

## 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 ( $\delta$ ) 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  $\delta$  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 ( $\delta$ ) 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  $\delta$  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 ( $\delta$ ), 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,  $\Delta P$  – różnica ciśnień hydrostatycznych,  $\sigma$  – współczynnik odbicia,  $RT$  – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej,  $C_h$  i  $C_l$  ( $C_h > C_l$ ) – stężenia roztworów jednorodnych,  $\chi$  – 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.

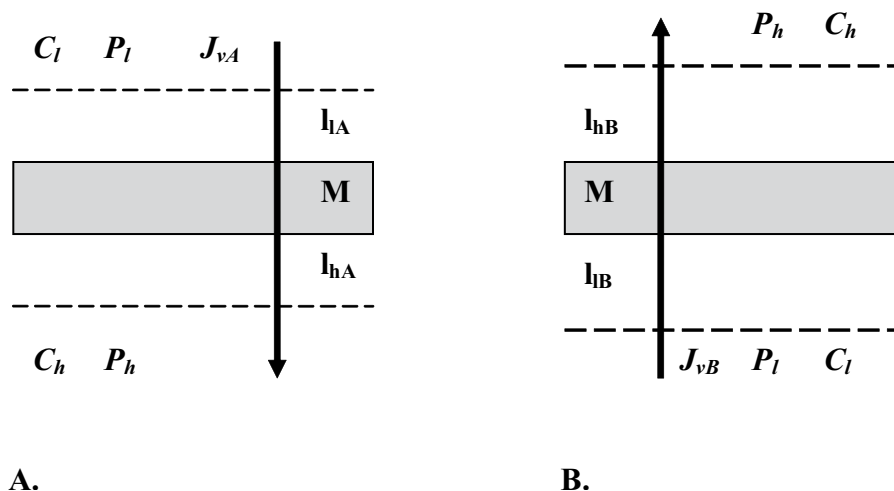
## MODEL MATEMATYCZNY

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  $\delta_h$  i  $\delta_l$ .

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 ( $\sigma_m$ ) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej ( $\omega_m$ ). 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,  $\Delta P$  – różnica ciśnień mechanicznych,  $\sigma$  – współczynnik odbicia,  $RT$  – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej,  $\zeta_i$  – 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,  $\omega$  – współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej przez membranę.

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

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

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

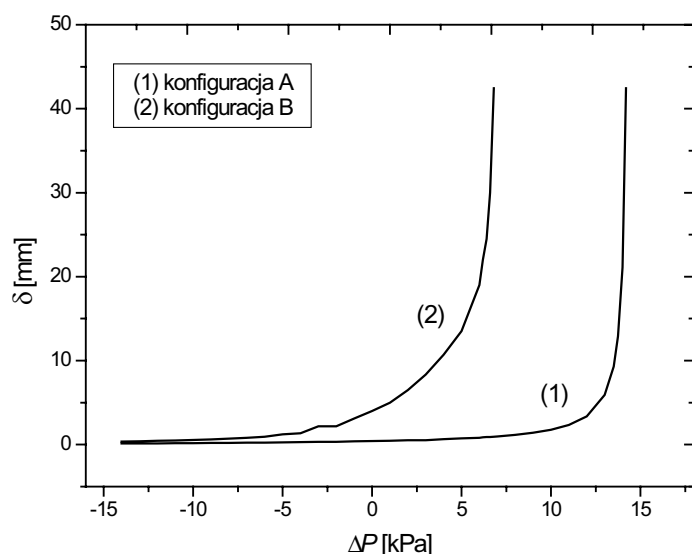
Powyższe wyrażenie zostanie wykorzystane do obliczeń zależności średniej grubości stężeniowej warstwy granicznej od wartości i znaku różnicy ciśnień mechanicznych.

## 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<sup>-1</sup> i  $C_l = 0$  mol l<sup>-1</sup>. Objętościowy strumień osmotyczny dla tych stężeń wynosił  $J_{vA} = 7,2 \times 10^{-8}$  m s<sup>-1</sup> (dla konfiguracji A) i  $J_{vB} = 0,8 \times 10^{-8}$  m s<sup>-1</sup> (dla konfiguracji B). Parametry transportowe owej membrany dla wodnych roztworów amoniaku wynoszą:  $L_p = 5 \times 10^{-12}$  m<sup>3</sup>N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $\chi = 2$ ,  $\sigma_m = 0,01$  oraz  $\omega_m = 2,7 \times 10^{-9}$  mol N<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Współczynnik dyfuzji amoniaku w roztworze wynosił  $D_2 = 2,3 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Uwzględniono także tablicową wartość stałej  $R = 8,31$  J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Biorąc pod uwagę powyższe dane dotyczące membrany i roztworów oraz równanie (4), wykonano obliczenia średniej grubości  $\delta$  dla różnych wartości  $\Delta P$ , 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 ( $\delta$ ) od różnicy ciśnień mechanicznych ( $\Delta P$ ) dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2) układu jedno-membranowego

FIG. 2 Mechanical pressure difference ( $\Delta P$ ) dependence of thickness concentration boundary layers ( $\delta$ ) 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 ( $\Delta P$ ), może ulec zmianie relacja między objętościowymi strumieniami osmotycznymi. Bodziec  $\Delta P$  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  $\delta$  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

