

Relacja między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK,
ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego,
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Korzystając z termodynamicznego formalizmu Kedem-Katchalsky'ego opracowano model matematyczny, opisujący relację między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę. Tę relację wyraża parametr ζ_s , który jest ilorazem tych współczynników. Obliczenia przeprowadzone na podstawie otrzymanego równania kwadratowego pokazały, że dla membrany polimerowej o ustalonych właściwościach transportowych, parametr ζ_s jest nieliniową funkcją stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę.

Ten parametr może być miarą odległości układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego. Pojawienie się niestabilności, związane z łamaniem symetrii stężeniowych warstw granicznych względem kierunku grawitacyjnego, powoduje wzrost wartości tego współczynnika. Jest to oznaką pojawienia się dyfuzyjno-konwekcyjnego transportu masy.

Słowa kluczowe: membrana polimerowa, transport membranowy, dyfuzja, równania Kedem-Katchalsky'ego

Relation between effective and real solute permeability coefficients through polymeric membrane

Summary

Using Kedem-Katchalsky thermodynamic formalism the mathematical model describing relation between effective and real solute permeability coefficients through a membrane was elaborated. The relation is described by parameter ζ_s , which is the quotient of these coefficients. Calculations performed on the basis of obtained quadratic equation show that for a polymeric membrane with fixed transport properties parameter ζ_s is nonlinear function of solution concentration.

The value of this parameter can express the distance between a system and stable diffusion state. Appearance of unstability related with breaking symmetry of concentration boundary layers towards the gravitation direction causes increase of the coefficient value. This is the sign of appearance of diffusion-convection of mass transport.

Key words: polymeric membrane, membrane transport, diffusion, Kedem-Katchalsky equations

WPROWADZENIE

Podstawowym narzędziem wykorzystywanym do opisu strumienia objętościowego (J_v) i strumienia solutu (J_s) przez pojedyncze membrany polimerowe i ich układy, rozdzielające jednorodne roztwory roztworów nieelektrolitów, są równania Kedem-Katchalsky'ego [1]. W tym podejściu właściwości transportowe membrany, traktowanej jak „czarna skrzynka”, są scharakteryzowane przez współczynniki fe-

nomenologiczne (L_p , σ_m , ω_m). Postać tych równań jest następująca:

$$J_v = L_p \Delta P - L_p \sigma_m \Delta \pi \quad (1)$$

$$J_s = \omega_m \Delta \pi + J_v (1 - \sigma_m) \bar{C} \quad (2)$$

W powyższych równaniach L_p , σ_m oraz ω_m oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu. Pierwszy człon prawej strony równania (1) jest objętościowym strumieniem hydraulicznym, a drugi – objętościowym strumieniem osmotycznym. Pierwszy człon równania (2) opisuje strumień dyfuzyjny, a drugi – strumień adwekcyjny. $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi = RT (C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej a temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – stężenia roztworów). $\bar{C} = (C_h - C_l) [\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2} (C_h + C_l)$ jest średnim stężeniem solutu w membranie. Wartości liczbowe współczynników L_p , σ_m oraz ω_m można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów [1].

Teza o kreacji warstw nie mieszanych (unstirred layers) w transporcie membranowym, nazwanych w latach późniejszych stężeniowymi warstwami granicznymi została wysunięta przez J. Dainty'ego [2] i wielokrotnie potwierdzona w wielu badaniach [np. 3–8]. Tworzenie się tych warstw jest procesem występującym zarówno w układach modelowych jak i biologicznych, w których selektywna membrana (M) rozdziela dwa niejednorodne roztwory tych samych lub różnych substancji [9,10]. Owe warstwy tworzą się spontanicznie po obydwu stronach membrany i pełnią rolę dodatkowych barier kinetycznych dla szybko przenikających substancji, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [11–16]. Podstawowym procesem uczestniczącym w kreacji stężeniowych warstw granicznych jest dyfuzja [8]. Proces kreacji stężeniowych warstw granicznych nazywany jest polaryzacją stężeniową [17]. W procesie ich destrukcji, przy spełnieniu określonych warunków, mogą uczestniczyć przepływy konwekcyjne (swobodne i wymuszone), osmotyczne, hydrauliczne czy elektroosmotyczne [1, 4, 9, 18].

Jeśli membrana (M), dla której współczynnik przepuszczalności solutu wynosi ω , rozdziela roztwory o stężeniach C_h i C_l ($C_h > C_l$), to w obszarze styku C_h/M powstaje stężeniowa warstwa graniczna l_h o grubości δ_h , a w obszarze styku M/C_l – stężeniowa warstwa graniczna l_l o grubości δ_l . W 1963 roku B. Z. Ginzburg i A. Katchalsky wprowadzili do opisu

transportu przez membrany polimerowe, współczynnik przepuszczalności solutu przez kompleks $l_h/M/l_l$ oznaczany zwykle przez ω_s ($\omega_s \leq \omega_m$) [3]. W pracy tej wykazano, że współczynniki ω_s i ω_m dla roztworów binarnych, w warunkach dyfuzyjnych ($J_v=0$, gdzie J_v jest strumieniem objętościowym roztworu), są związane ze sobą następującym wyrażeniem:

$$\frac{1}{\omega_s} = \frac{1}{\omega_m} + RT \left(\frac{\delta_h}{D_h} + \frac{\delta_l}{D_l} \right) \quad (3)$$

gdzie: D_l i D_h – stałe dyfuzji w obszarach warstw odpowiednio l_l i l_h .

Iloraz współczynników ω_s i ω_m , definiuje bezwymiarowy współczynnik polaryzacji stężeniowej (ζ_s):

$$\zeta_s = \frac{D_h D_l}{D_h D_l + \omega_m RT (D_l \delta_h + D_h \delta_l)} \quad (4)$$

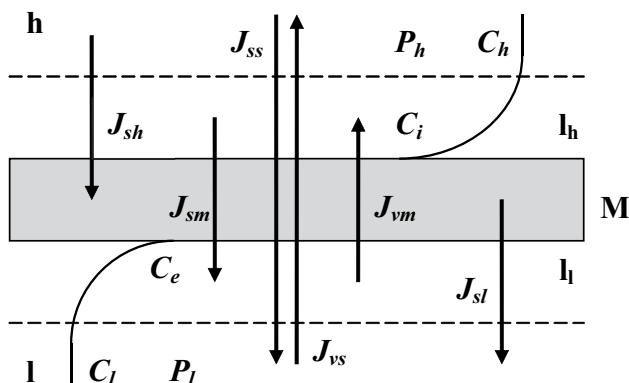
Wartości tego współczynnika spełniają relację: $0 \leq \zeta_s \leq 1$. Polaryzacja stężeniowa jest maksymalna wtedy, gdy $\zeta_s \rightarrow 0$, oraz minimalna, gdy $\zeta_s \rightarrow 1$. Współczynnik ζ_s pokazuje relację między efektywnym (ω_s) i rzeczywistym (ω_m) współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową

W obecnej pracy, korzystając z metody Ginzburga-Katchalsky'ego [3] i równań Kedem-Katchalsky'ego [1], wyprowadzimy wyrażenie ilustrujące relację w postaci ilorazu, między efektywnymi (ω_s) i rzeczywistymi (ω_m) współczynnikami przepuszczalności solutu. Pokażemy, że ów iloraz wyrażony w postaci współczynnika ζ_s , jest zależny od parametrów transportowych membrany i roztworów, grubości stężeniowych warstw granicznych oraz strumienia solutu i/lub strumienia objętościowego.

UKŁAD MEMBRANOWY

Rozpatrzmy transport membranowy w przedstawionym na ryc. 1 układzie, w którym membrana (M) ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej, rozdziela przedziały (l) i (h) wypełnione rozcieńczonymi i nie mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Zakładamy, że membrana jest izotropowa, symetryczna, elektrooobojętna i selektywna dla wody i rozpuszczonej w niej substancji. Ponadto zakładamy, że roztwory w chwili początkowej ($t=0$) są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów jak i na powierzchni styku roztworów z membraną.

Dla uproszczenia obliczeń, rozważać będziemy



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs), P_h i P_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; C_e i C_i – stężenia roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę M; J_{vs} – strumień objętościowy przez kompleks $l_l/M/l_h$; J_{sl} , J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l , l_h oraz membranę M; J_{ss} – strumień solutu przez kompleks $l_l/M/l_h$

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers (CBLs), P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; C_e and C_i – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume fluxes through membrane M; J_{vs} – the volume fluxes through complex $l_l/M/l_h$; J_{sl} , J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through layers l_l , l_h and membrane, respectively; J_{ss} – the solute fluxes through complex $l_l/M/l_h$

jedynie stacjonarne i izotermiczne procesy transportu membranowego. Dla $t > 0$, woda i substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_h oraz l_l , o charakterze pseudo-membran. Grubość tych warstw w stanie stacjonarnym wynosi odpowiednio δ_h i δ_l . Uformowane warstwy powodują, że w stanie stacjonarnym stężenia roztworów na stykach l_h/M i M/l_l zmieniają się odpowiednio do wartości C_i oraz C_e ($C_h > C_i > C_e$, $C_i > C_e > C_l$). W związku z tym różnice ciśnień osmotycznych przez warstwę l_h , membranę (M), warstwę l_l oraz kompleks $l_l/M/l_h$ można zapisać przy pomocy następujących wyrażeń:

$$\Delta\pi_l = RT(C_e - C_l) \quad (5)$$

$$\Delta\pi_m = RT(C_i - C_e) \quad (6)$$

$$\Delta\pi_h = RT(C_h - C_i) \quad (7)$$

$$\Delta\pi = RT(C_h - C_l) \quad (8)$$

Między lewymi stronami wyrażeń (3)–(6) zachodzi związek

$$\Delta\pi = \Delta\pi_l + \Delta\pi_m + \Delta\pi_h \quad (9)$$

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [1] właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez membranę jest oznaczony odpowiednio przez J_{vm} i J_{sm} . Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$, współczynniki dyfuzji D_l i D_h oraz współczynniki przepuszczalności solutu ω_l i ω_h . Strumienie substancji rozpuszczonej przez warstwy l_l i l_h są oznaczone odpowiednio przez J_{sl} i J_{sh} . Współczynniki transportowe kompleksu $l_l/M/l_h$ określone są przez współczynniki: odbicia (σ_s) i przepuszczalności solutu (ω_s). Między współczynnikami σ_m , σ_s , ω_m i ω_s zachodzi relacja [19]

$$\xi_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_m} = \frac{\omega_s}{\omega_m} \quad (10)$$

Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez kompleks $l_l/M/l_h$ oznaczono odpowiednio przez J_{vs} i J_{ss} .

RELACJA MIĘDZY EFEKTYWNYM I RZECZYWISTYM WSPÓŁCZYNNIKIEM PRZEPUSZCZALNOŚCI SOLUTU PRZEZ MEMBRANĘ

Analizę transportu przez powyżej opisany układ dwumembranowy przeprowadzimy w oparciu o formalizm termodynamiczny Kedem-Katchalsky'ego, którego podstawę stanowią równania (1) i (12) [1]. Korzystając z równania (2), opisującego strumień solutu przez warstwę l_l , membranę (M), warstwę l_h i kompleks $l_l/M/l_h$, można zapisać odpowiednio w następującej postaci [20]:

$$J_{sl} = \omega_l \Delta\pi_l + J_{vl} \bar{C}_l \quad (11)$$

$$J_{sm} = \omega_m \Delta\pi_m + J_{vm} (1 - \sigma_m) \bar{C}_m \quad (12)$$

$$J_{sh} = \omega_h \Delta\pi_h + J_{vh} \bar{C}_h \quad (13)$$

$$J_{ss} = \omega_s \Delta \pi + J_{vs} (1 - \sigma_s) \bar{C} = \xi_s \omega_m \Delta \pi + J_{vs} (1 - \xi_s \sigma_m) \bar{C} \quad (14)$$

gdzie:

$$\bar{C}_l = (C_e - C_l) [\ln(C_e C_l^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_e + C_l) \quad (11a)$$

$$\bar{C}_m = (C_i - C_e) [\ln(C_i C_e^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_i + C_e) \quad (12a)$$

$$\bar{C}_h = (C_h - C_i) [\ln(C_h C_i^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_h + C_i) \quad (13a)$$

$$\bar{C} = (C_h - C_l) [\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_h + C_l) \quad (14a)$$

W stanie ustalonym spełniony jest następujący warunek

$$J_{sl} = J_{sm} = J_{sh} = J_{ss} = J_s \quad (15)$$

Z kolei, korzystając z równania (1), opisującego strumień objętościowy przez membranę (M) i kompleks $l_l/M/l_h$, można zapisać odpowiednio w następującej postaci [20]:

$$J_{vm} = L_p (\Delta P - \sigma_m \Delta \pi_m) \quad (16)$$

$$J_{vs} = L_p (\Delta P - \sigma_s \Delta \pi) = L_p (\Delta P - \xi_s \sigma_m \Delta \pi) \quad (17)$$

W stanie ustalonym spełniony jest następujący warunek

$$J_{vm} = J_{vs} = J_v \quad (18)$$

$$\gamma_1 = J_s - [L_p \Delta P - \frac{1}{2} \xi_s L_p \sigma_m RT (C_h - C_l)] (C_h + C_l) \quad (21)$$

$$\gamma_2 = J_s - [L_p \Delta P - \frac{1}{2} \xi_s L_p \sigma_m RT (C_h - C_l)] (2C_l + \Delta C) \quad (22)$$

$$\gamma_3 = J_s - [L_p \Delta P - \frac{1}{2} \xi_s L_p \sigma_m RT (C_h - C_l)] (C_h + C_l) = \gamma_1 \quad (23)$$

$$\gamma_4 = J_s - [L_p \Delta P - \frac{1}{2} \xi_s L_p \sigma_m RT (C_h - C_l)] (2C_h - \Delta C) \quad (24)$$

Uwzględniając wyrażenia (21)–(24) w równaniu (20) otrzymujemy

$$a_1 \xi_s^2 + a_2 \xi_s - a_3 = 0 \quad (25)$$

gdzie:

$$a_1 = \frac{1}{2} \chi \{ \omega_m RT [(2C_l + \Delta C) D_h \delta_l + (2C_h - \Delta C) D_l \delta_h] + (C_h + C_l) D_l D_h \} \quad (25a)$$

$$a_2 = \omega_m RT \{ J_s (D_h \delta_l + D_l \delta_h) - \frac{1}{2} L_p \Delta P [(2C_l + \Delta C) D_h \delta_l + (2C_h - \Delta C) D_l \delta_h] \} + D_l D_h [J_s - \frac{1}{2} (C_h + C_l) (L_p \Delta P D_l D_h + \chi)] \quad (25b)$$

$$a_3 = D_l D_h [J_s - \frac{1}{2} L_p \Delta P (C_h + C_l)] \quad (25c)$$

W równaniach (25a)–(25c) $\chi = L_p \sigma_m RT (C_h - C_l)$.

Jeśli odpowiednio przekształcone równania (11)–(14) uwzględnimy w równaniu (9) oraz zastosujemy warunki (15) i (18), to otrzymamy

$$\xi_s = \frac{\gamma_1 \omega_l \omega_h}{\gamma_2 \omega_m \omega_h + \gamma_3 \omega_l \omega_h + \gamma_4 \omega_l \omega_m} \quad (19)$$

gdzie:

$$\gamma_1 = J_s - J_v \bar{C} \quad (19a)$$

$$\gamma_2 = J_s - J_v \bar{C}_l \quad (19b)$$

$$\gamma_3 = J_s - J_v [(1 - \sigma_m) \bar{C}_m + \sigma_m \bar{C}] \quad (19c)$$

$$\gamma_4 = J_s - J_v \bar{C}_h \quad (19d)$$

Współczynniki ω_l i D_l oraz ω_h i D_h związane są ze sobą następującymi wyrażeniami: $\omega_l = D_l (RT \delta_l)^{-1}$ oraz $\omega_h = D_h (RT \delta_h)^{-1}$. Uwzględniając te wyrażenia w równaniu (19) otrzymujemy

$$\xi_s = \frac{\gamma_1 D_l D_h}{\omega_m RT (\gamma_2 D_h \delta_l + \gamma_4 D_l \delta_h) + \gamma_3 D_l D_h} \quad (20)$$

Rozpatrzmy następujące przypadki.

1. Korzystając z równania (17) oraz zakładając, że $C_e = C_l + \Delta C$ i $C_i = C_h - \Delta C$, równania (19a)–(19d) można przekształcić do postaci

2. W przypadku, gdy $D_l=D_h=D$ i $\delta_l=\delta_h=\delta$ wyrażenia (25a)–(25c), opisujące współczynniki a_1 , a_2 i a_3 można zapisać w postaci

$$a_1 = \frac{1}{2}\chi D(C_l + C_h)(2\omega_m RT\delta + D),$$

$$a_2 = 2\omega_m RT[J_S D\delta - \frac{1}{2}L_p \Delta P D\delta(C_l + C_h)] + D^2[J_S - \frac{1}{2}(C_l + C_h)(L_p \Delta P D^2 + \chi)],$$

$$a_3 = D^2[J_S - \frac{1}{2}L_p \Delta P(C_h + C_l)].$$

3. W przypadku, gdy warstwy l_1 i l_h są asymetryczne, co może oznaczać, że $\delta_l=\delta\pm\Delta\delta$ i $\delta_h=\delta\pm\Delta\delta$. Załóżmy, że $\delta_l=\delta\pm\Delta\delta$ i $\delta_h=\delta\pm\Delta\delta$ oraz $D_l=D_h=D$. Uwzględnienie tych warunków w równaniach (25a)–(25c) daje

$$a_1 = \frac{1}{2}\chi D\{2\omega_m RT[\delta(C_h + C_l) \pm \Delta\delta(C_h - C_l - \Delta C)] + (C_h + C_l)D\}$$

$$a_2 = 2\omega_m RTD\{J_S \delta - \frac{1}{2}L_p \Delta P[\delta(C_h + C_l) \pm \Delta\delta(C_h - C_l - \Delta C)]\} \\ + D^2[J_S - \frac{1}{2}(C_h + C_l)(L_p D^2 \Delta P + \chi)]$$

$$a_3 = D^2[J_S - \frac{1}{2}L_p \Delta P(C_h + C_l)]$$

4. Zakładając symetryczność profili stężeniowych ($C_e=C_l+\Delta C$ i $C_i=C_h-\Delta C$) i stężeniowych warstw granicznych ($\delta_l=\delta_h=\delta$) oraz przyjmując, że współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia ($D_l=D_h=D$), otrzymujemy

$$\zeta_s = \frac{D}{D + 2\omega_m RT\delta}$$

Powyższe wyrażenie można otrzymać biorąc pod uwagę równanie (4) i przyjmując w nim $\delta_l=\delta_h=\delta$ oraz $D_l=D_h=D$.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia współczynnika ζ_s wykonano dla membrany polimerowej *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy w warunkach izotermicznych ($T=295$ K), korzystając z równania (25) wraz z równaniami (25a)–(25c). Parametry transportowe tej membrany, tj. współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) oraz przepuszczalności solutu (ω_m), przedstawiono w poprzedniej pracy [4]. Ich wartości są następujące: $L_p=5\times 10^{-12}$ m³ N⁻¹s⁻¹, $\sigma_m=0,068$, $\omega_m=0,8\times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹. Ponadto wykorzystane dane tablicowe współczynnika dyfuzji glukozy w roztworze glukozy (D) oraz uniwersalnej stałej gazowej (R): $D=0,69\times 10^{-9}$ m²s⁻¹ oraz $R=8,31$ J mol⁻¹K⁻¹. Dla uproszczenia obliczeń przyjmiemy w równaniach (25a)–(25c) $D_l=D_h=D$, $\delta_l=\delta_h=\delta$ oraz $\Delta P=0$. Przyjęcie tych założeń upraszcza równania (25a)–(25c) do postaci

$$a_1 = L_p \delta_m RTD\bar{C}\Delta C(2\omega_m RT\delta + D)$$

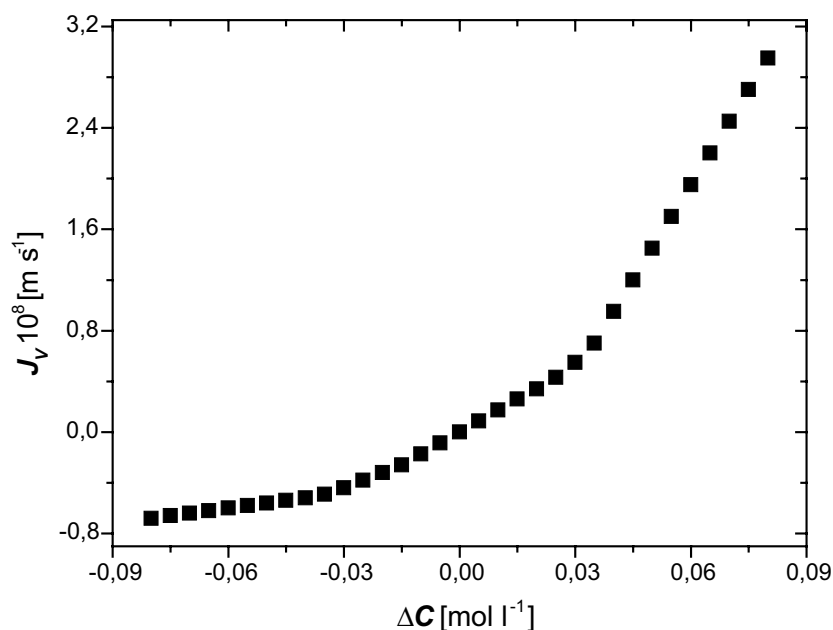
$$a_2 = 2\omega_m RTD\delta J_S + D^2[J_S - L_p \sigma_m RT\bar{C}\Delta C]$$

$$a_3 = D^2 J_S$$

Występujące w tym równaniu δ oraz J_S są zależne od ΔC . Zależność $\delta=f(\Delta C)$ obliczono na podstawie przedstawionej w poprzedniej pracy [21] zależności $J_v=f(C_h)$, korzystając z metody opisanej w pracy [22]. Tę zależność, przekształconą do postaci $J_v=f(\Delta C)$ przytoczono na rycinie 2. Wykres zależności $\delta=f(\Delta C)$ przedstawiono na rycinie 3. Do obliczenia zależności $J_S=f(\Delta C)$, przedstawionej na rycinie 4, wykorzystano wyniki badań w postaci zależności $J_s=f(C_h)$ przedstawione w pracy [23]. Wyniki obliczeń współczynnika ζ_s przedstawiono na rycinie 5.

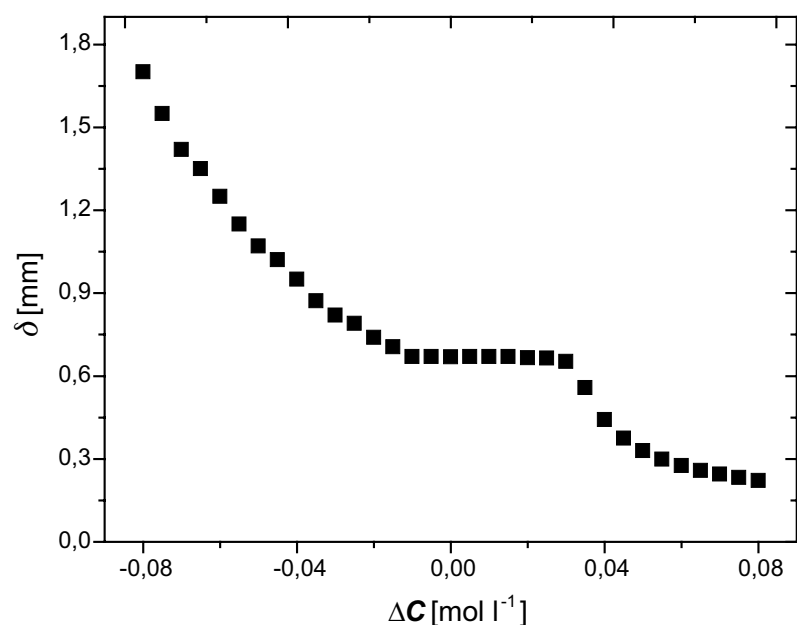
Nieliniowy przebieg krzywej przedstawionej na rycinie 5 wskazuje, że w przebiegu krzywej ilustrującej zależność $\zeta_s=f(\Delta C)$ można wyróżnić cztery obszary zmian ζ_s . Pierwszy obszar znajduje się w zakresie ΔC spełniającej warunek $\Delta C\leq -0,025$ mol l⁻¹. Drugi obszar znajduje się w zakresie ΔC spełniającej warunek $-0,025<\Delta C\leq 0,03$ mol l⁻¹, trzeci – w zakresie $0,03<\Delta C\leq 0,05$ mol l⁻¹ oraz czwarty – w zakresie $\Delta C>0,05$ mol l⁻¹. Obszary pierwszy i drugi dotyczą stanu dyfuzyjnego (bezkonwekcyjnego) układu jednomembranowego. Ów stan jest stabilny hydrodynamicznie dzięki równowadze mechanicznej, którą zapewnia przewaga sił lepkości nad siłami wyporu.

Przyczyną występowania tych ostatnich są różnice gęstości między roztworem tworzącym stężeniową warstwę graniczną i pozostałą częścią roztworu. W tym obszarze czoło dyfuzji przesuwają się i grubość stężeniowych warstw granicznych (l_h , l_l) zwiększa się. Z kolei obszary trzeci i czwarty dotyczą stanu



Ryc. 2. Zależność osmotycznego strumienia objętościowego (J_v) od różnicy stężeń glukozy (ΔC) dla układu jedno-membranowego

FIG. 2. Glucose concentration difference (ΔC) dependence of volume osmotic flux (J_v) for the single-membrane system



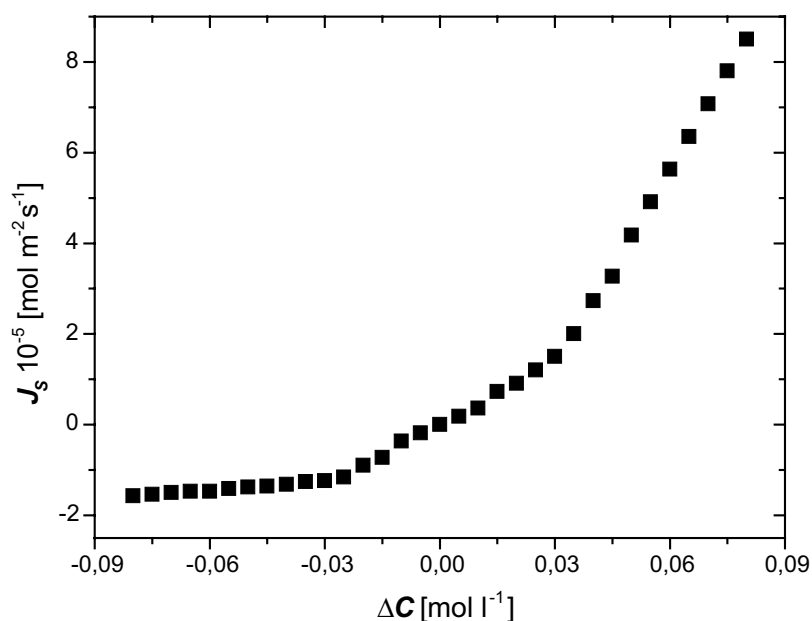
Ryc. 3. Zależność grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) od różnicy stężeń glukozy (ΔC) obliczonych na podstawie charakterystyki $J_v=f(\Delta C)$ przedstawionej na rycinie 2

FIG. 3. Glucose concentration difference (ΔC) dependence of thickness concentration boundary layer (δ) of the single-membrane system calculated on the basis of the characteristic $J_v=f(\Delta C)$ presented in fig. 2

dyfuzyjno-konwekcyjnego. Stan ten jest niestabilny hydrodynamicznie, gdyż siły wyporu przewyższają siły lepkości i zostaje zaburzona mechaniczna równowaga układu stężeniowych warstw granicznych. Utrata owej równowagi prowadzi do przepływów wewnętrznych, zmierzających do ustalenia stanu o jednorodnej gęstości roztworów rozdzielanych przez membranę. Ów stan pojawia się wtedy, gdy wartość stężeniowej liczby Rayleigha, R_C , jest większa od jej wartości krytycznej $(R_C)_{kryt.}=1709,3$ [21].

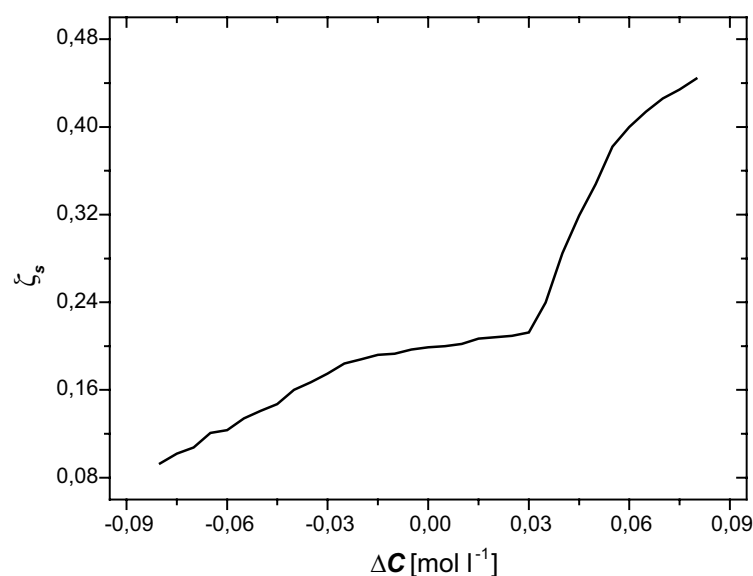
Liczba R_C pełni rolę bezwymiarowego parametru sterującego procesami dyfuzjo-konwekcyjnymi.

Dla odpowiednio dużej wartości R_C (rzędu wielkości 10^5), cała przestrzeń między membraną a ściankami komory pomiarowej dzieli się na przylegające do siebie jednakowe komórki, wewnątrz których ciecz porusza się po zamkniętych trajektoriach, nie przechodząc z jednej komórki do drugiej. Kontury tych komórek tworzą pewną sieć na płaszczyznach granicznych [24]. Mimo ruchów konwekcyjnych w obszarach przymembranowych pozostają warstwy brzegowe o grubości $0,2 \div 0,7$ mm. Krytyczna wartość grubości stężeniowej warstwy granicznej wynosi około 0,67 mm.



Ryc. 4. Zależność osmotycznego strumienia solutu (J_s) od różnicy stężeń glukozy (ΔC) dla układu jednomembranowego

FIG. 4. Glucose concentration difference (ΔC) dependence of solute flux (J_s) for the single-membrane system



Ryc. 5. Zależność współczynnika ζ_s od różnicy stężeń glukozy (ΔC) dla układu jednomembranowego

FIG. 5. Glucose concentration difference (ΔC) dependence of ζ_s coefficient for the single-membrane system

Z przedstawionych na ryc. 4 rezultatów badań wynika, że podobną rolę jak liczba R_C może pełnić bezwymiarowy współczynnik ζ_s . Dla badanego zakresu stężeń roztworów ζ_s przyjmuje wartości z przedziału $(0,094 \div 0,446)$. Krytyczna wartość ζ_s wynosi $(\zeta_s)_{kryt.} = 0,207$.

WNIOSKI

1. Opracowany w pracy model matematyczny, ukazujący relacje między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu, jest równaniem kwadratowym danym przez wyrażenie (25). W równaniu tym, zależne

od stężeń roztworów (C_h , C_l), współczynniki a_1 , a_2 i a_3 zawierają mierzalne, w serii niezależnych eksperymentów, parametry transportowe membrany (L_p , σ) i roztworów (D).

2. Z równania tego wynika także, że wartość współczynnika ζ_s może być modyfikowana przez różnicę ciśnień hydrostatycznych (ΔP) oraz średnią grubość stężeniowych warstw granicznych (δ). Ze względu na to, że wartość współczynnika ζ_s jest silnie uzależniona od wartości δ , ów współczynnik może być miarą odległości układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego.
3. Pojawienie się niestabilności, związane z łamaniem symetrii stężeniowych warstw granicznych względem kierunku grawitacyjnego, powodu-

je wzrost wartości tego współczynnika, co jest symptomem pojawienia się dyfuzyjno-konwekcyjnego transportu masy.

LITERATURA

- [1] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [2] DAINY J.: Water relations of plants Wells. Adv. Bot. Res. (1963), 1, 279–326.
- [3] GINZBURG B. Z., KATCHALSKY A.: The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes through artificial membranes. J. Gen. Physiol. (1963), 47, 403–418.
- [4] SŁĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989), 34, 91–102.
- [5] GRZEGORCZYN S., SŁĘZAK A.: Time characteristics of electromotive force in single-membrane cell for stable and unstable conditions of reconstructing of concentration boundary layers. J. Membr. Sci. (2006), 280, 485–493.
- [6] KARGOL A.: Effect of boundary layers on reverse osmosis through a horizontal membrane. J. Membr. Sci. (1999), 159, 43–53.
- [7] KARGOL A.: Modified Kedem-Katchalsky equations and their application. J. Membr. Sci. (2000), 191, 43–53.
- [8] DWORECKI K., SŁĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. Physica A (2003), 326, 360–369.
- [9] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763–872.
- [10] KNIPFER T., STEUDLE E.: Root hydraulic conductivity measured by pressure clamp is affected by internal boundary layer. J. Exp. Bot. (2008), 59, 2071–2084.
- [11] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. Biochem. Biophys. Acta (1973), 298, 27–31.
- [12] LEVITT M. D., STROCCHI D., LEVITT G.: Human jejunum unstirred layer: evidence for efficient luminal stirring. Am. J. Physiol. (1989), 93, 631–647.
- [13] 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.
- [14] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial „unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. J. Membr. Biol. (2001), 179, 185–204.
- [15] BAUMGARTNER H. K., MONTROSE M. H.: Regulated alkali secretion acts in tandem with unstirred layers to regulate mouse gastric surface pH. Gastroenterology, (2004), 126, 774–783.
- [16] DIONNE K. E., CAIN B. M., LI R. H., BELL W. J., DOHERTY E. J., REIN D. H., LYSAGHT M. J., GENTE F. T.: Transport characterization of membranes for immunoisolation. Biomaterials (1996), 17, 257–266.
- [17] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane-solution inter-face. Desalination (1971), 9, 367–385.
- [18] DWORECKI K., SŁĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. J. Membr. Sci. (2005), 265, 94–100.
- [19] SŁĘZAK A., DWORECKI K., SŁĘZAK 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.
- [20] SŁĘZAK A.: Membrane transport of the non-homogeneous non-electrolyte solutions: mathematical model based on the Kedem-Katchalsky and Rayleigh equations. Polim. Med. (2007), 37, 57–66.
- [21] SŁĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-SŁĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. Transp. Porous Med. (2010) DOI 10.1007/s11242-010-9534-7.
- [22] SŁĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie jedno-membranowym zawierającym roztwory binarne, Polim. Med. (2008), 38, 47–51.
- [23] SŁĘZAK A., WĄSIK J., SIEROŃ A.: Wyznaczanie stężeniowej liczby Rayleigha dla procesów izotermicznego transportu przez membranę polimerową metodą pomiaru strumienia dyfuzyjnego w trójskładnikowych roztworach nieelektrolitów. Polim. Med. (1998), 28, 11–22.
- [24] PUTHENVEETAL B. A., ARAKERI J. H.: Convection due to an unstable density difference across a permeable membrane. J. Fluid. Mech. (2008), 609, 139–170.

Adres do korespondencji

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

