

Ciśnieniowe zależności grubości stężeniowych warstw granicznych dla membran polimerowych

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK,
ALEKSANDRA ZYSKA, ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

W oparciu o formalizm Kedem-Katchalsky'ego, otrzymano model matematyczny umożliwiający obliczenie charakterystyk ciśnieniowych grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jedno-membranowym. Ten model zawiera parametry transportowe membrany i roztworów oraz objętościowy strumień osmotyczny. Wielkości te wyznaczono w serii niezależnych eksperymentów.

Obliczone wartości δ są nieliniowo zależne od różnicy ciśnień mechanicznych dla tej samej różnicy stężenia badanego roztworu i konfiguracji układu membranowego. Owe nieliniowości są efektem konkurencyjności, między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji oraz ciśnieniowej modyfikacji pola stężeń.

Słowa kluczowe: membrana polimerowa, transport membranowy, grubość stężeniowej warstwy granicznej, ciśnienie mechaniczne, strumień objętościowy

Mechanical pressure dependencies of the concentration boundary layers for polymeric membrane

Summary

On a basis of the Kedem-Katchalsky formalism, the mathematical model enabling the calculation of mechanical pressure estimation characteristic of the concentration boundary layers thicknesses (δ) in a single-membrane system containing binary solutions was obtained.

This model contains transport membrane, solution parameters and volume osmotic flux. These values were determined in a series of independent experiments. Calculated values δ are nonlinearly dependent on mechanical pressure difference for the same concentration of investigated solutions and membrane system configuration. These nonlinearities are an effect of a competition between spontaneously occurring diffusion, convection processes and modification of concentration field by mechanical pressure.

Key words: polymeric membrane, membrane transport, thickness of concentration boundary layers, mechanical pressure, volume flux

WSTĘP

Polaryzacja stężeniowa jest ważnym procesem generowanym przez dyfuzję, występującym zarówno w sztucznych jak i biologicznych układach membranowych [1–4]. Przejawem tego zjawiska jest między innymi spontaniczna kreacja po obydwu stronach membrany, rozdzielającej dwa roztwory o różnych stężeniach stężeniowych warstw granicznych. Warstwy te pełnią rolę dodatkowych barier kinetycznych dla transportu membranowego szybko przenikających substancji [5–8]. Podstawowym parametrem stężeniowych warstw granicznych odno-

szącym się do ich kinetyki jest grubość (δ), którą można wyznaczyć eksperymentalnie metodami opartymi na pomiarze odpowiedniego strumienia [1, 7, 9] oraz metodami optycznymi [10, 11].

Procesowi dyfuzji mogą towarzyszyć inne procesy o charakterze destrukcyjnym, do których zalicza się konwekcję swobodną i wymuszoną [12, 13]. Proces kreacji konwekcji swobodnej jest sterowany przez stężeniową liczbę Rayleigha [13]. Osiągnięcie przez tę liczbę wartości krytycznej uruchamia konwekcję swobodną, zmniejszającą grubość stężeniowych warstw granicznych i zwiększającą wartość gradientu stężenia na membranie. Występowanie takiego mechanizmu regulatorowego na koszt pola zewnętrznego może być podstawą objaśniania efektów osmotycznych, jak np. właściwości amplifikacyjne czy prostownicze objętościowego strumienia osmotycznego [8, 14].

Opis procesów transportu membranowego jest możliwy w ramach liniowej termodynamiki nierównowagowej [15]. Wykorzystywane są do tego celu tzw. praktyczne równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K). W przypadku objętościowych przepływów osmotycznych, w warunkach równomiernego mieszania roztworów rozdzielanych przez membranę roztworów elektrolitycznych, wartość objętościowego strumienia osmotycznego nie zależy od konfiguracji komórki membranowej. W związku z tym do jego opisu wystarczy klasyczna postać tego równania

$$J_v = L_p [\Delta P - \chi \sigma RT (C_h - C_l)] \quad (1)$$

gdzie: J_v – strumień objętościowy, L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, ΔP – różnica ciśnień hydrostatycznych, σ – współczynnik odbicia, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworów jednorodnych, χ – współczynnik osmotyczny Van't Hoffa.

Zatrzymanie mieszania mechanicznego roztworów uruchamia kreację stężeniowych warstw granicznych w konfiguracji, w której roztwór o mniejszej gęstości znajduje się nad membraną, a roztwór o większej gęstości – pod membraną (konfiguracja A). W konfiguracji B, w której roztwór o mniejszej gęstości znajduje się pod membraną, a roztwór o większej gęstości – nad membraną, może wystąpić proces konwekcji swobodnej. Dla tego przypadku równanie K-K należy zapisać w postaci zmodyfikowanej. Jedną z nich zaproponowano w poprzedniej pracy [8]

W obecnej pracy, zostaną przedstawione wyniki obliczeń zależności ciśnieniowych grubości stężeniowych warstw granicznych, $\delta = f(\Delta P)_{\Delta C = \text{const}}$ dla mem-

brany polimerowej, na podstawie opracowanego w pracy modelu matematycznego. Do obliczeń zostaną wykorzystane dane doświadczalne: parametrów transportowych membrany i roztworów oraz strumienia objętościowego.

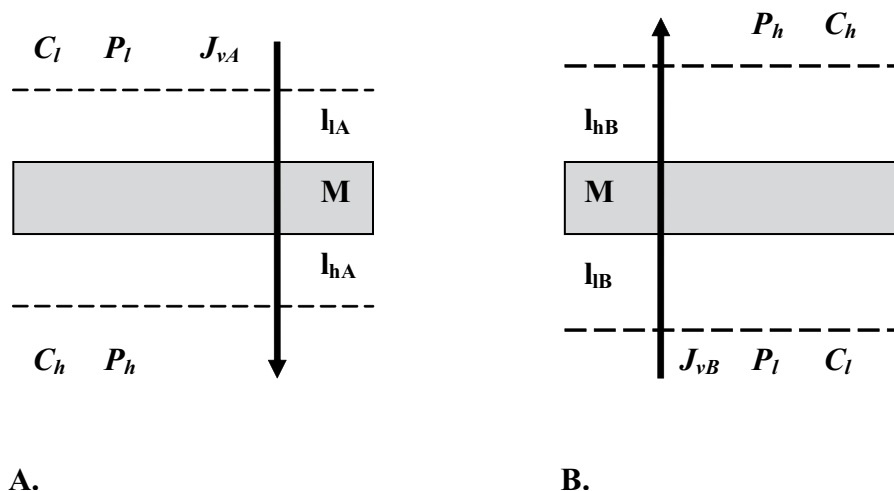
MODEL MATEMATYCZNY

Przedmiotem rozważań będzie transport membranowy w układzie, w którym ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej membrana (M) rozdziela przedziały (l) i (h), wypełnione nie mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Zakładamy, że w chwili początkowej roztwory są jednorodne zarówno całej objętości przedziałów. Ponadto zakładamy, że membrana jest izotropowa, symetryczna, elektroodbojna i selektywnie przepuszczalna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji. Będziemy badać jedynie stacjonarne procesy transportu membranowego, zachodzące w warunkach izotermicznych. W takich warunkach woda i substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_l oraz l_h , o charakterze pseudo-membran. Grubość tych warstw dla stanu stacjonarnego wynosi odpowiednio δ_h i δ_l .

Będziemy badać zależność średniej grubości stężeniowych warstw granicznych ($\delta_h = \delta_l = \delta$) od różnicy ciśnień mechanicznych, w konfiguracjach A i B tego układu membranowego, przedstawionych na rycinie 1. W konfiguracji A roztwór o stężeniu mniejszym (C_l) znajduje się w przedziale nad membraną, a roztwór o stężeniu większym (C_h) – w przedziale pod membraną. W konfiguracji B jest odwrotna kolejność ustawienia roztworów względem membrany.

Właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia – spełniające warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$ oraz współczynniki dyfuzji D_l i D_h . Strumień objętościowy przez kompleks $l_l/M/l_h$ oznaczony jest odpowiednio: dla konfiguracji A przez J_{vA} , a dla konfiguracji B – przez J_{vB} .

Opis procesów transportu membranowego w warunkach polaryzacji stężeniowej jest możliwy przy pomocy zmodyfikowanego modelu Kedem-Katchalsky'ego [15]. Dla roztworów dysocjujących objętościowe przepływy osmotyczne można opisać przy pomocy równania



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_{lA} , l_{hA} , l_{lB} i l_{hB} – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs) odpowiednio w konfiguracjach A i B, P_h i P_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; J_{vA} i J_{vB} – strumień objętościowy przez membranę, odpowiednio w konfiguracjach A i B

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_{lA} , l_{hA} , l_{lB} and l_{hB} – the concentration boundary layers (CBLs) in configurations A and B, respectively, P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; J_{vA} and J_{vB} – the volume fluxes through membrane M in configurations A and B, respectively

$$J_{vi} = L_p [\chi \sigma \zeta_i RT (C_h - C_l) - \Delta P] \quad (2)$$

gdzie: J_{vi} – strumień objętościowy zależny od konfiguracji układu membranowego ($i = A, B$), L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, ΔP – różnica ciśnień mechanicznych, σ – współczynnik odbicia, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, ζ_i – współczynnik polaryzacji stężeniowej ($0 \leq \zeta_i \leq 1$), C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworów jednorodnych. W poprzedniej pracy [16] pokazano, że dla symetrycznych warstw granicznych słuszne jest wyrażenie

$$\zeta_i = D[D + 2RT\omega\delta_i]^{-1} \quad (3)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji w roztworze, ω – współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej przez membranę.

Uwzględniając równanie (3) w (2) i dokonując niezbędnych przekształceń otrzymujemy

$$\delta_i = D\{L_p[\chi\sigma RT\Delta C - \Delta P] - J_{vi}\}^{-1}[2RT\omega(J_{vi} + L_p\Delta P)]^{-1} \quad (4)$$

gdzie: $\Delta C = C_h - C_l$, $\Delta P = P_h - P_l$.

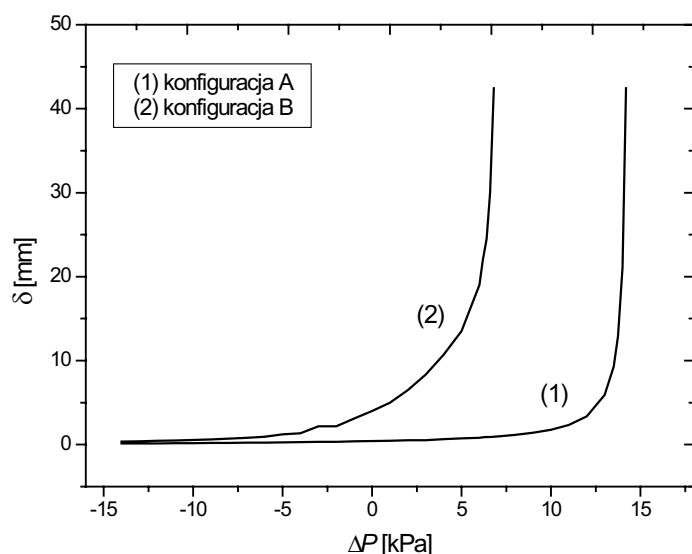
Powyższe wyrażenie zostanie wykorzystane do obliczeń zależności średniej grubości stężeniowej warstwy granicznej od wartości i znaku różnicy ciśnień mechanicznych.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia wykonano w warunkach izotermicznych ($T = 295$ K) dla membrany *Nephrophan*, rozdzielającej wodne roztwory amoniaku o stężeniach $C_h = 1$ mol l⁻¹ i $C_l = 0$ mol l⁻¹. Objętościowy strumień osmotyczny dla tych stężeń wynosił $J_{vA} = 7,2 \times 10^{-8}$ m s⁻¹ (dla konfiguracji A) i $J_{vB} = 0,8 \times 10^{-8}$ m s⁻¹ (dla konfiguracji B). Parametry transportowe owej membrany dla wodnych roztworów amoniaku wynoszą: $L_p = 5 \times 10^{-12}$ m³N⁻¹s⁻¹, $\chi = 2$, $\sigma_m = 0,01$ oraz $\omega_m = 2,7 \times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹. Współczynnik dyfuzji amoniaku w roztworze wynosił $D_2 = 2,3 \times 10^{-9}$ m²s⁻¹. Uwzględniono także tablicową wartość stałej $R = 8,31$ J mol⁻¹K⁻¹. Biorąc pod uwagę powyższe dane dotyczące membrany i roztworów oraz równanie (4), wykonano obliczenia średniej grubości δ dla różnych wartości ΔP , w zakresie od -14 kPa do +14 kPa.

Na rycinie 2 przedstawiono wyniki obliczeń zależności $\delta_i = f(\Delta P)_{\Delta C = \text{const.}}$ dla konfiguracji A (krzywa 2) i B (krzywa 1) układu membranowego. Z ryciny tej wynika, że ta zależność dla obydwu badanych konfiguracji układu membranowego jest nieliniowa. Owe nieliniowości są efektem konkurencyjności między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji oraz ciśnieniowej modyfikacji pola stężeń.

Gęstość wodnego roztworu amoniaku maleje



RYC. 2. Zależność grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) od różnicy ciśnień mechanicznych (ΔP) dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2) układu jedno-membranowego

FIG. 2 Mechanical pressure difference (ΔP) dependence of thickness concentration boundary layers (δ) for configuration A (graph 1) and configuration B (graph 2) of the single-membrane system

wraz ze wzrostem jego stężenia. W związku z tym w przypadku, gdy w przedziale pod membraną znajduje się wodny roztwór amoniaku o stężeniu $C_h = 1 \text{ mol l}^{-1}$, a w przedziale nad membraną – roztwór o stężeniu $C_l = 0 \text{ mol l}^{-1}$ (konfiguracja A), to w obszarach przymembranowych występują niestabilności grawitacyjne prowadzące do destrukcji konwekcyjnej, wytworzonych przez dyfuzję, stężeniowych warstw granicznych. W konfiguracji B, w której jest odwrotna kolejność ustawienia roztworów względem membrany, te niestabilności nie występują.

W wyniku procesów dyfuzji i konwekcji swobodnej dla omawianych konfiguracji układu membranowego, objętościowy strumień osmotyczny (dla $\Delta P = 0$) spełnia relację: $J_{vA} > J_{vB}$. W przypadku, gdy siłą napędową transportu membranowego są dwa bodźce: różnica ciśnień osmotycznych ($\Delta\pi = \chi RT\Delta C$, gdzie $\Delta C = C_h - C_l$) oraz różnica ciśnień mechanicznych (ΔP), może ulec zmianie relacja między objętościowymi strumieniami osmotycznymi. Bodziec ΔP może być czynnikiem regulatorowym zarówno znaku jak i wartości strumienia J_{vA} oraz J_{vB} , co w konsekwencji daje nieliniową zmianę wartości grubości stężeniowych warstw granicznych, jako następstwo

ciśnieniowej modyfikacji pola stężeń w otoczeniu membrany.

WNIOSKI

1. Wartość uśrednionej grubości δ jest zależna od wartości i znaku różnicy ciśnień mechanicznych oraz od ustawienia membrany względem wektora grawitacji (konfiguracji układu membranowego).

2. Nieliniowe zależności $\delta = f(\Delta P)_{\Delta C = \text{const.}}$ są efektem konkurencyjności spontanicznie zachodzących procesów dyfuzji i konwekcji oraz ciśnieniowej modyfikacji pola stężeń.

LITERATURA

- [1] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [2] SCHLICHTING H., GERSTEN K.: *Boundary layers theory*, Springer, Berlin, 2004.
- [3] LEVITT M. D., STROCCHI D., LEVITT G.: Human jejunum unstirred layer: evidence for efficient luminal stirring. *Am. J. Physiol.* (1989), 93, 631–647.
- [4] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane-solution inter-face. *Desalination* (1971), 9, 367–385.
- [5] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. *Biochem. Biophys. Acta* (1973), 298, 27–31.
- [6] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial „unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185–204.
- [7] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO Y. N.: The size of the unstirred layer as a function of the solute diffusion coefficient. *Biophys. J.* (1998), 75, 1403–1409.
- [8] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [9] ŚLĘZAK A.: Metoda określania grubości stężeniowych warstw granicznych na podstawie pomiarów objętościowego strumienia osmotycznego roztworów ternarych. *Polim. Med.* (2008), 38, 35–39.
- [10] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physic. A.* (2003), 326, 360–369.

- [11] FERNÁNDEZ-SEMPRE J., RUIZ-BEVIÁ F., GARCIA-ALGADO P., SALCEDO-DIAZ R.: Visualization and modeling of the polarization layer and reversible adsorption process in PEG-10000 dead-end ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* (2009), 342, 279–290.
- [12] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E* (2000), 62, 2238–2251.
- [13] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94–100.
- [14] ŚLĘZAK A., JASIK-ŚLĘZAK J., WĄSIK J., SIEROŃ A., PILIS W.: Volume osmotic flows on non-homogeneous electrolyte solutions through horizontally mounted membrane. *Gen. Physiol. Biophys.* (2002), 21, 115–146.
- [15] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [16] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ŚLĘZAK I. H., WĄSIK S.: Permeability coefficient model equations of the complex: membrane-concentration boundary layers for ternary nonelectrolyte solutions. *J. Membr. Sci.* (2005), 267, 50–57.

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
Al Armii Krajowej 36b
42-200 Częstochowa,
e-mail: ajslezak@zim.pcz.pl

