

Análisis de las variables operacionales de un sistema de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido.

A. Larreal, I. Arrieta, G. Nuñez, C. García
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

Resumen

En el presente trabajo de investigación se analiza el proceso de intercambio iónico binario bajo un mecanismo diferencial de doble resistencias, 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 correspondientemente.

El modelo diferencial es resuelto por el método de Diferencias Finitas en forma explícita, el cual permite analizar los efectos del Número de Sherwood, Relación de autodifusividades iónicas, Factor de separación sólido-solución y coeficiente de distribución líquido-sólido sobre la cinética de intercambio iónico, así como la variación del potencial electrostático con el gradiente de concentración iónica, para sistemas con volumen de solución finito e infinito, respectivamente. Los resultados demuestran que la diferencia de concentraciones $\Delta x_{ij}=x_1$ (volumen finito de solución) $-x_j$ (volumen infinito de solución), se incrementa con el grado de selectividad de la resina, despreciable por otro lado para equilibrio desfavorable y baja relación de difusividades.

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

Operational variables analysis de mass transfer under self-induced electric field.

Abstract

This research work presents an analysis of the binary ion-exchange process under a differential mechanism of double resistances, considering radial diffusion into the particle, linear gradient in the liquid phase, non-linear equilibrium at the interphase, with transfer in transient regime and inclusion of ionic migration into the solid and liquid phases through the variable diffusivity and R_1 factor respectively.

The differential model is solved by the explicit finite difference method which allows the analysis of the effects of the Sherwood Number, ionic self-diffusivity, ratio and solid-solution separation factor under the ion exchange kinetics and electrostatic potential variation rate to the ionic concentration gradient for finite and infinite solution volume systems, respectively. The results show that the concentration differences $x_{ij}=x_1$ for finite volume $-x_j$ for infinite volume, increase with the resin selectivity grade, and negligible for non-favorable equilibrium and low self-diffusivity ratio.

Key Words: Ion Exchange, Kinetics, Ion Migration, Mass Transfer

I. Introducción

El intercambio de iones de diferente movilidad iniciado por un gradiente de concentración, tiende a generar un campo eléctrico que altera los flujos iónicos. A medida que el ión más rápido tiende a migrar a una tasa mayor, la acumulación de cargas rápidamente forma un gradiente electrostático que a su vez retarda el ión más veloz y acelera el más lento. De esta manera, el no-balance de los flujos puramente difusionales de los iones intercambiables es automáticamente corregido por una transferencia eléctrica sobrepuesta en el proceso de transporte, forzando de ese modo la propia equivalencia de los flujos iónicos requerida para preservar la electroneutralidad (1,2).

De esta manera cuantitativa, se han tratado de establecer límites o criterios para el control relativo de las tasas de intercambio iónico. En general, difusión dentro de la partícula será el proceso controlante cuando la transferencia de iones a la superficie del intercambiador tiene lugar más rápidamente que dentro de la fase sólida, en caso contrario controla la fase líquida.

Boyd et. al. (3) encontraron que la tasa de intercambio iónico para soluciones de concentración mayor a 0.10 M es controlada por difusión interna mientras para soluciones de concentración menor a 0.0030M es controlada por difusión a través de la película circundante a las partículas de resina; ellos proponen la siguiente relación como parámetro indicador:

$$\lambda = D \frac{\bar{D}_s}{D_1} \frac{\delta}{r_p} \quad (1)$$

para valores de $\lambda > 1$, el paso controlante del proceso de transferencia de masa de intercambio iónico reside en la fase líquida (difusión-película) mientras para valores $\lambda < 1$, el paso controlante reside en la fase sólida (difusión interna).

Hiester et. al. (4) proponen la siguiente expresión:

$$\lambda = D \frac{\bar{D}_s}{D_1} P_e^{-1/2} \quad (2)$$

para valores de $\lambda > 3$, la fase líquida es la resistencia controlante del proceso de intercambio iónico mientras para valores $\lambda < 0.30$ la fase sólida es la resistencia controlante y para valores intermedios $0.30 < \lambda < 3.0$ es controlado por una combinación de ambas resistencias. Helfferich (1) derivó la siguiente expresión para predecir la naturaleza del paso controlante incluyendo la relación de equilibrio (factor de selectividad expresado en función del ión entrante a la resina):

$$\lambda = D \frac{\bar{D}_s}{D_1} \frac{\delta}{r_p} (5 + 2\alpha) \quad (3)$$

para valores del parámetro $\lambda > 1$, la tasa de intercambio iónico es controlada por la resistencia de la fase líquida mientras para valores de $\lambda < 1$ el control reside en la fase sólida. García (5) incluye los factores de migración iónica para ambas fases líquida y sólida a la expresión de Helfferich:

$$\lambda = D \frac{\bar{R}_i}{R_i} \frac{\delta}{r_p} (5 + 2\alpha) \quad (4)$$

para el rango diluido del ión entrante la Ec. (4) se transforma en la Ec. (3), mientras para el rango concentrado del ión entrante la Ec. (4) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\lambda = D \frac{\bar{D}_j}{D_1} \frac{D_i}{D_j} \frac{\delta}{r_p} (5 + 2\alpha) \quad (5)$$

para valores del parámetro λ próximos a la unidad, la tasa de intercambio iónico es controlada por ambos mecanismos de difusión (película y partícula).

Grossman (6) estableció para intercambio iónico bajo control mixto la solución correspondiente al problema de transferencia de calor con radiación derivada por Ingersoll (21). La solución asume: i) Perfil lineal de concentración en el espesor de película; ii) Distribución lineal de equilibrio, $k = \bar{C}/C$, y a la interfase; iii) Coeficientes de difusión constantes en la resina (\bar{D}_s) y en la película (D_1); iv) Volumen de solución infinito.

Gregor y Tetenbaum (7) confirmaron experimentalmente el control mixto de difusión

acoplada. Ellos estudiaron el intercambio isotópico del ión Potasio en una resina sintética ácida al 12% DVB usando lechos de poca altura. Para soluciones de KCl de 0.1M, el autocoefficiente de difusividad para el ión K^+ resultó $4.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sg}$ mientras para soluciones de 4.0 M resultó $22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sg}$.

Gilliland y Baddour (8), Hiester y Vermeulen (4), Moison y O'hern (9), Wever (10), y Goldstein (11) usaron como aproximación el mecanismo de transferencia de doble resistencia con fuerza pulsora lineal para cada fase líquida y sólida: este análisis es tradicional para las operaciones unitarias en régimen estacionario.

Rao (12) combinó para el mecanismo de transferencia: i) Perfil lineal de concentración para el espesor de película y ii) Segunda Ley de Fick para difusión en partícula. A soluciones diluidas (0.01N - 0.10N) la velocidad de transferencia de masa resultó controlada por la fase líquida y los coeficientes de transferencia de masa coincidían con el ajuste de la correlación de Carberry (13). Para soluciones más concentradas, los coeficientes de transferencia de masa resultaron por debajo de la curva de Carberry, según Rao tal comportamiento debe esperarse, a causa de disminución de las difusividades iónicas y el efecto de solución en los poros. El modelo de Rao sólo incorpora los efectos del campo eléctrico en la evaluación del coeficiente de difusión para la fase sólida.

Huang y Li (14) propusieron un modelo matemático para control mixto de transferencia en la fase líquida y fase sólida en un sistema tipo batch. Ellos consideraron: i) Difusión en la fase sólida determinada por la Segunda Ley de Fick; ii) Difusión a través de la película líquida expresada por un gradiente de concentración lineal y en régimen estacionario; iii) Distribución de equilibrio lineal; iv) Concentración inicial del ión entrante a la resina es cero. Las reacciones de intercambio entre soluciones acuosas de Cloruro de calcio y Resina Dowex 50W-x8 en la forma iónica de Calcio interpretadas por el modelo propuesto de Huang y Li revelan control de partícula si la solución es vigorosamente agitada y control de película para bajas velocidades de agitación (14).

La inclusión de migración iónica en la transferencia de sistemas de intercambio iónico controlada por difusión-película y difusión-partícula simultáneamente ha sido completamente ignorada en especial para iones intercambiables de diferentes movibilidades, la autodifusión o intercambio isotópico es exactamente expresada por los modelos anteriores entre otros Grossman (6), HuanLi (14). Para la fase sólida como mecanismo controlante del proceso de transferencia de masa existen excelentes referencias (16, 17) al respecto mientras para control de la fase líquida, Van Brocklin (18) introdujo la teoría de los factores R_i como relación entre los flujos de Nernst-Planck y Fick.

El objetivo de esta investigación es analizar el comportamiento de un sistema binario monovalente-divalente bajo la acción de un campo eléctrico autoinducido, interpretando el proceso de transferencia de masa por un mecanismo diferencial de doble resistencia entre las fases líquido-sólido. Analizar las variables operacionales sobre la cinética de intercambio en un modo de contacto tipo batch: Número de Sherwood, Relación de Difusividad, Factor de Equilibrio Líquido-Sólido, Coeficiente de Distribución y Potencial Electrostático. Analizar los efectos comparativos para Volumen Finito de Solución y Volumen Infinito de Solución, usando como método numérico de resolución Diferencias Finitas en forma explícita.

II. Fundamentos Teóricos

El proceso de transferencia de masa entre soluciones acuosas de electrolitos -ácidos- como H_2SO_4 o alcalina como NaOH y resinas sólidas-sintéticas de intercambio iónico, es interpretado por un mecanismo difusional de doble resistencia. Así la cinética de intercambio iónico puede ser controlada por difusión entre la solución acuosa y la superficie del intercambiador, por difusión dentro de la resina misma o por una combinación de ambas resistencias.

Las ecuaciones fundamentales de Nernst-Planck para cualquier sistema electrolítico son (19):

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 al ión entrante a la resina, $k=2$ ión saliente de la resina, $k=3$ ión común, D_k coeficiente de difusividad del ión k en la fase líquida o sólida, C_k la concentración del ión k al tiempo t y a la posición \bar{X} , Z_k la valencia del ión k , ϕ representa el campo electrostático;

ii) La densidad de corriente en la solución:

$$\bar{I} = F(Z_1 \bar{J}_1 + Z_2 \bar{J}_2 + Z_3 \bar{J}_3) \quad (2)$$

donde F representa la Constante de Faraday, para soluciones acuosas ligeramente diluidas la densidad de corriente no es de magnitud apreciable si no hay campos externos aplicados, esto es $I \rightarrow 0$.

iii) Las soluciones electrolíticas son eléctricamente neutras:

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

se considera que las especies iónicas mantienen su individualidad química sin generar reacciones que pudieran precipitar o exceder los límites de solubilidad.

La presencia del gradiente electrostático $\nabla \phi$ altera el proceso convencional de transferencia de masa a través de gradientes de concentración entre las fases en contacto, así su importancia en la cinética de intercambio iónico será expresada en términos de parámetros de fácil incorporación al balance diferencial de masa. Para la fase sólida, el potencial electrostático $\nabla \phi$ conduce a un Coeficiente de Difusividad Variable de las condiciones de intercambio que puede expresarse por los valores de autodifusividades: Para la fase líquida, el potencial electrostático logra una interpretación por la Teoría de los Factores R_1 para el Modelo de Película de Transferencia de Masa, en general $R_1 \neq 1$ para iones intercambiables con valores de autodifusividades diferentes.

El balance diferencial de materiales en función del ión inicialmente sobre la resina sintética, en una partícula de geometría esférica con difusión da superficie y despreciando las

contribuciones de difusión de masa en las direcciones angulares Φ y θ ; puede escribirse así:

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[r^2 \left(\frac{1+\beta X_2}{1+\alpha X_2} \right) \frac{\delta X_2}{\delta r} \right] \quad (4)$$

donde α es el parámetro de los coeficientes de autodifusividades dado por $(Z_2 \bar{D}_2) / (Z_1 \bar{D}_1) - 1$, β el parámetro de valencias iónicas dado por $Z_2/Z_1 - 1$, τ es el Número de Fourier de Transferencia de Masa definida en función de: t tiempo de contacto sobre la solución y la partícula de intercambio, R radio promedio de la resina y \bar{D}_2 coeficiente de autodifusión del ión saliente de la resina.

La Ec. (4) permite definir la distribución transiente del ión intercambiante a diferente posiciones radiales relativas de la resina como función del sistema iónico de transferencia, válido para el rango $0 < \bar{r} < 1$. La Ec. (4) requiere para su integración de la ecuación de interfase válida para $\bar{r}=1$.

$$\frac{(1+\beta X_2)}{(1+\alpha X_2)} \frac{\delta X_2}{\delta r} \Big|_{\bar{r}=1} = \lambda \operatorname{Sh} R_2 (Y_2^0 - Y_2^1) \quad (5)$$

la ecuación anterior representa la condición asociada al volumen de la solución acuosa circundante de la partícula de intercambio iónico, si se considera que una solución de volumen infinito no varía en su composición esto es $\delta Y^0 / \delta t \rightarrow 0$, los cambios no son significativos y no se ofrece resistencia al proceso de transferencia de masa. R_2 , representa el factor electrostático que incluye los efectos de migración iónica sobre el proceso de transferencia en la fase líquida y para el modelo de película resulta (18):

$$R_2 = \frac{P}{(Y_2^0 - Y_2^1)} \left(\left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) Y_2^0 + T \right] - \left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1} \right) Y_2^1 + T \right] \right)^M \quad (6)$$

$$\left(\frac{S - Q Y_2^0 \left(-\frac{Z_3}{Z_2} \right)}{S - Q Y_2^1 \left(-\frac{Z_3}{Z_2} \right)} \right)$$

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

$$P = \frac{Z_1 D_1}{Z_1 D_1 - Z_2 D_2}, Q = [1 - P(1 - \frac{Z_2}{Z_1})]$$

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

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

Y_2^0, Y_2^1 representan las fracciones iónicas equivalentes en el seno de la solución y a la interfase, definidos por:

$$Y_2^0 = -Z_2 C_2^0 / Z_3 C_3^0 \text{ y } Y_2^1 = -Z_2 C_2^1 / Z_3 C_3^1 \quad (7)$$

Los valores a la interfase X_2 a $r=R$ o X_{21} y Y_2 a $r=R$ o Y_2^1 están relacionados por el factor de separación:

$$\alpha_1 = \frac{X_2^1 (1 - Y_2^1)}{(1 - X_2^1) Y_2^1} \quad (8)$$

La distribución pseudo-estacionaria del ión intercambiante entre el seno de la fase (Y_2^0) y la interfase liquido-sólido (Y_2^1), expresado en términos de un gradiente lineal:

$$\frac{\partial Y_2^0}{\partial t} = \lambda^0 Sh R_2 (Y_2^0 - Y_2^1) \quad (9)$$

donde R_2 es dado por la Ec. (6).

Las condiciones de borde e iniciales consideran un proceso de regeneración en la forma del ión inicialmente presente en la solución acuosa mayoritariamente, la dirección de transferencia es desde la resina a la solución acuosa, a condiciones de intercambio la resina tomará la forma de iones del ión 1 y la solución tomará el ión 2:

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

$$X_2(\bar{r}) = 1 \text{ para } 0 < \bar{r} < 1 \text{ y } t=0 \quad (10)$$

Sobre el borde de la película, la concentración iónica equivalente inicial del ión 2 en el seno de la solución,

$$Y_2(R) = Y_2^0 \text{ para } r>R \text{ y } t=0 \quad (11)$$

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

$$J_r(\theta) = (\theta) \text{ para } r=0, \delta X_2 / \delta r = \theta \text{ para } \forall t \quad (12)$$

Las ecuaciones (4, 8 y 9) con las condiciones de borde (10), (11) y (12) se resolverán usando el método numérico de Diferencias Finitas en Forma Explícita.

i) Evaluando a la posición $(i,n+1)$:

$$X_{Ai,n+1} = X_{Ai,n} + \Delta t [\frac{1 + \beta \bar{X}_{Ai,n}}{1 + \alpha X_{Ai,n}} \frac{2}{r} \frac{\bar{X}_{Ai,n} - \bar{X}_{Ai-1,n}}{\Delta r} + \frac{1 + \beta \bar{X}_{Ai,n}}{1 + \alpha X_{Ai,n}} \frac{\bar{X}_{Ai,n-1,n} - 2\bar{X}_{Ai,n} + \bar{X}_{Ai+1,n}}{\Delta r^2} + \frac{\beta - \alpha}{(1 + \alpha X_{Ai,n})^2} [\frac{\bar{X}_{Ai,n} - \bar{X}_{Ai-1,n}}{\Delta r}]^2] \quad (13)$$

donde: $i = 2,3,4,5,6,7$

ii) Condición de borde en el centro $r \rightarrow 0$

Asumiendo simetría respecto al centro $i=1$:

$$\bar{X}_{A1,n+1} = \bar{X}_{A1,n} + 6 \Delta t \frac{(1 + \beta \bar{X}_{A1,n})}{(1 + \alpha X_{A1,n})} \frac{\bar{X}_{A2,n} - \bar{X}_{A1,n}}{\Delta r^2} \quad (14)$$

iii) Condición a la interfase a $r=R$.

$$\frac{1 + \beta \bar{X}_{A8,n}}{1 + \alpha X_{A8,n}} \frac{\bar{X}_{A8,n} - \bar{X}_{A7,n}}{\Delta r} = -\lambda Sh R_A (Y_2^0 - Y_2^1) \quad (15)$$

iv) Relación de los valores de interfase

$$Y_2 = \frac{\bar{X}_{A8,n}}{1 + (\alpha - 1) X_{A8,n}} \quad (16)$$

Las ecuaciones 15 y 16 generan para \bar{X}_{A8} una ecuación no-lineal cuya solución es programable por medio del método de Bisección. Obsérvese que para $X_{A8}=X$ la Ec. (15) resulta negativa, y para $X_r = X_{A7}$ la ecuación resulta positiva.

v) Distribución diferencial en la Fase líquida.

Ecuación original:

$$\frac{\delta Y^e}{\delta t} = \lambda^0 Sh R_2 (Y^0 - y^1) \quad (9)$$

en forma de diferencia finita:

$$\frac{Y_{n+1}^0 - Y_n^0}{\Delta t} = \lambda Sh (Y_n^0 - Y_0)$$

de donde

$$Y_{n+1}^0 = Y_n^0 + \Delta t \lambda Sh (Y_n^0 - Y_0) \quad (17)$$

El proceso de intercambio binario con control mixto de transferencia y volumen finito de solución, discretizado por diferencia finita en forma explícita es resuelto a través de un programa de computación en Fortran cuyo análisis lógico aparece en la referencia 20. La aplicación del método de bisección permite la determinación de los valores de interfase para el rango de integración del sistema de transferencia hasta los valores de equilibrio.

III. Discusión de Resultados

En el presente trabajo de investigación se considera como sistema iónico el intercambio catiónico binario dado por: $(+Z_A, +Z_B - Z_C)$ donde A representa el ión inicial sobre la resina, B el ión inicialmente mayoritario en la solución acuosa y C el ión común, en particular el sistema $(+1, +2, -1)$ simula la transferencia de: $B^{+2} + 2RA = 2A^+ + R_2^B$ donde B^{+2} logra identificación a iones tipo Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{++} , etc., A con iones tipo H^+ , Na^+ , Ag^+ , etc., C⁻ es el anión tipo Cl^- , NO_3^- , etc. $R \rightarrow T$ es el intercambiador catiónico.

Para la fase sólida, a condiciones isotérmicas y dado cierto grado de entrecruzamiento de la resina sintética, los parámetros difusionales y de intercambio están referidos al balance diferencial de masa: i) Autocoefficientes de difusividad dentro de la resina \bar{D}_{A1} , \bar{D}_{B1} de manera adimensional $\alpha = (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$ y $\beta = (Z_A / Z_B) - 1$ con valores prácticos de α entre 2-19; ii) Relación de

equilibrio o factor de separación a la interfase, representa la máxima distribución iónica entre las fases sólida-líquida, dada por: $\alpha_e = x^1 (1-y^1) / (1-x^1)(y^1)$, con valores prácticos de α_e entre 0.05 a 0.10 como equilibrio desfavorable y entre 5 a 50 como equilibrio favorable.

Para la fase líquida, cada ión intercambiante está referido: i) Al factor R_1 como el factor electrostático de transferencia entre el Flujo de Nernst-Planck y el Flujo de Fick dado por $R_1 = F(D_A/D_B, Z_A, Z_B, Z, Y^0, Y^1)$ donde D_A/D_B son los autocoefficientes de difusividad en fase líquida; ii) Al número de Sherwood, $Sh = K_f D_B / D_A$, basado en el ión saliente de la resina hacia la solución donde K_f es el coeficiente de transferencia de masa considerando el sistema no-electrolítico. El número de Sherwood relaciona los efectos dinámicos del sistema de intercambio, así $Sh=2$ implica que no hay agitación o valores del número de Reynolds de cero, así dentro del rango laminar se ubican los valores de Sherwood entre 2-1000.

A la interfase líquido-sólido, la condición de distribución iónica λ refleja la cantidad equivalente de iones presentes en la solución acuosa sobre la capacidad de intercambio de la resina a utilizar en proporción al volumen de solución, dentro de un rango de aplicación industrial, valores prácticos de λ se ubican entre 0.001 a 0.50, en general λ debe ser menor a la unidad para garantizar el proceso de remoción de los iones presentes en solución. Por otro lado si λ es infinito equivalente a un volumen infinito de solución, el gradiente de la solución entre el seno de la fase y la interfase es despreciable así $Y^0 = y$.

La estabilidad del esquema numérico de diferencia finita en forma explícita depende de los intervalos de la red espaciada. Tomando como aproximación la condición de estabilidad resultante para una ecuación diferencial en derivadas parciales tipo

$$\frac{\delta X_A}{\delta t} = D_A \frac{\delta^2 X_A}{\delta x^2} \quad (i)$$

al discretizar por diferencia finita resulta:

$$X_{j,n+1} = \frac{D_a \Delta t}{(\Delta r)^2} [X_{j+1,n} + X_{j-1,n}] + (1 - 2 \frac{D_a \Delta t}{(\Delta r)^2}) X_{j,n} \quad (ii)$$

donde la condición de estabilidad para satisfacer convergencia a las condiciones de borde está dada por:

$$\frac{D_a \Delta t}{(\Delta r)^2} < \frac{1}{2} \quad (iii)$$

Si se seleccionan valores típicos de $D_A = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, radio de partículas $1 \times 10^{-2} \text{ cm}$, $\Delta r = (\text{radio de partículas})/N$, N es el número de posiciones radiales, sea 7, resolviendo la condición de estabilidad para $D_A t / \Delta r^2 = 0.01$, se obtiene que $\Delta t < 2 \times 10^{-2} \text{ seg}$, los ensayos de computación demostraron "overflow" del programa para el intervalo de tiempo $5 \times 10^{-2} \text{ s}$, mientras el intervalo 5×10^{-3} genera valores estables de la solución numérica.

En la Fig. No. 1 se muestra la variación típica de la fracción iónica equivalente del ión A en la partícula de resina catiónica para los valores de los parámetros de: relación de difusividad ($\alpha=2.05$), relación de valencias ($\beta=0.50$), coeficiente de distribución ($\lambda=0.001$), factor de separación ($\alpha_c=50$) y Número de Sherwood ($Sh=1.000$), a las distintas posiciones radiales ($r/R=0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$ y 1.000) como función del tiempo genérico de contacto. La figura ilustra el proceso de intercambio de la resina en toda su estructura desde la condición inicial de saturación en la forma A, esto es $X_1=1.00$ para todas las posiciones radiales $0 < r/R < 1$,

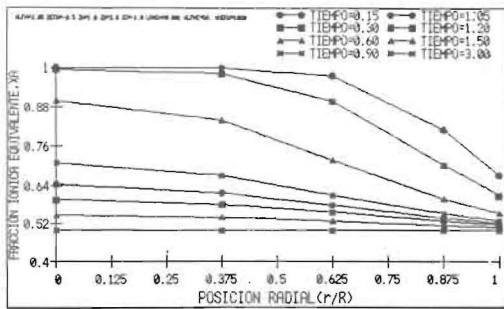


Fig. No. 1. Distribución transiente del ión A en la resina para las posiciones radiales N-esquema de diferencias finitas.

obviamente la mayor velocidad de transferencia se observa hacia las regiones más cercanas a la superficie o interfase líquido-sólido por $r/R \rightarrow 1$, luego tiende a estabilizarse hasta alcanzar la condición de equilibrio para valores de tiempo mayores a 3 s. Así, la condición de saturación e intercambio bajo los parámetros de transferencia determinan las fracciones de 0.4978 en todas las posiciones radiales de la partícula y 0.9802 en la fase acuosa: para el presente sistema iónico, los valores asintóticos de transferencia están dadas por $Y(1-X) / X(1-Y)=50$ donde X representa el valor final de distribución en la fase sólida Y el valor final en la fase líquida en función del ión saliente de la resina. Los resultados demuestran que el proceso de remoción del ión A bajo los efectos asociados de difusión-Fick y migración iónica-Nernst Planck logra reducir el contenido del ión A desde 100% hasta 49.78% usando una solución concentrada al 80% del ión A para una dinámica del sistema equivalente al Número de Sherwood de 1000.

En la Fig. No. 2 se muestra el patrón de variación de la fracción iónica equivalente del ión A en la fase líquida a las posiciones extremas $r=R$ (interfase) y $r=R+\delta$ (seno de la fase líquida), para los valores de $\alpha=2.05$, $\beta=0.50$, $\lambda=0.001$, $\alpha_c=50$ y $Sh=100$, el gradiente de concentración al tiempo inicial es 1.00 a la interfase y 0.80 al seno de la fase líquida. La distribución del ión A está dada por la ecuación:

$$\frac{\delta Y^0}{\delta t} = \lambda^0 Sh R_2 [Y^0, Y(R, t)] (Y^0 - Y(r, t))$$

donde $Y(R,t) = Y_1$ depende de la distribución del ión A en la fase sólida aproximada por el factor de equilibrio. La figura ilustra la emigración del ión A desde la superficie de la partícula, con disminución de la composición a la interfase. Esto es $Y(r,t)=Y_1$, mientras el seno de la fase líquida se enriquece o satura hasta igualarse para tiempos mayores a 30 seg. hacia valores asintóticos $Y_2 \rightarrow y_0$. Así el gradiente a la interfase se reduce desde 1.00 a 0.978 y equivalentemente el seno de la fase se incrementa desde 0.800 a 0.978. El estado final de transferencia muestra valores únicos de 0.4715 en la fase sólida y 0.978 en la fase líquida en correspondencia el factor de

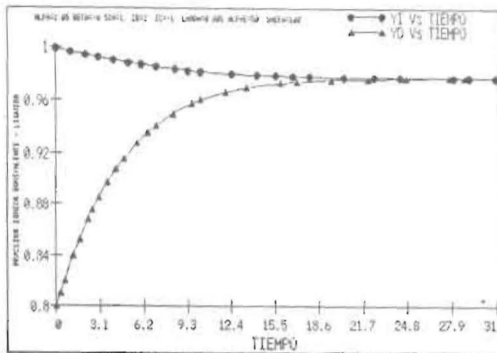


Fig. No. 2. Distribución transiente del Ión A, a la interfase líquido-sólido y el valor promedio en la fase líquida.

separación. La figura demuestra que para condiciones finitas de transferencia en sistemas iónicos bajo carga, esto es volumen finito de solución, la condición de invariabilidad de la interfase sólo se logra para el estado de equilibrio que dependerá en mayor o menor tiempo según los parámetros operacionales tales como: concentración externa, capacidad de saturación, factor de separación, coeficientes de distribución, grados de agitación, etc.

En la Tabla No. 1 se presentan los valores asintóticos de transferencia para el sistema iónico en referencia como función del número de Sherwood por la condición de volumen finito de solución dado por $\delta Y^0 / \delta t \neq \emptyset$ y la condición de volumen infinito dado por $\delta Y^0 / \delta t = \emptyset$. Del análisis de dicha tabla pueden derivarse las siguientes anotaciones:

TABLA NO. 1.

VALORES ASINTÓTICOS DE TRANSFERENCIA COMO FUNCIÓN DEL NÚMERO DE SHERWOOD Y RELACIÓN DE EQUILIBRIO.

No. Sherw	Tiempo	α_E	X_{∞}	Y_{∞}	R_1	$\delta y^{\infty} / \delta t$
2	33.75	0.05	0.9881	0.8040	1.60	$\neq 0$
10	11.25	0.05	0.9880	0.8040	1.60	$\neq 0$
100	4.35	0.05	0.9880	0.8040	1.60	$\neq 0$
1000	3.75	0.05	0.9880	0.8040	1.60	$\neq 0$
2	23.10	0.05	0.9883	—	—	0
10	9.15	0.05	0.9878	—	—	0
100	4.35	0.05	0.9877	—	—	0
1000	3.75	0.05	0.9877	—	—	0
2	4.35	10	0.6102	0.9399	1.89	$\neq 0$
10	2.55	10	0.6403	0.9468	1.90	$\neq 0$
100	2.10	10	0.6801	0.9551	1.92	$\neq 0$
1000	1.65	10	0.6888	0.9566	1.92	$\neq 0$
2	4.50	10	0.2858	—	—	0
10	2.85	10	0.2857	—	—	0
100	2.25	10	0.2857	—	—	0
1000	1.95	10	0.2857	—	—	0
100	33.55	50	0.4715	0.9780	1.98	$\neq 0$
1000	4.20	50	0.4979	0.9802	1.98	$\neq 0$
100	16.05	50	0.0742	—	—	0
1000	2.70	50	0.0741	—	—	0

i) El factor R_1 como efecto directo del campo electrostático autoindicado no muestra variación con los cambios del número de Sherwood. Para el rango de Sherwood entre 2-1000, el factor R_1 varía así, 1.60 para el factor de separación de 10 y 1.98 para el factor de separación de 50 en comparación con el valor máximo de D_A/D_B (relación de autocoefficientes de difusividad en la fase líquida según la teoría de Película e igual a 2.05. Se destaca la importancia del factor R_1 , como relación entre el coeficiente efectivo de transferencia de masas con inclusión del flujo de migración iónica y el coeficiente de transferencia sin inclusión del flujo de migración iónica, para tales sistemas iónicos el tratamiento no-electrolítico de la cinética de intercambio con $R_1=1.00$ conduciría a sobrediseñar unidades de transferencia de interés práctico-industrial;

ii) Para cada factor de separación, la distribución iónica entre las fases líquida y sólida se aproxima a los mismos valores independientes del Número de Sherwood pero con variación en el tiempo de contacto requerido para alcanzar las condiciones estacionarias de transferencia. Si se interpretan por el mecanismo de doble resistencia, el mayor Número de Sherwood reduce la resistencia de transferencia en la fase líquida para un menor tiempo entre el proceso de remoción desde la fase sólida y mezclada en el seno de la fase líquida. Así, para un factor de separación de 0.05, las condiciones estacionarias se alcanzan en 33.755 para un Número de Sherwood de 2 mientras para $Sh=1000$ el tiempo requerido es 3.75 s con los valores promedios de la fracción iónica equivalente de 0.9880 para la partícula sólida y 0.8040 para la partícula líquida;

iii) Para efectos de selección, el intercambiador sólido es representado por el factor de separación, así α_E es menor a la unidad, la resina tiende a retener el ión A y el proceso de remoción del ión A no resulta conveniente para $\alpha_E=0.05$ mientras se incrementa el valor de α_E la resina facilita la liberación del ión A con mayor saturación de la fase líquida en la forma A y mayor valor del factor electrostático. De esta manera la resina con valor de $\alpha_E=50$ facilita la remoción del ión A desde 100% hasta 47% con

volumen finito de solución y hasta 7.74% con volumen infinito de solución;

iv) La condición de volumen infinito de solución implica que no hay resistencia disponible en la fase líquida y el proceso de intercambio estará determinado por el tiempo de migración del ión A desde la partícula. En efecto para $\delta Y^0/\delta t=0$, los tiempos resultan menores a los tiempos de transferencia estacionaria con la condición de volumen finito de solución ($\delta Y^0/\delta t \neq 0$) para equilibrio desfavorable al ión B y contrariamente para equilibrio ligeramente favorable al ión B. Así para $\alpha=0.05$ con volumen finito de solución $\delta Y^0/\delta t \neq 0$, el tiempo de saturación resulta igual a 33.75 s para Número de Sherwood=2.0 mientras se obtiene 23.10 s para volumen infinito de solución $\delta Y^0/\delta t=0$, contrariamente para $\alpha=10$ con volumen finito de solución $\delta Y^0/\delta t \neq 0$, el tiempo de saturación resulta 2.10 s para Número de Sherwood=100 mientras se obtiene 2.25 s para volumen infinito de solución.

La comparación del volumen de solución sobre el estado final de saturación de la resina se presenta en función de la fracción promedio del ión A para las condiciones operacionales $\delta Y^0/\delta t \neq 0$ y $\delta Y^0/\delta t=0$. Debe diferenciarse que la condición $\delta Y^0/\delta t=0$, encuentra aplicaciones sólo para valores del coeficiente de distribución muy altos o donde la proporción volumen del líquido/masa del sólido sea elevada para modo de contacto por carga o la solución es constantemente restituida para ensayos por columna: mientras la condición $\delta Y^0/\delta t \neq 0$, encuentra un espectro real de aplicaciones de interés industrial y a nivel de laboratorio. Por otro lado la condición operacional $\delta Y^0/\delta t=0$ representa un estado extremo de transferencia bajo control de la fase sólida o difusión intrapartícula recomendable para procesos de regeneración.

En la Fig. No. 3 se presenta la fracción iónica equivalente promedio del ión A como función del tiempo (o número de Fourier de Masa dada por $\bar{D}_A t/R^2$, donde \bar{D}_A es la difusividad del ión A en la resina, R radio de la partícula y t tiempo absoluto de contacto) y a las condiciones operacionales volumen finito ($\delta Y^0/\delta t \neq 0$) y

volumen infinito de solución ($\delta Y^0/\delta t=0$). Se observa que la variación del Número de Sherwood en el rango de 2-1000 no origina cambios apreciables en la concentración del ión A sobre la resina o fase sólida, para el sistema iónico con equilibrio desfavorable ($\alpha=0.05$) y bajo coeficiente de distribución ($\lambda=0.001$) con los valores extremos de saturación de 0.9877 (para volumen infinito de solución). El incremento del coeficiente de distribución (λ) desde 0.001 hasta 0.50 no genera variación en el perfil de la fase sólida, como función del Número de Sherwood, tal como se observa en la Fig. No. 4 para equilibrio desfavorable ($\alpha=0.05$) y coeficiente moderado de distribución ($\lambda=0.50$); los resultados anteriores demuestran que la razón de equilibrio condiciona el balance estacionario del ión A entre las fases líquida y sólida, la dinámica del sistema iónico acelera el proceso de equilibrio por incremento del Número de Sherwood, sin efectos notables de la variación de la capacidad del intercambio sólido.

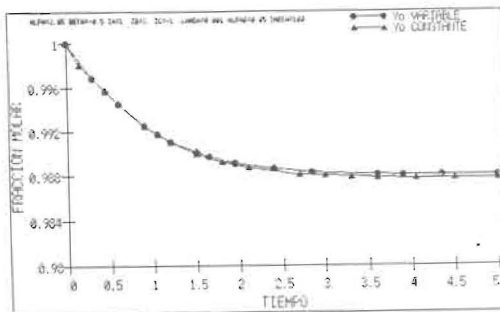


Fig. No. 3. Distribución transiente de la fracción promedio del Ión A para volumen finito de solución y volumen infinito de solución para No. de Sherwood=100, Distribución=0.001, Equilibrio=0.05.

En la Fig. No. 5 se demuestra el carácter determinante de la selectividad de resina sobre el grado de saturación, sin efectos en los valores estacionarios de transferencia por variación del Número de Sherwood que sólo afecta el tiempo de contacto requerido para el equilibrio, a mayor Número de Sherwood menor es el tiempo de contacto. La figura, para un factor de separación altamente favorable de $\alpha=50$ y coeficiente de distribución $\lambda=0.001$ muestra una distribución coincidente para las condiciones

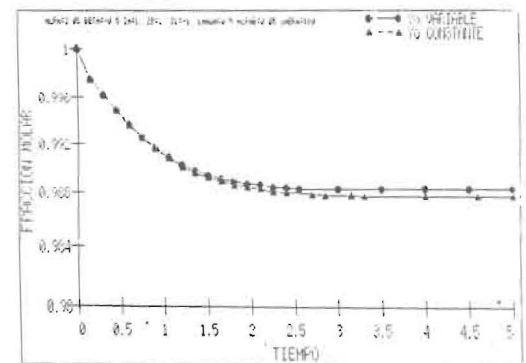


Fig. No. 4. Distribución transiente de la fracción promedio del Ión A para volumen finito de solución y volumen infinito de solución para No. de Sherwood=100, Distribución=0.5, Equilibrio=0.05.

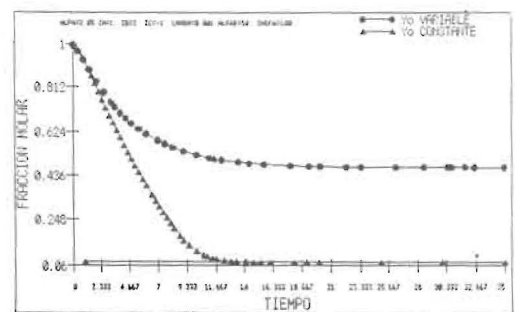


Fig. No. 5. Distribución transiente para la concentración del Ión A bajo Equilibrio Favorable $\alpha=50$, Sherwood=100 y Factor de Distribución $\lambda=0.001$.

$\delta Y^0/\delta t \neq 0$ y $\delta Y^0/\delta t=0$ a valores del tiempo $t < 2.333$, luego plantea una separación acentuada para los niveles asintóticos de concentración. Obviamente la condición de volumen finito ($\delta Y^0/\delta t \neq 0$) crea una mayor resistencia al flujo migratorio del ión A desde la resina hasta la fase líquida, nivelándose en el equilibrio a valores de la fracción promedio mayores a los obtenidos bajo la condición de volumen infinito. Por otro lado, para ensayos por carga la consideración de volumen infinito para valores moderados del coeficiente de distribución podrían conducir a predicciones exageradas, en particular para equilibrio altamente favorable y tiempo de contacto $t > 2.333$, con errores hasta del 84%.

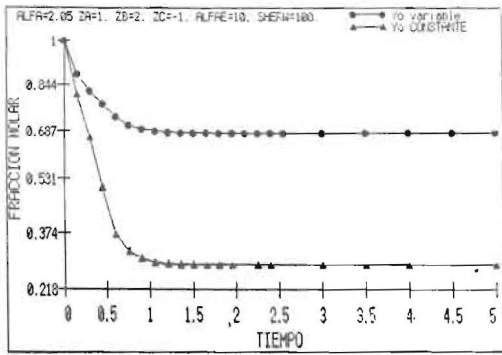


Fig. No. 6. Distribución transiente del Ión A para equilibrio ligeramente favorable, $\alpha_E= 10$, Sherwood= 100 y Factor de Distribución moderado.

En la Fig. No. 6 se combinan una relación de equilibrio ligeramente favorable con un factor moderado de distribución. Sin variación de la fracción promedio estacionaria con el Número de Sherwood, excepto para los tiempos de equilibrio: la figura presenta dos distribuciones completamente diferenciadas desde el inicio de la cinética de intercambio hasta el estado de equilibrio, una favorecida por control de la fase sólida y la otra bajo control mixto de transferencia. Así se corrobora que el estado finito de contacto líquido-sólido genera resistencia al proceso de remoción y con valores finales de equilibrio mayor al estado bajo control de la fase sólida.

El potencial electrostático en forma normalizada dada por $\frac{\phi F}{RT}$, derivada en función de la distribución radial de la fracción iónica equivalente para la fase sólida, es presentado en la Fig. No. 7 para equilibrio desfavorable (ión entrante a la resina) y para la condición de transferencia $\delta Y^o/\delta t \neq 0$ y en la Fig. No. 8 para equilibrio favorable a la condición de transferencia $\delta Y^o/\delta t = 0$ manteniendo los valores operacionales Número de Sherwood=2.0 y Factor de Distribución=0.001. Del análisis de las figuras referidas, se destacan las siguientes particularidades del potencial electrostático:

i) Varía con el grado de intercambio con los valores extremos de $\frac{\phi F}{Rt} \rightarrow 0$ hacia la interfase sólido-líquido y $\frac{\phi F}{Rt} \rightarrow [\frac{\phi F}{RT}]$ máxima hacia el núcleo o centro de la partícula de intercambio iónico. De las figuras se observa una variación

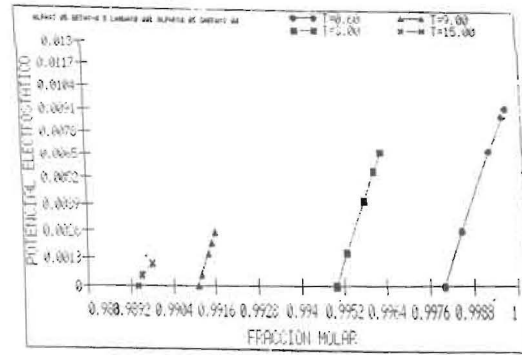


Fig. No. 7. Potencial electrostático normalizado como función de la fracción iónica para equilibrio desfavorable y volumen finito de solución

aproximadamente lineal entre $\frac{\phi F}{RT}$ y la fracción iónica, exhibiendo los mayores valores al inicio del intercambio líquido sólido y disminuyendo en la medida que el proceso alcanza las condiciones estacionarias. Así, para el Número de Fourier de Masa $\tau=0.60$ el campo electrostático alcanza el valor de $\frac{\phi F}{RT} = 0.0091$ comparado con $\frac{\phi F}{Rt} = 0.0013$ para el $\tau=15.00$.

ii) En la medida que aumenta el carácter favorable del ión entrante a la resina, se incrementa el gradiente de concentración entre la interfase y cualquier posición radial, generando altos valores del campo eléctrico autoinducido de hasta $\frac{\phi F}{RT} = 0.01175$ para el Número de Fourier de Masa $\tau=3.00$, tal cual se muestra en la Fig. No. 8. El mayor gradiente de concentración acumula al mismo tiempo las cargas de los iones intercambiables que autoinduce el campo eléctrico.

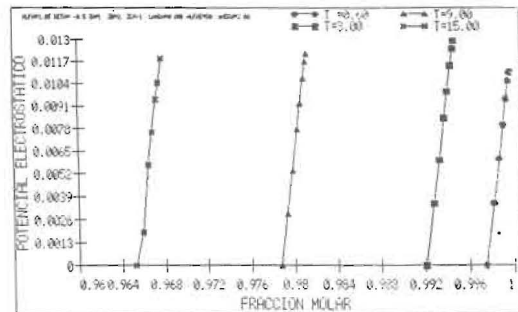


Fig. No. 8. Potencial electrostático normalizado como función de la fracción iónica para equilibrio favorable y volumen infinito de solución.

iii) La condición de volumen infinito de solución genera valores de $\frac{\phi F}{RT}$ ligeramente mayores comparado con la condición finita de transferencia y equilibrio favorable, mientras para equilibrio desfavorable no ofrece mayores diferencias con los valores de $\frac{\phi F}{RT}$. Así para equilibrio favorable y tiempo de contacto $\tau=15.00$, los valores diferenciales de $\frac{\phi F}{RT}$ resultan 0.0117 para $\delta Y^0/\delta t=0$ y 0.0115 para $\delta Y^0/\delta t \neq 0$.

IV. Conclusiones

Del análisis de los resultados comparativos de la cinética de intercambio iónico binario bajo diferentes condiciones operacionales y resuelto el modelo diferencial de masa por el método de diferencias finitas en forma explícita, se derivan las siguientes conclusiones:

i) La solución numérica vía diferencias finitas en forma explícita muestra estabilidad y convergencia con valores uniformes en la predicción de la fracción iónica equivalente de las fases líquida y sólida hasta alcanzar el estado estacionario relacionado por el factor de separación.

ii) A cada factor de separación, relación de difusividad y coeficiente de distribución, los valores de R_1 en la fase líquida -como medida directa del flujo de migración iónica- no muestran variación con los cambios del Número de Sherwood en el rango 2-1000 para el estado final de equilibrio, aproximándose a la relación de difusividad de los iones intercambiables en la medida que aumenta la preferencia de la resina por el ión entrante.

iii) El tiempo requerido para alcanzar las condiciones estacionarias del sistema iónico binario disminuye con incremento del Número de Sherwood. A mayor agitación o altos caudales ($Sh > 2$) se favorece la cinética de intercambio iónico en un tiempo menor comparado con el estado puramente difusional $Sh \rightarrow 2$:

iv) La diferencia de concentraciones $\Delta X_{1,j} = X_1$ (volumen finito de solución) - X_j (volumen infinito de solución) se incrementa con el grado de selectividad de la resina, despreciable

los efectos de la solución líquida para equilibrio desfavorable y baja relación de difusividades.

v) Los factores electrostáticos R_1 y \bar{R}_1 mostraron variación con el tiempo de contacto, desde un valor máximo a un valor mínimo en la fase sólida y desde un valor mínimo a un valor máximo en la fase líquida para el proceso de remoción considerado.

vi) La disminución del coeficiente de distribución (λ) equivalente a mayor dilución del ión intercambiante, desacelera la cinética de intercambio requiriéndose mayor tiempo para alcanzar la condición de equilibrio líquido-sólido.

vii) El campo electrostático autoinducido muestra variación con la cinética de intercambio, expresado por una familia de rectas paralelas con valores máximos al inicio del proceso. Los mayores valores resultan para equilibrio favorable del ión entrante, con el siguiente rango de valores de $\frac{\phi F}{RT}$ entre 0.012 y 0.009 para valores de αE entre 50 y 0.05 respectivamente.

El presente modelo de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido con doble resistencias se recomienda su aplicación y análisis para las operaciones de intercambio iónico en sistemas por carga, señalándose que para procesos de remoción la condición de volumen infinito de solución genera la mayor liberación del ión A desde la resina a la fase líquida.

V. Nomenclatura

\bar{J}_K :	Flujo equivalente del ión (meq/hrcm ²) en la fase sólida
J_K :	Flujo equivalente del ión (meq/hrcm ²) K en fase líquida
\bar{D}_K :	Coefficiente de difusión (cm ² /seg.) del ión K en la fase sólida
\bar{C}_K :	Concentración total del ión K en la fase sólida (meq/lit)
D_K :	Coefficiente de difusión (cm ² /seg) del ión K en la fase líquida
C_K :	Concentración total del ión K en la fase líquida (meq/lit)

ϕ :	Potencial electrostático	(volt.)	λ :	Factor de distribución
\bar{I} :	Densidad de corriente en la solución	(Amp/cm ²)		dado por $(-Z_3c^\infty D_2)/(-2wc D_2)$
Z_K :	Valencia iónica del ión K		D_2/D_1 :	Relación de autodifusividades en la fase líquida
F:	Constante de Faraday		D_2/\bar{D}_1 :	Relación de autodifusividades en la fase sólida
\bar{X}_1 :	Fracción iónica en la fase sólida		R:	Constante universal de los gases
R_2 :	Factor electrostático (R_1) de la fase líquida		T:	Temperatura absoluta (°K)
δ :	Espesor de Película	(cm)		
$-wc$:	Capacidad del intercambiador iónico	(meq/cm ³)		
Pe :	Número de Paclét dado por $u_\infty (2R)/D_2$			
N:	Fracción iónica equivalente en la resina			
r:	Distancia radial en la partícula esférica $\phi < r < R$	(cm)		
\bar{r} :	Posición adimensional, $\bar{r}=r/R$			
R:	Radio promedio de la partícula de intercambio iónico	(cm)		
t:	Tiempo de contacto entre la solución y la partícula de intercambio	(seg)		
τ :	Número de Fourier de transferencia de masa, dado por $\bar{D}_2 t/R^2$			
Sh:	Número de Sherwood, dado por $K_f(2R)/D_2$			
α :	Relación de difusividad, dado por $(Z_2\bar{D}_2 / Z_1D_1) - 1$			
a_{1OE} :	Factor de separación			
β :	Relación de valencia iónica, dado por $(Z_2/Z_1) - 1$			

Supraíndices:

- ∞, o : Composición del seno de la fase líquida
- i: Composición en la interfase
- *

Subíndices:

- 1: Ión entrante a la resina
- 2: Ión saliente de la resina
- 3: Ión común
- A: Ión entrante a la resina
- B: Ión saliente de la resina
- s: Fase sólida o resina
- l: Fase líquida
- P: Partícula sólida
- i: Ión entrante a la resina
- J: Ión saliente de la resina

VI. Literatura Citada

1. Helfferich F., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, Pág. 250-321 (1962).
2. García C. and David M., "The Effects of Self-induced electric field on the calculations of moving-bed ion exchange units", Rev. Tec., Facultad de Ingeniería, Vol. 3, No. 2, Pág. 125-153 (1983).
3. Boyd et al., Journal Am. Chem.Soc., 69, 2836 (1947)

4. Hiester et al., *AICHEJ Journal*, 2, 404 (1956).
5. García C., M.Sc. Thesis, University of Washington, Seattle (1975).
6. Grossman J. and Adamson A.W., *Journal Phys. Chem.*, 56, 97 (1952).
7. Gregor H. and Tetenbaum M., *Journal Phys. Chem.*, 58, 1156 (1954).
8. Gilliland E. and Badbour R., *Ind. Eng. Chem.*, 45, 330 (1953).
9. Moison R. and O'Hern H., *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, No. 2471 (1969).
10. Wever C.J., *Chem. Eng. Sci.*, 10, 171 (1959).
11. Goldstein S., *Proceedings Roy. Society (London)*, A219, 151 (1953).
12. Rao G. and David M., *Aiche Journal*, 10, 213 (1964).
13. Carberry J., *Aiche Journal*, 6, 460 (1960).
14. Huang T. and Li K., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 12, 50 (1973).
15. Crank J., "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, London, 1956, p. 56.
16. Helfferich F. and Plesset M., *J. Chem. Phys.*, 28, 418 (1958).
17. Helfferich F., Plesset M., and Franklin J., *J. Chem. Phys.* 29, 1064 (1958).
18. Van Brocklin L. and David M., *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11, 91 (1972).
19. Newman J., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 2, 525 (1966).
20. Núñez G., "Análisis de las variables operacionales de un sistema de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido", Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo (1988).
21. Ingersoll et al., "Heat Conduction", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, pág. 169-174 (1948).

Recibido : 11 de Enero de 1989

En forma revisada: 03 de Febrero de 1992