



УДК 541.13

Моделирование облегченного транспорта нейтральных аминокислот в системе раствор - ионообменная мембрана в условиях вынужденной конвекции

Григорчук О.В., Васильева В.И., Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Используя уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и граничные условия, связывающие перенос аминокислоты в фазах мембраны, отдающего и принимающего растворов, исследуется влияние гидродинамических, геометрических и концентрационных параметров на «облегченный» транспорт в мембранной системе. В качестве иллюстрации рассматривается облегченный транспорт аланина в форме биполярного иона через трубчатую мембрану Нафион-811.

Введение

Наблюдая перенос многочисленных молекул через биологические мембраны было обнаружено, что проницаемость таких веществ, как сахара и аминокислоты, значительно увеличивается благодаря специфическому транспорту, в котором белки, находящиеся внутри мембраны, выполняют роль переносчиков. При этом процесс осуществляется под действием градиента активности, но не может рассматриваться как обычная диффузия из-за появления дополнительного механизма, повышающего интенсивность переноса [1-3]. Открытие этого явления стимулировало создание искусственных мембран, обладающих способностью избирательно увеличивать потоки необходимых веществ, и исследование их возможных приложений в химии и биологии.

Теория облегченного транспорта первоначально интенсивно разрабатывалась в направлении детального исследования различных механизмов переноса внутри мембраны, что позволило не только расширить представления о механизмах ионного транспорта, но и частично моделировать эти процессы в мембранах при контролируемых условиях [4-15].

Однако главной проблемой при использовании подобных процессов в лабораторных или промышленных установках является уменьшение потока вещества через мембрану, за счет резкого сокращения количества переносимой

компоненты у мембранной поверхности со стороны отдающего раствора и увеличения со стороны принимающего [11-16].

В данной работе, используя уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и граничные условия, связывающие перенос аминокислоты в фазе мембраны и фазе отдающего и принимающего растворов, исследуется влияние гидродинамических, геометрических и концентрационных факторов на «облегченный» транспорт в мембранной системе. В качестве иллюстрации рассматривается облегченный транспорт аланина в форме биполярного иона через трубчатую мембрану Нафион-811.

Теоретическая модель

Мембранная система (рис.1) включает трубчатую мембрану с внутренним радиусом r_i , внешним радиусом r_e и рабочей высотой h , а также коаксиальный цилиндр радиуса r_p с непроницаемыми стенками. Рассмотрим случай, когда во внутреннее отделение со средней скоростью \bar{v}_i поступает чистая вода, а во внешнее – раствор, содержащий аминокислоту в форме биполярных ионов S , с концентрацией c_e^0 и средней скоростью \bar{v}_e .

Стационарный массоперенос во внутренней и внешней секциях мембранной ячейки цилиндрической формы описывается уравнением конвективной диффузии в цилиндрической системе координат (r - радиус ячейки, z - высота мембраны)

$$u(r,z) \frac{\partial c(r,z)}{\partial z} + v(r,z) \frac{\partial c(r,z)}{\partial z} = D_s \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial c(r,z)}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c(r,z)}{\partial z} \right] \right] \quad (1)$$

где $c(x,y)$ - концентрация раствора в секциях, $u(r,z)$, $v(r,z)$ – радиальная и аксиальная компонента скорости течения жидкости и D_s коэффициент диффузии биполярных ионов аминокислоты S в растворе.



Рис. 1. Схема цилиндрической мембранной ячейки.

Ламинарный режим течения в подобных системах характеризуется распределением Пуазейля [17]:

$$\text{во внутренней секции} \\ v_i = 2 \bar{v}_i [1 - (r/r_i)^2], \quad (2)$$

$$\text{во внешней секции } v_e = 2 \bar{v}_e \frac{r_p^2 - r^2 - A \ln(r/r_p)}{r_p^2 + r_e^2 + A},$$

$$\text{где } A = (r_p^2 - r_e^2) / \ln(r_e/r_p).$$

В мембране рассматривается только радиальная составляющая диффузионного потока

$$\nabla \vec{J} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rJ(r, z)) = 0. \quad (3)$$

При цилиндрической симметрии поток $J(r, z)$ меняется с радиальной координатой r , произведение $r J(r, z)$ при стационарном режиме переноса не зависит от r . Поэтому удобно ввести функцию $J_r(z)$

$$J_r(z) = 2 \pi r J(r, z), \quad r_i \leq r \leq r_e, \quad (4)$$

как величину, которая зависит только от аксиальной координаты z и представляет поток диффузии компоненты S через мембрану на единицу длины цилиндра. Интегрируя выражение (4) по толщине мембраны, $J_r(z)$ можно представить в виде

$$J_r(z) = -\frac{2\pi}{\ln(r_e/r_i)} \{ F(c(r_e, z)) - F(c(r_i, z)) \}, \quad (5)$$

где функция потока аминокислоты через мембрану $F(c(r, z))$ определяется уравнением

$$F(c(r, z)) = P_S c(r, z) + \frac{\alpha D_{ST}^* c_x^*}{(\alpha - 1)} \ln \frac{\alpha (c(r, z) + c_{1/2})}{c(r, z) + \alpha c_{1/2}}, \quad (6)$$

в котором P_S - коэффициент проницаемости биполярных ионов аминокислоты, $\alpha = D_T^*/D_{ST}^*$, D_T^* , D_{ST}^* - коэффициенты диффузии компонент T^+ и ST^+ в мембране (D_{ST}^* и D_T^* предполагаются постоянными), $c_{1/2} = 1/(c_e^0 K^*)$, K^* - константа устойчивости комплекса ST^+ в мембране, соответственно.

Для сравнения потока частиц S при облегченном переносе (мембрана в Н-форме) и потока при пассивной диффузии (мембрана в Na-форме) используется величина - фактор ускорения, которая определяется как отношение суммарных потоков при переносе аминокислоты в форме биполярного иона и катиона к диффузии аминокислоты только в форме биполярного иона J_p .

Граничные условия:

на входе во внутреннюю и внешнюю секции концентрации раствора известны

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq r_i, \quad z = 0: \quad c(r, 0) = c_i^0, \\ r_e \leq r \leq r_p, \quad z = 0: \quad c(r, 0) = c_e^0, \end{aligned} \quad (7)$$

на оси симметрии внутренней ячейки и на непроницаемых границах внешнего цилиндра

$$r = 0, \quad r_p: \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0. \quad (8)$$

Принцип непрерывности потоков на границах раствор / мембрана записывается в виде $2\pi r_i J_r(r_i, z) = 2\pi r_e J_r(r_e, z) = J_r(z)$ или с учетом уравнения (5)

$$r = r_i, r_e: -2\pi D_S \frac{r_{i,e} \partial c(r_{i,e}, z)}{\partial r} = J_r(z) = -\frac{2\pi}{\ln(r_e/r_i)} \{ F(c(r_e, z)) - F(c(r_i, z)) \}. \quad (9)$$

Результаты и их обсуждение

Полученная система уравнений приводилась к безразмерному виду и решалась численно, методом контрольного объема [18]. Результаты вычислений сравнивались с экспериментальными данными, полученными в системах с катионообменными мембранами марки CRP / раствор аланина, Нафион / раствор фенилаланина (Phe) для разных объемных скоростей подачи растворов в секции (рис.2). Рабочая длина мембраны составляла $h_t = 0.22$ м.

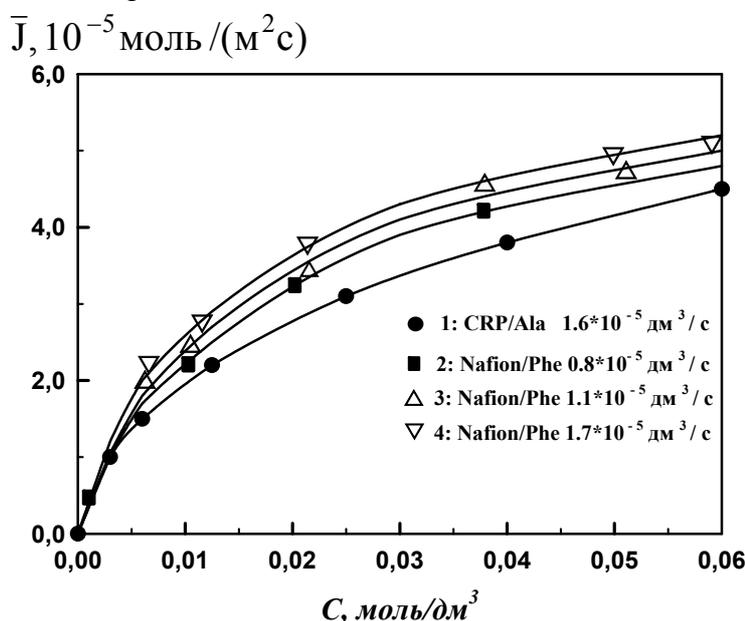


Рис. 2. Средний поток аминокислоты через катионообменную мембрану в Н-форме как функция концентрации исходного раствора: линии – теория, точки – эксперимент. 1: $K^*=260$, $D_S=9.1 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $D_T^*=9.0 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $P_S=3.5 \cdot 10^{-11}$ м²/с. 2 – 4:

$$K^*=1960, D_S=7.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}, D_T^*=9.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}, P_S=3.0 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

Отметим, что результаты согласования расчетных и экспериментальных значений близки к 1, что дает возможность реально моделировать представленную систему для других входных данных.

Результаты численных расчетов концентрационных профилей в растворе α – аланина во внутренней и внешней секциях для различных значений концентрации исходного раствора во внешней секции представлены на рис.3.

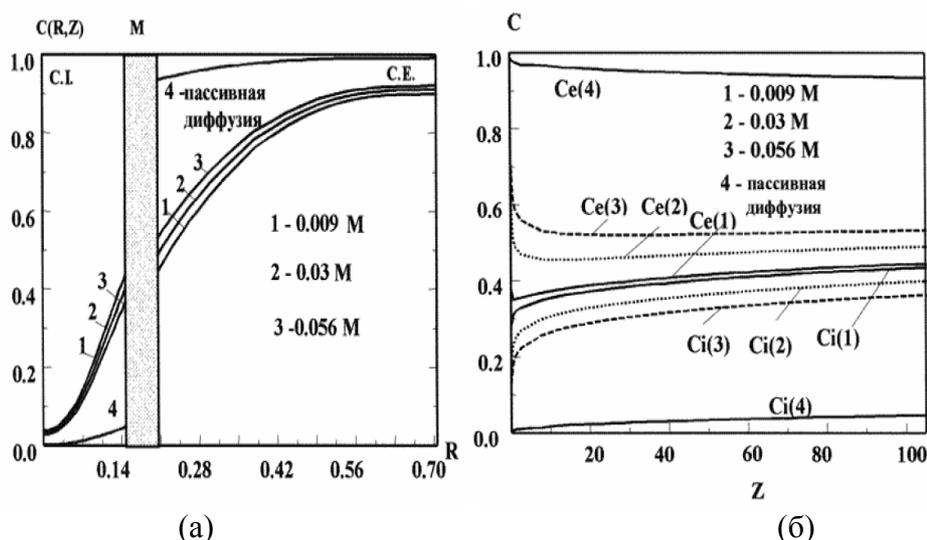


Рис. 3. Профили концентрации (а) и межфазная концентрация (б) во внешнем (питающем) и внутреннем (принимающем) растворе при различных концентрациях аланина в исходном растворе, моль/дм³: 1 - 0.009, 2 - 0.030, 3 - 0.056, 1 – 3 мембрана в Н - форме, кривая 4 - мембрана в Na - форме; для равных объемных расходов растворов $w_e = w_i = 200$ мл/ч ($5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с)

При диффузии аминокислоты (мембрана в Н-форме, кривые 1–3) диффузионная проницаемость мембраны увеличивается за счет молекулярной сорбции биполярного иона аминокислоты, сопряженной с реакцией протонирования. Особенно это проявляется при низких концентрациях раствора c_e^0 . В этом случае поток аминокислоты в форме катиона (мембрана в Н-форме) намного превышает поток аминокислоты в форме биполярных ионов (мембрана в Na-форме), контролируется диффузией вещества в растворе и существенно зависит от скорости подачи растворов в секции (рис.4-6). На рис.4,6 представлены функциональные

зависимости суммарного потока $\Phi = \int_0^{h_1} \mathbf{J}(z) dz$.

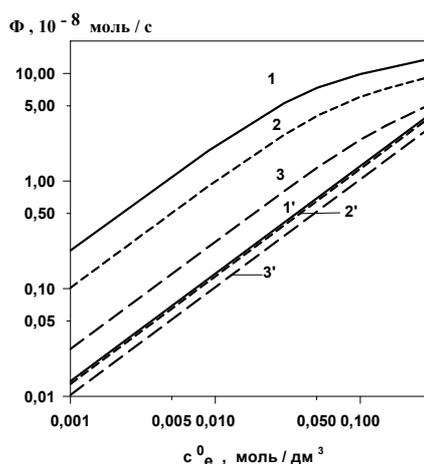


Рис.4. Поток как функция исходной концентрации c_e^0 питающего раствора аминокислоты для различных входных объемных скоростей: 1 - 3 – мембрана в Н - форме; 1' - 3' - мембрана в Na-форме, (табл.1.); 1, 1' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с; 2, 2' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-6}$ дм³/с; 3, 3' - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-7}$ дм³/с

Таблица 1. Характеристики исследуемой мембранной системы

<u>мембрана</u> Nafion 811X	
внутренний радиус: $r_i = 3.13 \cdot 10^{-4}$ м, внешний радиус: $r_e = 4.38 \cdot 10^{-4}$ м	
высота мембраны: $h_t = 0.22$ м, обменная емкость мембраны: $c_x^* = 1.4$ моль/дм ³	
<u>раствор</u> $S = \alpha$ -аланина (биполярный ион)	
коэффициент диффузии в растворе: $D_S = 9.1 \cdot 10^{-10}$ м ² /с	
коэффициент проницаемости в мембране (диффузия пассивная): $P_S = 3.5 \cdot 10^{-11}$ м ² /с	
комплекс: ST (катион)	$D_{ST}^* = 1.9 \cdot 10^{-11}$ м ² /с
константа устойчивости комплекса : $K^* = 1250$	
<u>противоион</u> $T: H^+$	$D_T^* = 7.9 \cdot 10^{-10}$ м ² /с
радиус внешней границы: $r_p = 1.5 \cdot 10^{-3}$ м	

С ростом концентрации питающего раствора контроль над скоростью переноса все больше смещается к процессу диффузии в мембране; когда c_e^0 соответствует приблизительно 1 моль/дм³, аминокислота переносится через мембрану только в форме биполярного иона и коэффициент ускорения диффузии стремится к 1. В случае пассивной диффузии даже при небольших значениях расхода раствора скорость переноса биполярного иона аминокислоты контролируется мембраной, а фактор ускорения остается практически постоянным (рис.6б).

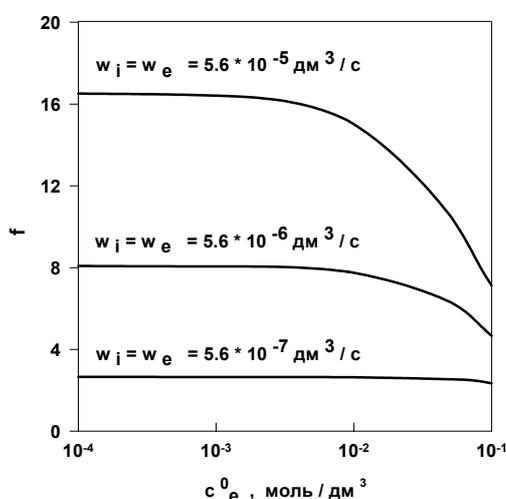


Рис.5. Фактор ускорения как функция от концентрации исходного c_e^0 питающего раствора аминокислоты для различных входных объемных скоростей

Увеличение скорости подачи раствора в каждой из секций приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя (δ_i и δ_e) и увеличению потока вещества и фактора ускорения диффузии. Однако повышение скорости протока питающего и принимающего растворов по-разному влияет на интенсивность процесса. На практике увеличение расхода раствора (w_i или w_e) приводит к уменьшению δ_i или δ_e , вследствие чего, межфазная концентрация в принимающем отделении уменьшается, а концентрация питающего раствора повышается. Если δ_i и δ_e достаточно близки

друг к другу, то уменьшение межфазной концентрации питающего раствора приблизительно равно увеличению концентрации в принимающем растворе.

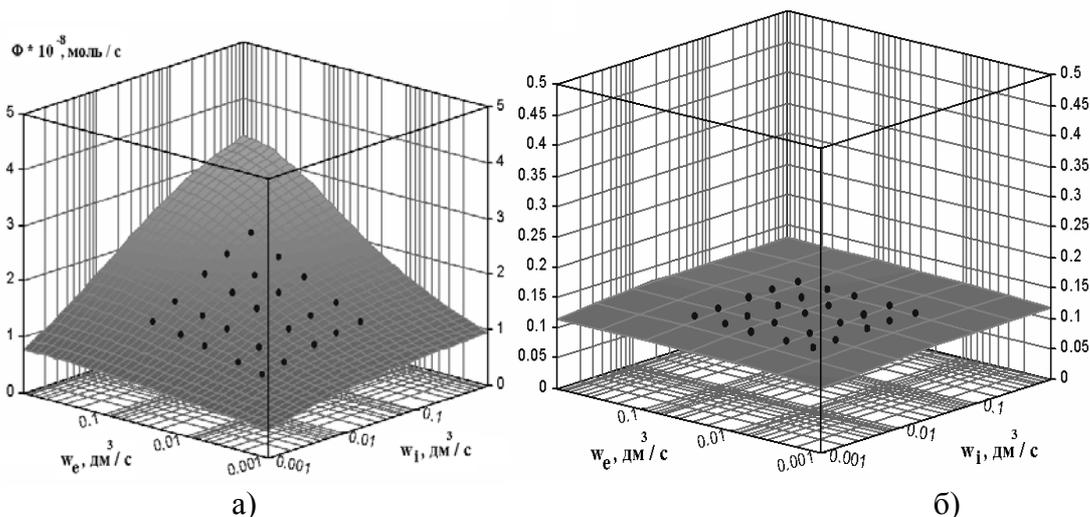


Рис.6. Поток аланина $c_0=0.009$ моль/дм³ как функция объемных скоростей подачи растворов в отдающей и принимающей секциях: а) мембрана в Н-форме, б) мембрана в Na-форме

Однако, соответствующее уменьшение функции потока на принимающей стороне $F(c)$, в силу специфического вида этой функции (уравн.6), больше, чем увеличение функции потока на "питающей" стороне. Вследствие этого можно утверждать, что в случае частичного контроля скорости переноса мембраной, выгоднее увеличивать расход принимающего раствора, чем питающего. Если целью является выделение и концентрирование вещества S , то ситуация усложняется. Выигрыш в потоке вещества оказывается больше, если гидравлический диаметр принимающего отделения минимален, т.е. если оно расположено во внутреннем пространстве трубчатой мембраны.

Рассмотрим случай, когда значения радиусов r_i и r_e цилиндрической мембраны фиксированы, скорости подачи растворов $w_i = w_e$ в секции равны. Радиус r_p внешнего непроницаемого цилиндра можно изменять, тогда относительный размер ширины питающей секции определится соотношением $(r_p - r_e)/r_i$. Изменяя радиус r_p внешнего непроницаемого цилиндра, по которому течет раствор аминокислоты S , можем рассмотреть влияние ширины отдающей секции на величину потока компоненты S через мембрану и фактор ускорения процесса диффузии. Поскольку увеличение гидравлического радиуса $(r_p - r_e)$ внешней секции сопровождается замедлением скорости течения раствора, это приводит к росту концентрационной поляризации и диффузионного сопротивления раствора. В результате, значение потока диффузии аминокислоты уменьшается.

При увеличении длины мембраны растет толщина диффузионного слоя, что приводит к уменьшению локальной и полной скоростей диффузии, а также фактора ускорения. На рис.7 представлены функциональные зависимости суммарного потока

$$\Phi = \int_0^{h_t} \mathbf{J}(z) dz \text{ и среднего потока } \Phi_m = \frac{1}{h_t} \int_0^{h_t} \mathbf{J}(z) dz \text{ от длины мембраны } h_t. \text{ С ростом}$$

длины мембраны суммарный поток аминокислоты увеличивается, диффузионные слои расширяются, значения локального $\mathbf{J}(z)$ и среднего Φ_m потоков уменьшаются. В случае, когда величины δ^I и δ^{II} значительны, все изменения концентрации вещества

С осуществляются в диффузионных слоях. Концентрация аминокислоты в растворе уменьшается очень быстро на коротком входном участке, а затем изменения становятся менее значительными из-за концентрационной поляризации у поверхности мембраны.

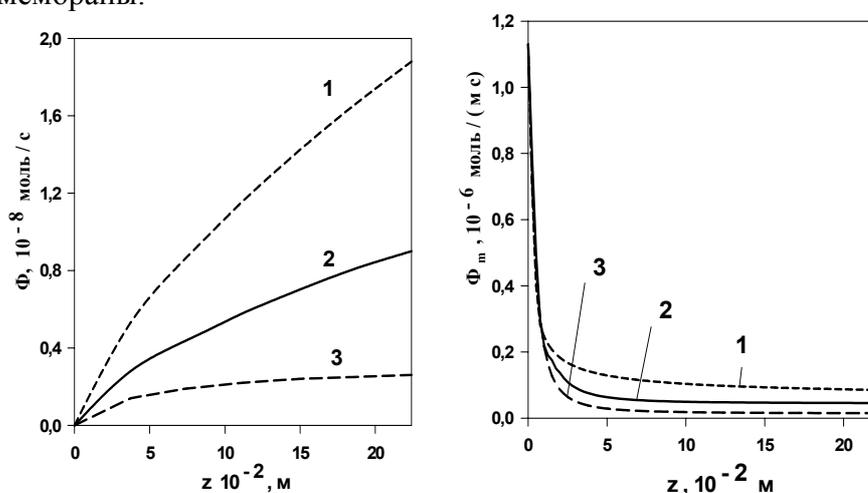


Рис.7. Поток и средний поток аминокислоты через мембрану Нафион-81 как функция рабочей длины мембраны, табл.1: $c_0=0.009$ моль/дм³. 1- $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-5}$ дм³/с; 2 - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-6}$ дм³/с; 3 - $w_e = w_i = 5.6 \cdot 10^{-7}$ дм³/с

Выводы

Разработана математическая модель для изучения явления облегченного транспорта аминокислоты в системах мембрана/раствор. Показано, что концентрационная поляризация мембраны остается главной проблемой при использовании подобных процессов в промышленных условиях, поскольку вызывает уменьшение потока вещества через мембрану, за счет резкого сокращения количества переносимой компоненты у мембранной поверхности со стороны отдающего раствора. Полученные результаты могут являться основой при создании новых технологических решений для разделения аминокислот из ферментационных сред и поиска путей целенаправленного влияния извне на различные стадии диффузионного процесса.

Список литературы

1. Геннис Р. Биомембраны. М.: Мир, 1997. 622 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
3. Бергельсон Л.Д. Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982. 190 с.
4. Denisov G.A., Kaluta V.K., Nikolaev E.N., Tishenko G.A. and Shataeva L.K. // J. Membr. Sci., 1993. N79. P.211.
5. Way J.D., Noble R.D. // AIChE J., 1970. N16. P.405.
6. Smith D.R., Quinn J.A. // AIChE J., 1979. N21. P.197.
7. Cusler E.L., Aris R., Brown A. // J. Membr. Sci., 1989. N43. P.149.
8. Dindi A., Noble R.D. and Koval C.A. // J. Membr. Sci., 1992. N.65. P.39.
9. Noble R.D. // J. Membr. Sci., 1992. N75. P.121.

10. Selegny E., Ghogomu J.N., Langevin D., Roux R. and Ripoll C. // J. Membr. Sci., 1997. N123. P.47.
11. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Изд.: Воронеж. 2001. 300 с.
12. Langevin D., Metayer M., Labbe M., Pollet B., Hankaoui M., Selegny E. and Roudesli S. // Desalination, 1988. N68. P.131.
13. Lair N. Transport facilité à travers une membrane ionique tubulaire. Contrôle des conditions hydrodynamiques et application à un acide amine. Thèse. 1993.
14. Metayer M., Legras M., Grigorchouk O., Nikonenko V., Langevin D., Labbe M., Lebrun L., Shaposhnik V. // Desalination. 2002. V. 147. P. 375.
15. Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В., Ланжевен Д., Легра М., Лебран Л., Шапошник В.А. // Электрохимия. 2002. N8. С.979.
16. Metayer M., Langevin D., Mahi B.E. and Pinoche M. // J. Membr. Sci., 1991. N61. P.191.
17. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. М.: Бюро Квантум. 1996. 336 с.
18. Patankar S.V. Numerical heat transfer and fluid flow. N.Y.: Mc. Graw Hill, 1980. 195 p.

Modelling of the amino acids facilitated transport in a system solution – ion-exchange membrane under the forced convection

Grigorchuk O.V., Vasileva V.I., Shaposhnik V.A.
Voronezh state university, Voronezh

The influence of hydrodynamic, geometrical and concentration parameters on the "facilitated" transport of amino acids in the ion-exchange membrane system is studied using a convective diffusion equations and the boundary conditions, conjugating a transport of amino acid in a membrane phase, feeding and stripping solutions. The facilitated transport of alanine through a tubular membrane (Nafion-811) is considered as an example.