

# CONTROL DEL PROCÉS DE DESCALCIFICACIÓ PER BESCANVI IÒNIC MITJANÇANT MESURES DE CONDUCTIVITAT

per

*AUGUST SERRA I FERRER*

Departament de Química Tècnica  
Universitat Autònoma de Barcelona

## 1. RESUM

En aquest treball presentem l'estudi d'un sistema de control per als processos de descalcificació mitjançant el bescanvi iònic. Aquest sistema de control és fonamentat en la diferència de mesures de la conductivitat específica (cond. esp.) del llit porós quan la resina és en forma sòdica ( $\text{Na}^+$ ), càlcica ( $\text{Ca}^{2+}$ ) o magnèsica ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Ha estat duta a terme una revisió bibliogràfica per tal de veure l'ampli espectre de models proposats per a descriure el comportament elèctric d'una columna reblerta amb resina, que és la responsable del procés de descalcificació. De tots ells, seleccionem el model de Wyllie perquè és el que millor s'ajusta a les nostres dades experimentals i el que ofereix més qualitats operatives.

Presentem el disseny d'un muntatge i un mètode experimentals per tal de fer les mesures de la conductivitat específica del llit porós, de la conductivitat específica de l'aigua a tractar o solució i de la conductivitat específica de la resina, que són les tres variables relacionades per als models teòrics.

Per a cada catió efectuem el càlcul dels paràmetres del model de Wyllie i l'estudi de la seva variació amb la temperatura.

Fem també una comparació entre els valors de la cond. esp. del llit porós quan la resina és en forma  $\text{Na}^+$  i quan és en forma  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Les diferències obtingudes són força importants, cosa que permet de

concloure que el sistema de control que proposem és adequat per a aquesta classe de processos.

Finalment, proposem un mètode pràctic d'aplicació del sistema de control.

## 2. INTRODUCCIÓ

### 2.1. Aplicacions dels processos de bescanvi iònic i sistemes de control

El fenomen del bescanvi iònic s'aplica en tota una sèrie de processos: recuperació de metalls en aigües residuals de la indústria, catàlisi de reaccions orgàniques mitjançant resines bescanviadores, descontaminació de les aigües de refrigeració dels reactors nuclears i, evidentment, la purificació d'aigües d'entrada a tot tipus de procés, essent probablement aquesta darrera aplicació la més estesa en el món industrial i domèstic.

Seria difícil de trobar una indústria, química o no, que no tingui un procés de bescanvi iònic per a purificar les aigües d'entrada. Tant és així que és considerada una operació unitària d'importància semblant a la destil·lació, l'absorció o la filtració.

El grau de purificació requerit per a l'aigua és funció de les necessitats de cada indústria en concret. Si l'aigua és per a calderes generadores de vapor o per a sistemes de refrigeració, el problema de les deposicions i incrustacions de calç és resolt amb un simple procés de descalcificació (eliminació de duresa mitjançant una resina de bescanvi catiònic), que és el més senzill i barat. Ara bé, si hom ha de fer servir l'aigua com a reactiu en una reacció orgànica, probablement caldrà fer-la passar per un procés de desionització (eliminació de tots els ions presents). Malgrat que el fonament d'ambdós processos esmentats és el bescanvi iònic, el mètode operatiu és completament diferent (tipus de resina, cost, regeneració, sistema de control, etc.). La desionització és duta a terme, generalment, mitjançant una barreja en determinades proporcions de resina de bescanvi catiònic en forma  $H^+$  i de bescanvi aniònic en forma  $OH^-$ . Així, els cations i anions presents a l'aigua problema són atrapats per les resines respectives, amb alliberament d'ions  $H^+$  i  $OH^-$ , que passen a la fase líquida i es combinen per donar  $H_2O$ . El sistema de control aplicable a aquest procés és molt simple, ja que consisteix a mesurar la conductivitat específica ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de l'aigua a l'entrada i a la sortida de la columna. En el moment que la cond. esp. de l'aigua de sortida supera el límit establert de disseny, podem afirmar que la resina (o barreja de resines) està exhaurida i per tant requereix una regeneració.

El procés de descalcificació és diferent, car no hi ha eliminació d'ions, sinó únicament substitució d'ells en la resina de bescanvi (normalment és de cations  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  per cations  $\text{Na}^+$ ). Com que la cond. esp. de l'aigua deguda a la presència d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  és pràcticament igual a la deguda a la presència d'ions  $\text{Na}^+$ , el nivell d'exhauriment de la columna és independent del valor de la cond. esp. de l'aigua de sortida, la qual cosa comporta que la mesura d'aquesta variable no constitueixi un sistema adient per a controlar l'exhauriment de la resina.

Actualment, hom resol el problema del control mitjançant el càlcul aproximat del temps d'exhauriment de la resina que rebleix la columna, a partir de les dades de capacitat de bescanvi (facilitada pel fabricant), quantitat de resina continguda a la columna i duresa aproximada de l'aigua d'entrada. En funció d'aquest temps d'exhauriment, hom pot programar un sistema de regeneració periòdica de la resina. Una altra alternativa consisteix en la mesura del volum d'aigua passada per la columna. Per a fer-ho, hom utilitza comptadors d'impulsos que en totalitzar un valor prefixat activen una alarma o desencadenen un procés automàtic de regeneració.

Aquests sistemes, però, presenten problemes de versatilitat, ja que una variació de la capacitat de bescanvi de la resina amb el temps, un canvi sobtat en les condicions de l'aigua d'entrada o una regeneració deficient poden alterar aquest temps precalculat i conseqüentment comportar l'obtenció d'una aigua massa dura a causa de l'exhauriment prematur de la resina, o també una regeneració abans de temps, malbaratant així en reactiu regenerant.

A causa de la important extensió del procés de descalcificació en el món industrial, sembla imprescindible el desenvolupament d'un sistema de control més eficaç i amb possibilitats d'una futura automatització. En aquesta via se centra aquest treball.

Hi ha evidències experimentals (1 i 2) que, així com la cond. esp. de l'aigua és pràcticament independent del tipus de catió que conté, la cond. esp. de la resina aïllada pot oferir diferències importants segons la forma catiónica en què es troba ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Na}^+$ ). Aquest fet obre una via important de cara al disseny d'un nou sistema o control. El problema consisteix en la dificultat de mesurar en qualsevol moment de l'operació de bescanvi la cond. esp. de la resina sola, ja que es troba submergida permanentment en la fase líquida que és en contacte amb ella. Aleshores, la variable que no presenta dificultats per a ésser mesurada contínuament i que pot ésser perfectament vàlida de cara al control del procés és la cond. esp. del llit porós (resina + aigua). De fet, això és el que nosaltres pretenem de comprovar.

## 2.2. Objectiu del treball

Ja hem anticipat que l'objectiu de treball consisteix a determinar si la mesura de la cond. esp. del llit porós constitueix un bon sistema de control per a una columna de bescanvi iònic. L'estratègia a seguir passa per l'elaboració (i comprovació de la validesa) d'un model que permeti de relacionar la cond. esp. del llit porós amb la cond. esp. de l'aigua sotmesa a tractament i la cond. esp. de la resina. El sistema de mesura d'aquestes tres variables és descrit a l'apartat 3, "*Aparell i procediment*".

## 2.3. Pla de treball

Per tal d'assolir l'objectiu proposat, hem elaborat el pla de treball següent:

1. Disseny i muntatge d'una instal·lació per a poder dur a terme les sèries d'experiments necessàries, una vegada comprovat el seu funcionament satisfactori.

2. Mesura experimental de la cond. esp. del llit porós en funció de la cond. esp. de la solució en contacte amb la resina a diferents nivells de temperatura (en el nostre cas a 5, 10, 15, 20 i 25°C). Aquesta operació serà repetida per a cadascun dels cations a estudiar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ).

3. Ajust de cadascuna de les sèries experimentals de la cond. esp. del llit porós en funció de la cond. esp. de la solució a diversos models, per tal de trobar el més satisfactori i, una vegada elegit, fer el càlcul dels paràmetres característics per a cadascuna de les sèries. Disposarem així d'un conjunt de paràmetres per a cada catió i temperatura.

4. Obtenció d'equacions que donin la variació dels paràmetres característics amb la temperatura, per tal de tenir una expressió específica per a cada catió que relacioni la cond. esp. del llit, la cond. esp. de la solució i la temperatura.

5. Anàlisi comparativa dels valors de la cond. esp. del llit per a cada catió estudiat, amb el fi de veure la validesa del mètode com a sistema de control.

## 3. APARELL I PROCEDIMENT

### 3.1. Esquema del muntatge experimental

El muntatge experimental dissenyat per tal d'obtenir les mesures necessàries per a aconseguir l'objectiu fixat és esquematitzat a la figura 1, tenint present que no respon a la distribució real a l'espai.

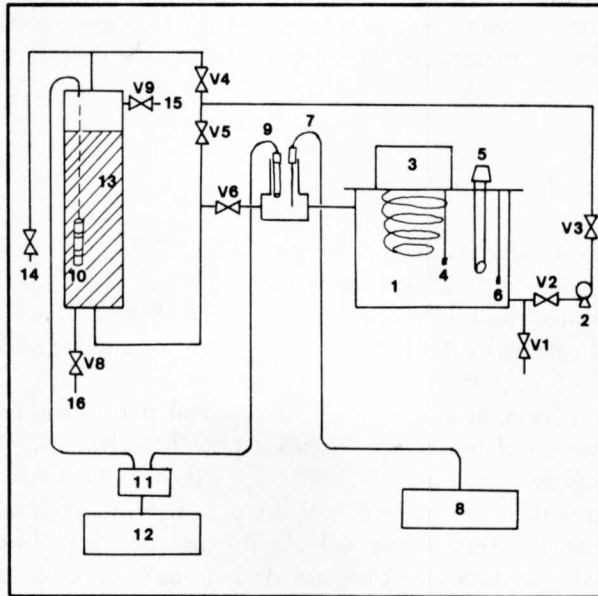


Fig. 1. Muntatge experimental

- 1.— Dipòsit
- 2.— Bomba centrífuga
- 3. i 4.— Equip de fred
- 5. i 6.— Equip calefactor
- 7. i 8.— Mesura de la temperatura
- 9. 11. i 12.— Mesura de la cond. esp. de l'aigua
- 10. 11. i 12.— Mesura de la cond. esp. del llit porós.

### 3.2. Característiques operatives del muntatge

La característica principal i fonamental d'aquest muntatge és la seva versatilitat operativa. Pot desenvolupar tres tipus d'operacions segons les necessitats específiques del procés. En primer lloc, opera en contracorrent llençant l'aigua de sortida de la columna (les vàlvules V2, V3, V5 i V7 resten obertes, i les altres tancades), sistema adequat per a portar a terme el rentatge previ a la regeneració de la resina. En segon lloc, opera en flux normal llençant l'aigua de sortida de la columna (vàlvules V2, V3, V4 i V8 obertes, i les altres tancades), sistema utilitzat per a verificar la regeneració de la resina i el rentat de post-regeneració.

Finalment, opera en circuit tancat (vàlvules V2, V3, V4 i V6 obertes, i les altres tancades), sistema fet servir per a prendre la sèrie de dades experimentals de la cond. esp. del llit porós en funció de la cond. esp. de l'aigua a tractar, mitjançant la variació sistemàtica de la concentració d'electròlit.

### 3.3. Elements de mesura

- Mesurador digital de temperatura CRISON.
- Sonda de temperatura: Resistència de Pt.
- Mesurador digital de conductivitats CRISON.
- Cèl·lula de vidre PHILIPS: Mesura de la cond. esp. de la solució.
- Cèl·lula de plàstic.

Aquesta mereix una atenció molt especial perquè no és un element comercialitzat en el mercat per cases especialitzades, sinó que ha estat dissenyat expressament per M. Adroer (CIDA HIDROQUÍMICA) per fer les mesures de la cond. esp. del llit porós. Hom podria pensar en la possibilitat de fer servir una cèl·lula normal de vidre (adequat per a mesurar conductivitats específiques de líquids) per a mesurar la cond. esp. del llit, introduint-lo a l'interior de la columna reblerta amb resina. Aquesta possibilitat, però, és del tot inviable, ja que la petita distància existent entre els pols de la cèl·lula de vidre ( $\approx 1$  cm) i la relativament desordenada distribució geomètrica dels grans de resina a la columna fan que les mesures siguin molt poc representatives del sistema. Per tant, la cèl·lula adient per a aquest tipus de mesura ha de tenir la suficient distància entre pols perquè abasti un espai del sistema (resina + solució) que faci les mesures representatives. La cèl·lula dissenyada consta definitivament de tres anells plàstics amb dos anells d'acer inoxidable intercalats, que constitueixen els dos pols (fig. 2) i són distribuïts de la forma més simètrica possible, amb el fi d'eliminar els possibles problemes de polarització que es poguessin presentar.

Aquesta nova configuració de la cèl·lula ens ofereix la distància entre pols i la simetria adequades per a aquest tipus de mesura. D'altra banda, però, ens priva de determinar directament la cond. esp. del llit. A causa de la distribució espacial dels pols i de l'absència de protecció de vidre externa, hom només pot mesurar la cond. absoluta ( $\Omega^{-1}$ ) del sistema, que depèn a més de la posició de la cèl·lula. Per tant, per a determinar la cond. esp. del llit caldrà recórrer a un procés anomenat "*calibratge de la cèl·lula*", que no és res més sinó veure la relació entre la cond. absoluta del sistema per a una posició determinada de la cèl·lula i la cond. esp. del mateix sistema.

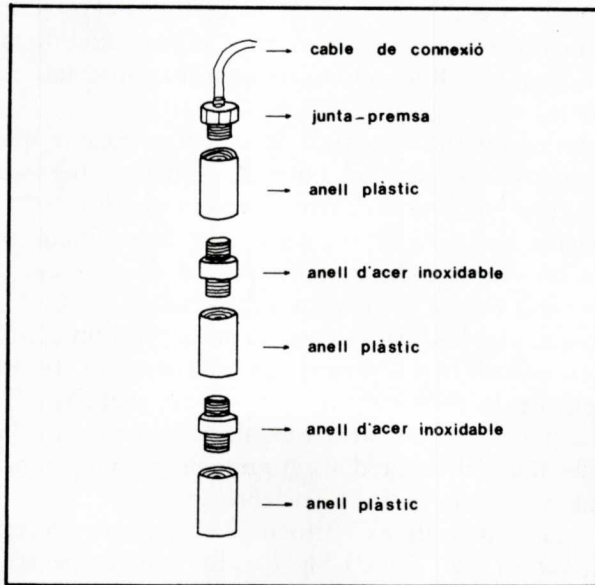


Fig. 2. Cèl·lula de plàstic.

#### 3.4. Presa de mesures experimentals de la cond. esp. del llit en funció de la cond. esp. de la solució

El procediment seguit és el següent:

1. Omplim el dipòsit amb aigua desionitzada i la fem circular en circuit tancat.

2. Connectem l'equip de fred o el de calor per ajustar la temperatura del sistema al nivell requerit. En farem cinc sèries idèntiques per a cada catió a temperatures de 5, 10, 15, 20 i 25°C. Simultàniament connectem el mesurador de conductivitat CRISON amb la cèl·lula de plàstic.

3. Deixem establitzar les lectures de temperatura i de conductivitat i les anotem, sempre que la temperatura sigui al nivell desitjat per nosaltres. L'establització de la lectura (només la primera) de la cèl·lula de plàstic és generalment una mica lenta, a causa de la petita i progressiva compressió que pateix la resina per l'efecte de la circulació del líquid. Aquesta compressió es tradueix en un lleuger augment de la lectura, que s'atura quan la resina assoleix l'estat d'equilibri. Aquest fenomen té una explicació lògica: la cond. esp. de la resina en aquest primer punt (solució diluïda al màxim) és bastant més elevada que la de la solució (la diferència depèn del tipus de catió). Per tant, en comprimir-se la resina i augmentar la superfície de contacte entre les partícules, la lectura també ho farà.

4. Una vegada presa la lectura de la cèl·lula de plàstic, la desconectem, i connectem la cèl·lula de vidre. Deixem establir la lectura (és ràpida) i la prenem. Recordem que aquesta coincideix amb la cond. esp. de la solució.

5. Hi afegim una petita quantitat de sal del catió amb què treballem, i repetim les operacions des del punt 2. Aquesta operació la repetim tantes vegades com punts experimentals volem obtenir.

6. Una vegada finalitzada la sèrie a una determinada temperatura, duem a terme un rentatge de la resina per tal de deixar-la a punt per a començar una nova sèrie a temperatura diferent.

Cal assenyalar que les sèries experimentals per a un catió determinat són dutes a terme amb la resina saturada amb aquest catió i augmentant la concentració de la solució amb una sal del mateix. D'altra banda, quan passem a treballar d'un catió a un altre, cal regenerar la resina amb el catió objecte d'estudi immediat. Aquest procés de regeneració és dut a terme segons les recomanacions del fabricant.

Aplicant aquest mètode experimental obtindrem 15 sèries de dades (5 per a cada catió  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  a diferent temperatura), que ens relacionen la cond. esp. del llit amb la cond. esp. de la solució.

### 3.5. Determinació de la cond. esp. de la resina

La determinació de la cond. esp. de la resina,  $\mu_{\text{res}}$ , és duta a terme mitjançant l'anomenat mètode de la "localització del punt d'isoconductivitat". En ell, la cond. esp. de la solució en contacte amb la resina, la de la resina i consegüentment la del sistema (llit) són iguals. Malgrat que aquest procés de localització és dut a terme aprofitant les sèries experimentals obtingudes, operativament pot ésser fet de dues maneres diferents:

1. Representant la cond. esp. del llit,  $C$ , enfront de la cond. esp. de la solució,  $\mu_{\text{aig}}$ , i determinant empíricament el punt en què aquestes variables són iguals.

2. Introduint la variable cond. esp. de la resina  $\mu_{\text{res}}$  com a paràmetre en el model i obtenint-lo com a fruit de la minimització de la funció d'error definida en formalitzar l'ajust (vegeu apartat 3.6). Aquest mètode és el que ha estat aplicat en aquest treball.

### 3.6. Mètode de selecció del model

El mètode que hem fet servir comença per la construcció de l'anomenada funció  $g$ :



$$g = \sum_n (C_{\text{calc}_i} - C_{\text{exp}_i})^2 \quad (3.1)$$

on:  $C_{\text{calc}_i}$  és el valor de la cond. esp. del llit calculat mitjançant el model.

$C_{\text{exp}_i}$  és el valor de la cond. esp. del llit experimental.

$i$ , és el subíndex que indica el punt experimental que estem prenent.  
 $n$ , és el nombre de punts experimentals.

La funció  $g$  constitueix, com podem veure, el sumatori sobre tots els punts experimentals del quadrat de la diferència entre la cond. esp. del llit calculada per al model i la cond. esp. del llit experimental. Per tant, indica en certa manera l'error produït en l'ajust. Interessa, doncs, de determinar els valors dels paràmetres del model per als quals el valor de  $g$  és mínim. Això ho podem fer mitjançant un procés de minimització de la funció  $g$ , que és duta a terme pel conegut sistema del "*Simplex modificat*", proposat per Himmelblau<sup>3</sup> i desenvolupat en un programa en FORTRAN IV, que ha estat modificat per fer-lo operatiu a l'ordinador del nostre departament (PDP11/03).

El mètode d'ajust ens ofereix un conjunt de paràmetres per a cada sèrie experimental. Per tant, disposarem d'una funció del tipus  $C = f$  (paràmetres,  $\mu_{\text{res}}$ ,  $\mu_{\text{aig}}$ ) específica per a cada catió i temperatura.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 4.1. Selecció del model

Aplicant el mètode de selecció exposat a l'apartat 3.6., hem seleccionat d'entre totes les propostes existents a la bibliografia el model de Wyllie. Introdueix la hipòtesi segons la qual el corrent elèctric circula per tres canals de conducció totalment independents. El primer, exclusivament a través de la solució (fase líquida) present entre les partícules; el segon, exclusivament a través de les partícules de resina, i el tercer a través d'una distribució seqüencial de partícules i solució simultàniament.<sup>9, 11, 12</sup> Intuïtivament, aquesta hipòtesi pot ésser representada per la figura 3.

Cadascun d'aquests canals de conducció pot ésser perfectament asimilat a una resistència elèctrica, de manera que, aplicant una analogia amb els circuits elèctrics, el sistema pot ésser descrit per un circuit de tres resistències en paral·lel. Lògicament, cadascuna d'aquestes tres resistències és directament proporcional a la resistivitat específica del material en qüestió i a la seva llargada (en realitat, la llargada del canal

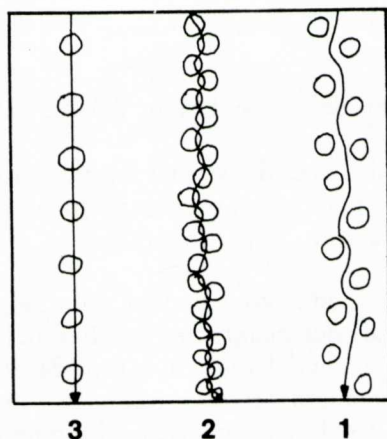


Fig. 3. Canals de conducció de corrent.

de conducció) i inversament proporcional a la seva amplada (en realitat, l'amplada del canal de conducció), magnituds que constitueixen en definitiva els paràmetres del model. Efectivament, el sistema pot ésser representat per l'esquema de la figura 4.

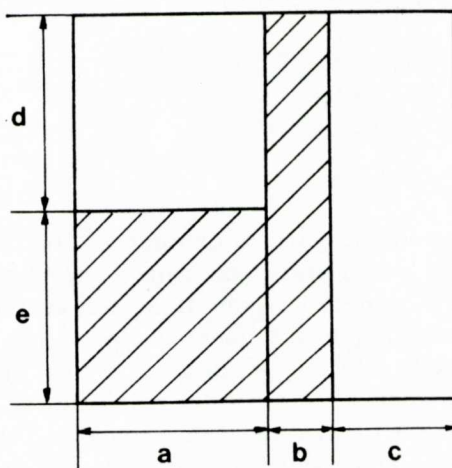


Fig. 4. Interpretació dels paràmetres del model.

Fent aquestes consideracions, l'expressió del model de Wyllie és donada per:

$$C = \frac{a \mu_{\text{aig}} \mu_{\text{res}}}{d \mu_{\text{aig}} + e \mu_{\text{res}}} + b \mu_{\text{res}} + c \mu_{\text{aig}} \quad (4.1)$$

essent:

$$\begin{aligned} a + b + c &= 1 \\ d + e &= 1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

i on: C és la cond. esp. del llit porós  
 $\mu_{\text{aig}}$  és la cond. esp. de la solució en contacte amb la resina  
 $\mu_{\text{res}}$  és la cond. esp. de la resina sola  
 a, b, c, d, i e són els paràmetres del model.

Presenta, doncs, cinc paràmetres a determinar (a, b, c, d, i e), a més de la cond. esp. de la resina,  $\mu_{\text{res}}$ , que nosaltres hem introduït també com a paràmetre per tal de poder millorar l'eficàcia de l'ajust. Aquest fet constitueix una novetat respecte als procediments habituals utilitzats fins ara, molts d'ells descrits a la bibliografia.<sup>4,5</sup>

Aquests sis paràmetres poden ésser reduïts a quatre i posem c i e en funció de a, b utilitzant les equacions 4.2. L'expressió quedarà aleshores de la manera següent:

$$C \equiv C_{\text{calc}i} = \frac{a \mu_{\text{aig}} \mu_{\text{res}}}{d \mu_{\text{aig}} + (1-d) \mu_{\text{res}}} + b \mu_{\text{res}} + (1-a-b) \mu_{\text{res}} \quad (4.3)$$

Aquesta funció és introduïda al programa de minimització, el qual ens ofereix el valor dels paràmetres del model i el de la cond. esp. de la resina òptims (és a dir, els que fan mínim el valor de la funció g).

Per determinar la validesa del model, han estat analitzades dues sèries experimentals corresponents al catió  $\text{Na}^+$  a temperatura de 5 i 20°C. Les dades són presentades en taules de quatre columnes on hi ha especificades les variables següents:

- 1:  $\mu_{\text{aig}}$  : Conductivitat específica de la solució que circula per la columna ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
- 2:  $C_{\text{exp}}$  : Conductivitat específica del llit experimental ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
- 3:  $C_{\text{calc}}$  : Conductivitat específica del llit calculada mitjançant el model ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
- 4: % error: Percentatge d'error entre la mesura experimental i la pèrdua pel model. És obtinguda mitjançant l'expressió:

$$\% \text{ error} = \frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}}{C_{\text{exp}}} \times 100$$

El signe (+) indica per excés.

El signe (-) indica per defecte.

A la taula núm. I presentem les dades corresponents a la sèrie del catió  $\text{Na}^+$  a  $5^\circ\text{C}$ , així com els paràmetres del model obtinguts. Posteriorment, a la taula núm. II presentem les corresponents a la sèrie del mateix catió a  $20^\circ\text{C}$ .

TAULA I

Sèrie corresponent al catió  $\text{Na}^+$  a  $T = 5^\circ\text{C}$ 

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{exp}}$	$C_{\text{calc}}$	% error
0.177	1.930	1.971	2.10 (+)
0.385	2.949	2.916	1.14 (-)
0.658	3.906	3.869	0.94 (-)
1.060	4.919	4.903	0.33 (+)
2.070	6.457	6.522	1.00 (+)
5.560	9.029	9.032	0.04 (+)
8.250	10.131	10.157	0.26 (+)
12.300	11.585	11.521	0.56 (-)
15.890	12.626	12.595	0.23 (-)
20.400	13.822	13.870	0.25 (+)

Els paràmetres obtinguts per a aquesta sèrie són:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.662 & d &= 0.105 \\
 b &= 0.085 & e &= 0.899 \\
 c &= 0.253 & \mu_{\text{res}} &= 11.159 \\
 \text{Valor mínim de } g = E &= 0.0167
 \end{aligned}$$

TAULA II

Sèrie corresponent al catió  $\text{Na}^+$  a  $T = 20^\circ\text{C}$ 

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{exp}}$	$C_{\text{calc}}$	% error
0.133	2.291	2.528	9.38 (+)
0.480	4.637	4.345	6.73 (-)
0.778	5.686	5.592	1.68 (-)
1.478	7.787	7.792	0.07 (+)
3.510	11.165	11.425	2.27 (+)
8.910	15.630	15.650	0.13 (+)
13.290	17.759	17.683	0.43 (-)
15.230	18.499	18.451	0.26 (-)
18.840	19.858	19.767	0.46 (-)
21.200	20.605	20.574	0.15 (-)
29.100	22.994	23.105	0.49 (+)

Els paràmetres obtinguts per a aquesta sèrie són:

$$\begin{array}{ll} a = 0.641 & d = 0.101 \\ b = 0.084 & e = 0.899 \\ c = 0.276 & \mu_{res} = 20.255 \\ E = 0.2480 & \end{array}$$

Els resultats obtinguts demostren clarament l'eficàcia de l'ajust. El percentatge d'error en cadascun dels punts experimentals és molt petit, així com el valor mínim de la funció g, fets que confirmen l'alta validesa del model.

En els propers apartats exposem la resta de les sèries efectuades.

#### 4.2. Sèries experimentals corresponents al catió Na<sup>+</sup>

En aquest apartat presentem les dades de la sèrie experimental corresponent al catió Na<sup>+</sup> a la T = 15°C (taula núm. III), juntament amb els paràmetres obtinguts. Les dades de la taula núm. III són representades a la figura 5.

A causa de la gran analogia existent entre totes les sèries d'un mateix catió, ometrem per raons d'espai les taules i les gràfiques corresponents a la resta de temperatures, i oferirem únicament els paràmetres obtinguts en cadascuna d'elles (taula núm. IV).

TAULA III

Sèrie corresponent al catió Na<sup>+</sup> a T = 15°C

$\mu_{aig}$	$C_{exp}$	$C_{calc}$	% error
0.117	2.045	2.181	6.66 (+)
0.421	3.797	3.669	3.37 (-)
0.688	4.847	4.722	2.58 (-)
1.300	6.505	6.553	0.74 (+)
3.120	9.567	9.688	1.27 (+)
5.530	11.882	11.898	0.14 (+)
7.960	13.348	13.371	0.17 (+)
11.860	15.202	15.141	0.40 (-)
13.620	15.882	15.820	0.37 (-)
16.850	17.021	16.977	0.26 (-)
18.740	17.580	17.611	0.17 (+)
26.100	19.883	19.926	0.22 (+)

Els paràmetres obtinguts per a aquesta sèrie són:

$$\begin{array}{ll} a = 0.641 & d = 0.109 \\ b = 0.088 & e = 0.891 \\ c = 0.271 & \mu_{\text{res}} = 17.042 \\ E = 0.0805 & \end{array}$$

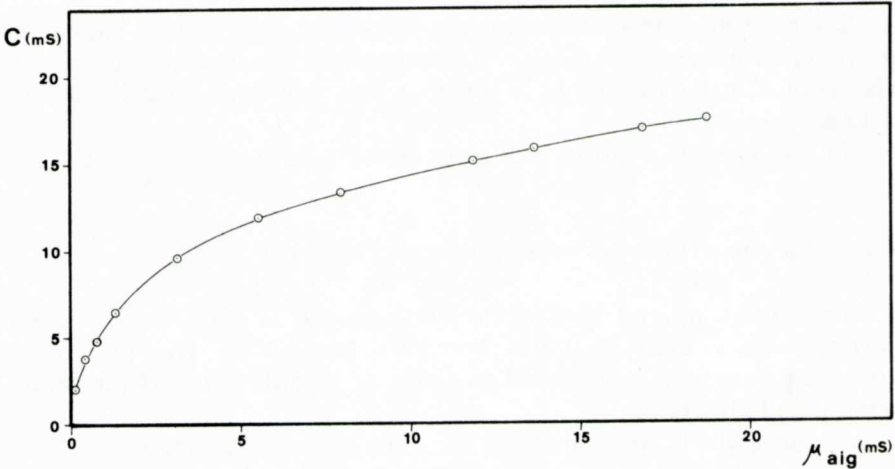


Fig. 5. Sèrie corresponent al  $\text{Na}^+$  a  $T = 15^\circ\text{C}$ .

#### TAULA IV

Paràmetres obtinguts en les sèries corresponents al catió  $\text{Na}^+$

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	a	b	c	d	e	$\mu_{\text{res}}$
5	0.662	0.085	0.253	0.105	0.895	11.159
10	0.646	0.077	0.277	0.101	0.899	14.083
15	0.641	0.088	0.271	0.109	0.891	17.042
20	0.641	0.084	0.276	0.101	0.899	20.254
25	0.610	0.081	0.310	0.090	0.910	23.398

#### 4.3. Sèries experimentals corresponents al catió $\text{Ca}^{2+}$

Per les raons ja exposades en l'apartat anterior, només presentem en aquest apartat la taula de dades (taula núm. V) i la representació gràfica (figura 6) de la sèrie corresponent a la  $T = 15^\circ\text{C}$ . De la resta de sèries oferim els paràmetres del model resultant (taula núm. VI).

TAULA V

Sèrie corresponent al catió  $\text{Ca}^{2+}$  a  $T = 15^\circ\text{C}$

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{exp}}$	$C_{\text{calc}}$	% error
0.042	0.543	0.602	9.79 (+)
0.152	1.119	1.072	4.38 (-)
0.352	1.754	1.700	3.17 (-)
0.530	2.135	2.107	1.31 (-)
0.803	2.558	2.571	0.52 (+)
1.291	2.096	3.141	1.42 (+)
1.974	3.618	3.674	1.53 (+)
3.010	4.216	4.243	0.64 (+)
5.330	5.194	5.164	0.57 (-)
9.540	6.565	6.507	0.88 (-)
13.890	7.812	7.781	0.40 (-)
19.920	9.445	9.490	0.48 (+)

Els paràmetres obtinguts per a aquesta sèrie són:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.649 & d &= 0.128 \\
 b &= 0.076 & e &= 0.872 \\
 c &= 0.274 & \mu_{\text{res}} &= 5.074 \\
 E &= 0.0226
 \end{aligned}$$

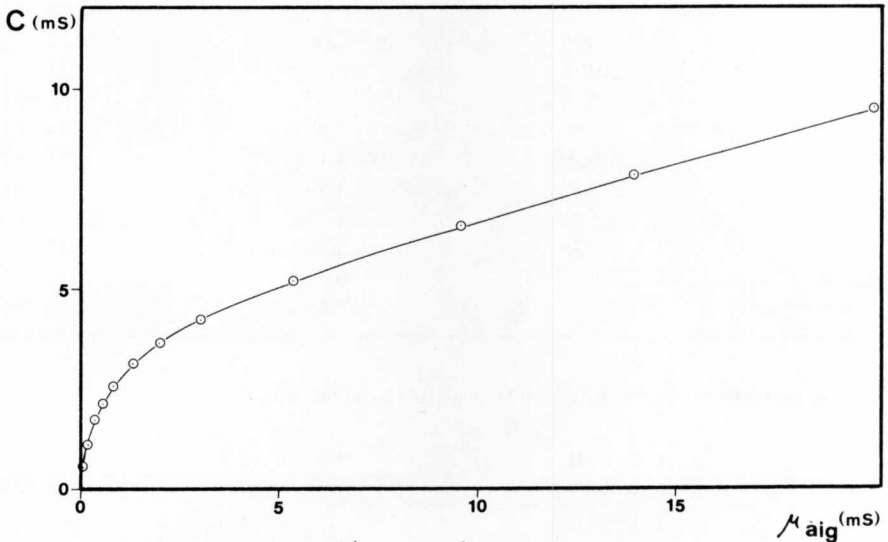


Fig. 6. Sèrie corresponent al  $\text{Ca}^{2+}$  a  $T = 15^\circ\text{C}$ .

TAULA VI

Paràmetres obtinguts en les sèries corresponents al catió  $\text{Ca}^{2+}$ 

T (°C)	a	b	c	d	e	$\mu_{\text{res}}$
5	0.660	0.072	0.268	0.139	0.861	3.558
10	0.652	0.079	0.269	0.135	0.865	4.274
15	0.649	0.076	0.274	0.128	0.872	5.074
20	0.651	0.070	0.279	0.118	0.882	5.882
25	0.651	0.065	0.284	0.115	0.885	6.823

4.4. Sèries experimentals corresponents al catió  $\text{Mg}^{2+}$ 

Presentem la taula de dades (taula núm. VII) i la representació gràfica (figura 7) de la sèrie corresponent a la  $T = 15^\circ\text{C}$ . De la resta de sèries oferim només els paràmetres del model resultants (taula núm. VIII).

TAULA VII

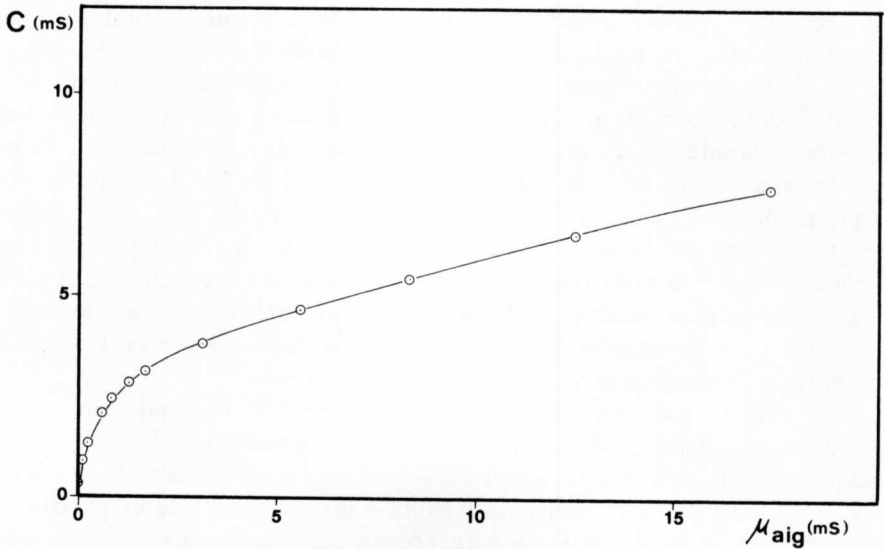
Sèrie corresponent al catió  $\text{Mg}^{2+}$  a  $T = 15^\circ\text{C}$ 

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{exp}}$	$C_{\text{calc}}$	% error
0.010	0.343	0.411	16.45 (+)
0.100	0.917	0.862	6.44 (-)
0.220	1.376	1.307	5.31 (-)
0.564	2.091	2.086	0.24 (-)
0.805	2.398	2.422	0.98 (+)
1.243	2.789	2.841	1.85 (+)
1.650	3.070	3.120	1.61 (+)
3.090	3.777	3.785	0.21 (+)
5.560	4.621	4.584	0.57 (-)
8.290	5.398	5.342	1.05 (-)
12.470	6.457	6.432	0.39 (-)
17.360	7.622	7.669	0.62 (+)

Els paràmetres obtinguts per a aquesta sèrie són:

$$\begin{aligned}
 a &= 0.670 & d &= 0.117 \\
 b &= 0.085 & e &= 0.883 \\
 c &= 0.246 & \mu_{\text{res}} &= 4.154 \\
 E &= 0.02575
 \end{aligned}$$



Fig. 7. Sèrie corresponent al Mg<sup>2+</sup> a T = 15°C.

## TAULA VIII

Paràmetres obtinguts en les sèries corresponents al catió Mg<sup>2+</sup>

T (°C)	a	b	c	d	e	μ <sub>res</sub>
5	0.669	0.087	0.243	0.118	0.882	2.775
10	0.658	0.097	0.245	0.122	0.878	3.422
15	0.670	0.085	0.246	0.117	0.883	4.154
20	0.660	0.098	0.241	0.122	0.878	4.987
25	0.662	0.087	0.251	0.112	0.888	5.746

## 4.5. Comentaris i limitacions del model de Wyllie

Malgrat que en totes les sèries el model de Wyllie s'ajusta molt satisfactòriament a les dades experimentals, hom observa unes desviacions molt lleugeres en la zona d'aigües més diluïdes (cond. esp. de la solució propera a zero). Aquestes desviacions no provenen, en realitat, d'una manca de validesa del model, sinó de considerar la hipòtesi que la cond. esp. de la resina és constant per a tot el marge de conductivitats específiques de la solució (recordem que la cond. esp. de la resina és determinada per la "localització del punt d'isoconductivitat" i després el seu valor és extrapolat a tot el marge de conductivitats). Hi ha antecedents

bibliogràfics<sup>6,7</sup> que afirmen que això no és cert, ja que la cond. esp. de la resina és funció de la concentració del catió a l'exterior dels seus porus. Aquest podria ésser, doncs, un motiu de desviacions del model. Gnusin<sup>8</sup> comprovà, però, que en les resines d'alta capacitat de bescanvi aquesta dependència és pràcticament menyspreable. Una variació de la concentració de la solució externa entre 0 i 1 N de NaCl comporta un augment de la concentració interna de 4.5 a 5 gr-eq/kg H<sub>2</sub>O.<sup>8</sup> La resina que fem servir en aquest treball (Lewatit S-100) ho és, i per tant la hipòtesi establerta inicialment pot ésser considerada correcta. Ara bé, la zona d'aigües més diluïdes és la més allunyada del punt d'isoconductivitat (on hom determina la cond. esp. de la resina) i per tant, la més susceptible de desviacions, encara que molt lleugeres.

Un altre factor que pot alterar la constància de la cond. esp. de la resina és la disminució de l'anomenat "*potencial de Donan*" amb l'augment de la concentració d'electròlit a la solució externa. El "*potencial de Donan*" és una mena de barrera electrostàtica que es produeix en el procés de bescanvi iònic i que permet que a l'interior dels porus de la resina només penetrin cations, però no anions (si la resina fos de bescanvi aniònic, això seria a l'inrevés). Aquesta barrera electrostàtica de potencial disminueix lleugerament quan augmenta la concentració (o cond. esp.) de la solució externa, essent factible aleshores la possibilitat de penetració a l'interior dels porus de petites quantitats d'anions, fet que comporta un augment de la concentració d'ions interna i per tant, una variació de la cond. esp. de la resina en aquestes condicions. Si recordem que el punt d'isoconductivitat és situat en una zona de concentracions d'electròlit elevades, aquest fenomen pot comportar petites desviacions en la constància de la cond. esp. de la resina i, per tant, en el model de Wyllie.

Malgrat aquests inconvenients descrits, és innegable que les nostres dades experimentals s'ajusten molt satisfactòriament al model seleccionat. Constituirà, doncs, un instrument molt útil per a assolir l'objectiu proposat.

#### 4.6. Variació dels paràmetres del model de Wyllie i de la cond. esp. de la resina amb la temperatura

Les variables mesurables experimentalment del sistema són la cond. esp. de la solució,  $\mu_{aig}$ , i la temperatura. Per tant, seria molt avantatjós de disposar d'una funció específica de cada catió del tipus  $C = f(T, \mu_{aig})$  que permetés de determinar la cond. esp. del llit coneixent exclusivament quin tipus de catió conté la resina i els valors de les variables experimentals cond. esp. de la solució i temperatura.

Fins ara, només hem aconseguit d'obtenir una funció del tipus  $C = f(\text{paràmetres}, \mu_{\text{aig}}, \mu_{\text{res}})$  per a cada catió i temperatura, expressió que no és massa operativa ja que no conté la variable temperatura.

Si analitzem les dades de les taules núms. IV, VI i VIII, veiem que els paràmetres del model presenten una variació amb la temperatura d'operació. Com que la nostra finalitat és de disposar d'una equació vàlida per a qualsevol condició experimental normal ( $C = f(\mu_{\text{aig}}, T)$ ), cal determinar les funcions  $a = a(T)$ ,  $b = b(T)$ ,  $c = c(T)$ ... etc. que relacionin els paràmetres amb la temperatura i puguin introduir-se a l'expressió del model.

Si representem gràficament els valors dels paràmetres enfront de la temperatura, resulten unes línies de variació que per llur suavitat indiquen que una funció polinòmica de baix grau les podria representar adequadament. Per raons de senzillesa hem decidit de prendre un polinomi de 2<sup>n</sup> grau, que a més és satisfactori per a la majoria de paràmetres.

La variació de la cond. esp. de la resina podria respondre també a un polinomi de 2<sup>n</sup> grau, però alguns articles publicats<sup>5</sup> proposen una relació de tipus exponencial anàleg a la d'Arrhenius. Aquí també ho fem així, i en propers apartats analitzarem la validesa d'aquesta aproximació.

#### 4.6.1. Catió Na<sup>+</sup>

##### 4.6.1.1. Paràmetres del model

En aquest apartat presentem l'anàlisi completa de la variació del paràmetre  $a$  amb la temperatura corresponent a les sèries del catió Na<sup>+</sup> (taula núm. IX). Les taules on són presentades les dades experimentals contenen les variables següents:

- 1.—  $T$  : Temperatura d'operació (°C).
- 2.—  $a_{\text{exp}}$  : Paràmetre a "experimental".
- 3.—  $a_{\text{calc}}$  : Paràmetre a calculat per al polinomi determinat en l'ajust.
- 4.— % error : Percentatge d'error definit per la funció

$$\% \text{ error} = \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{calc}}}{a_{\text{exp}}} \cdot 100$$

El signe (+) indica per excés.

El signe (−) indica per defecte.

Com que les taules obtingudes per a la resta de paràmetres són molt semblants a la núm. IX, per raons d'espai seran omïtides i només n'oferirem els polinomis d'ajust resultants (taula núm. X). Aquests polinomis tenen la forma:

$$\text{"Paràmetre"} = P_0 + P_1 \cdot T + P_2 \cdot T^2 \quad (4.4)$$

Per a cadascun dels paràmetres del model donarem els valors de  $P_0$ ,  $P_1$  i  $P_2$  (taula núm. X).

TAULA IX

Variació del paràmetre a amb la temperatura (catió Na<sup>+</sup>)

T (°C)	a <sub>exp</sub>	a <sub>calc</sub>	% error
5	0.662	0.658	0.61 (-)
10	0.646	0.653	1.12 (+)
15	0.641	0.644	0.39 (+)
20	0.641	0.630	1.64 (-)
25	0.610	0.612	0.40 (+)

El polinomi representatiu d'aquesta sèrie és:

$$a = 0.6583 + 0.00034 T - 0.000088 T^2$$

El percentatge d'error en cadascun dels punts és molt petit. Per tant, l'ajust pot ésser considerat molt satisfactori. Malgrat que no en presentem les dades, aquesta conclusió pot ésser extrapolada a la resta de paràmetres b, c, d i e.<sup>10</sup>

TAULA X

Polinomis obtinguts per a cada un dels paràmetres (catió Na<sup>+</sup>)

Paràmetre	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
a	0.6583	0.00034	- 0.000088
b	0.0799	0.00057	- 0.000021
c	0.2617	- 0.00091	0.000110
d	0.0953	0.00196	- 0.000086
e	0.9047	- 0.00196	0.000086

## 4.6.1.2. Conductivitat específica de la resina

Una variació de tipus exponencial d'Arrhenius respon a l'equació següent:

$$\mu_{\text{res}} = A_1 e^{-\frac{E_1}{R T}} \quad (4.5)$$

Prenent logaritmes:

$$\ln \mu_{\text{res}} = \ln A_1 - \frac{E_1}{R T} \quad (4.6)$$

Si efectivament és certa la hipòtesi de la variació exponencial, la representació gràfica de  $\ln \mu_{\text{res}}$  enfront de  $1/T$  ha de resultar una recta (vegeu figura 8).

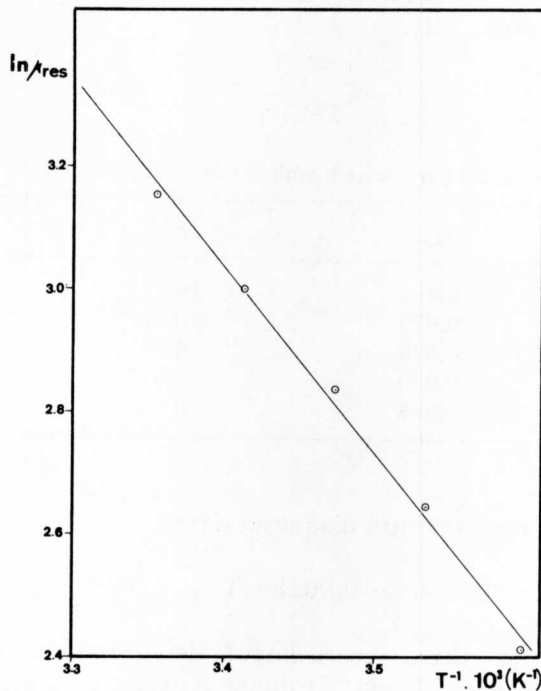


Fig. 8. Variació de la cond. esp. de la resina ( $\text{Na}^+$ ) amb la temperatura.

Fent la regressió lineal, els resultats obtinguts són:

$$\begin{aligned} \ln A_1 &= 13.445 & A_1 &= 6.903 \cdot 10^5 \\ -\frac{E_1}{RT} &= -3060.75 & E_1 &= 6082 \text{ cal./mol} \\ r &= 0.9976 \text{ (coeficient de regressió)}. \end{aligned}$$

El coeficient de regressió obtingut indica que l'ajust és força satisfactori i, per tant, es confirma la hipòtesi establerta en algunes referències bibliogràfiques.

#### 4.6.2. Catió $\text{Ca}^{2+}$

##### 4.6.2.1. Paràmetres del model

Com a l'apartat anterior i per les mateixes raons, només presentarem les dades corresponents a un paràmetre, en aquest cas el  $b$  (taula núm. XI). Per als paràmetres restants oferirem els polinomis d'ajust obtinguts (taula núm. XII).

TAULA XI

Variació del paràmetre  $b$  amb la temperatura (catió  $\text{Ca}^{2+}$ )

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$b_{\text{exp}}$	$b_{\text{calc}}$	% error
5	0.072	0.073	1.33 (+)
10	0.079	0.077	2.41 (-)
15	0.076	0.077	0.11 (-)
20	0.070	0.072	2.84 (+)
25	0.065	0.064	0.76 (-)

El polimoni representatiu d'aquesta sèrie és:

$$a = 0.0656 + 0.00188 T - 0.000077 T^2$$

El percentatge d'error en cadascun dels punts és, com en el cas anterior, bastant petit. L'ajust és doncs satisfactori, conclusió que pot ésser extrapolada a la resta de paràmetres.

TAULA XII

Polinomis obtinguts per a cada un dels paràmetres (catió  $\text{Ca}^{2+}$ )

Paràmetre	$P_0$	$P_1$	$P_2$
a	0.6681	- 0.00208	0.000057
b	0.0656	0.00188	- 0.000077
c	0.2663	0.00020	0.000021
d	0.1469	- 0.00138	0.000003
e	0.8531	0.00138	- 0.000003

4.6.2.2. Conduktivitat específica de la resina

Mitjançant un tractament anàleg a l'apartat 4.6.1.2 obtenim els resultats representats a la figura 9.

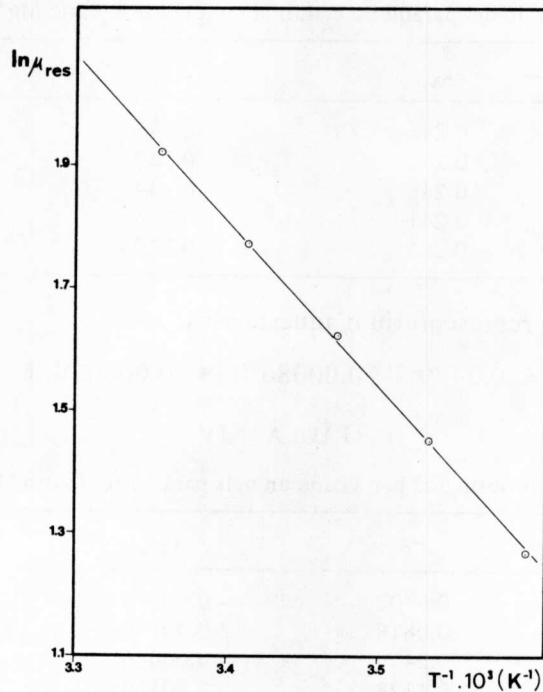


Fig. 9. Variació de la cond. esp. de la resina ( $\text{Ca}^{2+}$ ) amb la temperatura.

Fent la regressió lineal, obtenim:

$$\begin{aligned} \ln A_2 &= 10.950 & A_2 &= 5.698 \cdot 10^4 \\ -\frac{E_2}{R T} &= -2689.11 & E_2 &= 5344 \text{ cal./mol} \\ r &= 0.9995 \text{ (coeficient de regressió)} \end{aligned}$$

El coeficient de regressió és bo, la qual cosa indica que l'ajust és satisfactori.

#### 4.6.3. Catió $Mg^{2+}$

##### 4.6.3.1. Paràmetres del model

En aquest apartat analitzarem d'una forma completa la variació del paràmetre  $c$  amb la temperatura (taula núm. XIII). Els polinomis obtinguts per a la resta de paràmetres són presentats a la taula núm. XIV.

TAULA XIII

Variació del paràmetre  $c$  amb la temperatura (catió  $Mg^{2+}$ )

T (°C)	$c_{exp}$	$c_{calc}$	% error
5	0.243	0.246	0.56 (+)
10	0.245	0.243	0.83 (-)
15	0.246	0.244	0.81 (-)
20	0.241	0.246	1.95 (+)
25	0.251	0.250	0.40 (-)

El polinomi representatiu d'aquesta sèrie és:

$$c = 0.2479 - 0.00086 T + 0.000038 T^2$$

TAULA XIV

Polinomis obtinguts per a cada un dels paràmetres (catió  $Mg^{2+}$ )

Paràmetre	$P_0$	$P_1$	$P_2$
a	0.6702	- 0.00070	0.000015
b	0.0819	0.00156	- 0.000053
c	0.2479	- 0.00086	0.000038
d	0.1128	0.00139	- 0.000056
e	0.8872	- 0.00139	0.000056



A la vista dels percentatges d'error, podem concloure que l'ajust és satisfactori, conclusió extrapolable a la resta de paràmetres.

4.6.3.2. Conductivitat específica de la resina

Mitjançant un tractament anàleg a l'apartat 4.6.1.2 obtenim els resultats representats a la figura 10.

Fent la regressió lineal, obtenim:

$$\begin{aligned} \ln A_3 &= 11.967 & A_3 &= 1.5744 \cdot 10^5 \\ -\frac{E_3}{R T} &= -3039.68 & E_3 &= 6040 \text{ cal./mol} \\ r &= 0.9987 \text{ (coef. de regressió)} \end{aligned}$$

El coeficient de regressió és bo. Per tant, l'ajust és satisfactori.

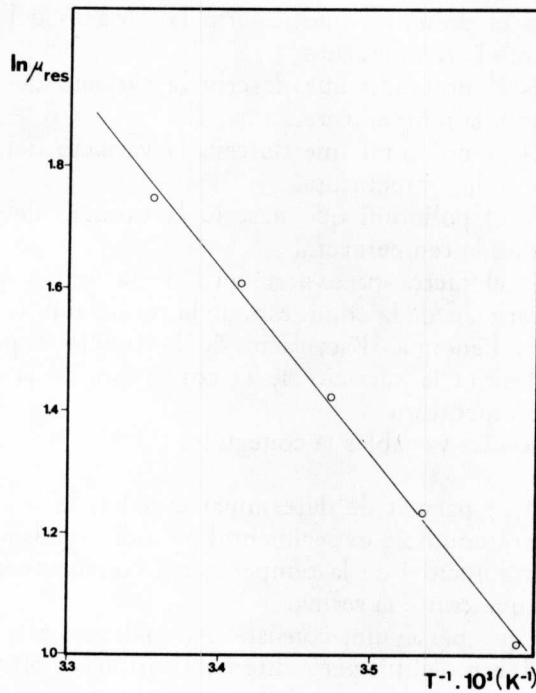


Fig. 10. Variació de la cond. esp. de la resina ( $\text{Mg}^{2+}$ ) amb la temperatura.

#### 4.7. Comparació dels valors de la cond. esp. del llit entre les diferents formes catióniques de la resina

Les aproximacions polinòmiques i exponencials desenvolupades en l'apartat anterior 4.6 permeten de construir a partir del model de Wyllie una expressió del tipus  $C = f(\mu_{\text{aig}}, T)$  específica de cada catió. Aquesta expressió té la forma següent:

$$C_i = \frac{(P_a)_i \mu_{\text{aig}} A_i e^{-\frac{E_i}{R T}}}{(P_d)_i \mu_{\text{aig}} + (P_e)_i A_i e^{-\frac{E_i}{R T}}} + (P_b)_i A_i e^{-\frac{E_i}{R T}} + (P_c)_i \mu_{\text{aig}} \quad (4.7)$$

- on:  $i$  : és el subíndex que especifica el tipus de catió analitzat. Si pren el valor 1 correspon al catió  $\text{Na}^+$ , si és 2 correspon al catió  $\text{Ca}^{2+}$  i si és 3 al catió  $\text{Mg}^{2+}$ .
- $P_a$  : és el polinomi que descriu la variació del paràmetre a amb la temperatura.
- $P_b$  : és el polinomi que descriu la variació del paràmetre b amb la temperatura.
- $P_c$  : és el polinomi que descriu la variació del paràmetre c amb la temperatura.
- $P_d$  : és el polinomi que descriu la variació del paràmetre d amb la temperatura.
- $P_e$  : és el polinomi que descriu la variació del paràmetre e amb la temperatura.
- $A_i$  : és el factor preexponencial de la funció que descriu la variació de la cond. esp. de la resina amb la temperatura.
- $E_i$  : és l'energia d'activació de la funció exponencial que descriu la variació de la cond. esp. de la resina amb la temperatura.
- $\mu_{\text{aig}}$  i  $T$ : són les variables ja conegudes.

L'equació (4.7) permet de determinar el valor de la cond. esp. del llit per a qualsevol condició experimental (és a dir, qualsevol valor de la cond. esp. de la solució i de la temperatura) coneixent exclusivament el tipus de catió que conté la resina.

La finalitat que perseguim consisteix a analitzar si la diferència de valors de la cond. esp. del llit per a diferents cations és prou gran perquè la mesura d'aquesta variable constitueixi un bon sistema de control per al procés de descalcificació.

En general, les resines són fornides en forma de  $\text{Na}^+$ . El procés de descalcificació consisteix en la substitució dels cations  $\text{Na}^+$  originals pels cations  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  en el si de la resina. Per tant, la comparació ha d'ésser duta a terme entre el valors de la cond. esp. del llit corresponent al catió  $\text{Na}^+$  i al catió  $\text{Ca}^{2+}$ , o entre els corresponents al catió  $\text{Na}^+$  i al catió  $\text{Mg}^{2+}$ .

Aquestes comparacions han estat fetes per a totes les temperatures analitzades,<sup>10</sup> però en aquest treball només presentem les corresponents a  $T = 15^\circ\text{C}$  (taules núms. XV i XVI). Així, l'estalvi d'espai és important i les conclusions que en podem extreure són les mateixes. D'altra banda, però, és impossible d'observar la lleugera dependència de la diferència entre cond. esp. del llit per a diferents cations ( $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) amb la temperatura.

Les dades es presenten en taules que contenen les variables següents:

1. —  $\mu_{\text{aig}}$  : Cond. esp. de la solució ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
2. —  $C_{\text{Na}^+}$  : Cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Na}^+$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
3. —  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  : Cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).
4. —  $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Ca}^{2+}}$  : Quocient entre les dues cond. esp. del llit.

En la taula núm. XVI la variable  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  és substituïda per la  $C_{\text{Mg}^{2+}}$ , que té una significació anàloga.

Els resultats obtinguts en les taules núms. XV i XVI permeten d'afirmar que la cond. esp. del llit per a la resina en forma  $\text{Na}^+$  és prou més ele-

TAULA XV

Comparació entre la forma  $\text{Na}^+$  i la forma  $\text{Ca}^{2+}$  ( $T = 15^\circ\text{C}$ )

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{Na}^+}$	$C_{\text{Ca}^{2+}}$	$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Ca}^{2+}}$
0.050	1.743	0.639	2.72
2.353	8.699	3.898	2.23
4.567	11.285	4.911	2.29
6.961	12.866	5.696	2.25
9.265	14.057	6.409	2.19
13.873	15.950	7.758	2.05
18.481	17.556	9.065	1.93
23.088	19.034	10.350	1.83
27.696	20.443	11.630	1.75
30.000	21.131	12.270	1.72

## TAULA XVI

Comparació entre la forma  $\text{Na}^+$  i la forma  $\text{Mg}^{2+}$  ( $T = 15^\circ\text{C}$ )

$\mu_{\text{aig}}$	$C_{\text{Na}^+}$	$C_{\text{Mg}^{2+}}$	$C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Mg}^{2+}}$
0.050	1.743	0.653	2.66
2.353	8.699	3.492	2.49
4.567	11.285	4.325	2.60
6.961	12.866	4.992	2.57
9.265	14.057	5.609	2.50
13.873	15.950	6.790	2.34
18.481	17.556	7.943	2.21
23.088	19.034	9.084	2.09
27.696	20.443	10.210	2.00
30.000	21.131	10.780	1.95

vada que la cond. esp. per a la resina en forma  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . El quocient entre elles oscilla al voltant de 2 o més per a tot el marge de conductivitats, i augmenta lleugerament en fer-ho la temperatura. Per tant, és fàcil de concloure que la mesura d'aquesta variable pot constituir un sistema de control eficaç en el procés d'estovament d'aigües per bescanvi iònic.

En el proper apartat hom veurà el mètode pràctic d'aplicació d'aquest sistema de control.

## 5. MÈTODE PRÀCTIC D'APLICACIÓ

El procés de bescanvi en una columna (substitució de cations  $\text{Na}^+$  per cations  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  a la resina en un procés d'estovament d'aigües) no es produeix d'una forma simultània en tot el seu volum de resina, sinó en una zona molt concreta anomenada "*zona de transferència de matèria*". Aquesta zona acostuma a ésser una superfície transversal (figura 11), de gruix variable segons les característiques de la resina, el cabal de circulació, etc., i es va movent en sentit descendent si la circulació de l'aigua a tractar també és en aquest sentit. A causa de l'existència d'aquesta "*zona de transferència*", la massa de resina queda dividida en dues parts plenament diferenciades: la part superior, que conté la resina ja exhaurida (tots els cations  $\text{Na}^+$  atrapats a la resina han estat substituïts pels  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ), i la part inferior, que conté la resina encara susceptible de bescanvi.

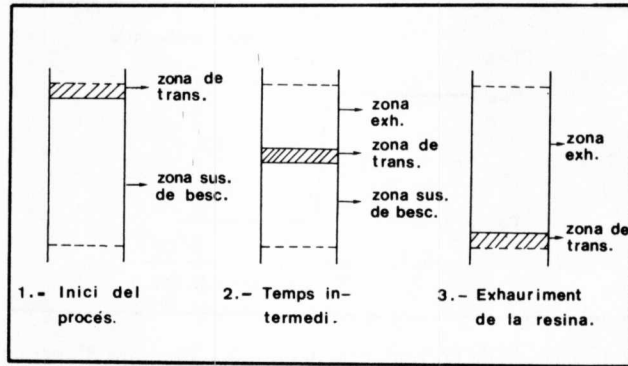


Fig. 11. Evolució de la "zona de transferència de matèria" durant el procés de bescanvi iònic.

Evidentment, quan la "zona de transferència" assoleix la part més inferior de la columna, hom pot afirmar que la resina és pràcticament exhaurida, la qual cosa vol dir que s'ha transformat completament de forma  $\text{Na}^+$  a forma  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

L'estratègia que cal seguir per a aplicar el sistema de control proposat, consisteix a col·locar la cèl·lula de plàstic a la part més inferior de la massa de la resina (deixant un petit marge de seguretat), de manera que pugui ésser mesurada la cond. esp. del llit en aquesta zona. Mentre hi ha resina susceptible de bescanvi (zona inferior), la cond. esp. del llit que ens ofereix la cèl·lula correspon a una resina en forma  $\text{Na}^+$ . Però, quan la "zona de transferència" arriba a l'alçada de la cèl·lula, cosa que vol dir que la resina és a prop de l'exhauriment, aquesta ens oferirà la cond. esp. del llit corresponent a una resina en forma  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Com que hem comprovat que la diferència entre aquestes dues conductivitats és important, aquell fenomen constituirà un indicador extraordinari de l'exhauriment de la resina.

Si disposàvem d'un registrador de conductivitats, obtindríem un perfil de variació amb el temps d'operació com el de la figura 12.

Mentre la cond. esp. del llit es manté constant i igual a  $C_{\text{Na}}$  + vol dir que encara hi ha una zona de resina en forma sòdica i, per tant, susceptible de bescanvi. Ara bé, quan es produeix el salt de conductivitats vol dir que la "zona de transferència" ha arribat a l'alçada de la cèl·lula (part més inferior de la columna) i per tant la resina és exhaurida. El salt produït serà més o menys brusc segons el gruix de la "zona de transferència".

Finalment, cal afegir que la mesura de la cond. esp. del llit ha d'ésser complementada amb la mesura de la cond. esp. de l'aigua i la de la temperatura. Així és degut al fet que algunes vegades el salt en la

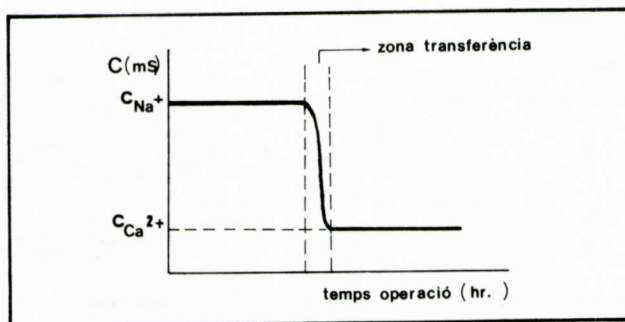


Fig. 12. Perfil de variació de la cond. esp. del llit amb el temps d'operació.

cond. esp. del llit és producte no de la substitució del catió de la resina, sinó d'una variació important en la cond. esp. de l'aigua que circula o d'una variació de la temperatura.

Aleshores, l'automatització del procés de regeneració mitjançant aquest sistema de control consisteix a recollir el senyal corresponent a la cond. esp. del llit, corregir-lo segons el valor de la cond. esp. de l'aigua (o el seu senyal corresponent) i el de la temperatura (o el seu senyal corresponent) per tal de determinar la cond. esp. de la resina, que és la que en realitat varia d'una forma acusada segons el tipus de catió contingut a la resina. Si el senyal resultant supera la consigna prefixada de disseny, això provoca automàticament l'encesa del sistema regenerador.

## 6. CONCLUSIONS

Com a conseqüència de tot això que precedeix, podem extreure les conclusions següents:

El model de Wyllie descriu perfectament la variació de la cond. esp. del llit en funció de la cond. esp. de l'aigua a tractar i de la cond. esp. de la resina, tant per al catió  $Na^+$ , com per als cations  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ .

Els paràmetres del model corresponents a un catió varien amb la temperatura. Aquesta variació es pot aproximar d'una forma empírica a un polinomi de  $2n$  grau, i comporta en tots els casos ajustos molt satisfactoris.

Anàlogament, la variació de la cond. esp. de la resina amb la temperatura respon a una funció exponencial d'Arrhenius, confirmant així les hipòtesis observades en algunes referències bibliogràfiques.

Introduint aquestes darreres aproximacions al model de Wyllie, ha estat construïda una expressió del tipus  $C = f(\mu_{aig}, T)$ , que permet de

determinar la cond. esp. del llit per a qualsevol condició experimental, coneixent només el tipus de catió contingut a la resina. Per tant, queda completament descrit el comportament elèctric del sistema.

La diferència entre els valors de la cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Na}^+$  i els valors quan és en forma  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  és prou gran perquè la mesura d'aquesta variable sigui útil per a aplicar-la com a sistema de control.

Finalment, ha estat elaborada una estratègia per a aplicar d'una forma pràctica aquest sistema de control.

## 7. NOMENCLATURA

- C : Cond. esp. del llit porós ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq. 4.1 i 4.2).  
 $C_{\text{exp}}$  : Cond. esp. del llit porós experimental ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 3.1).  
 $C_{\text{calc}}$  : Cond. esp. del llit porós calculada per al model ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 3.1).  
 $C_{\text{Na}^+}$  : Cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Na}^+$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 4.7).  
 $C_{\text{Ca}^{2+}}$  : Cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 4.7).  
 $C_{\text{Mg}^{2+}}$  : Cond. esp. del llit quan la resina és en forma  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 4.7).  
 $\mu_{\text{aig}}$  : Cond. esp. de l'aigua a tractar ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 4.1 i 4.2).  
 $\mu_{\text{res}}$  : Cond. esp. de la resina ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (eq 4.1 i 4.2).  
a, b, c, d, i e : Paràmetres del model de Wyllie (eq 4.1 i 4.2).  
g : Funció d'error en l'ajust al model teòric, definida per l'eq 3.1.  
E : Valor mínim de g.  
T : Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  i  $^{\circ}\text{K}$  en eq 4.5 i 4.6).  
 $A_1$  : Factor preexponencial per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Na}^+$  (eq 4.5 i 4.6).  
 $A_2$  : Factor preexponencial per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Ca}^{2+}$ .  
 $A_3$  : Factor preexponencial per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Mg}^{2+}$ .  
 $E_1$  : Energia d'activació per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Na}^+$  (cal/mol) (eq 4.5 i 4.6).  
 $E_2$  : Energia d'activació per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Ca}^{2+}$  (cal/mol).  
 $E_3$  : Energia d'activació per a la cond. esp. de la resina en forma  $\text{Mg}^{2+}$  (cal/mol).

- $P_a$  : Polinomi que descriu la variació del paràmetre a amb la temperatura (eq 4.7).  
 $P_b$  : Polinomi que descriu la variació del paràmetre b amb la temperatura (eq 4.7).  
 $P_c$  : Polinomi que descriu la variació del paràmetre c amb la temperatura (eq 4.7).  
 $P_d$  : Polinomi que descriu la variació del paràmetre d amb la temperatura (eq 4.7).  
 $P_e$  : Polinomi que descriu la variació del paràmetre e amb la temperatura (eq 4.7).  
 $P_0, P_1$  i  $P_2$  : Paràmetres dels polinomis  $P_a, P_b, P_c, P_d$  i  $P_e$ .  
 $R$  : Constant dels gasos ideals (cal/°K mol).

## 8. AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat dut a terme amb la col·laboració de l'empresa CIDA-HIDROQUIMICA, introduïda en la branca del control i la instrumentació en els processos de tractament d'aigües, dins d'un "*Plan Concertado de Investigación*" del Ministerio de Educación y Ciencia.



## CONTROL DE DESCALCIFICACIÓ

### BIBLIOGRAFIA

1. VISOTSKII, S. P., *Teploenergetika*, 16 (9), 21-24 (1969).
2. HELFFERICH, F., "*Ion Exchange*", p. 323 (1962). Mac Graw-Hill.
3. HIMMELBLAU, D. M., "*Applied Nonlinear Programming*", pp. 458-468 (1972).
4. GREBENYUK, V. D., N. P. GNUSIN, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, pp. 22-27 (1967).
5. CHERNOBEREZHSKII, YU. M., K. I. OMAROVA, *Kolloidnyi Zhurnal*, Vol. 36, No. 6, pp. 1127-1132 (1974).
6. HELFFERICH, F., "*Ion Exchange*", pp. 323-325 (1962). Mac Graw-Hill.
7. GNUSIN, N. P., V. D. GREBENYUK, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, No. 12, 3050 (1965).
8. GNUSIN, N. P., V. D. GREBENYUK i A. P. FOMIN, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, No. 6, pp. 31-35. November-December (1968).
9. SAMER, M. C., P. F. SOUTHWICK, K. S. SPIEGLER i M. R. J. WYLLIE, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 2187 (1955). La referència indirecta és: Helfferich, F., "*Ion Exchange*", p. 490 (1962).
10. SERRA, A., "*Control del procés de descalcificació per bescanvi iònic mitjançant mesures de conductivitat*". Tesi de Llicenciatura (1982).
11. SPIEGLER, K. S., R. L. YOEST i M. R. J. WYLLIE. *Discussions Faraday Soc.*, 72, 4832 (1956). La referència indirecta és la mateixa que en la.<sup>9</sup>
12. WYLLIE, M. R. J. i P. F. SOUTHWICK, *Gulf Research Dev. Comp., Tech. Rept.*, 3750, (1953). La referència indirecta és la mateixa que en la.<sup>9</sup>