

Metoda określania grubości stężeniowych warstw granicznych na podstawie pomiarów objętościowego strumienia osmotycznego roztworów ternarnych

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska

Streszczenie

W oparciu o formalizm Kedem-Katchalsky'ego, opracowano metodę określania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jednomembranowym, zawierającym ternarne roztwory nieelektrolitów. Równanie kwadratowe, które jest podstawą tej metody zawiera parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz objętościowy strumień osmotyczny (J_v).

Wielkości te można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów. Obliczone wartości (δ) są nieliniowo zależne od stężenia badanych składników roztworów i konfiguracji układu membranowego. Owe nieliniowości są efektem konkurencyjności między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji swobodnej. Otrzymane wyniki badań sugerują, że w turbulentnych ośrodkach rozdzielanych przez membranę mogą pojawić się także procesy superdyfuzji.

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

Concentration boundary layers thicknesses estimation method based on measurements of the volume flux of ternary solutions

Summary

On a basis of the Kedem-Katchalsky formalism, the estimation method of the concentration boundary layers thicknesses (δ) in a single-membrane system containing non-electrolytic ternary solutions was devised. Square equation, which is a basis of this method, contains transport membrane (L_p , σ , ω) and solution (D , C) parameters and volume osmotic flux (J_v).

These values can be determined in a series of independent experiments. Calculated values (δ) are nonlinearly dependent on concentrations of investigated solutions and membrane system configuration. These nonlinearities are an effect of a competition between spontaneously occurring diffusion and natural convection processes. The obtained results of investigation suggest that in turbulent media separated by membrane the superdiffusion processes might also appear.

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

WSTĘP

Jednym z ważniejszych zjawisk towarzyszących transportowi membranowemu jest reakcja stężeniowych warstw granicznych. Reakcja owych warstw może być wynikiem procesów dyfuzji molekularnej (normalnej lub anomalnej), polegającej na samorzutnym rozprzestrzenianiu się substancji, prowadzącym do wyrównywania się stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę [1]. Należy zaznaczyć, że wśród dyfuzji anomalnej wyróżnia się subdyfuzję i superdyfuzję.

Modele mikroskopowe opisują dyfuzję w cieczech jako wynik chaotycznych ruchów cząsteczek (ruchy Browna) [2]. Z kolei modele makroskopowe prowadzą do równania dyfuzji (normalnej lub anomalnej). Z równania tego wynika, że w procesie dyfuzji średni kwadrat odchylenia dyfundującej cząsteczki od jej położenia początkowego po czasie t najczęściej jest proporcjonalny do t^α [3]. Jednakże, występują także procesy, dla których średni kwadrat odchylenia dyfundującej cząsteczki od jej położenia początkowego po czasie t jest proporcjonalny do $\ln t$, $t \ln t$ czy $t(\ln t)^{-1}$ [2]. Dla dyfuzji normalnej (gaussowskiej) $\alpha=1$, a dla anomalnej $\alpha \neq 1$, przy czym dla subdyfuzji $0 < \alpha < 1$, a dla superdyfuzji $\alpha > 1$. Należy jeszcze dodać, że subdyfuzja jest ruchem molekularnym z przeszkodami, tzn. z ograniczoną mobilnością molekuł. Występuje wtedy, gdy cząsteczki o względnie dużych rozmiarach transportowane są w ośrodku o złożonej strukturze takim jak półprzewodniki amorficzne, układy porowate i perkolujące, żele czy fraktale, w których występują wąskie kanały utrudniające ów ruch. Z kolei superdyfuzja jest ruchem przyspieszonym i występuje w układach silnie nierównowagowych (ośrodki turbulenty, zjawiska ekonomiczne, kolektywny transport na powierzchniach) [2].

Jedną z charakterystycznych funkcji układu membranowego, w którym występuje dyfuzja, jest grubość warstw stężeniowych warstw granicznych (przymembranowych). Czasowa lub czasowo-przestrzenna ewolucja tych warstw jest różna dla procesów dyfuzji normalnej, subdyfuzji i superdyfuzji. W ogólnym przypadku czasową ewolucję stężeniowej warstwy granicznej można opisać równaniem

$$\delta(t) = Kt^\beta \quad (1)$$

gdzie $\delta(t)$ – czasowa zależność grubości stężeniowej warstwy granicznej, δ – grubość stężeniowej warstwy granicznej, t – czas, K – wyznaczana doświadczalnie stała zależna od rodzaju dyfundującej substancji. Wykładnik β świadczy o rodzaju dyfuzji. Dla $\beta=0,5$ mamy

do czynienia z dyfuzją normalną, a dla $0 < \beta < 0,5$ – z subdyfuzją [4]. Z kolei dla superdyfuzji wykładnik β spełnia warunek $\beta > 0,5$.

W poprzedniej pracy [5], w oparciu o formalizm Kedem-Katchalsky'ego, opracowano metodę szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jednomembranowym, zawierającym binarne roztwory nieelektrolityczne. Formuła matematyczna, która jest podstawą tej metody zawiera parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz objętościowy strumień osmotyczny (J_v). Wielkości te można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów. Obliczone wartości (δ) są nieliniowo zależne od stężenia badanych roztworów i konfiguracji układu membranowego. Owe nieliniowości są efektem konkurencji między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji. W obecnej pracy owa metoda zostanie rozszerzona na układy jednomembranowe, zawierające ternarne roztwory nieelektrolityczne.

MODEL MATEMATYCZNY

Rozpatrzmy sytuację, w której neutralna, symetryczna, izotropowa i selektywna membrana polimerowa (M) rozdziela w chwili początkowej ($t=0$) dwa niejednorodne (nie mieszane mechanicznie) ternarne roztwory nieelektrolityczne o stężeniach C_{sh} i C_{sl} ($C_{sh} > C_{sl}$). W tych warunkach woda i dwie substancje rozpuszczone, dyfundując przez membranę, tworzą po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_h i l_l o grubościach odpowiednio δ_h i δ_l rosnących w czasie zgodnie z zależnościami $\delta_h = K_h t^{0,5}$ i $\delta_l = K_l t^{0,5}$, gdzie K_h i K_l są pewnymi stałymi doświadczalnymi [6]. Owe warstwy powodują, że różnica stężeń z wartości $C_{sh} - C_{sl}$ maleje do wartości $C_{si} - C_{se}$, gdzie $C_{si} > C_{se}$, $C_{sh} > C_{si}$ oraz $C_{se} > C_{sl}$. W pewnych warunkach hydrodynamicznych układ $l_h/M/l_l$ traci stabilność i w obszarach przymembranowych może pojawić się konwekcja swobodna, której destrukcyjne działanie ogranicza przyrost grubości stężeniowych warstw granicznych i przyspiesza dyfuzję substancji poza warstwy [7].

Konwekcja swobodna pojawia się wtedy, gdy warunki hydrodynamiczne spowodują, że grubość stężeniowych warstw δ_h i δ_l osiągną krytyczną grubość $(\delta_h)_{kryt}$ i $(\delta_l)_{kryt}$ i gdy stężeniowe liczby Rayleigha (R_{Ch} , R_{Cl}), sterujące procesem konwekcji swobodnej, osiągną wartości krytyczne odpowiednio $(R_{Ch})_{kryt}$ i $(R_{Cl})_{kryt}$. Dla $R_{Ch} > (R_{Ch})_{kryt}$, $R_{Cl} > (R_{Cl})_{kryt}$ proces konwekcji swobodnej rozwija się i w pewnych warunkach może nawet dojść do struktury cieczy typu „plum structure” [8].

Proces kracji stężeniowych warstw można uwidocznic metodami optycznymi [7, 8]. Można tez, stosując odpowiedni zestaw pomiarowy, procedurę matematyczną przedstawioną w pracach [9] i specjalistyczne oprogramowanie, obliczyć charakterystyki $\delta_h=f(t)$, $\delta_l=f(t)$, $\Delta C_h=f(x)$ i $\Delta C_l=f(x)$. W szczególnym przypadku, gdy proces kracji warstw l_h i l_l jest symetryczny wzgled membrany, można przyjac, że $\delta_h=\delta_l=\delta$.

Procesowi kracji stężeniowych warstw granicznych towarzyszą objętościowe przepływy osmotyczne, których miarą jest objętościowy strumień osmotyczny (J_v). W chwili początkowej, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są jednorodne, strumień J_v dla danych stężeń roztworów, przyjmuje maksymalną wartość. Tworzące się warstwy l_h i l_l zmniejszają różnicę stężeń na membranie i w konsekwencji zmniejszają wartość strumienia J_v [10]. Ów strumień można wyznaczyć stosując procedurę opisaną w pracy [10], lub obliczyć stosując formalizm Kedem-Katchalsky'ego. Dla ternarnych roztworów nieelektrolitów równanie opisujące objętościowy strumień osmotyczny można zapisać w postaci

$$J_v = L_p RT[\sigma_1 \zeta_1 (C_{1h} - C_{1l}) + \sigma_2 \zeta_2 (C_{2h} - C_{2l})] \quad (2)$$

gdzie: L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, σ_1 i σ_2 – współczynniki odbicia membrany odpowiednio dla substancji „1” i „2”, ζ_1 i ζ_2 – współczynnik polaryzacji stężeniowej odpowiednio dla substancji „1” i „2”, C_{1h} , C_{1l} , C_{2h} i C_{2l} – wyższe (h) i niższe (l) stężenie substancji „1” i „2” w roztworze ternarnym.

W poprzedniej pracy [11] wykazano, że współczynniki ζ_1 i ζ_2 można zapisać w postaci

$$\zeta_1 = D_1 (D_1 + 2RT\omega_1\delta)^{-1} \quad (3)$$

$$\zeta_2 = D_2 (D_2 + 2RT\omega_2\delta)^{-1} \quad (4)$$

gdzie: D_1 i D_2 – współczynniki dyfuzji w roztworach odpowiednio dla substancji „1” i „2”, ω_1 i ω_2 – współczynniki przepuszczalności przez membranę odpowiednio substancji „1” i „2”, δ – uśredniona grubość stężeniowej warstwy granicznej.

Uwzględniając równania (3) i (4) w równaniu (2) otrzymujemy równanie kwadratowe dla δ

$$\delta^2 + A\delta + B = 0 \quad (5)$$

gdzie: $A = a[b - L_p(\xi_1\Delta C_1 + \xi_2\Delta C_2)J_v^{-1}]$, $B = z[1 - L_p RT(\sigma_1\Delta C_1 + \sigma_2\Delta C_2)]J_v^{-1}$,
 $a = (2\omega_1\omega_2)^{-1}$, $b = (D_1\omega_2 + D_2\omega_1)(RT)^{-1}$, $\xi_1 = \sigma_1 D_1 \omega_2$, $\xi_2 = \sigma_2 D_2 \omega_1$,
 $z = \frac{1}{4} D_1 D_2 (RT)^{-2} (\omega_1 \omega_2)^{-1}$, $\Delta C_1 = C_{1h} - C_{1l}$, $\Delta C_2 = C_{2h} - C_{2l}$.

Rozwiązując równanie (5), korzystając z typowej procedury rozwiązywania równania kwadratowego, otrzymujemy uśrednione δ zależne od poszczególnych składników roztworów ternarnych.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia δ przeprowadzimy dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów etanolu i glukozy. Właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_1 = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oraz $\omega_2 = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Proces dyfuzji poszczególnych składników w roztworze jest scharakteryzowany przez współczynniki: $D_1 = 0,69 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ oraz $D_2 = 1,074 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ponadto wykorzystano stałą tablicową $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Wyznaczone doświadczalnie wartości objętościowego strumienia osmotycznego dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego, zaczerpnięte z pracy [10] przedstawiono na rycinie 1. Przez konfigurację A układu jednomembranowego rozumiemy sytuację, w której roztwór ternarny znajduje się w przedziale pod membraną, a w przedziale nad membraną – woda. Z kolei w konfiguracji jest odwrotna kolejność ustawienia roztworu ternarnego i wody względem membrany, tj. roztwór ternarny znajduje się w przedziale nad membraną, a woda – w przedziale pod membraną. Obliczenia wykonano dla warunków izotermicznych ($T = 295 \text{ K}$).

Wyniki obliczeń δ dla różnych stężeń glukozy w $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ wodnym roztworze etanolu i konfiguracji A i B układu membranowego przedstawiono na rycinie 2. Krzywe 1A i 1B ilustrują zależność $\delta = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ odpowiednio dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego. Z przebiegu wynikają dwie różne szybkości wzrostu (krzywa 1A) i zmniejszania się (krzywa 1B) grubości δ wraz ze wzrostem wartości ΔC_1 . W przypadku krzywej 1A, dla $0 \leq \Delta C_1 \leq 0,0325 \text{ mol l}^{-1}$ oraz $\Delta C_1 > 0,04 \text{ mol l}^{-1}$ wartość δ w niewielkim stopniu zależy od wartości ΔC_1 . Podobnie, w przypadku krzywej 1B, wartość δ w niewielkim stopniu zależy od wartości ΔC_1 , dla $0 \leq \Delta C_1 \leq 0,02 \text{ mol l}^{-1}$ oraz $\Delta C_1 > 0,04 \text{ mol l}^{-1}$. W przypadku krzywej 1A, skokowa zmiana δ następuje dla ΔC_1 spełniającego warunek $0,0325 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq 0,04 \text{ mol l}^{-1}$. Z kolei dla krzywej 1B, skokowa zmiana δ następuje dla ΔC_1 spełniającego warunek $0,02 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq 0,04 \text{ mol l}^{-1}$. Należy zaznaczyć, że w przypadku krzywej 1A wartość δ rośnie od $\delta = 0,4 \times 10^{-4} \text{ m}$ do $\delta = 5,5 \times 10^{-4} \text{ m}$, a w przypadku krzywej 1B wartość δ maleje od $\delta = 5,4 \times 10^{-4} \text{ m}$ do $\delta = 0,5 \times 10^{-4} \text{ m}$.

Przedstawione wyniki wskazują, że w stanie dyfuzyjnym spełniona jest zależność (1) dla $\beta=0,5$. Dla stanu konwekcyjnego zależność ta nie ma sensu, gdyż wartość β obliczana w taki sam sposób jak dla stanu dyfuzyjnego, daje wartość $\beta \approx 0$. Oznacza to, że rejestrowana interferometrycznie, lub obliczana na podstawie równania (5) δ , jest grubością warstwy przyściennej. Jej wartość w stanie konwekcyjnym zarówno dla roztworów binarnych jak i ternarnych ma wartość stałą [7, 11], co jest sensowne w odniesieniu do innych danych literaturowych przedstawionych w ref. [12]. Ostatnio [8] doniesiono w zarejestrowaniu metodami optycznymi dendrycznej struktury roztworu objętego turbulencją dla przypadku konwekcji swobodnej typu Rayleigha-Bénarda. Zarejestrowane obrazy wskazują, że dendryczna struktura jest przejawem struktury fraktalnej dla dużych liczb Rayleigha. W takiej sytuacji, tj. W ośrodku turbulentnym ma miejsce superdyfuzja.

WNIOSKI

1. Równanie kwadratowe, wyprowadzone w ramach formalizmu termodynamicznego Kedem-Katchalsky'ego, jest użyteczne do szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jednomembranowym, zawierającym ternarne roztwory nieelektrolitów. Skorzystanie z tego równania jest możliwe, jeśli znane są parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz wartość objętościowego strumienia osmotycznego (J_v).
2. Wyniki obliczeń grubości stężeniowych warstw granicznych dla ternarnych roztworów nieelektrolitów, na podstawie metody opracowanej w pracy i pomiarów przy pomocy interferometru laserowego Macha-Zehndera, są zgodne w 3% korytarzu błędu pomiaru.
3. Nieliniowości charakterystyk $\delta = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = const.}$ są efektem konkurencyjności między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji swobodnej.
4. Otrzymane wyniki badań sugerują, że w turbulentnych ośrodkach rozdzielanych przez membranę mogą pojawić się także procesy superdyfuzji.

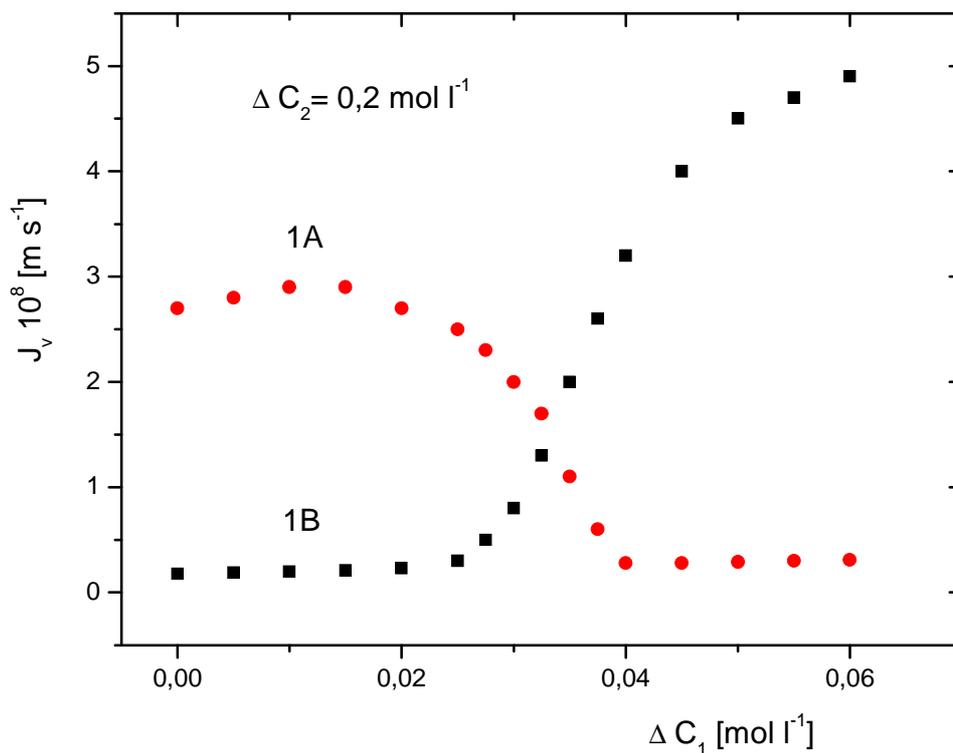
LITERATURA

- [1] KOSZTOŁOWICZ T.: Zastosowanie równań różniczkowych z pochodnymi ułamkowymi do opisu subdyfuzji. Wyd. UJK, Kielce, 2008.

- [2] BERG. H. C.: Random walks in biology. Princeton Univ. Press, Princeton, 1983.
- [3] METZLER R., KLAFTER J.: The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamic approach. Phys. Rep. (2000), 339, 1-77.
- [4] DWORECKI K.: Experimental investigation of the subdiffusion in a membrane system. Physica A (2006), 359, 24-32.
- [5] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie jednomembranowym zawierającym roztwory binarne. Polim. Med. (2008), t. XXXVIII, 3, 47-51.
- [6] DWORECKI K., KOSZTOŁOWICZ T., MRÓWCZYŃSKI S., WĄSIK S.: Time evolution of near membrane layer. Eur. J. Phys. (2000), 3, 389-394.
- [7] 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.
- [8] PUTHENVEETIL B. A., ARAKERI J.H.: Convection due to an unstable density difference across a permeable membrane. J. Fluid. Mech. (2008) 609, 139-170.
- [9] DWORECKI K., WĄSIK S., ŚLĘZAK A.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. Physica A (2003), 326, 360-369.
- [10] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989) 34, 91-102.
- [11] 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.
- [12] SCHLICHTING H., GERSTEN K.: Boundary layer theory, Springer-Verlag Berlin, 2003.

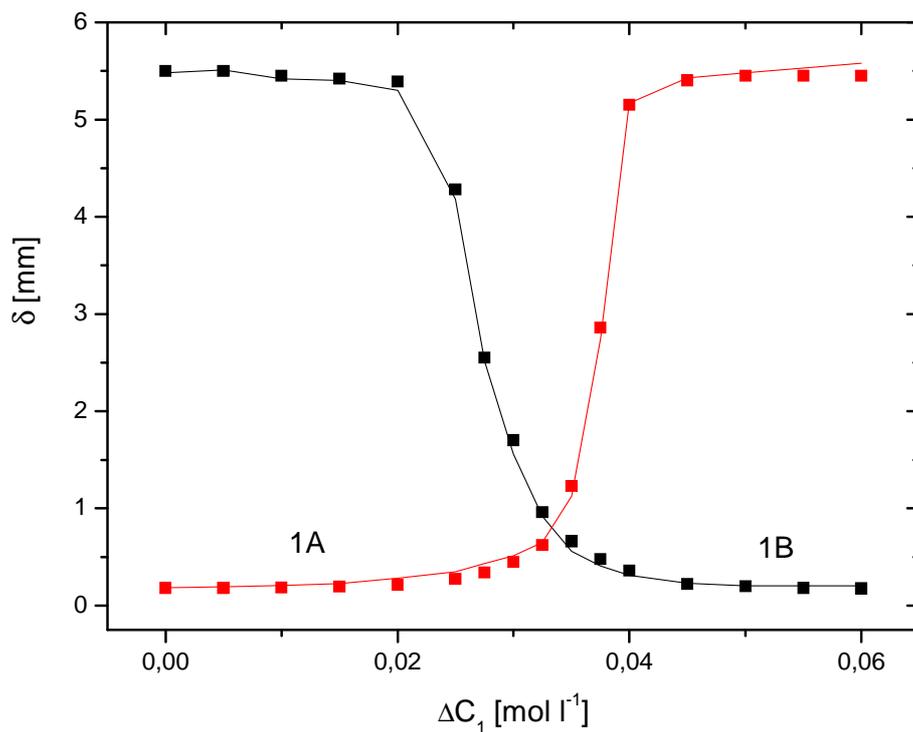
Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
ul Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034)361 3876
e-mail: aslezak52@gmail.com



RYC. 1. Zależność objętościowego strumienia osmotycznego (J_v) od różnicy stężenia glukozy (ΔC_1) przy ustalonej różnicy stężenia etanolu (ΔC_2) dla konfiguracji A (wykres 1A) i konfiguracji B (wykres 1B) układu jedno-membranowego [11]

FIG. 1. Glucose concentration difference (ΔC_1) dependencies of volume osmotic flux (J_v) at constant ethanol concentration difference (ΔC_2) for configuration A (graph 1A) and configuration B (graph 1B) of the single-membrane system [11]



RYC. 2 Zależność grubości stężeniowej warstwy granicznej (δ) od różnicy stężenia glukozy (ΔC_1) przy ustalonej różnicy stężenia etanolu (ΔC_2) dla konfiguracji A (wykres 1A) i konfiguracji B (wykres 1B) układu jedno-membranowego

FIG. 2 Glucose concentration difference (ΔC_1) dependencies of thickness concentration boundary layer (δ) at constant ethanol concentration difference (ΔC_2) for configuration A (graph 1A) and configuration B (graph 1B) of the single-membrane system