter rupture times in comparison with the isotopic process, with R_i values between 1 and 0,89. For both ionic systems, the Strouhal time of saturation decreases with increases in the dispersion of the watery solution.

Key words: Binary ion-exchange, axial dispersion, ion migration, rupture time.

Efectos de dispersión axial en el diseño de lechos fijos para sistemas de intercambio iónico binario bajo control de la fase líquida

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se desarrolla un modelo de simulación de transferencia de masa para sistemas de intercambio iónico binario en lecho fijo con control de la fase líquida, considerando dispersión axial. El modelo diferencial es resuelto por el método de Diferencias Finitas en combinación con el método de Runge-Kutta, con estudio de perfiles de concentración iónica a diferentes tiempos para toda la variación axial, así como la fracción iónica promedio del ion entrante al lecho en solución (X) en función del tiempo, a la salida del lecho, con especial interés en el tiempo de ruptura. Los resultados demuestran que el proceso real de intercambio de iones Cu^{++} por iones H^+ requiere de mayor tiempo de contacto en comparación al proceso isotópico o sin inclusión de migración iónica, con valores del factor R_i entre 1 y 12, 90. Para el sistema $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^-$, la inclusión del factor R_i genera menores tiempos de ruptura en comparación al intercambio isotópico, con valores del factor R_i entre 1 y 0,89. Para ambos sistemas iónicos, el tiempo de Strouhal de saturación disminuye con el incremento de la dispersión de la solución acuosa.

Palabras clave: Intercambio iónico binario, dispersión axial, tiempo de ruptura, migración iónica.

Introducción

El proceso de transferencia de masa para sistemas de intercambio iónico se diferencia de las operaciones unitarias de Ingeniería Química por la presencia de un potencial electrostático generado por la acumulación de cargas e iniciado por un gradiente de concentración entre la solución acuosa y la fase sólida. La incorporación del flujo de migración iónica en términos de los parámetros de transferencia de masa basado en el mecanismo de doble resistencias ha sido desarrollada por Helfferich [1], Van Brocklin [2], García [3] entre otros.

Helfferich y Plesset [1] definieron el coeficiente de difusividad efectivo para los iones intercambiantes de un sistema iónico binario, este coeficiente \bar{D}_{AB} depende de las concentraciones relativas de A y B, que varían con el estado del intercambio. Para el coeficiente de difusividad asume el valor de \bar{D}_A y para $C_B \ll C_A$ el coeficiente de difusividad toma el valor de la difusividad del ion B. En todo caso, la expresión del coeficiente de difusividad efectivo conjuntamente con la segunda Ley de Fick, permiten estudiar la cinética de intercambio iónico controlada por la fase líquida.

Van Brocklin y David [2] propusieron la teoría de los factores R_i para la inclusión de los efectos de migración iónica sobre la transferencia de masa controlada por la fase líquida, definido así, la relación entre el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida incluyendo el campo electrostático autoinducido y el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida en ausencia de migración iónica bajo las mismas condiciones operacionales. Ellos encontraron las siguientes relaciones asintóticas para los factores R_i entre los iones intercambiantes en función de las difusividades a dilución infinita,

$$\frac{R_i}{R_j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right)^n \quad (1)$$

donde $n = 1$ para el modelo de transferencia de masa de película, $n = 1/2$ para el modelo de penetración y $n = 2/3$ para el modelo de capa límite.

García y David [3] analizaron los efectos de migración iónica resultante del campo eléctrico autoinducido en diseño de lechos móviles de in-

tercambio iónico en régimen estacionario. Ellos proponen la relación H/H_c , definida como el cociente entre la altura total de la columna basada en la difusividad del catión entrante y la altura total de la columna incluyendo migración iónica. Para sistemas de equilibrio favorable, H/H_c varía entre 1,40 y 4,75 para un rango de relación de difusividad máxima hasta 15. Esto significa que cualquier diseño, despreciando los efectos de migración iónica puede resultar en un sobre diseño de columna, particularmente para sistemas iónicos con equilibrio lineal y ligeramente favorable para el ion entrante a la resina.

García *et al.* [4] analizaron la influencia de campo electrostático autoinducido sobre la transferencia de masa en sistemas de intercambio iónico binario para los modos de contacto de lecho móvil y lecho fijo. Los resultados demuestran que para el sistema $\text{Cu}^{++}\text{-H}^+\text{-SO}_4^-$ los factores R_i en la fase líquida alcanzan valores extremos de 4,90 para lecho móvil y de 6,92 para lecho fijo; la relación entre la altura sin inclusión de migración y la altura real resultó de 1,35, esto es, de ignorar los efectos de migración iónica podrían obtenerse unidades de intercambio iónico hasta 35% mayor al tamaño requerido. De igual modo, la no-inclusión del campo eléctrico autoinducido proporciona tiempos de ruptura mayores a los encontrados para condiciones reales de transferencia, con una relación t_i/t_c igual a 1,14.

García *et al.* [5] estudiaron el intercambio de iones Na^+ por iones Ag^+ en un lecho fijo de resina Dowex 50W. Las ecuaciones de transferencia de masa incluyen el flujo de migración iónica en la fase líquida como la etapa controlante del proceso global del intercambio iónico. Los resultados numéricos son obtenidos por el método de colocación ortogonal en combinación con el método de Euler. Los resultados indican que para el proceso real de saturación, los tiempos de ruptura aumentan para equilibrio desfavorable del ion entrante a la resina; mientras los factores R_i varían entre 1,008 y 1,057.

El propósito de la presente investigación es analizar los efectos de dispersión axial en el diseño de lechos fijos por el método numérico de diferencias finitas en combinación con el método de Range-Kutta. El modelo de transferencia de masa asume control de la fase líquida, considerándose dos casos, sin migración iónica ($R_i = 1$) e

incorporando el efecto de migración iónica $R_i \neq 1$, para el modelo de película. Para la fase sólida no hay resistencia a la transferencia de masa y para la fase líquida se incluye dispersión axial, a través del número de Peclet (Pe) para los sistemas iónicos $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{--}$; utilizándose como procesador matemático el simulador MatLab.

Fundamentos Teóricos

El balance diferencial de masa para el intercambio del ion entrante a la resina desde una solución acuosa de velocidad V_z a través de un lecho fijo de resina en la forma del ion intercambiante y bajo control de la fase líquida sobre el proceso global de transferencia de masa puede escribirse de la siguiente manera [6]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - V_z \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{1-e}{e} \rho_r \frac{\partial q}{\partial t} \tag{2}$$

donde C es la concentración del ion entrante, mg/L, en la solución acuosa; q la concentración del ion, mg/L, en la resina; D_z coeficiente de dispersión axial, cm^2/s , en régimen turbulento o completamente mezclado $D_z \rightarrow \infty$, para sistemas controlados por mecanismos puramente difusionales $D_z \rightarrow 0$; e porosidad del lecho, cm^3/cm^3 ; ρ_r densidad de la resina, g/L.

El flujo iónico a través de la fase líquida puede expresarse así:

$$\frac{1-e}{e} \rho_r \frac{\partial q}{\partial t} = k_f a_p R_i (C - C^*) \tag{3}$$

donde, k_f es el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida basado en el ion entrante a la resina, cm/s ; a_p área interfacial de la partícula, cm^2/cm^3 ; C^* concentración de la fase líquida en equilibrio con la fase sólida; R_i factor electrostático de transferencia de masa que incorpora el flujo de migración iónica al flujo puramente difusional de Fick dado por [2, 3]:

$$R_i = \frac{P}{(X^0 - X^*)} \left\{ \left[\left(1 - \frac{Z_B}{Z_A} \right) X^0 + T \right] - \left[\left(1 - \frac{Z_B}{Z_A} \right) X^* + T \right] \right. \\ \left. \left[\frac{S - QX^0 \left(-\frac{Z_Y}{Z_B} \right)}{S - QX^* \left(-\frac{Z_Y}{Z_B} \right)} \right]^M \right\} \tag{4}$$

$$\text{donde: } P = \frac{Z_A D_A}{Z_A D_A - Z_B D_B}; Q = \left[1 - P \left(1 - \frac{Z_B}{Z_A} \right) \right]$$

$$S = \frac{\left(1 - \frac{Z_Y}{Z_A} \right) (-Z_Y)}{\left(\frac{Z_B}{Q} - Z_Y \right)} P; T = \left(1 - \frac{Z_Y}{Z_A} \right) \left(-\frac{Z_B}{Z_Y} \right)$$

$$M = \frac{-Z_Y}{\left(\frac{Z_B}{Q} - Z_Y \right)}$$

A representa el ion saliente de la resina; B el ion entrante a la resina, presente inicialmente en la solución; Y el ion común; Z_i las valencias iónicas del sistema $i = A, B, Y$, D_i las difusividades de los iones intercambiante en la solución acuosa, $i = A, B$; X fracción iónica equivalente del ion entrante entre el seno de la solución (X^0) y a la interface liquido-sólido (X^*).

A la interface liquido-sólido, las composiciones de las fases sólida y líquida son consideradas en equilibrio para cada posición axial, dada por:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{q}{C^*} \right)}{\left(\frac{a - q}{C_T - C^*} \right)} \tag{5}$$

donde a representa la capacidad de la resina, meq/g; C_T la concentración total de iones en solución, meq/L; α factor de separación o selectividad del sistema iónico.

Inicialmente el lecho fijo de resina se considera que no contiene al ion entrante y la mezcla líquida no ha entrado en contacto con la fase sólida, esto es,

$$\begin{aligned} \text{a } t = 0, \quad q = 0 \\ \text{a } t = 0, \quad C = 0 \end{aligned} \tag{6}$$

Como condición de la alimentación al lecho fijo se establece que la mezcla líquida entra a la columna con composición constante, así:

$$\text{a } Z = 0, \quad C = C_0, \quad \forall t \tag{7}$$

Como condición de salida se asume que al extremo de la columna, el flujo axial de transferencia de masa es despreciable, esto es,

$$a \quad Z = H, \quad \frac{\partial C}{\partial Z} = 0, \quad \forall t \quad (8)$$

Introduciendo las variables adimensionales:

$$- \text{Tiempo, } \tau = \frac{t}{H} = \text{Número de Strouhal}$$

$$- \text{Posición axial, } Z = \frac{z}{H}$$

$$- \text{Fracción iónica en fase acuosa, } x = \frac{C}{C_r}$$

$$- \text{Fracción iónica en fase sólida, } y = \frac{q}{Q}$$

$$- \text{Número de Peclet, } Pe = \frac{V_z H}{D_z}$$

$$- \text{Coeficiente de distribución, } \Omega = \frac{\rho_r a(1-e)}{C_r C}$$

$$- \text{Número axial de transferencia, } \beta = \frac{k_f a_p H}{V_z}$$

así, las ecuaciones (2-8) pueden reescribirse de la siguiente manera:

Balance diferencial de masa:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} - \frac{\partial x}{\partial Z} - \Omega \frac{\partial y}{\partial t} \quad (9)$$

Flujo iónico de la fase líquida:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{\beta Ri}{\Omega} (x - x^*) \quad (10)$$

Factor de separación:

$$\alpha = \frac{y(1-x^*)}{x^*(1-y)} \quad (11)$$

Condiciones iniciales:

$$\tau = 0, \quad x = 0, \quad y = 0 \quad (12)$$

Condiciones de borde:

$$Z = 0, \quad x = \lambda \quad (13)$$

$$Z = 1, \quad \frac{\partial x}{\partial Z} = 0 \quad (14)$$

Para resolver las primeras derivadas de las ecuaciones (9) y (10) se usa el algoritmo de Car-

ver-Hindo [7] denominado "Five points bigued upwind formula".

Para N = Número de puntos

$$DZ = \frac{1}{(N-1)}$$

$$XZ(1) = (-25X(1) + 48X(2) - 36X(3) + 16X(4) - 3X(5)) / (12DZ)$$

$$XZ(2) = (-3X(1) - 10X(2) + 18X(3) - 6X(4) + X(5)) / (12DZ)$$

$$XZ(3) = (X(1) - 8X(2) + 0X(3) + 8X(4) - X(5)) / (12DZ)$$

Para $i = 4, N-1$:

$$XZ(i) = (-X(i-3) + 6X(i-2) - 18X(i-1) + 10X(i) + 3X(i+1)) / (12DZ)$$

Para $i = N$

$$XZ(N) = (3X(N-4) - 16X(N-3) + 36X(N-2) - 48X(N-1) + 25X(N)) / (12DZ)$$

Mientras para las segundas derivadas se usa el algoritmo de Schiesser [8]:

$$XZZ(1) = (2X(1) - 5X(2) + 4X(3) - X(4)) / (DZ * DZ)$$

$$XZZ(N) = (-7X(N) + 8X(N-1) - X(N-2)) / (2DZ * DZ) + 6XZ(N) / (2DZ)$$

Para $i = 2, N-1$

$$XZZ(i) = (X(i+1) - 2X(i) + X(i-1)) / (DZ * DZ)$$

Al aplicar los algoritmos anteriores a las ecuaciones del modelo se obtiene:

Para la fase líquida:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{1}{Pe} X_{ZZ(i)} - X_{Z(i)} - \Omega \frac{dY_i}{dt} \quad (15)$$

para $i = 2, 3, \dots, N$

para $i = 1, X(1) = \lambda$ Valor en la condición de borde.

Para la fase sólida:

$$\frac{dY_1}{dt} \frac{\beta}{\Omega} (X_1 - X^*) \quad (16)$$

para $i = 1, 2, \dots, N$

El factor de separación α_E está dado por:

$$\alpha_E = \frac{Y_1(1 - X_1^*)}{X_1^*(1 - Y_1)} \quad (17)$$

Como se observa, al discretizar las variables espaciales, las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, se convierten en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que pueden ser expresadas en una manera compacta y en forma vectorial de la manera siguiente:

$$\frac{d\bar{Y}}{dt} = f(\bar{Y}, t) \quad (18)$$

con las condiciones iniciales (τ_0, Y_0) .

Esta ecuación diferencial, se resuelve por la fórmula de Runge-Kutta, Fehlberg [9]. Este algoritmo, consiste en integrar desde $\tau = \tau_n$ hasta $\tau = \tau_n + h$, donde $h =$ paso de integración numérica:

$$Y_{n+1} = Y_n + \left\{ \frac{25}{216} (k1) + \frac{1408}{2565} (k3) + \frac{2197}{4104} (k4) - \frac{1}{5} (k5) \right\}$$

donde:

$$k1 = h * F(\tau_n, Y_n)$$

$$k2 = h * F\left(\tau_n + \frac{h}{4}, Y_n + \frac{k1}{4}\right)$$

$$k3 = h * F\left(\tau_n + \frac{3h}{8}, Y_n + \frac{3k1}{32} + \frac{9k2}{32}\right)$$

$$k4 = h * F\left(\tau_n + \frac{12h}{13}, Y_n + \frac{1932k1}{2197} - \frac{7200k2}{2197} + \frac{7296k3}{2197}\right)$$

$$k5 = h * F\left(\tau_n + h, Y_n + \frac{439k1}{216} - 8k2 + \frac{3680k3}{513} - \frac{845k4}{4104}\right)$$

Discusión de Resultados

Los efectos de dispersión axial en el diseño de lechos fijos bajo control de la fase líquida son analizados para los sistemas iónicos $\text{Cu}^{++} - \text{H}^+ - \text{SO}_4^-$ y $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^-$ bajo las condiciones operacionales indicadas en las Tablas 1 y 2 respectivamente. La resolución de los balances diferenciales de masa plantea la integración simultánea, tanto en fase líquida como sólida, en combinación de los métodos de diferencias finitas y de Runge-Kutta; el método de diferencias finitas es aplicado en la determinación de la primera y segunda derivada de la fracción iónica equivalente del ion entrante en la dirección axial, mientras el método de Runge-Kutta se utiliza para resolver las ecuaciones ordinarias en función del tiempo de transferencia, desde el tope de la columna hasta el fondo.

El sistema iónico $\text{Cu}^{++} - \text{H}^+ - \text{SO}_4^-$ con un factor de separación de 36 significa que la resina Dowex 50W - X8 prefiere favorablemente al ion entrante Cu^{++} sobre el ion H^+ inicialmente en la resina; sin embargo, éste presenta un coeficiente de difusividad mayor, más rápido que el ion Cu^{++} . Los efectos de dispersión de la fase líquida sobre el proceso de intercambio iónico se expresan a través de la variación del Número de Peclet, altos valores (Pe entre 100 y ∞) implica que la solución acuosa se comporta similar a un régimen tipo flujo pistón o de baja dispersión, mientras bajos valores (Pe entre 1 y 10) significa que la solución acuosa se comporta como un tanque de mezcla o de alta dispersión. En las Figuras 1 y 2 se presenta la variación de la fracción iónica equivalente del ion Cu^{++} en la resina como función de la distancia axial y del tiempo de contacto (Número de Strouhal) para baja dispersión ($Pe \rightarrow \infty$) y alta dispersión ($Pe \rightarrow 1$) y sin consideración del factor electrostático de migración iónica, $R_i = 1$. De las Figuras se observa que a medida que disminuye el Número de Peclet disminuye el tiempo de saturación del lecho fijo de resina, así para $Pe \rightarrow \infty$ resulta $\tau = 3,5$, mientras para $Pe = 1$ resulta $\tau = 2$, esto es, la resina alcanza la forma iónica Cu^{++} en toda su extensión, favorecidos por la alta dispersión y mayor transferencia de masa entre la solución acuosa y las partículas de intercambio iónico. Así mismo, se observa que para altos valores de Peclet se originan secciones del lecho satura-

Tabla 1
Propiedades de la resina Dowex 50W-X8 y valores de intercambio del sistema
 $\text{Cu}^{++} - \text{H}^+ - \text{SO}_4^-$

Diámetro de la Partícula	$D_p = 0.110 \text{ cm}$
Porosidad del lecho	$e = 0.35$
Densidad de la resina	$\rho_R = 1.10 \text{ g/cm}^3$
Capacidad de la resina	$a = 4.90 \text{ meq/gr}$
Coefficiente de transferencia de masa para fase líquida sin migración	$k_f = 0.0002964 \text{ cm/seg}$
Concentración de la solución	$C_0 = 6.5 \text{ meq/cm}^3$
Coefficiente de dispersión axial	$D_z = 0.010 \text{ cm}^2/\text{seg}$
Velocidad de la solución	$V_z = 0.6790 \text{ cm/seg}$
Area interfacial de partícula	$A_p = 19.091 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
Factor de separación	$\alpha = 36$
Altura de la columna	$H = 200 \text{ cm}$
Difusividad del ion Cu^{++} en solución	$D_1 = 0.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Difusividad del ion H^+ en solución	$D_2 = 9.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Valencia del ion Cu^{++}	$Z_1 = +2$
Valencia del ion H^+	$Z_2 = +1$
Valencia del ion común (SO_4^-)	$Z_3 = -2$

Tabla 2
Propiedades de la resina Dowex 50W - X8 y valores de intercambio del sistema
 $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^-$

Diámetro de la Partícula	$D_p = 0.110 \text{ cm}$
Porosidad del lecho	$e = 0.35$
Densidad de la resina	$\rho_R = 1.10 \text{ gr/cm}^3$
Capacidad de la resina	$a = 4.90 \text{ meq/gr}$
Coefficiente de transferencia de masa para fase líquida sin migración	$k_f = 0.0006653 \text{ cm/seg}$
Concentración de la solución	$C_0 = 6.5 \text{ meq/cm}^3$
Coefficiente de dispersión axial	$D_z = 0.010 \text{ cm}^2/\text{seg}$
Velocidad de la solución	$V_z = 0.12 \text{ cm/seg}$
Area interfacial de partícula	$A_p = 19.091 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
Factor de separación	$\alpha = 1.56$
Altura de la columna	$H = 200 \text{ cm}$
Difusividad del ion Cu^{++} en solución	$D_1 = 0.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Difusividad del ion H^+ en solución	$D_2 = 0.757 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$
Valencia del ion Ca^{++}	$Z_1 = +2$
Valencia del ion Mg^{++}	$Z_2 = +2$
Valencia del ion común (SO_4^-)	$Z_3 = -2$

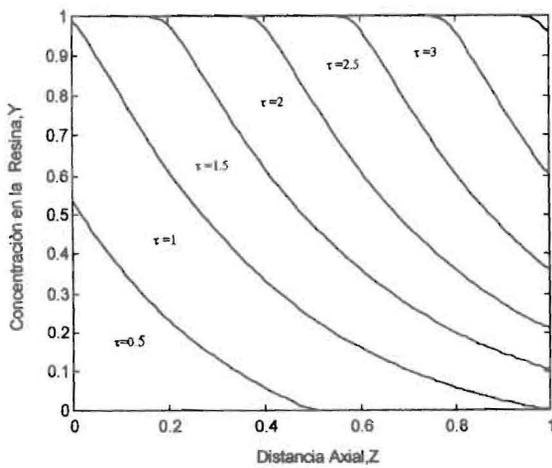


Figura 1. Variación de concentración en la resina para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^-$, con parámetros de $Pe = \infty$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i = 1$.

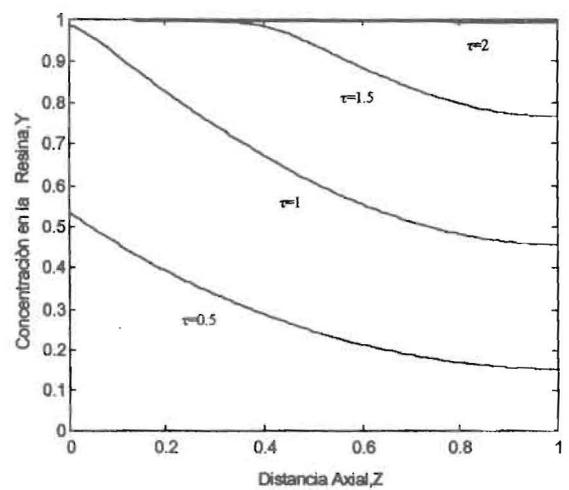


Figura 2. Perfil de concentración en la resina para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^-$, con parámetros de $Pe = 1$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i = 1$.

dos y secciones limpias, para $\tau = 0,5$ aproximadamente la mitad superior del lecho aparece ocupada por el ion Cu^{++} y la otra mitad en la forma del ion H^+ ; en cambio, para bajos valores de Peclet y $\tau = 0,5$ todo el lecho de resina resulta parcialmente ocupado por el ion Cu^{++} .

La variación del Cu^{++} en la fase líquida a lo largo del lecho fijo se observa en las Figuras 3 y 4 como función del tiempo de contacto y Número de Peclet. En la medida que se incrementa el grado de saturación de la resina, la velocidad de transferencia de iones Cu^{++} hacia la resina disminuye, y éste proceso se agiliza con el aumento de la dispersión de la fase líquida a bajos valores de Peclet; a partir de $\tau \geq 3$ y $Pe \leq 1$ no hay variación en el gradiente del ion Cu^{++} en solución, haciéndose prácticamente nula la transferencia de iones de la solución a la resina.

La Figura 5 resume la historia del proceso de saturación del lecho fijo al relacionar la concentración del ion Cu^{++} en solución a la salida o fondo del lecho (Z/H). La elución del ion Cu^{++} describe una curva en forma de s con un punto inicial de ruptura hasta la condición de saturación, $Y \rightarrow 1$. Los resultados demuestran que para el sistema $\text{Cu}^{++}-\text{H}^+$, a mayor dispersión (bajos Números de Peclet) el intercambio iónico ocurre más rápido hacia la forma del ion Cu^{++} con menores tiempos de ruptura y saturación, como se indica en la Tabla 3.

La incorporación del flujo de migración iónica por intermedio del factor R_i puede acelerar o retardar la cinética del intercambio $\text{Cu}^{++}-\text{H}^+$ dependiendo de los parámetros de difusión, gradiente de concentración y selectividad de la resina. El intercambio de iones, iniciado por un gradiente de concentración, tiende a producir un campo eléctrico alterando los flujos iónicos. En la medida que el ion más rápido tiende a migrar a mayor velocidad, esta acumulación de cargas rápidamente genera un gradiente eléctrico que reduce la velocidad del contraíón más rápido y acelera el contraíón más lento. De esta manera, el desbalance de los flujos puramente difusionales de las dos especies cargadas es automáticamente corregida por una transferencia eléctrica impuesta al proceso original de transporte estable-

Tabla 3
Tiempos de ruptura y saturación para diferentes números de Peclet

Número de Peclet	Tiempo de Ruptura	Tiempo de Saturación
1	0.1	3
10	0.2	3
100	0.6	3.5
∞	0.9	3.5

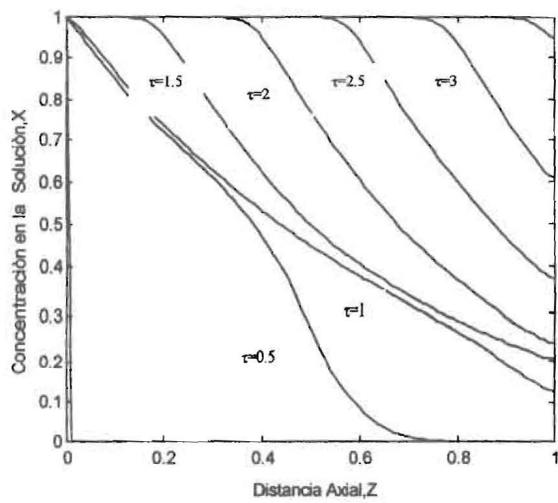


Figura 3. Perfil de concentración en la solución para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{=}$ con parámetros de $Pe = 100$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i = 1$.

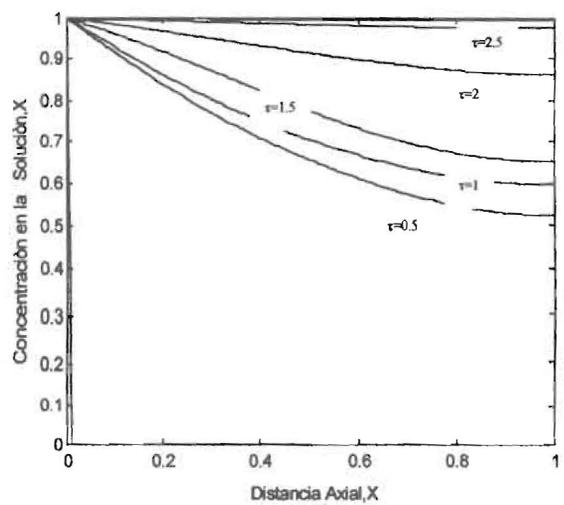


Figura 4. Perfil de concentración en la solución para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{=}$ con parámetros de $Pe = 1$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i = 1$.

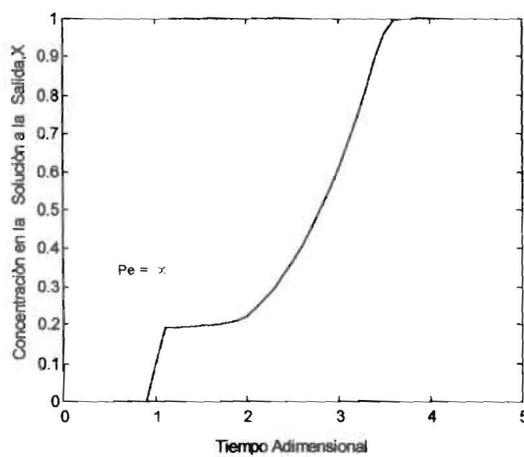
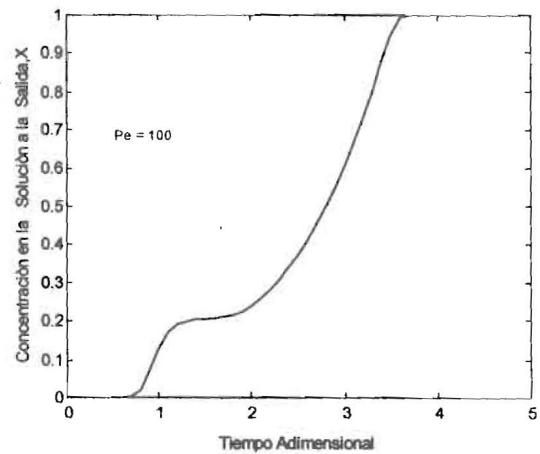
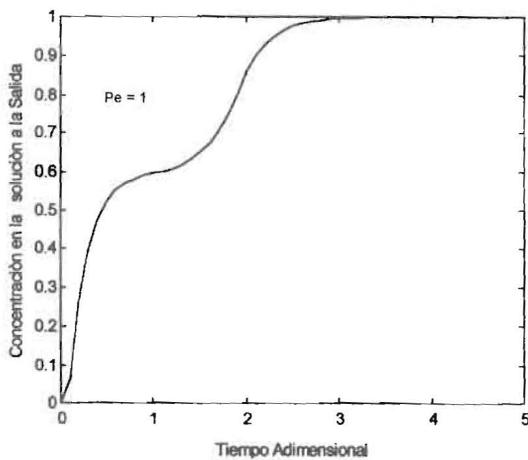


Figura 5. Curva de concentración a la salida de la solución para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{=}$, con parámetros de $Pe = 1, 100, x$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i = 1$.

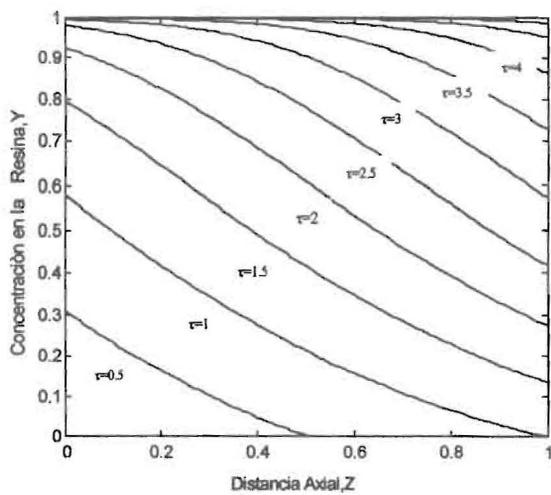


Figura 6. Perfil de concentración en la resina para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{--}$, con parámetros de $\text{Pe} = \infty$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i \neq 1$.

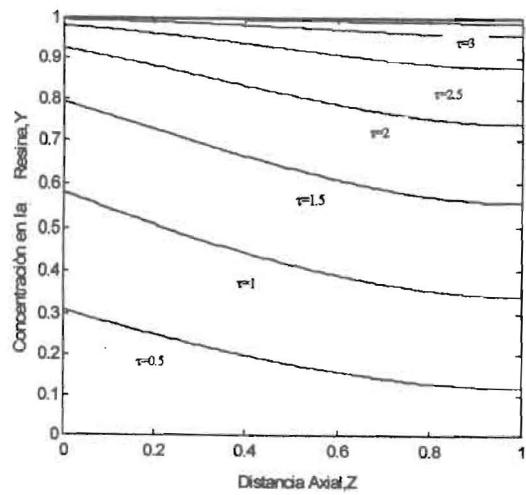


Figura 7. Perfil de concentración en la resina para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{--}$, con parámetros de $\text{Pe} = 1$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i \neq 1$.

ciéndose la equivalencia de los flujos iónicos requeridos para mantener la condición de electro-neutralidad [10].

La Figura 6 muestra la variación del ion Cu^{++} en el lecho fijo de resina considerando la presencia de migración iónica y para baja dispersión (esto es, $\text{Pe} \rightarrow \infty$); al comparar con la Figura 1 (sin inclusión de migración) se observa que para valores de $\tau = 0.5$, el 50% del lecho contiene el ion entrante con concentraciones entre 53% y 0% para $R_i = 1$, mientras para $R_i \neq 1$ los niveles de Cu^{++} varían entre 30% y 0%, hasta la condición de saturación, $y \rightarrow 1$, con tiempos de Strouhal de $\tau = 3.5$ para $R_i = 1$ (sin migración iónica) y $\tau = 5$ para $R_i \neq 1$ (con migración iónica). Para el caso extremo de alta dispersión (esto es, $\text{Pe} \rightarrow 1$), se comparan los efectos con las Figuras 2 y 7, donde se destaca que para $\tau = 0.5$, el 100% del lecho exhibe niveles de Cu^{++} entre 53% (hacia el tope) y 16% (hacia el fondo) para $R_i = 1$, mientras para $R_i \neq 1$ (Figura 7) el contenido de Cu^{++} varía entre 31% y 12%, hasta la saturación del lecho con tiempos de Strouhal de $\tau = 2$ para $R_i = 1$ y de $\tau = 3.5$ para $R_i \neq 1$. Los resultados demuestran que el proceso real de intercambio de iones Cu^{++} por iones H^+ requiere de mayor tiempo de contacto entre la solución acuosa y el lecho de resina en comparación al proceso isotópico o sin inclusión de migración iónica, y el tiempo de Strouhal de saturación disminuye con el incremento de la dispersión de la solución acuosa.

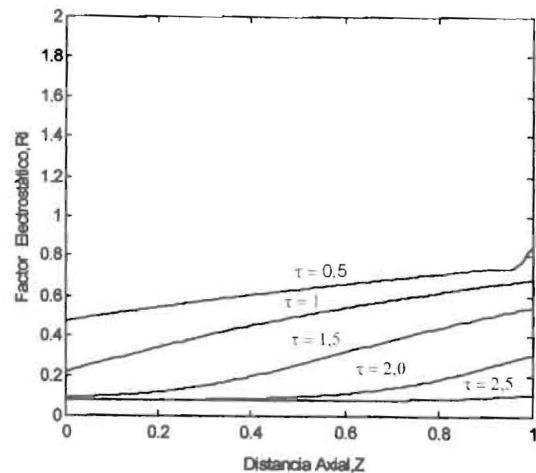


Figura 8. Variación de R_i a través de la columna para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{--}$, con parámetros de $\text{Pe} = \infty$, $\alpha_E = 36$, $\Omega = 1.54$, $\beta = 1.667$ y $R_i \neq 1$.

La Figura 8 muestra la variación del factor electrostático, R_i , del sistema $\text{Cu}^{++}-\text{H}^+-\text{SO}_4^{--}$ como función de la posición axial del lecho y del tiempo de Strouhal para el correspondiente Número de Peclet. El factor R_i disminuye del tope hacia el fondo del lecho en la misma medida que disminuye la saturación del lecho y el gradiente de concentración entre la solución acuosa de Cu^{++} y la interface líquido-resina. Así, para el Número de Strouhal $\tau = 0.5$, el factor R_i varía entre 2.05 a $Z/H = 0$ (tope de la columna) y 1.25 a $Z/H = 1$

(fondo de la columna), mientras para $\tau = 2.5$ el factor R_i varía entre 12.90 y 10.00. En general, el factor R_i para el sistema $\text{Cu}^{++} - \text{H}^+$ resulta mayor a la unidad y con los valores más altos en el rango de saturación del intercambio para $x^0 \rightarrow 1$ e $y^0 \rightarrow 1$.

En el sistema iónico $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^{=}$, el ion rápido se encuentra en la solución acuosa (ion Ca^{++}) y el intercambiador prefiere ligeramente al ion presente en la solución sobre el ion Mg^{++} , con los valores de intercambio y condiciones operacionales para el lecho de resina catiónica Dowex 50W-X8 dados en la Tabla 2. En las Figuras 9 y 10 se presenta el proceso de saturación del lecho fijo de resina en la forma del ion Ca^{++} en términos de la fracción iónica equivalente en la resina como función del tiempo de Strouhal y de la posición axial para cada Número de Peclet. A bajas dispersiones (Número de Peclet $\rightarrow \infty$, Figura 9) el proceso de intercambio es lento, desde el tope hacia el fondo el ion entrante se distribuye en forma de S invertida entre el 100% hacia el tope y 0% hacia el fondo con desplazamiento según el tiempo de Strouhal hasta la total saturación ($y \rightarrow 1$) para $\tau \geq 3$. Este proceso de intercambio se incrementa con alta dispersión (Número de Peclet $\rightarrow 1$, Figura 10), se observa que para $\tau = 1$, el 100% del lecho muestra niveles de Ca^{++} entre 100% y 76% en comparación al 70% del lecho con niveles de Ca^{++} entre 100% y 0% para $\text{Pe} \rightarrow \infty$.

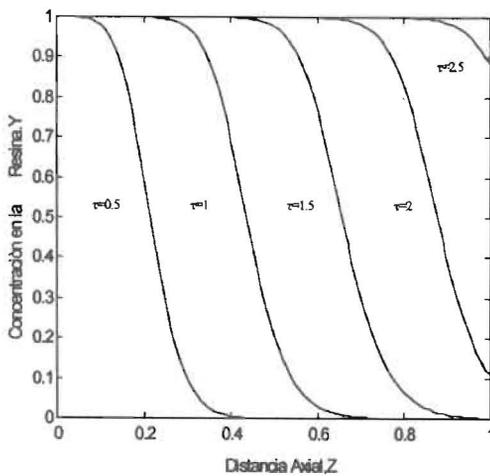


Figura 9. Perfil de concentración en la resina para el sistema $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^+/\text{SO}_4^{=}$, con parámetros de $\text{Pe} = \infty$, $\alpha_E=1.56$, $\Omega = 1.257$, $\beta = 29.09$ y $R_i = 1$.

La Figura 11 presenta la historia de saturación del lecho en términos de la fracción iónica del Ca^{++} en la solución a la salida del lecho como función del tiempo de Strouhal y del Número de Peclet, se destaca que a bajas dispersiones la aparición del Ca^{++} toma mayor tiempo de ruptura, sin embargo, la uniformidad del intercambio acelera rápidamente hacia la saturación en comparación con el comportamiento a altas dispersiones y menor tiempo de ruptura pero la saturación del lecho toma mayor tiempo.

La variación del factor electrostático para el sistema $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^{=}$ en función de la distancia axial es presentada en las Figuras 12 y 13 para los Números de Peclet de 10 y 1 respectivamente; los factores R_i resultan menores a la unidad, entre 0.8905 y 0.9400, con los más bajos valores hacia el tope de la columna y rango concentrado del ion Ca^{++} entre la solución y resina, y los mayores valores hacia el fondo de la columna. En la medida que se incrementa la saturación del lecho con el tiempo de Strouhal, los factores R_i disminuyen hacia el valor asintótico de 0.8905. El análisis global de los efectos del flujo de migración iónica expresado por el factor electrostático R_i del sistema $\text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^{=}$ sobre el proceso de intercambio, se aprecia claramente al comparar los tiempos de ruptura (tiempo para el cual aparece el ion Ca^{++} en la corriente de salida del le-

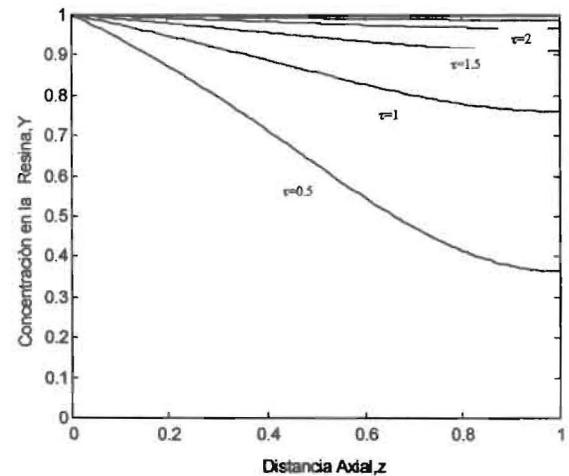


Figura 10. Perfil de concentración en la resina para el sistema $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^+/\text{SO}_4^{=}$, con parámetros de $\text{Pe} = 1$, $\alpha_E=1.56$, $\Omega = 1.257$, $\beta = 29.09$ y $R_i = 1$.

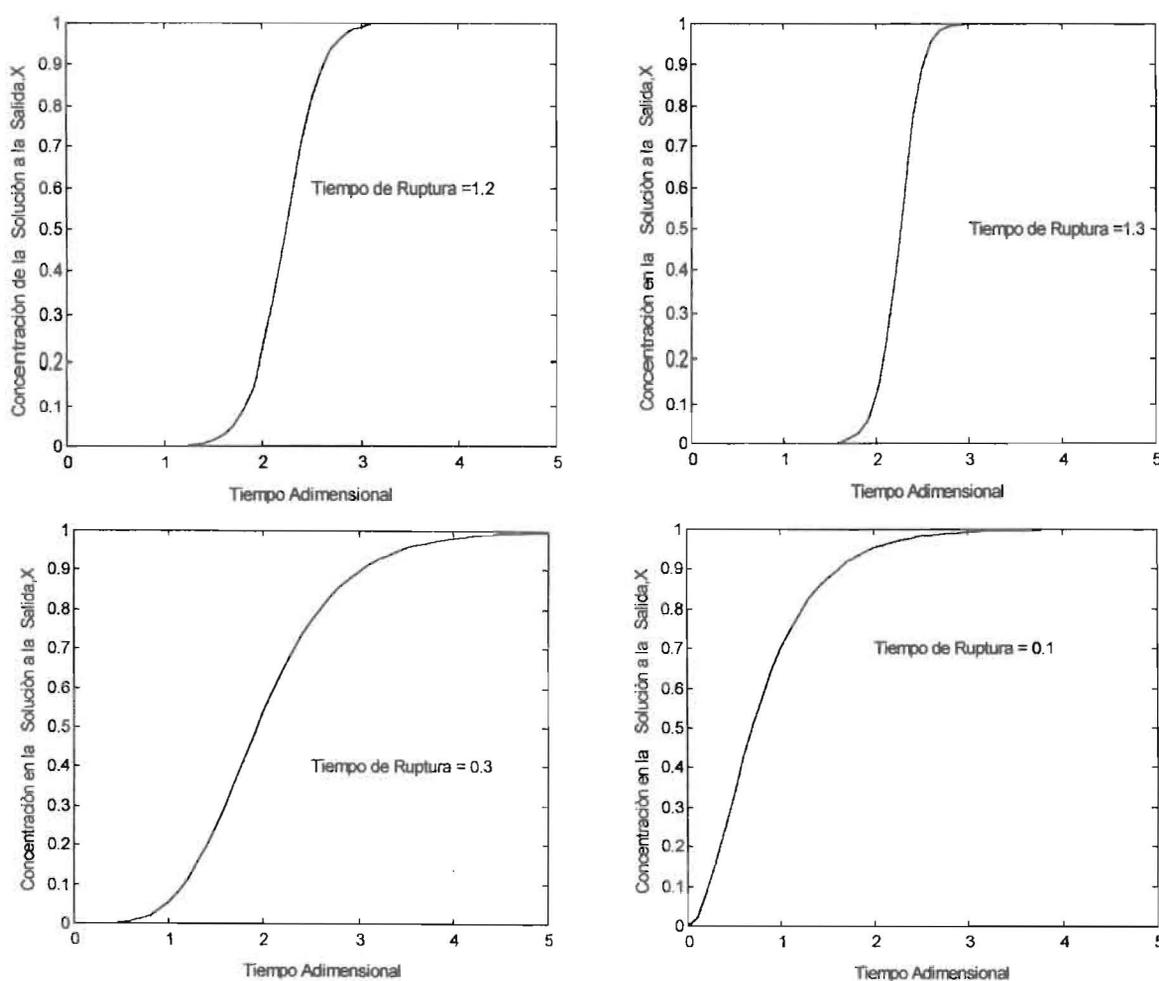


Figura 11. Curvas de concentración a la salida de la solución para el sistema $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}/\text{SO}_4^=$, con parámetros de $\text{Pe} = \infty, 100, 10, 1, \alpha_E = 1.56, \Omega = 1.257, \beta = 21.09$ y $R_i = 1$.

cho) entre el intercambio isotópico ($R_i = 1$) y el proceso real de intercambio ($R_i \neq 1$), Tabla 4.

El intercambio de iones Ca^{++} por iones Mg^{++} conforme a la teoría de Helfferich [10] es favorecido por el flujo de migración iónica con menores tiempos de ruptura en comparación al intercambio isotópico; el proceso de intercambio es acelerado por ser los iones Ca^{++} de mayor movilidad a los iones Mg^{++} y, además, la resina Dowex 50W-X8 prefiere ligeramente a los iones Ca^{++} sobre los iones Mg^{++} .

Conclusiones

Del análisis de los resultados del proceso de intercambio iónico binario de los sistemas $\text{Cu}^{++}\text{-H}^+\text{-SO}_4^=$ y $\text{Ca}^{++}\text{-Mg}^{++}\text{-SO}_4^=$ en lecho fijo de

resina catiónica con control de la fase líquida, se derivan las siguientes conclusiones:

1. Para el sistema $\text{Cu}^{++}\text{-H}^+\text{-SO}_4^=$, el proceso real de intercambio de iones Cu^{++} por iones H^+ requiere de mayor tiempo de contacto entre la solución acuosa y el lecho de resina en comparación al proceso isotópico o sin inclusión de migración iónica, y el tiempo de dispersión disminuye con el incremento de la dispersión de la solución acuosa. En general, el factor electrostático, R_i , resultó mayor a la unidad y con los valores más altos en el rango de saturación del intercambio, próximas a 12.90.

2. Para el sistema $\text{Ca}^{++}\text{-Mg}^{++}\text{-SO}_4^=$, el proceso real de intercambio de iones de Ca^{++} para iones Mg^{++} es acelerado por el flujo de migración con menores tiempos de ruptura en comparación

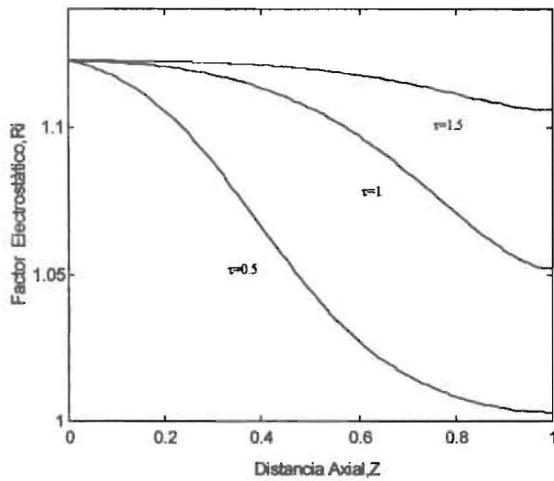


Figura 12. Variación de R_i a través de la columna para el sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, con parámetros de $\text{Pe} = 10$, $\alpha_E = 1.56$, $\Omega = 1.257$, $\beta = 21.09$ y $R_i \neq 1$.

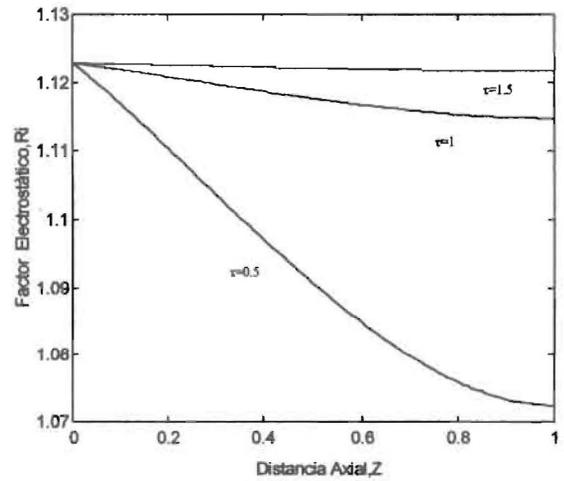


Figura 13. Variación de R_i a través de la columna para el sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, con parámetros de $\text{Pe} = 1$, $\alpha_E = 1.56$, $\Omega = 1.257$, $\beta = 21.09$ y $R_i \neq 1$.

Tabla 4

Tiempos de ruptura entre el intercambio isotópico y el proceso real de intercambio a diferentes números de Peclet

Número de Peclet	Tiempo de Ruptura ($R_i=1$)	Tiempo de Ruptura ($R_i \neq 1$)
1	0.10	0.10
10	0.30	0.20
100	1.20	0.90
∞	1.30	0.90

al intercambio isotópico, y el tiempo de saturación disminuye para altas dispersiones de la solución acuosa. El factor electrostático, R_i , resultó menor a la unidad, con variaciones entre 0.8905 y 0.9400, en la medida que se incrementa la saturación del lecho con el tiempo de Strouhal, los factores, R_i se aproximan al valor de 0.8905.

El modelo propuesto considera que el control de la transferencia de masa del sistema iónico reside en la fase líquida donde los siguientes factores deben observarse para los diseños experimentales: soluciones diluidas, equilibrio favorable, bajos caudales de la solución, bajo grado de entrecruzamiento o contenido de Divinilbenano

(DVB) para resinas sintéticas. La incorporación del factor R_i como evaluación del flujo de migración iónico de Nernst-Planck introduce al intercambio iónico los efectos por las cargas electrostáticas de los iones y sus diferentes movibilidades.

Por otra parte, la inclusión de la dispersión axial en todo el rango del Numero de Peclet permite un análisis aproximado de las condiciones de saturación de lechos fijos para mezclas binarias. En la actualidad los autores (a) estudian el tratamiento de metales pesados en trazas presentes en cuerpos de agua a través de lechos fijos de resinas sintéticas.

En el análisis de transferencia de masa de sistemas iónicos debe tomarse en cuenta la disimilitud de valencias iónicas, difusividades iónicas y factores de separación de los iones intercambiables; a mayor diferencia de las difusividades mayor será el tiempo de saturación para el ion más lento, no obstante una mayor dispersión de la fase líquida puede reducir el tiempo de saturación.

Agradecimiento

Nuestro especial agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia por el soporte financiero en la ejecución de este proyecto.

Referencias Bibliográficas

1. Helfferich F. and Plesset M.S. "Ion exchange kinetics a nonlinear diffusion problem", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 28, No. 3, (1958) 418-424.
2. Von Brocklin L. And David M. " Coupled ionic migration and diffusion during liquid-phase controlled ion exchange", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, Vol. 11, No. 1, (1972) 91-99.
3. García C. And David M. "The effects of self-induced electric field on the calculations of moving-bed ion-exchange units", *Rev. Tec. Ing., Univ. Zulia*, Vol. 3, No. 2, (1980) 125-153.
4. Larreal A., Arrieta I., López T. y García C. "Incorporación del efecto de migración iónica en columnas de intercambio iónico", *Rev. Tec. Ing., Univ. Zulia*, Vol. 9, No. 2, (1986) 19-31.
5. Urdaneta A., Arrieta I., Ferrer X., Sarmiento C. y García C. "Intercambio iónico del sistema Na^+ - Ag^+ - Cl^- en un lecho fijo de resinas Dowex 50W", *Rev. Tec. Ing., Univ. Zulia*, Vol. 21, No. 1, (1998) 37-46.
6. Rodríguez A.E., "Percolation Theory I- Basic Principles", Vol. 5, Series B, A.I.C.H.E., Modular Instruction, New York, (1984) 7-14.
7. Carver M.B. and Hinds H.W., "The Method of Lines and the Advection Equation", *Simulation*, Vol. 31, No. 2, (1978) 52-69.
8. Schiesser W., " Numerical Method of Lines", Prentice- Hall, New Jersey (1991).
9. Forsythe G.E., Malcolm M.A. and Moler C.B., "Computer Methods for Mathematical Computations", Chapter 6, pp. 127-147, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1977).
10. Helfferich F., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York (1962).

Recibido el 1º de Noviembre de 1999
En forma revisada el 6 de Marzo de 2001