

Limiting effects of ionic migration on the ion-exchange kinetics under the solid-phase control

C. Sarmiento, I. Arrieta y C. García

Departamento de Ingeniería Química Básica
División de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Apdo. 526.
Maracaibo, Venezuela

Abstract

The differential equation of mass transfer for ionic binary systems under the solid-phase control is solved analytically by a combination of approximated methods: Weighted residuals and perturbation. The results show that the exchange process of ions with equal ionic mobility, is controlled by the ion with the highest ionic charge; furthermore, that the mass transfer coefficient for the solid phase including ionic migration can be expressed as:

$$k_r a_r = [1 + \alpha(1.25 - 128.5\tau)] \left(60 \frac{\bar{D}_a}{dp^2} \right)$$

Key words: ion-exchange, ionic migration, kinetics, approximated methods, mass transfer.

Efectos límites de migración iónica en la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida

Resumen

En este trabajo se resuelve analíticamente la ecuación diferencial de transferencia de masa para sistemas iónicos binarios bajo control de la fase sólida por una combinación de los métodos aproximados de residuos pesados y perturbación. Los resultados demuestran que para los iones intercambiables con igual movilidad iónica el proceso de intercambio es controlado por el ion de mayor carga iónica; además que el coeficiente de transferencia de masa para la fase sólida con inclusión de migración iónica puede expresarse de la forma:

$$k_r a_r = [1 + \alpha(1.25 - 128.5\tau)] \left(60 \frac{\bar{D}_a}{dp^2} \right)$$

Palabras claves: Intercambio iónico, migración iónica, cinética, métodos aproximados, transferencia de masa.

Introducción

El flujo por migración iónica, originado por un gradiente de concentración existente entre la

solución acuosa y el intercambiador sólido, genera un campo eléctrico autoinducido que altera la cinética de intercambio iónico en la dirección de transferencia de los iones de menor movili-

dad [1]. La verificación experimental del modelo de Nernst-Planck ha sido lograda por mediciones diferenciales de la cinética de intercambio iónico a través de cambios de la conductancia eléctrica de la solución para varios sistemas iónicos [2].

La cinética de intercambio iónico controlada por el mecanismo de difusión dentro de la partícula sólida, puede ser expresada por la Segunda Ley de Fick con un coeficiente de difusividad constante para un sistema iónico determinado; tal representación es válida para el intercambio isotópico o intercambio de iones de igual movilidad [3,4,5]:

$$\frac{\delta q}{\delta t} = D_s \left[\frac{\delta^2 q}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta q}{\delta r} \right] \quad (1)$$

En esta ecuación, q es la concentración del ion A en la partícula sólida a la posición radial r y tiempo de contacto t , y D_s es el coeficiente de difusividad del ion A en la superficie de la partícula. Esta ecuación ha sido resuelta analíticamente [6,7,8,9] bajo las siguientes condiciones de transferencia de masa:

i) La partícula inicialmente saturada con un ion; ii) La resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida es despreciable, tal que la concentración a la superficie de la partícula es constante; y iii) La distribución del ion en todo el volumen de la partícula es homogéneo.

Skelland [6] mostró que la siguiente expresión, como solución de la ecuación (1), converge rápidamente para largos tiempos de contacto (entre la solución acuosa y la partícula de intercambio iónica) o altos valores del Número de Fourier = $D_s t/R^2$.

$$\frac{\hat{q} - q(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- \frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2} \right] \quad (2)$$

Al contrario, Crank [7] mostró que la siguiente expresión, obtenida como solución de la ecuación (1), vía Transformada de Laplace, converge rápidamente para tiempos de contacto cortos o bajos valores de $D_s t/R^2$.

$$\frac{q - \hat{q}(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = 6 \sqrt{\frac{D_s t}{R^2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{D_s t}} \right] - \frac{3D_s t}{R^2} \quad (3)$$

La ecuación (2) puede ser aproximada a la siguiente ecuación para valores de $\frac{D_s t}{R^2} < 0.10$, denominada Ecuación de Vermeulen [8]:

$$\frac{q - \hat{q}(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D_s t}{R^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

esta ecuación ha sido utilizada para predecir coeficientes de difusividad en los sistemas iónicos $\text{Cu}^{++} - \text{Na}$ [10], $\text{Sr}^{+2} - \text{Na}^+$ [11], $\text{Me} - \text{H}^+$ [12], donde Me representa a cationes tales como Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^+ , Ca^{++} , Fe^{+3} , Th^{+4} .

La ecuación (3) puede ser aproximada a la siguiente ecuación para valores de $\frac{D_s t}{R^2} < 0.10$, denominada Ecuación de Cooper [9]:

$$\frac{\hat{q} - q(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = 6\nu \sqrt{\frac{D_s t}{\pi R^2}} \quad (5)$$

donde $\nu = 1$ para $\frac{D_s t}{R^2} < 0.01$ y $\nu = \frac{5}{6}$ para $0.01 < \frac{D_s t}{R^2} < 0.10$.

La incorporación del flujo de migración iónica al proceso de difusión, en combinación con las condiciones de electroneutralidad e intensidad de corriente eléctrica, se expresa así:

$$\frac{\delta q_A}{\delta t} = \frac{1}{R^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[D_A D_B \left(\frac{Z_A^2 q_A + Z_B^2 q_B}{Z_A^2 q_A D_A + Z_B^2 q_B D_B} \right) r^2 \frac{\delta q_A}{\delta r} \right] \quad (6)$$

La ecuación (6) bajo las mismas condiciones de transferencia señaladas para la ecuación (1), se resuelve por un esquema numérico de diferencia finita para $\frac{Z_A}{Z_B} = 1$, $\frac{D_A}{D_B} = 10, 5, 2, \frac{1}{5}$ y

$\frac{1}{10}$, con la siguiente aproximación empírica de los resultados [13]:

$$\frac{\hat{q} - q(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = \left[1 - \exp \left[\pi (f_1 \tau + f_2 \tau^2 + f_3 \tau^3) \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

donde

$$\frac{1}{f_1} = -0.570 - 0.430 \alpha^{0.775};$$

$$\frac{1}{f_2} = 0.260 + 7.82 \alpha;$$

$$\frac{1}{f_3} = -0.165 - 0.177 \alpha; \text{ y}$$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B};$$

La ecuación (7) puede ser aproximada a la siguiente ecuación para valores de $\frac{D_A t}{R^2} \ll 1$, denominada ecuación de Rao [10]:

$$\frac{\hat{q} - q(r,0)}{q(R,t) - q(r,0)} = \left[1 - \exp \left(\pi^2 f_1 \tau \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

donde $\tau = \frac{D_A t}{R^2} \cdot \frac{1}{f_1} = -0.64 - 0.36 \alpha^{0.668}$ para

$1 \leq \alpha \leq 20$ con $\alpha = \frac{D_A}{D_B}$. La ecuación (8) ha sido utilizada para estimar la relación de autodifusividades $\frac{D_A}{D_B}$ para los sistemas iónicos $\text{Cu}^{++} - \text{Na}^+$ [10] $\text{Sr}^{++} - \text{Na}^+$ [11].

Otras aproximaciones a la solución de la ecuación diferencial de distribución iónica - ec. (6), se han obtenido por el método integro-numérico de colocación ortogonal [14, 15, 16, 17] para un rango de valores de interés industrial de

$$\alpha = \left(\frac{Z_B}{Z_A} \right) - 1 \text{ y } \beta = \left(\frac{Z_B D_B}{Z_A D_A} \right) - 1.$$

El objetivo del presente trabajo es analizar los efectos limitantes de migración iónica ($\alpha \ll 0$ o $\beta \ll 0$) sobre la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida, así como la com-

paración con los Modelos de Fick y Nernst-Planck.

Fundamentos Teóricos

El balance diferencial de la distribución iónica dada en la ecuación (6) puede re-escribirse así:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{1 + \alpha x}{1 + \beta x} \right) r^2 \frac{\partial x}{\partial r} \right] \quad (9)$$

con

$$\tau = 0, x(r,0) = 0; \tau > 0, x(1,\tau) = 1; \text{ y}$$

$$\tau > 0, \frac{\partial x}{\partial r} = 0 \text{ a } r = 0 \quad (10)$$

donde τ es el Número de Fourier de Masa = $\frac{D_A t}{R^2}$;

r es la distancia radial = $\frac{r}{R}$, R es la radio de la

partícula; x es la fracción iónica equivalente del ion A entrante a la resina; α es la relación de valencias iónicas = $\left(\frac{Z_A}{Z_B} \right) - 1$; y β es la relación de

autodifusividades = $\left(\frac{Z_A D_A}{Z_B D_B} \right) - 1$.

Tomando como solución aproximada de la ecuación (9):

$$X_n = \sum_{i=0}^{N+1} A_i(\tau) r^i = A_0(\tau) + A_1(\tau)r + A_2(\tau)r^2 + \dots \quad (11)$$

Usando la condición de borde $\tau > 0, \frac{\partial x}{\partial r} = 0$ a $r = 0$, resulta

$$A_1(\tau) = 0. \quad (12)$$

Usando la condición de borde $\tau > 0, x(1,\tau) = 1$, resulta

$$A_0(\tau) = 1 - \sum_{i=2}^{N+1} A_i(\tau) \quad (13)$$

Sustituyendo los resultados anteriores en la ecuación (11) y realizando un cambio de índices la ecuación (11) se transforma en:

$$x_N = 1 + \sum_{j=1}^N k_j(\tau) (r^{j+1} - 1) \quad (14)$$

Caso 1: $\alpha \ll 0$

Teniendo en cuenta que bajo esta consideración $\alpha \rightarrow 0$ en la ecuación diferencial (9), se obtiene:

$$\frac{\delta x}{\delta \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[\left(\frac{1}{1 + \beta x} \right) r^2 \frac{\delta x}{\delta r} \right] \quad (15)$$

si se resuelve para la primera aproximación:

$$x_1 = 1 + k_1(\tau) (r^2 - 1) \quad (16)$$

el residuo se expresa de la siguiente forma:

$$R_1 = \frac{\delta x_1}{\delta \tau} - \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[\left(\frac{1}{1 + \beta x_1} \right) r^2 \frac{\delta x_1}{\delta r} \right] \quad (17)$$

al sustituir x_1 en la ecuación (17), se obtiene:

$$R_1 = (r^2 - 1) \frac{dk_1}{d\tau} + \frac{4 \beta k_1^2 r^2}{[1 + \beta [1 + k_1(r^2 - 1)]]^2} - \frac{6 k_1}{[1 + \beta [1 + k_1(r^2 - 1)]]} \quad (18)$$

El residuo R_1 se evalúa por el Método de Galerkin con la función pesante $w = r(1-r)$, es decir:

$$\int_0^1 r(1-r) R_1 dr = 0 \quad (19)$$

Sustituyendo R_1 en la ecuación (19):

$$\int_0^1 r(1-r) \left\{ r^2 - 1 \right\} \frac{dk_1}{d\tau} dr + \int_0^1 \frac{4 \beta k_1^2 r^2 r(r-1)}{[1 + \beta [1 + k_1(r^2 - 1)]]^2} dr - \int_0^1 \frac{6 k_1 r(r-1) dr}{[1 + \beta [1 + k_1(r^2 - 1)]]} = 0$$

integrando y utilizando la integral definida

$$\int_0^1 r^m (1-r)^n dr = \frac{m! n!}{(m+n+1)!} \quad (20)$$

puede obtenerse de manera aproximada el siguiente resultado:

$$-\frac{7}{60} \frac{dk_1}{d\tau} + \frac{1}{5} \beta k_1^2 - k_1 = 0 \quad (21)$$

La ecuación (21) es una ecuación diferencial ordinaria de primer grado no lineal, cuya solución se aproximará por el Método de Perturbación así:

$$K_1(\tau) = \sum_{i=0}^N \beta^i C_i(\tau) = C_0(\tau) + \beta C_1(\tau) + \beta^2 C_2(\tau) + \dots \quad (22)$$

la ecuación (22) se aproxima a la solución exacta de K_1 a medida que $\beta \ll 1$. De la condición inicial dada por la ecuación (10); esto es: $x(\bar{r}, 0) = 0$, se determina el valor de $K_1(0)$ así:

$$\int_0^1 r^2 x(\bar{r}, 0) dr = 0 = \int_0^1 r^2 [1 + k_1(0) (r^2 - 1)] dr$$

de donde resulta

$$k_1(0) = \frac{5}{2} \quad (23)$$

Sustituyendo el desarrollo polinomial de la ecuación (22) en la ecuación diferencial (21) y

con los correspondientes valores iniciales - ecuación (23), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\beta^0 : -\frac{7}{60} \frac{dC_0}{dt} - C_0 = 0 ; C_0(0) = \frac{5}{2} \quad (24)$$

$$\beta^1 : -\frac{7}{60} \frac{dC_1}{dt} - C_1 + \frac{1}{5} C_0^2 = 0 ; C_1(0) = 0 \quad (25)$$

resolviendo la ecuación (24) se obtiene:

$$C_0(\tau) = +\frac{5}{2} e^{-60\tau/7} \quad (26)$$

sustituyendo la ecuación (26) en la ecuación diferencial (25) y resolviendo, se obtiene:

$$C_1(\tau) = \frac{5}{4} (e^{-60\tau/7} - e^{-120\tau/7}) \quad (27)$$

De esta manera, la solución de la ecuación (21) es:

$$k_1(\tau) = C_0(\tau) + \beta C_1(\tau) \text{ para } \beta \ll 1 \quad (28)$$

sustituyendo C_0 y C_1 :

$$k_1(\tau) = \left(\frac{5}{2} + \frac{5}{4}\beta\right) e^{-60\tau/7} - \frac{5}{4}\beta e^{-120\tau/7} \quad (29)$$

y, por lo tanto, se obtiene la siguiente solución aproximada de la ecuación (15):

$$x(r, t) =$$

$$1 + (r^2 - 1) \left[\left(\frac{5}{2} + \frac{5}{4}\beta\right) e^{-60DAI/7R^2} - \frac{5}{4}\beta e^{-120DAI/7R^2} \right] \quad (30)$$

A partir de esta ecuación se calcula la fracción iónica equivalente promedio sobre el volumen de la partícula esférica,

$$\hat{x}(t) = 3 \int_0^1 x(r, t) r^2 dr \quad (31)$$

resultando por integración de la ecuación anterior:

$$\hat{x}(t) = 1 - \frac{2}{5} \left[\left(\frac{5}{2} + \frac{5}{4}\beta\right) e^{-60\tau/7} - \frac{5}{4}\beta e^{-120\tau/7} \right] \quad (32)$$

con

$$\tau = \frac{DA t}{R^2}, \beta = \left(\frac{Z_A D_A}{Z_B D_B}\right) - 1 ; \alpha = \left(\frac{Z_A}{Z_B}\right) - 1 = 0$$

Caso 2: $\beta \ll 0$

Al sustituir $\beta = 0$, la ecuación (9) se transforma en:

$$\frac{\delta x}{\delta \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[(1 + \alpha x) r^2 \frac{\delta x}{\delta r} \right] \quad (33)$$

y el residuo viene dado por:

$$R_1 = \frac{\delta x_1}{\delta \tau} - \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left[(1 + \alpha x_1) r^2 \frac{\delta x_1}{\delta r} \right] \quad (34)$$

si se sustituye $x_1 = 1 + k_1(\tau)(r^2 - 1)$, se obtiene:

$$R_1 = (r^2 - 1) \frac{dk_1}{dt} - 6(1 + \alpha x_1) k_1 - 4\alpha k_1^2 r^2 \quad (35)$$

Este residuo R_1 se evalúa por el Método de Galerkin con la función pesante $w = r(1-r)$:

$$\int_0^1 (r^2 - 1) r(1-r) \frac{dk_1}{dt} dr - \int_0^1 6(1 + \alpha x_1) r(1-r) k_1 dr - \int_0^1 4\alpha k_1^2 r^3 (1-r) dr = 0$$

Al resolver esta integral resulta:

$$-\frac{7}{60} \frac{dk_1}{dt} - (1 + 6\alpha) k_1 + \frac{1}{2} \alpha k_1^2 = 0 \quad (36)$$

La ecuación (36) es una ecuación diferencial ordinaria de primer grado no lineal cuya solución se aproximará por el Método de Perturbación así:

$$k_1(\tau) = \sum_{i=0}^N \alpha^i C_i(\tau) = C_0(\tau) + \alpha C_1(\tau) + \alpha^2 C_2(\tau) + \dots \quad (37)$$

con los valores iniciales

$$C_0(0) = 5/2 \text{ y } C_1(0) = 0 \text{ para } i \geq 1 \quad (38)$$

Al sustituir la ecuación (37) en la ecuación diferencial (36), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\alpha^0: \frac{7}{60} \frac{dC_0}{d\tau} + C_0 = 0; \quad C_0(0) = \frac{5}{2} \quad (39)$$

$$\alpha^1: \frac{7}{60} \frac{dC_1}{d\tau} + C_1 + 6C_0 - \frac{1}{2} C_0^2 = 0; \quad C_1(0) = 0 \quad (40)$$

Resolviendo las ecuaciones (39) y (40), se obtiene:

$$C_0(\tau) = \frac{5}{2} e^{-60\tau/7} \quad (41)$$

$$C_1(\tau) = \frac{25}{8} (e^{-60\tau/7} - e^{-120\tau/7}) - \frac{900}{7} \tau e^{-60\tau/7} \quad (42)$$

La solución perturbada de la ecuación (35) es:

$$K_1(\tau) = C_0(\tau) + \alpha C_1(\tau) \text{ para } \alpha \ll 1 \quad (43)$$

que al sustituir C_0 y C_1 , resulta:

$$K_1(\tau) = \frac{5}{2} e^{-60\tau/7} + \frac{25\alpha}{8} (e^{-60\tau/7} - e^{-120\tau/7}) - \frac{900}{7} \alpha \tau e^{-60\tau/7} \quad (44)$$

y, por lo tanto, la solución aproximada de la ecuación (33) es:

$$\chi(r, \tau) = 1 + (r^2 - 1) \left[\frac{5}{2} e^{-60\tau/7} + \frac{25\alpha}{8} (e^{-60\tau/7} - e^{-120\tau/7}) - \frac{900}{7} \alpha \tau e^{-60\tau/7} \right] \quad (45)$$

A partir de la ecuación (31) se calcula la fracción iónica equivalente promedio:

$$\hat{\chi}(\tau) = 1 - \frac{2}{5} \left[\frac{5}{2} e^{-60\tau/7} + \frac{25\alpha}{8} (e^{-60\tau/7} - e^{-120\tau/7}) - \frac{900}{7} \alpha \tau e^{-60\tau/7} \right] \quad (46)$$

con

$$\tau = \frac{D_A t}{R^2}; \quad \alpha = \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right) - 1; \quad \beta = \left(\frac{Z_A D_A}{Z_B D_B} \right) - 1 = 0$$

Si en la ecuación (32) se hace $b \rightarrow 0$ y en la ecuación (46) se hace $\alpha \rightarrow 0$, entonces, de manera coincidente, se obtiene:

$$\hat{\chi}(\tau) = 1 - e^{-60\tau/7} \quad (47)$$

que representa la fracción iónica equivalente promedio que se obtendría de la ecuación diferencial (9) al hacer $\alpha = 0$ y $b = 0$,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta x}{\delta r} \right) \quad (48)$$

Discusión de Resultados

Los efectos límites de la migración iónica sobre la cinética de intercambio iónico están expresados por medio de las ecuaciones (32), para iones intercambiantes de igual valencia iónica, y (46) para iones intercambiantes de igual movilidad iónica. En la Fig. 1 se presenta cómo varía la fracción iónica promedio del ión entrante a la resina (A) en función del Número de Fourier (F_0) para diferentes valores del parámetro α . Se observa que la saturación de la resina sigue patrones de distribución tipo S, con mayores velocidades de intercambio a partir de valores de $F_0 > 1 \times 10^{-2}$.

En la medida que la diferencia de carga iónica entre los iones intercambiantes sea más pequeña, el proceso de intercambio resulta más lento; obsérvese que para un valor de $F_0 = 0.025$ la saturación en la forma iónica de A alcanza a 17.5% para $\alpha = 0.01$, 30% para $\alpha = 0.10$ y 42.5%

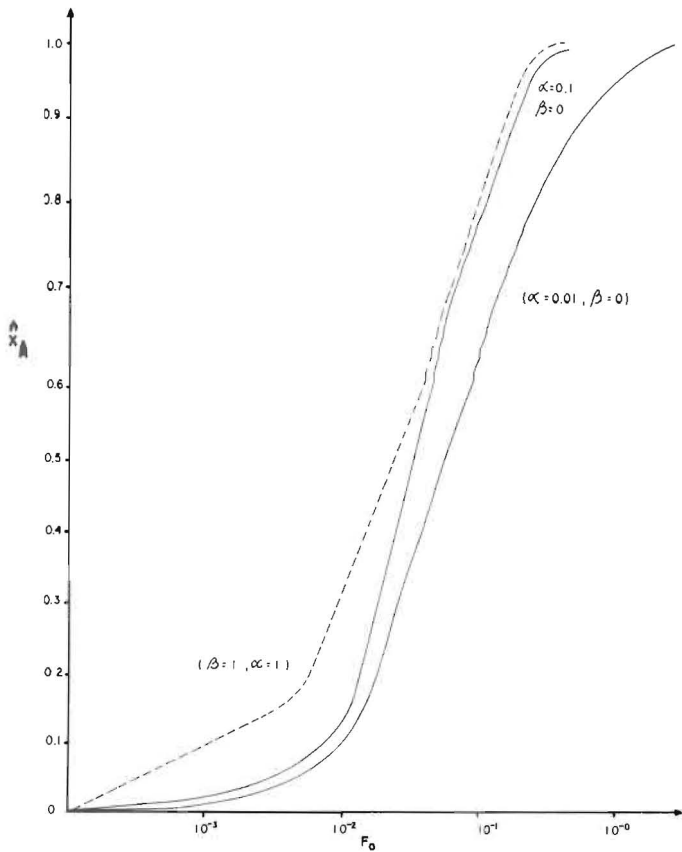


Figura 1. Fracción iónica equivalente como función del número de Fourier y relación de valencia (α).

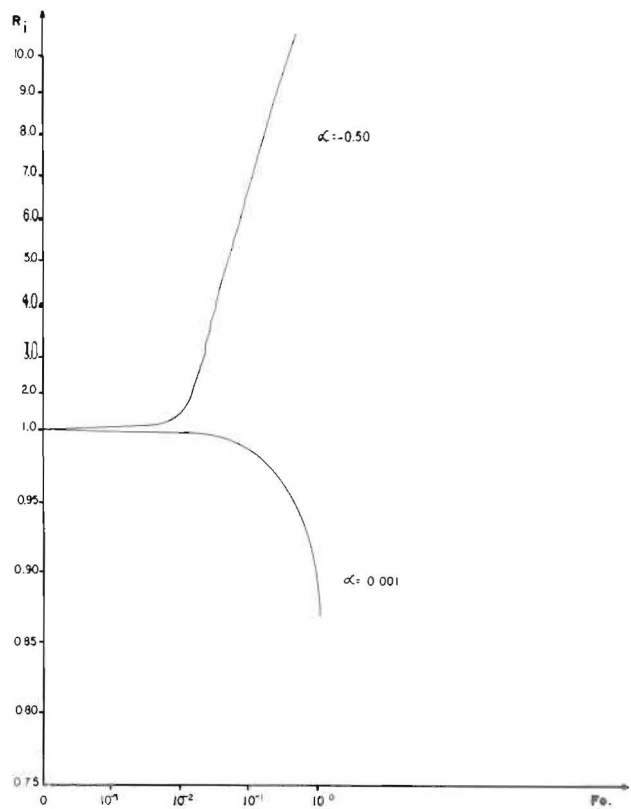


Figura 2. Factor de migración R_1 como función del número de Fourier y relación de valencias.

para $\alpha = 1.00$. Del resultado anterior se deriva que la transferencia de iones de carga similar es menos favorecida comparada con la transferencia de iones de diferentes valencias.

Esto es, el intercambio monovalente-monovalente ó divalente-divalente es más lento que los sistemas monovalente-divalente.

La Fig. 2 muestra los efectos de migración iónica sobre el proceso de transferencia de masa en términos del factor R_1 para la fase sólida, definido como el cociente del flujo de Nernst-Planck y el flujo de Fick a la superficie del intercambiador. Esto es:

$$R_1 = 1 + \frac{5}{4} \alpha (1 - e^{-900\tau/7}) - \frac{900}{7} \alpha \tau \quad (49)$$

Se observa que para valores de $F_o < 1 \cdot 10^{-2}$, el factor R_1 varía muy poco con respecto a la unidad; esto significa que el proceso inicial es

controlado por el flujo de Fick a través del gradiente de concentración, sin ser afectado por el flujo de la migración iónica. La acumulación de cargas en función del tiempo de contacto genera un gradiente electrostático que altera los flujos puramente difusionales hasta establecer la equivalencia de los flujos iónicos requeridos para mantener la condición de electroneutralidad del sistema [1], en consecuencia, el factor R_1 resulta diferente a la unidad; para $\alpha = 0.001$ alcanza el valor de $R_1 = 0.875$ para $F_o > 1$, que disminuye al aumentar α , por ejemplo $R_1 = 0.363$ para $\alpha = 0.005$. Por el contrario, si el ion entrante exhibe una carga eléctrica mayor al ion saliente, el factor R_1 resulta mayor a la unidad, y el flujo por migración iónica es favorecido incrementando el factor R_1 con el tiempo de contacto, con un valor de $R_1 = 10$ para $F_o = 0.50$.

En otras palabras, en el intercambio de

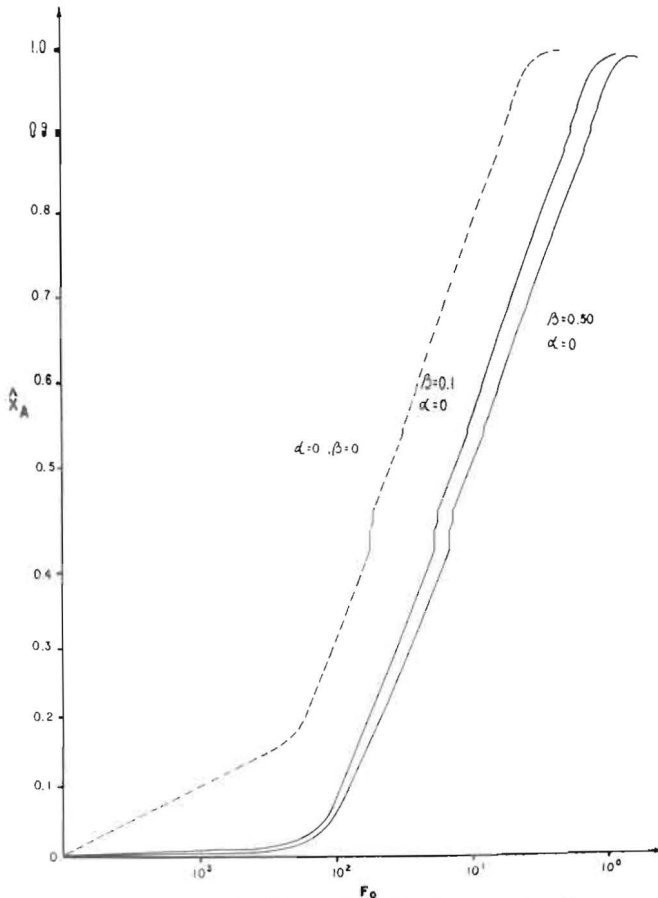


Figura 3. Fracción iónica equivalente como función del número de Fourier y relación de difusividades.

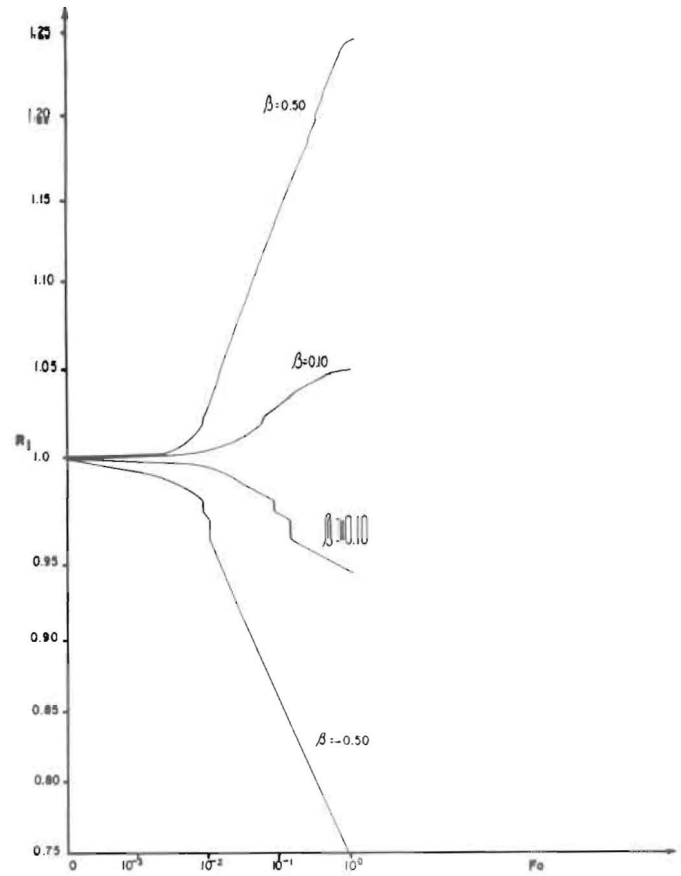


Figura 4. Factor de migración iónica R_1 como función del número de Fourier y relación de difusividades

iones con igual movilidad, la velocidad del intercambio es controlada por el ion de mayor carga eléctrica.

Para tiempos suficientemente largos, la expresión de Jury [18] ha sido utilizada para predecir los coeficientes de transferencia de masa en la fase de la resina sin inclusión de la migración iónica. Si se corrige con el factor R_1 el coeficiente efectivo de transferencia de masa en la fase resina puede escribirse de la siguiente forma:

$$K_R \alpha_R = [1 + \alpha(1.25 - 128.5\tau)] \left(60 \frac{\hat{D}_A}{dp^2} \right); \beta = 0 \quad (50)$$

La Fig. 3 exhibe los efectos de los pequeños cambios de las movilidades iónicas de las especies intercambiantes con cargas iónicas iguales ($\alpha = 0$) sobre el proceso de saturación de la resina a la forma iónica A. Si A es un ion ligeramente

más lento que el ion B en la resina, entonces el proceso de intercambio ($\alpha = 0, b \neq 0$) es más lento comparado al proceso isotópico ($\alpha = 0, b = 0$). La fracción iónica equivalente del ion A en la resina no muestra diferencias apreciables al inicio del contacto solución-resina ($F_o < 1 \cdot 10^2$) y para $\alpha = 0, b \neq 0$, con b entre 0.1 y 0.50; mientras los valores de saturación ($x_A \rightarrow 1.0$) se alcanzan para F_o entre 0.50 - 1.25. Una manera cuantitativa de visualizar los efectos comparativos de los flujos de Nernst-Planck y Fick en relación a las movilidades iónicas, es definido anteriormente por el factor R_1 y puede escribirse así,

$$R_1 = 1 + 0.50 \beta (1 - e^{-60\tau/7}) \quad (51)$$

La Fig. 4 muestra las variaciones del factor R_1 para valores de b positivos, esto es $D_A < D_B$ (ion B más rápido) y b negativos, esto es $D_A > D_B$ (ion A más rápido) resultando R_1 mayor a la

unidad y R_1 menor a la unidad respectivamente. Si la relación D_A/D_B es próxima a la unidad, entonces el factor R_1 es cercano a uno favoreciendo al ion más lento. El flujo de migración iónica acelera al ion de menor movilidad y retarda al ion más rápido preservándose así la condición de electroneutralidad. Para tiempos de contacto largos, el coeficiente de Jury [18] para iones intercambiables de igual valencia ($\alpha = 0$) y valores de difusividad ligeramente diferentes, puede re-escribirse así:

$$k_{R, aR} = \left(1 + \frac{1}{2} \beta\right) \left(60 \frac{\hat{D}_A}{dp^2}\right); \alpha = 0 \quad (52)$$

Conclusiones

La cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida, resuelta a través de la combinación de los métodos de aproximación de residuos pesados y perturbación, permite derivar las siguientes conclusiones sobre los efectos límites de la carga iónica y de la relación de difusividades sobre el proceso de transferencia de masa:

1. Para cualquier sistema iónico de igual carga iónica, la variación del factor de migración iónica R_1 alcanza valores extremos entre 1.0, al inicio del proceso de intercambio, y $R_1 \rightarrow +\frac{1}{2} \beta$, para la condición estacionaria. De esta manera se corrige el coeficiente de Jury [18] con la inclusión de migración iónica para cualquier estado del intercambio, mediante la expresión:

$$k_{R, aR} = \left[1 + 0.50 \beta (1 - e^{-60\tau/7})\right] \left(\frac{60 \bar{D}_A}{dp^2}\right)$$

Esta ecuación es recomendable para valores de β entre -0.50 y 0.50.

2. Para cualquier sistema iónico de igual movilidad iónica, la variación relativa de cargas iónicas de los iones intercambiables tiende a favorecer al ion de mayor carga iónica. El factor de migración iónica R_1 corrige al coeficiente de Jury para cualquier estado del intercambio

$$k_{R, aR} = \left[1 + \frac{5}{4} \alpha (1 - e^{-60\tau/7}) - 900 \alpha \tau/7\right] \left(\frac{60 \bar{D}_A}{dp^2}\right)$$

Esta ecuación es recomendable para valores de α menores a 0.005.

Nomenclatura

- A Ion entrante a la resina
 B Ion saliente de la resina
 \bar{D}, \bar{D} Coeficiente de difusividad del ion i en la resina (cm^2/s)
 dp Diámetro promedio de la partícula (cm)
 F_0 Número de Fourier de Masa, $D_A t / r_p^2$
 $q(r, t)$ Contenido del ion A en la resina (meq/ ϑ)
 $q(r, 0)$ Contenido inicial del ion A en la resina (meq/ ϑ)
 $q(R, t)$ Contenido del ion en la superficie de la partícula (meq/ ϑ)
 $\hat{q}(t)$ Contenido promedio del ion en el volumen de la resina (meq/ ϑ)
 R, r_p Radio de la partícula de intercambio iónico (cm)
 \bar{r} Distancia radial, $\bar{r} = r/R$
 x Fracción iónica equivalente
 x_N Solución aproximada de orden N
 t Tiempo de contacto liquido-resina (s)
 α Relación de valencias iónicas, $(Z_A/Z_B) - 1$
 β Relación de autodifusividades, $(Z_A/D_A/Z_B/D_B) - 1$
 Z_i Valencia de los iones intercambiables

Referencias Bibliográficas

1. Helfferich, F.: Ion exchange, McGraw Hill Book Co., New York (1962).
2. Turner, J. C. R.; Church, M. R.; Johnson, A. S. W. and Snowdon, C. B.: An experimental verification of the Nernst-Planck model for diffusion in an ion-exchange resin", Chem. Eng. Sci., 21, 317 (1966).
3. Aguwa A., Patterson J., Haas C. and Noll K.: Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor col-

- umns, *Journal WPCF*, Vol. 56, No. 5, (1984), 442-448.
4. Weber W. and Smith E.: Simulation and design models for adsorption processes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 11, (1987), 1040-1050.
 5. Alkstre N., Fernández N. y García C.: Adsorción e intercambio iónico del bagazo de la caña de azúcar en el tratamiento de efluentes industriales. II Estudios de cinética, *Rev. Técn. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 17, No. 1, (1994), 27-36.
 6. Skelland, A. H. P.: *Diffusional mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York, (1974).
 7. Crank, J.: *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1956).
 8. Vermeulen, T: Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1664 (1953).
 9. Cooper, R. S.: Slow particle diffusion in ion exchange columns, *I & EC Fundamentals*, Vol. 4, No. 3, 308 (1965).
 10. Rao, G. and David, M.: Single-particle studies of ion exchange in packed beds: cupric ion-sodium ion system, *AIChE J.*, 10, 213 (1964).
 11. Morig, C. R. and Rao G.M.: Diffusion in ion exchange resins: sodium ion-strontium ion system, *Chem. Eng. Sci.*, 20, 889 (1965).
 12. Inczedy J. et al.: Analytical applications of ion exchangers, Pergamon Press, Inc., New York (1966).
 13. Plesset, M. S. and Helfferich, F.: Ion exchange kinetics. A Nonlinear diffusion problem. *Chem. Phys.*, 28, 418 (1958).
 14. Larreal, A.; Arrieta, I., y García, C.: Efectos del campo eléctrico autoinducido sobre la cinética de intercambio iónico, *Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia*, Vol. 5, No. 3 (1982).
 15. Fernández N., Chourio E. y García C.: Comparación de modelos de difusión en la cinética de adsorción de fenol en la fase acuosa, *Rev. Técn. Ing., Univ. Zulia*, Vol. 11, No. 2,3, (1988), 99-110.
 16. Larreal L. A., Arrieta I., Núñez G. y García C.: Análisis de las variables operacionales de un sistema de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido, *Rev. Técn. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 15, No. 2, (1992), 117-130.
 17. Núñez G. y García C.: Efectos del volumen de la solución en la transferencia de sistemas iónicos, *Rev. Técn. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 15, No. 3, (1992), 185-200.
 18. Vermeulen T., Klein G. and Hiester N.: Adsorption and ion exchange: *Chemical Engineer's Handbook*, section 16. Editors Kerry R. and Chilton C., Mc Graw Hill, New York (1973).

Recibido el 1° de Marzo de 1994

En forma revisada el 25 de Noviembre de 1994