

## **Ion exchange of the $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$ - $\text{Cl}^-$ system in a fixed bed of Dowex 50W resin**

**Aristides Urdaneta, Idelfonso Arrieta, Xiomara Ferrer,  
Carmen Sarmiento and César García**

*Escuela de Ingeniería Química, División de Postgrado, Facultad de Ingeniería  
Apartado Postal 526. Maracaibo, Venezuela. E-mail: cgarcia@luz.ve*

### **Abstract**

The present research work studies the exchange of  $\text{Na}^+$  ions by  $\text{Ag}^+$  ions in a fixed bed of Dowex 50W resin. The mass transfer equations includes the ionic migration flux in the liquid phase as the controlling step of the overall ion exchange process. The numerical results are obtained by the orthogonal collocation method in combination with the Euler method. The results show that for the actual saturation process, the breakthrough times increase to unfavorable equilibrium of the entering ion to the resin, and the  $R_i$  factors vary between 1.008 and 1.057.

**Key words:** Ion exchange, fixed bed, ions  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$ - $\text{Cl}^-$ , ionic migration.

## **Intercambio iónico del sistema $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$ - $\text{Cl}^-$ en un lecho fijo de resinas Dowex 50W**

### **Resumen**

En el presente trabajo de investigación se estudia el intercambio de iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{Ag}^+$  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 muestran que para el proceso real de saturación, los tiempos de rupturas aumentan para equilibrio desfavorable del ion entrante a la resina, y los factores  $R_i$  varían entre 1.008 y 1.057.

**Palabras clave:** Intercambio iónico, lecho fijo, iones  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$ - $\text{Cl}^-$ , migración iónica.

### **Introducción**

Las aplicaciones de intercambio iónico están primeramente relacionadas a la Ingeniería Ambiental como tratamiento terciario pero cada día se encuentran extensas y variadas utilidades para la separación, concentración o purificación de mezclas líquidas, acuosas u orgánicas en las diferentes industrias, como petroquímica, metalúrgica, farmacéutica, etc.

El intercambio iónico es ampliamente usado para el tratamiento de aguas y efluentes in-

dustriales, entre otras aplicaciones: Remoción de durezas (iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ ) en agua de suministros, remoción de hierro y manganeso en aguas subterráneas, recobros de metales en efluentes de revestimiento (cromo, hierro, níquel, zinc, plata, entre otros).

La práctica sobre la utilización de intercambio iónico como proceso de separación de sus diferentes modos de contacto (carga, lechos fijos, lechos fluidizados, lechos móviles) ha tenido mayor desarrollo histórico y de experimentación que las teorías sobre equilibrio, cinética y diseño de

unidades de transferencia de intercambio. Entre otros, Gilliland y Baddour [1] estudiaron el sistema iónico  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  sobre resinas tipo Dowex 50W para soluciones acuosas de concentración entre 0.01 N y 0.10 N, diámetros de partículas entre 0.022 mm y 0.20 mm para Números de Reynolds entre 0.13 y 16. Hiester et al. [2] estudiaron los sistemas iónicos  $\text{K}^{++} - \text{H}^+$  y  $\text{Li}^+ - \text{H}^+$  sobre resinas Chempro C-20 en lecho fijo y lecho móvil. Shulman et al. [3] estudiaron el sistema iónico  $\text{Cu}^{++} - \text{Mg}^{++}$  sobre resinas Amberlite IR-120 en una columna en contracorriente. Doorevski et al. [4] estudiaron el intercambio de Arsénico en una resina aniónica fuertemente básica tipo Amberlite IRA-938. García et al. [5-8] analizaron el intercambio de Mercurio y Cadmio en las formas orgánica e inorgánica para los modos de contacto batch y lecho fijo, bajo diferentes tipos de resina (sulfónicas y quelatantes) y condiciones operacionales: rango de concentración de la solución acuosa, rango de tamaño de partícula, rango de pH y rango de temperatura.

La incorporación de los efectos de migración iónica en el diseño de unidades de intercambio iónico ha sido de recientes investigaciones entre otros. García y David [9] analizaron los efectos de migración iónica resultante del campo eléctrico auto-inducido en diseño de lechos móviles de intercambio iónico en régimen estacionario usando el Modelo de Transferencia de Masa de Película, encontrando que  $H/H_e$ , definido como la relación entre la altura total de la columna incluyendo migración iónica, aumenta con el aumento de la relación de difusividades. Además, la importancia relativa de migración iónico sobre  $H/H_e$  depende de la selectividad de la resina por el ion entrante, grado de eliminación del ion de solución y porcentaje de la capacidad de la resina.

García C. y otros [10] analizaron la incorporación del efecto de migración iónica en columnas de intercambio iónico para los modos de contactos: lecho móvil y lecho fijo. Y señalan las siguientes conclusiones:

1. La relación entre la altura sin inclusión de migración iónica y la altura real resultó de 1.35, queriendo decir que ignorar los efectos de migración iónica podría sobrediseñarse unidades de intercambio iónico hasta un porcentaje considerable mayor al tamaño requerido.
2. Para los Sistemas  $\text{H}^+ / \text{Cu}^{++} / \text{SO}_4^-$  e  $\text{H}^+ / \text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ , los efectos del grado de concentración de la solución y del número de Reynolds no reflejaron influencias apreciables sobre la variación del factor  $R_i$ .
3. Para el Sistema iónico como  $\text{Cu}^{++} / \text{H}^+ / \text{SO}_4^-$  y el lecho fijo de resina Dowex 50W-X8, la no-inclusión del campo electrostático autoinducido proporciona tiempos de ruptura mayores a los encontrados para condiciones reales de transferencia.

El objetivo de esta investigación es estudiar los efectos de migración iónica del sistema  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^{++} - \text{Cl}^-$  en un lecho fijo de resina Dowex 50W, con control de la solución acuosa sobre el proceso de transferencia de masa. El balance diferencial de materiales resuelto a través de la combinación del Método de Colocación Ortogonal y del Método de Euler, permitirá analizar las variables de: Factor de equilibrio, Altura del Lecho y Velocidad de la Fase Líquida sobre la transferencia transiente del sistema  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^{++} - \text{Cl}^-$ .

### Fundamentos Teóricos

El balance diferencial de materiales en relación al intercambio del ion  $\text{Na}^+$  de la mezcla binaria líquida a través de un lecho fijo con control de la fase fluido, puede escribirse de la siguiente manera [11].

$$\frac{\partial X_A}{\partial Z'} + \frac{\epsilon H}{\mu} \frac{\partial X_A}{\partial \theta} + \frac{\sigma H Q}{\mu C_T} \frac{\partial Y_A}{\partial \theta} = 0 \quad (1)$$

donde:

$X_A(Z', \theta)$  = Fracción iónica equivalente del ion  $\text{Na}^+$  en fase acuosa de la mezcla binaria en cualquier posición y tiempo.

$X_A = C_A / C_T$ .

$C_A$  = Concentración molar a P, T en meq. A/cm<sup>3</sup>,

$C_T$  = Concentración total.

$Y_A$  = Fracción iónica equivalente del ion  $\text{Na}^+$  en la de fase sólida (concentración en el lecho).

$$Y_A = \frac{q_A}{Q}$$

$q_A$  = Concentración iónica en la fase sólida en meq. A / gramo resina;

$Q$  = Capacidad total de intercambio de la resina.

- $\varepsilon$  = Porosidad del lecho, cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.  
 $\mu$  = Velocidad superficial de fase acuosa, cm/seg.  
 $\theta$  = Tiempo de intercambio, seg.  
 $Z'$  = Posición adimensional.  
 $Z$  =  $Z/H$   
 $Z$  = Altura del lecho, cm.  
 $H$  = Altura total del lecho, cm.  
 $\sigma$  = Densidad del lecho, g/cm<sup>3</sup>

El control de la fase líquida viene expresado por la siguiente relación, el flujo a través del espesor de película es igual a la variación global del ion A en la partícula de intercambio iónico.

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \theta} = K_F R_A \frac{C_T}{Q\sigma} (X_A - X_A^*) \quad (2)$$

en la cual:

$K_F$  = Coeficiente de transferencia de masa, cm<sup>3</sup>/seg. cm<sup>3</sup>

$X_A^*$  = Fracción molar de equilibrio.

$R_A$  = Factor electrostático, relación entre los flujos de Nernst-Planck y de Fick, con la siguiente expresión basada en el Modelo de Transferencia de Masa de Película [12].

$$R_A = \frac{P}{(n^o - n^i)} \left\{ \left[ \left( 1 - \frac{Z_B}{Z_A} \right) n^o + T \right] - \left[ \left( 1 - \frac{Z_B}{Z_A} \right) n^i + T \right] \frac{s - Q n^o \left( -\frac{Z_Y}{Z_B} \right)}{s - Q n^i \left( -\frac{Z_Y}{Z_B} \right)} \right\}^M \quad (3)$$

donde:

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

$$M = \frac{-Z_Y}{\left( \frac{Z_B}{Q} - Z_Y \right)} \quad s = \frac{\left( 1 - \frac{Z_Y}{Z_A} \right) (-Z_Y)}{\left( \frac{Z_B}{Q} - Z_Y \right)} P$$

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

A cada posición axial del lecho fijo se considera que la solución acuosa alcanza el punto correspondiente de equilibrio con la fase sólida a la interfase, expresado por el factor de separación.

$$\alpha = \frac{Y_A (1 - X_A^*)}{X_A (1 - Y_A)} \quad (4)$$

### Condiciones iniciales y de borde

- Condiciones iniciales:  
 $\theta = 0 \quad q_A = 0 \quad Y_A = 0 \quad C_B = 0 \quad X_B = 0$
- Condiciones de la alimentación:  
 $Z = 0 \quad (Z' = 0); \quad X_A = \lambda \quad \text{para } \theta > 0$
- Condiciones de salida:  
 $Z = H \quad (Z' = 1); \quad \partial C_A / \partial Z = 0 \quad \text{para } \theta > 0$   
 $\text{o } \quad \partial X_A / \partial Z = 0$

Es conveniente para efectos de ahorrar tiempo de computación, adimensionar o normalizar los diversos parámetros que intervienen en el proceso, de esta manera:

Número de Strouhal:

$$\tau = \frac{\mu \theta}{\varepsilon H} = \frac{\text{cm} / \text{seg} \times \text{seg}}{\text{cm}} = \text{adimensional}$$

Coeficiente de Distribución:

$$\omega = \frac{\sigma q}{C_T} = \frac{\text{g} / \text{cm}^3 \times \text{meq} / \text{g}}{\text{meq} / \text{cm}^3} = \text{adimensional}$$

Número Axial de Transferencia:

$$\beta = \frac{HK_F}{\mu} = \frac{\text{cm} \times \text{cm}^3 / \text{seg} \times \text{cm}^3}{\text{cm} / \text{seg}} = \text{adimensional}$$

Aplicando el método de Colocación Ortogonal [13-15] para una distribución asimétrica de la fracción iónica equivalente del ion A en la mezcla líquida, la ec. (1) se transforma de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} X_{Ai} + \frac{dX_{Aj}}{d\tau} + \omega \frac{dY_{Aj}}{d\tau} = 0 \quad (5)$$

La cual constituye un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales donde  $X_{Aj}$  corresponde a la fracción iónica en la fase líquida en el punto de colocación ortogonal  $Z'_j$  a un cierto tiempo  $\theta$ . Este sistema de ecuaciones se resuelve aplicando el Método de Euler de la siguiente forma:

$$X_{A_{j(i+1)}} = X_{A_{j(i)}} + H \frac{dX_{A_{j(i)}}}{d\tau} \quad (6)$$

donde:  $j = 2, \dots, N + 1$

$$Y_{A_{j(i+1)}} = Y_{A_{j(i)}} + H \frac{dY_{A_{j(i)}}}{d\tau} \quad (7)$$

donde  $j = 1, \dots, N + 2$

Así mismo las ecuaciones (2 y 4) se escriben de la siguiente forma:

$$\frac{dY_{Aj}}{d\theta} = K \frac{R_A C_T}{\sigma Q} (X_{Aj} - X_{Aj}^*) \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{Y_{Aj}(1 - X_{Aj}^*)}{X_{Aj}^*(1 - Y_{Aj})} \quad (9)$$

y las condiciones iniciales y de borde quedan como sigue:

1. Condiciones iniciales:

$$\theta = 0 \quad X_{Aj} = 0 \quad Y_{Aj} = 0$$

2. Condiciones de la alimentación:

$$Z' = 0 \quad X_{Aj} = \lambda \quad \text{para todo } \theta, 0 < \lambda < 1$$

3. Condiciones de salida:

$$\sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} X_{A,i} = 0$$

todo esto para  $j = 2, \dots, N + 1$  ya que las posiciones 1 y  $N + 2$  corresponden a la entrada y salida del lecho que ya han sido consideradas a través de las condiciones de borde, esto es,  $Z'_1 = 0$  y  $Z'_{N+2} = 1$ . Las posiciones  $Z'_2, Z'_3, \dots, Z'_{N+1}$  vienen dadas por las raíces de los polinomios en geometría planar y distribución asimétrica.

Los puntos de colocación ortogonal resultan de las raíces de los polinomios ortogonales definidos así:

$$\int_0^1 \omega(Z') P_n(Z') P_N(Z') Z'^{(a-1)} dZ' = 0, \quad n = 1, 2, \dots, N-1 \quad (10)$$

$$P_N(Z') = \sum_{j=0}^N C_j Z'^j \quad (11)$$

donde  $a = 1$  por la consideración geométrica planar y  $w(Z')$  puede ser igual a 1 ó  $1-Z'^2$  según se considere.

## Discusión de Resultados

El análisis de los efectos de migración en lecho fijo para sistemas de intercambio iónico binario, plantea la integración simultánea del balance diferencial de masa en las fases líquida y sólida, con la incorporación del factor  $R_i$  dado por la Teoría de Película de Nernst para la solución acuosa.

El Método Integro-numérico de Colocación Ortogonal es aplicado en la determinación de la concentración equivalente del ion entrante al lecho en la dirección axial para la fase líquida y el Método de Euler para el perfil de concentración de la fase sólida. El balance del ion entrante involucra flujo convectivo en la dirección axial, flujo de migración iónica y régimen transiente de transferencia, a cada posición axial se corresponden valores de mezcla a la interfase dado por la relación de equilibrio no-lineal, integrando a cada punto de colocación para la fase sólida por el Método de Euler desde el tope de la columna hasta el fondo (condición de saturación). El Método de Colocación Ortogonal se resuelve por aproximaciones polinomiales, obtenidos por la condición de ortogonalidad con el factor pesante  $w(x) = 1.0$  para la geometría planar y el desarrollo generalizado o asimétrica.

## Sistema iónico $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$

Este sistema representa un sistema de equilibrio no favorable con autodifusividades mayor a la unidad. Esto significa que el ion más rápido se encuentra inicialmente en la resina y es también de mayor preferencia por la resina. En la Tabla 1 se presentan las propiedades de intercambio para el sistema iónico y resina catiónica Dowex 50-W con 4%, 8% y 16% de DVB (grado de entrecruzamiento).

El factor  $R_i$  varía con la composición del sistema iónico, con el tiempo de contacto y con la variación axial. Así para  $Z/H: 0.00$  y  $1.00$ , se observa que a tales extremos, los valores de  $R_i$  crecen lentamente entre: 1.0400 y 1.0080 a 250 s (máx) respectivamente, para los parámetros  $\beta: 114.3$  y  $\omega: 1.667$ ; mientras que para  $\omega: 57.72$  y  $\beta: 4.98$  los valores extremos de  $R_i$  son: 1.0750 y 1.0030 a 750 s, respectivamente y para los parámetros de  $\omega: 1.143$  y  $\beta: 8.3$ , los valores de  $R_i$  coinciden para el estado de saturación del lecho desde el fondo al tope, a partir de  $\theta \rightarrow 770$  s, los  $R_i$  se aproximan a 1.1030, tal como se muestra en la Figura 1. Las combinaciones paramétricas anteriores empleadas fueron:  $\omega: (114.3, 57.72, 1.143)$   $\beta: (1.667, 4.98, 8.3)$ ;  $H (100, 300, 500)$ ;  $C_o (0.1, 5.05, 10)$  y  $\alpha = 0.334$ . Para el factor de equilibrio  $\omega = 114.3$ ,  $\beta = 1.667$  y  $\alpha = 0.2327$  el valor extremo de  $R_i$  alcanza a 1.043 en  $Z/H: 0.00$  y  $R_i \rightarrow 1.0095$  para  $Z/H: 1.00$  para  $\theta \rightarrow 250$  s.

Tabla 1  
Sistema Iónico  $\text{Na}^+ / \text{Ag}^+ / \text{Cl}^-$  y Valores de Intercambio

Diámetro de Partícula	$D_P = 0.110 \text{ cm}$
Porosidad del Lecho	$e = 0.35$
Densidad de solución Acuosa	$\sigma = 1.00 \text{ g/cm}^3$
Capacidad de la Resina	$a = 4.00 \text{ meq/g}$ .
Coefic. Transfere. Masa Fase Liq. sin migración	$K_F = 0.00396 \text{ cm/s}$
Concentración Inicial de Solución	$C_0 = \text{Variable}$
Velocidad de Solución	$\mu = 0.679 \text{ cm/s}$
Área Interfacial de Partícula	$A_P = 19.019 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
Factor de Separación 4%, 8%, 16%	$\alpha = 0.334; 0.2327; 0.1035$
Difusividades del Ion $\text{Na}^+$ en Solución	$D_1 = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Difusividades del Ion $\text{Ag}^+$ en solución	$D_2 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Valencia del Ion $\text{Na}^+$	$Z_B = +1$
Valencia del Ion $\text{Ag}^+$	$Z_A = +1$
Valencia del Ion $\text{Cl}^-$	$Z_Y = -1$

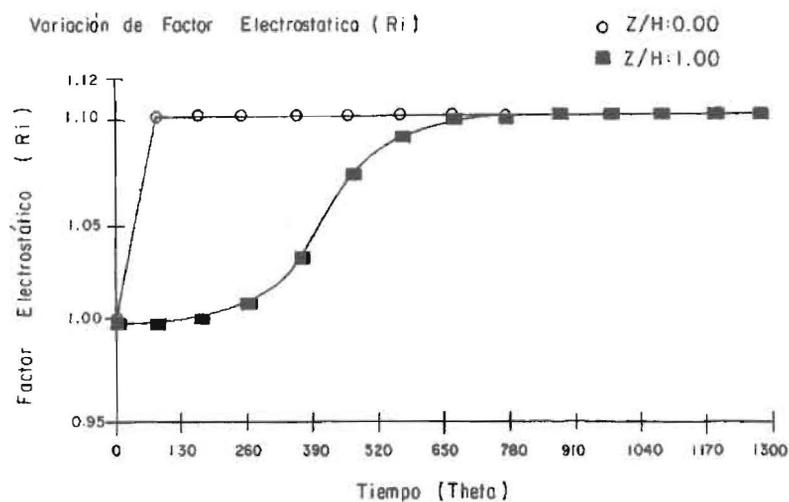


Figura 1. Variación del factor  $R_i$  para el sistema:  $\text{Na}^+ / \text{Ag}^+ / \text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\alpha = 0.334$  y  $\beta = 8.3$ .

En la Figura 2 se muestra para  $\omega = 114.3$ ,  $\beta = 1.667$  y  $\alpha = 0.1035$  donde el valor extremo de  $R_i$  alcanza a 1.057 en  $Z/H: 0.00$  y  $R_i \rightarrow 1.016$  para  $Z/H: 1.00$  para  $\theta \rightarrow 250 \text{ s}$ ; del análisis de tales resultados se observa que en la medida que el equilibrio resulta más desfavorable para el ion entrante a la resina, los factores  $R_i$  se incrementan desviándose de la unidad y favoreciendo los efectos de migración iónica.

La Tabla 2 presenta los valores extremos del factor electrostático  $R_i$  entre el fondo y el tope del lecho fijo como función de los parámetros de transferencia. El incremento del Número Axial de Transferencia, dado por  $\beta = Hk_f/\mu$ , implica mayor altura del lecho o reducción de la velocidad de la solución acuosa, por su parte, el aumento del Coeficiente de Distribución, dado por  $W = \sigma q/C_T$ , significa dilución de la solución externa o mayor capacidad del intercambiador iónico. El factor  $R_i$

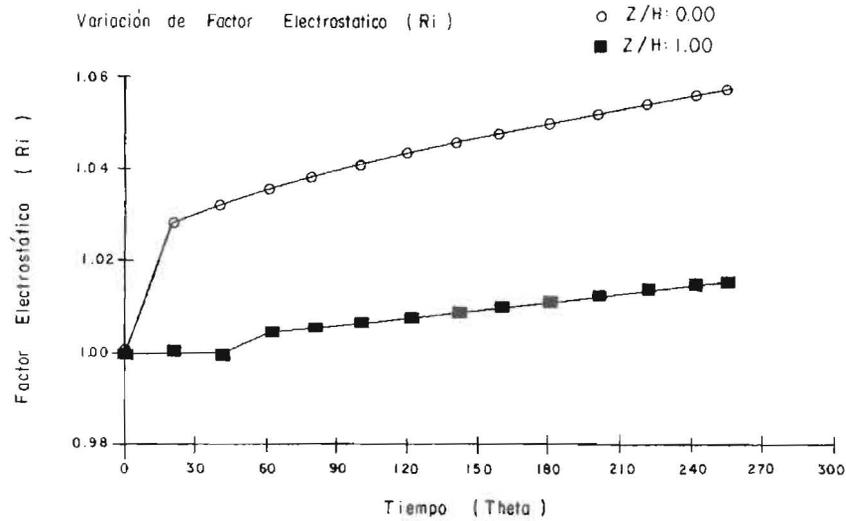


Figura 2. Variación del factor  $R_i$  para el sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\alpha = 0.1035$  y  $\beta = 1.667$ .

Tabla 2  
Factores electrostáticos del ion  $\text{Na}^+$  para la Resina Dowex 50W

$R_i$ , Fondo	$R_i$ , tope	Separación, $\alpha$ Factor de	Coefficiente de Distribución, $\omega$	Número de Transferencia, $\beta$
1.0400	1.0080	0.334	114,3	1.667
1.0750	1.0030	0.334	57,75	4.98
1.1030	1.1030	0.334	1.143	8.3
1.043	1.0095	0.2327	114,3	1.667
1.0570	1.016	0.1035	114,3	1.667

aumenta con la disminución del factor de separación como relación de equilibrio de la solución acuosa-resina, disminuye con el incremento del Coeficiente de Distribución y con disminución del Número de Transferencia Axial, tal como se demuestra en la referida Tabla.

En la Figura 3 se presenta la variación de fase sólida ( $Y_j$ ), en  $Z/H: 0.00$  para  $R_i = 1$   $R_i < 1$  con  $\alpha = 0.334$  y variaciones de las condiciones paramétricas antes indicadas, se observa una rápida convergencia de los valores de fase sólida,  $Y_j = 0.2500$  para  $\theta = 260$  s que se corresponde con el valor de equilibrio en contacto con la solución acuosa de 50% del ion  $\text{Na}^+$ . Para el factor de equilibrio  $\alpha = 0.2327$  y los parámetros  $\omega = 1.143$  y  $\beta = 8.3$ , el valor estacionario de saturación alcanza  $Y_j = 0.1888$  en un tiempo de  $\theta \rightarrow 170$  s; y en la Figura 4 para  $\alpha = 0.1053$  con los parámetros

$\omega = 1.143$  y  $\beta = 8.3$ , el valor de saturación resulta  $Y_j = 0.0938$  para  $\theta \rightarrow 70$  s. De los resultados se destaca que no ejerce efecto apreciable sobre la saturación de la resina la presencia del factor  $R_i$  en el sistema  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$ , y la reducción del factor de equilibrio disminuye los tiempos de saturación en  $Z/H: 0.00$ .

En la Figura 5 se presenta la variación de la fase sólida ( $Y_j$ ), en  $Z/H: 1.00$ , para  $\alpha = 0.334$ , se observa la forma creciente de los valores de la fase sólida, ( $Y_j$ ), hasta los valores de saturación de 0.2500 para 880 s. Los efectos del factor de equilibrio sobre la saturación del lecho en las capas ubicadas hacia el tope resultan así, para  $\alpha = 0.2327$  y los parámetros  $\omega = 1.143$  y  $\beta = 8.3$ , el valor asintótico de  $Y_j$  es 0.189 para  $\theta \rightarrow 940$  s; mientras para  $\alpha = 0.1035$  con  $\omega = 1.143$  y  $\beta = 8.3$  el valor de  $Y_j$  alcanza a 0.0940 para  $\theta \rightarrow 1030$  s.

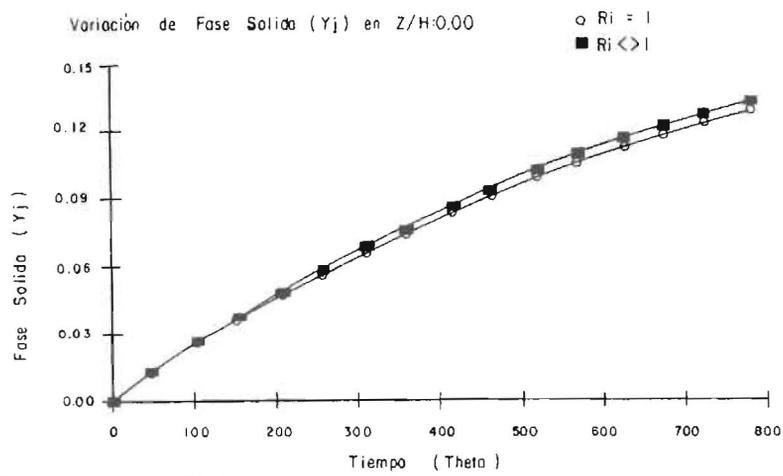


Figura 3. Variación de fase sólida en el plano dado por  $Z/H: 0.00$ . Sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 57.72$ ,  $\beta = 4.98$  y  $\alpha = 0.334$ .

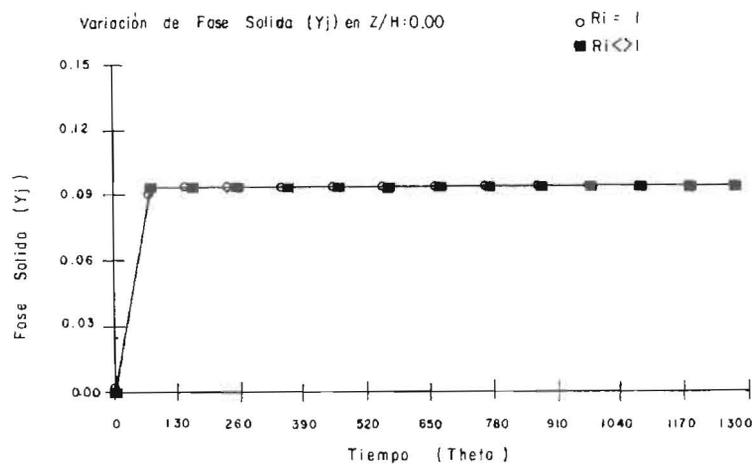


Figura 4. Variación de fase sólida en el plano dado por  $Z/H: 0.00$ . Sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\beta = 8.3$  y  $\alpha = 0.1035$ .

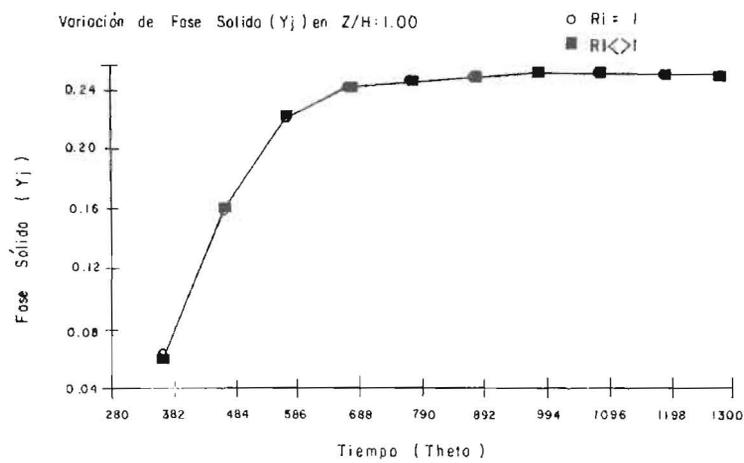


Figura 5. Variación de fase sólida en el plano dado por  $Z/H: 1.00$ . Sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\beta = 8.3$  y  $\alpha = 0.334$ .

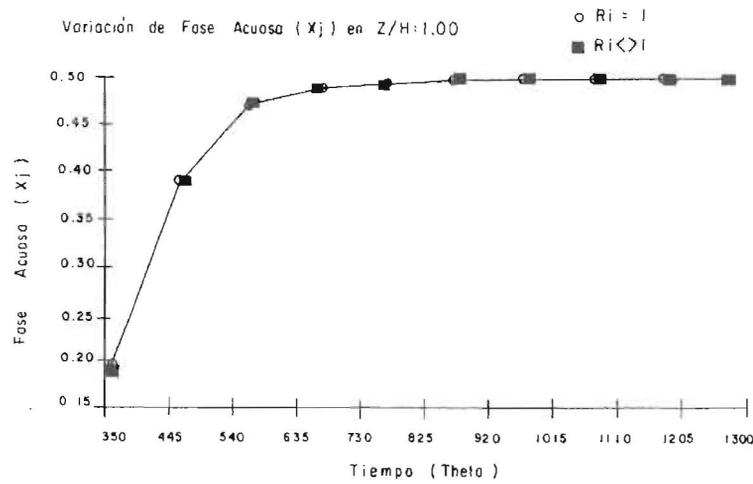


Figura 6. Variación de fase acuosa en la posición axial dada por  $Z/H: 1.00$ . Sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\beta = 4.98$  y  $\alpha = 0.334$ .

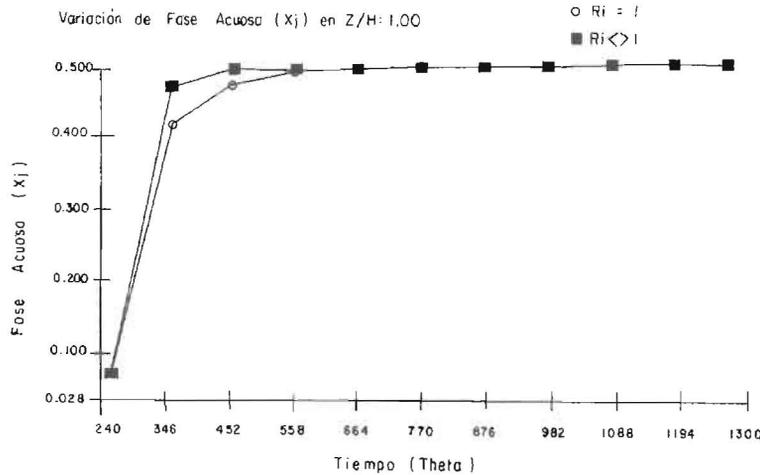


Figura 7. Variación de fase acuosa en la posición axial dada por  $Z/H: 1.00$ . Sistema:  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  con los parámetros operacionales  $\Omega = 1.143$ ,  $\beta = 8.3$  y  $\alpha = 0.1035$ .

No se observan diferencias apreciables en la distribución sobre el lecho en relación al factor  $R_i$ , sin embargo, los tiempos de ruptura se incrementan con reducción del factor de equilibrio para las capas de resinas hacia la posición  $Z/H: 1.00$ .

En la Figura 6 se presenta la variación de la fase acuosa ( $X_j$ ), en  $Z/H: 1.00$ , con el siguiente comportamiento: el valor ruptura de 0.1200 para 250 s aproximadamente, luego los valores de  $X_j$  crecen más lentamente hasta converger a  $X_j = 0.500$  para  $\theta = 850$  s. En general, los valores de  $X_j$  para  $R_i = 1$  resultaron ligeramente mayores que los correspondientes para  $R_i < 1$  para el respectivo

tiempo de contacto. Para el factor de equilibrio  $\alpha = 0.2327$ , la composición de la solución acuosa alcanza el valor de entrada de  $X_j = 0.5$  para un tiempo de saturación de 800s con un valor de ruptura de  $X_j = 0.0080$  para un tiempo de 250 s. En la Figura 7 para  $\alpha = 0.1035$ , la solución alcanza el valor de 0.5000 para un tiempo de saturación aproximado de 670 s y para 240 s el valor de ruptura es de  $X_j = 0.028$ , sin diferencias entre los valores de  $X_j$  tanto para  $R_i = 1$  y  $R_i < 1$ . Las curvas de saturación ofrecen valores mayores para  $R_i = 1$  sobre  $R_i < 1$  para las condiciones de operación: alta capacidad del intercambiador, dilución de la solución externa y baja altura del lecho.

Tabla 3  
Tiempo de ruptura y saturación para la resina Dowex 50W con 4,8 y 12% de DVB

% de DVB	Factor de separación, $\alpha$	Fase sólida $Y_j$	Tiempo de Saturación	Fase líquida $X_j$ , tope	Tiempo de Ruptura
4	0.334	0.250	880	0.05	265
8	0.2327	0.189	940	0.008	250
12	0.1035	0.094	1030	0.028	240

La Tabla 3 presenta las relaciones entre las fases líquida y sólida para el ion  $\text{Na}^+$  en los puntos de ruptura y saturación respectivamente para los parámetros de transferencia  $\omega = 1.143$  y  $\beta = 1.667$  como función del factor de separación de la resina ( $\alpha$ ), se destacan los mayores tiempos de saturación para los menores factores de separación como consecuencia del equilibrio desfavorable de la resina por el ion  $\text{Na}^+$  y de la menor movilidad iónica en relación al ion saliente  $\text{Ag}^+$ .

### Conclusiones

Del análisis de los resultados anteriores, del proceso de intercambio binario del sistema  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  en lechos fijos con control de fase fluida, y su solución numérica en conjunto con el Método de Colocación Ortogonal y el Método de Euler, se derivan las siguientes conclusiones:

1. El factor  $R_1$  mostró variación entre 1.040 y 1.008 para el factor de equilibrio  $\alpha = 0.334$ ; entre 1.0430 y 1.0095 para  $\alpha = 0.2327$ , entre 1.057 y 1.016 para  $\alpha = 0.1035$ .

2. En la medida que el equilibrio resulta más desfavorable para el ion entrante a la resina, los factores de  $R_1$  se incrementan, desviándose de la unidad y favoreciendo los efectos de migración sobre el proceso de intercambio, mientras los tiempos de saturación se incrementan.

3. Las curvas de saturación ofrecen valores ligeramente mayores para  $R_1 = 1$  sobre los valores para  $R_1 < 1$  en las siguientes condiciones operacionales: alta capacidad del intercambiador, dilución de la solución externa y baja altura del lecho fijo de resina.

4. Se recomienda desarrollar un modelo de intercambio iónico binario en lecho fijo que considere las resistencias de transferencia de masa

en las fases líquidas y sólidas y su solución por colocación ortogonal.

### Nomenclatura

- A = Ion entrante a la resina.
- $A_{i,j}$  = Matriz de colocación ortogonal para la primera derivada.
- B = Ion saliente de la resina.
- $B_{i,j}$  = Matriz de colocación ortogonal para la segunda derivada.
- C = Ion común.
- $C_o$  = Concentración externa de la solución.
- $D_A$  = Auto-difusividad del ion A en la solución.
- $D_B$  = Auto-difusividad del ion B en la solución.
- $D_p$  = Diámetro de la partícula.
- $\epsilon$  = Porosidad del lecho.
- $K_F$  = Coeficiente de transferencia de masa para fase líquida sin migración iónica.
- HA = Altura total del lecho.
- N = Número de puntos de colocación.
- $Q$  = Matriz de colocación ortogonal
- $Q^{-1}$  = Matriz inversa de  $Q$ .
- R = Radio promedio de partícula de intercambio iónico.
- $R_1$  = Factor electrostático entre iones de intercambio.
- r = Distancia radial en la partícula esférica  $0 < r < R$ .
- $X_A$  = Fracción iónica equivalente en fase acuosa del ion entrante a la resina.
- $Y_A$  = Fracción iónica equivalente en fase sólida del ion entrante a la resina
- $Z_B$  = Valencia iónica del ion saliente.
- $Z_A$  = Valencia iónica del ion entrante.

- $Z_C$  = Valencia iónica del ion común.  
 $\frac{Z}{H}$  = Posición relativa en el lecho.  
 $\diamond$  = Es diferente de  
 $\alpha$  = Relación de difusividades.  
 $\alpha_1$  = Factor de separación.  
 $\beta$  = Parámetro adimensional.  
 $\sigma$  = Densidad de solución.  
 $\theta$  = Tiempo de proceso.  
 $\tau$  = Tiempo adimensional.  
 $\Omega = \omega$  = Parámetro adimensional.  
 $\mu$  = Velocidad de solución.  
 $\lambda$  = Concentración del adsorbato (fracción molar)  
 $\phi$  = Potencial electrostático.

### Referencias Bibliográficas

- GILLILAND E. and BADDOUR R.: "The rate of ion exchange". *Ind. Eng. Chem.* 45, (1953) 330.
- HIESTERN K., FIELDS E. F., PHILLIPS R. C. and RADDING S. B. "Continuous counter-current ion exchange with trace components". *Chem. Eng. Prog.* Vol. 50, No. 3, (1954), 139-150.
- SHULMAN H. L., YOUNQUIST G. R. and COVERT J. R. *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop.* 5, (1966), 257
- DOBREVSKI I., NEVOV V. and KAMENSKI D. *Environ. Prot. Eng.* 12, (1986), 79.
- PRIETO L. y GARCIA C. "Aplicación de intercambio iónico para el tratamiento de aguas mercuriales". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 14, No. 1. Ed. Especial (1991), 21-26.
- SARMIENTO C., PRIETO L., GOMEZ M. y GARCIA C. "Análisis del intercambio iónico de mercurio inorgánico por resinas sintéticas tipo Amberlite". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 18, No. 1, (1995), 123-130.
- ALVAREZ S., FERRER X., SARMIENTO C., FERNANDEZ N. y GARCIA C. "Análisis de las variables operacionales en la cinética de intercambio iónico del cadmio con resinas sintéticas". *Rev. Ciencia.* Vol. 4, No. 2, (1996), 125-140.
- PRIETO L., FERRER X., SARMIENTO C., FERNANDEZ N. y GARCIA C. "Intercambio iónico de trazas de mercurio disuelto con la resina SUMICHELATE Q-10R". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 19, No. 2, (1996), 119-130.
- DAVID M. and GARCIA C. "The effects of self-induced electric field on the calculations of moving-bed ion-exchange units". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 3, No. 2, (1980), 125-145.
- ARRIETA I., LARREAL A. y GARCIA C. "Evaluación del efecto de migración iónica en sistemas de intercambio iónico bajo control mixto". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 8, No. 2, (1985), 37-50.
- URDANETA A., GARCIA C. (Asesor). "Efectos del factor  $R_f$  en lecho fijo para sistemas de intercambio iónico binario". Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo 1988.
- GARCIA C. "Evaluación del campo eléctrico autoinducido en sistemas multicomponentes de intercambio iónico". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.* Vol. 6. Ed. Especial (1983), 32-41.
- FINLAYSON B. "The method of weighted residuals and variational principles". Academic Press. New York. 1972. pags. 96-149.
- FINLAYSON B. "Nonlinear analysis in chemical engineering". Mc. Graw Hill Book Co. pags. 73-171. New York. 1980.
- HOLLAND C. and LIAPIS A. "Computer methods for solving dynamic separation problems". Mc. Graw Hill Book Co. New York. 1983. pags. 331-349.

Recibido el 22 de Abril de 1997

En forma revisada el 9 de Febrero de 1998