

Model matematyczny przepływów grawiosmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego opracowano model matematyczny przepływów grawiosmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych. Weryfikację tego modelu przeprowadzono dla wodnych roztworów przy pomocy dwumembranowej komórki zaproponowanej przez Kargola, w której wykonano pomiary strumienia objętościowego w funkcji czasu i stężenia roztworów w przedziale między-membranowym.

Interpretację otrzymanych wyników badań eksperymentalnych przeprowadzono w kategoriach konwekcyjnej niestabilności redukującej grubość stężeniowych warstw granicznych. Krytyczną wartość stężeniowej liczby Rayleigha dla transportu membranowego, użyto w modelu matematycznym strumienia objętościowego wrażliwego na otoczenie grawitacyjne przepływów.

Słowa kluczowe: równania Kedem-Katchalsky'ego, grawiosmoza, polaryzacja stężeniowa, stężeniowe warstwy graniczne

Model equations for graviosmotic flows in double-membrane system

Summary

On the basis of Kedem-Katchalsky equations the model equations for graviosmotic flows was elaborated. The validity of this model for aqueous glucose solutions was verified, using a Kargol's double-membrane cell. In the cell, volume flux was measured as a function of time and solution concentrations.

These experimental findings are interpreted in terms of a gravitational instability that reduced concentration boundary layers dimensions. A critical values of concentration Rayleigh number for membrane transport is used in a mathematical model for gravitationally sensitive volume flows.

Key words: Kedem-Katchalsky equations, graviosmosis, concentration polarization, concentration boundary layers

WSTĘP

Procesy transportu przez membranę rozdzielającą roztwory o różnym stężeniu i składzie, prowadzą do formowania się po obydwu jej stronach stężeniowych warstw granicznych [1-4]. Kinetyka formowania się tych warstw, była badana zarówno dla przypadku transportu biernego jak i aktywnego, zachodzącego przez pojedynczą jak i podwójną membranę polimerową [5-14]. Jak wiadomo [4, 12, 15-17], procesy transportu substancji w układach membranowych, są silnie uzależnione od niestabilności hydrodynamicznych stężeniowych warstw granicznych. Natura tych niestabilności jest związana z konwekcją swobodną [4, 16-19]. To zjawisko zaburza istnienie stężeniowych warstw granicznych jedynie wtedy, gdy wartość stężeniowej liczby Rayleigha (R_C) jest mniejsza od jej wartości krytycznej [16]. W tej sytuacji, stężeniowe warstwy graniczne stają się niestabilne i rozpadają się, tworząc stosunkowo spójne struktury. Liczbę R_C , wyrażającą stosunek sił wyporu i dyssypatywnych sił dyfuzji i lepkości, można obliczyć w oparciu o grubość stężeniowych warstw granicznych. Dla układów membranowych granicę stabilności można przedstawić przy pomocy wyrażenia [16]

$$R_C = g \vartheta_C \zeta \omega \delta^4 \Delta \pi \nu^{-1} D^{-2} \quad (1)$$

gdzie: g – przyspieszenie grawitacyjne, $\vartheta_C = (\partial \rho / \partial C) \rho^{-1}$ – zmiana gęstości ze stężeniem, ρ – gęstość masy, ζ – współczynnik polaryzacji stężeniowej, ω – współczynnik przepuszczalności solutu, δ – grubość stężeniowej warstwy granicznej, $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ – różnica ciśnień osmotycznych, RT iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworu, D – współczynnik dyfuzji solutu oraz ν – współczynnik lepkości kinematycznej roztworu.

Grubość stężeniowych warstw granicznych zależy od rodzaju używanych roztworów ich składu, stężeń i gęstości oraz orientacji membrany i naczyń pomiarowych zawierających roztwory względem wektora grawitacji.

Przedziały (u , m , d) w układzie dwumembranowym, w którym membrany są zorientowane w płaszczyznach horyzontalnych mogą zawierać roztwory których stężenia spełniają jeden z dwóch warunków $C_u > C_m > C_d$ lub $C_u < C_m < C_d$. W pierwszym przypadku gradient stężenia wzdłuż układu dwumembranowego jest równoległy, a w drugim – antyrównoległy do wektora grawitacji. Dla roztworów, których gęstość rośnie ze wzrostem stężenia spełniony jest jeden z dwu warunków $\rho_u >$

$\rho_m > \rho_d$ lub $\rho_u < \rho_m < \rho_d$, oraz gradient gęstości wzdłuż układu dwumembranowego jest symetryczny do wektora grawitacji. W przypadku roztworów, dla których gęstość maleje wraz ze zwiększającym się stężeniem, spełniony jest jeden z dwu warunków $\rho_u < \rho_m < \rho_d$ lub $\rho_u > \rho_m > \rho_d$, oraz gradient gęstości wzdłuż układu dwu-membranowego jest antysymetryczny do wektora grawitacji.

Można zademonstrować sytuację, w której zewnętrzne przedziały (u , d) zawierają roztwory, których stężenia spełniają warunek $C_u \neq C_d < C_m$. W tym przypadku gradient stężenia przez jedną membranę może być równoległy, a przez drugą – antyrównoległy do wektora grawitacji. To oznacza, że zależnie od gęstości roztworu w przedziale międzymembranowym (m), stężeniowe warstwy graniczne wykreowane po obydwu stronach jednej z membran są stabilne, a po obydwu stronach drugiej membrany – niestabilne hydrodynamicznie [20, 21]. W tym typie układu dwu-membranowego występuje zjawisko grawiosmozy [22-24], które jest jednym z podstawowych zjawisk występujących w układzie dwu-membranowym.

Zostało to odkryte przez dwóch polskich uczonych S. Przestalskiego i M. Kargola [22, 25]. Ich zdaniem istota grawiosmozy zawiera się w polaryzacji osmotycznej układu dwu-membranowego, po przeorientowaniu membran z pozycji wertykalnej do horyzontalnej. Wynikiem tej polaryzacji indukowanej przez pole grawitacyjne, są przepływy objętościowe zwane przepływami grawiosmotycznymi. Owe przepływy mogą być skierowane pionowo w górę lub w dół, zależnie od tego czy gęstości roztworów rosną czy maleją ze wzrostem ich stężenia [23]. Grawiosmoza była przedmiotem wielu badań prowadzonych metodą pomiaru strumienia objętościowego [23, 26] oraz metodą interferometrii laserowej [20, 21, 27]. Badania przeprowadzone metodą pomiaru strumienia objętościowego, pokazały kilka efektów związanych z grawiosmozą takich jak pompowanie wody wbrew sile grawitacji, cyrkulacja wody, asymetria i wzmacnianie transportu grawiosmotycznego [27].

Do tej pory sprawą otwartą jest opracowanie formalizmu matematycznego, który w sposób zadowalający opisywałby kinetykę przepływów grawiosmotycznych przez układ dwumembranowy. Dotychczasowy model przedstawiony przez M. Kargola jest poprawny, ale niekompletny [27]. W związku z tym w tej pracy zostanie przedstawiona próba jego rozszerzenia i uzupełnienia. Zaprezentowany w obecnej pracy formalizm jest oparty o równania Kedem-Katchalsky'ego i wyrażenie dla stężeniowej liczby Rayleigha. W celu jego weryfikacji przedstawimy wyniki badań doświadczalnych i obliczeń, które skonfrontujemy z rezultatami otrzymanymi przez M. Kargola [20, 26].

TEORIA

System dwumembranowy

Rozpatrzmy układ dwumembranowy przedstawiony schematycznie na rycinie 1. W owym układzie nie mieszane mechanicznie wodne roztwory nieelektrolityczne o gęstości rosnącej ze wzrostem stężenia (np. glukozy), rozdzielone są przez izotropowe i symetryczne membrany (M_u , M_d), ustawione w płaszczyznach horyzontalnych. Zachodzące przez membrany procesy transportu są izotermiczne i stacjonarne, a w roztworach nie zachodzą reakcje chemiczne. Ponadto przenikająca osmotycznie przez membrany woda i dyfuzyjnie substancja rozpuszczona, prowadzi do kreacji stężeniowych warstw granicznych l_{ua} , l_{ma} (po obydwu stronach membrany M_u) l_{mb} i l_{db} (po obydwu stronach membrany M_d). W stanie ustalonym grubość tych warstw wynosi odpowiednio δ_{ua} , δ_{ma} , δ_{mb} i δ_{db} .

Owe warstwy są przyczyną polaryzacji stężeniowej membran. Symbole J_{vu} i J_{su} oznaczają odpowiednio strumień objętościowy i substancji rozpuszczonej przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma}$, natomiast symbole J_{vd} i J_{sd} – przez kompleks $l_{mb}/M_d/l_{db}$. Symbol J_v oznacza strumień objętościowy przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma} - l_{mb}/M_d/l_{db}$. C_{ua} , C_{ma} , C_{mb} i C_{db} oznaczają stężenia roztworów na granicach: l_{ua}/M_u , M_u/l_{ma} , l_{mb}/M_d and M_d/l_{db} , podczas gdy C_u , C_m i C_d ($C_u < C_m > C_d$) – stężenia roztworów na zewnątrz warstw.

Równanie dla objętościowego strumienia grawiosmotycznego

Rozpatrzmy przypadek, w którym membrany M_u i M_d rozdzielają niejednorodne roztwory nieelektrolityczne o stężeniach $C_u \neq C_d < C_m$ i ciśnieniach hydrostatycznych P_u , P_m and P_d ($P_u \neq P_d < P_m$). Współczynniki przepuszczalności hydraulicznej membran M_u i M_d oznaczmy przez L_{pu} i L_{pd} , natomiast współczynniki odbicia – przez σ_u i σ_d oraz współczynniki przepuszczalności dyfuzyjnej – przez ω_u i ω_d . Analizę transportu przez powyżej opisany układ dwumembranowy przeprowadzimy w oparciu o zmodyfikowany

formalizm termodynamiczny Kedem-Katchalsky'ego [12]. Zgodnie z tym formalizmem równania dla J_{vu} i J_{vd} można zapisać w postaci:

$$J_{vu} = -L_{pu}[\zeta_u \sigma_u RT(C_m - C_u) + (P_m - P_u)] \quad (2)$$

$$J_{vd} = L_{pd}[\zeta_d \sigma_d RT(C_m - C_d) - (P_m - P_d)] \quad (3)$$

W powyższych równaniach RT – iloczynem stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, ζ_u i ζ_d ($0 \leq \zeta_u \leq 1$, $0 \leq \zeta_d \leq 1$) – współczynnikami polaryzacji stężeniowej dla membran M_u i M_d . W stanie ustalonym spełniony jest warunek:

$$J_{vu} = J_{vd} = J_v \quad (4)$$

Wartość P_m można obliczyć korzystając z równań (2)-(4). W wyniku prostych przekształceń otrzymujemy:

$$P_m = (L_{pu} + L_{pd})^{-1}[(L_{pu}\zeta_u \sigma_u \Delta\pi_u + L_{pd}\zeta_d \sigma_d \Delta\pi_d) + L_{pu}\Delta P_u + L_{pd}\Delta P_d] \quad (5)$$

gdzie: $\Delta\pi_u = RT(C_m - C_u)$, $\Delta\pi_d = RT(C_m - C_d)$.

Przy pomocy równań (3)-(5), otrzymujemy wyrażenie opisujące strumień objętościowy przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma} - l_{mb}/M_d/l_{db}$

$$J_v = L_{pu}L_{pd}(L_{pu} + L_{pd})^{-1}[(\zeta_d \sigma_d \Delta\pi_d - \zeta_u \sigma_u \Delta\pi_u) + \Delta P] \quad (6)$$

gdzie: $\Delta P = P_h - P_l$.

Korzystając z wyników przedstawionych w poprzedniej pracy [17], można napisać równania opisujące współczynniki ζ_u i ζ_d w następującej postaci:

$$\zeta_d = D_o[D_o + RT\omega_d(\delta_{mb} + \delta_{db})]^{-1} \quad (7)$$

$$\zeta_u = D_o[D_o + RT\omega_u(\delta_{ma} + \delta_{ua})]^{-1} \quad (8)$$

gdzie: D_o jest współczynnikiem dyfuzji. Przy założeniu liniowej zależności gęstości od stężenia, występujące w równaniach (7) i (8) δ_{ua} , δ_{ma} , δ_{mb} i δ_{db} można obliczyć korzystając z definicji (1) stężeniowej liczby Rayleigha [16]

$$\delta_{mb} = [(R_C)_{mb} (D_o)^2 \nu_m (g \vartheta_{Cm} \zeta_d \omega_d \Delta \pi_d)^{-1}]^{\frac{1}{4}} \quad (9)$$

$$\delta_{db} = [(R_C)_{db} (D_o)^2 \nu_d (g \vartheta_{Cd} \zeta_d \omega_d \Delta \pi_d)^{-1}]^{\frac{1}{4}} \quad (10)$$

$$\delta_{ma} = [(R_C)_{ma} (D_o)^2 \nu_m (g \vartheta_{Cm} \zeta_u \omega_u \Delta \pi_u)^{-1}]^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

$$\delta_{ua} = [(R_C)_{ua} (D_o)^2 \nu_u (g \vartheta_{Cu} \zeta_u \omega_u \Delta \pi_u)^{-1}]^{\frac{1}{4}} \quad (12)$$

W powyższych równaniach $\vartheta_{Cm} = (\partial \rho / \partial C) \rho_m^{-1}$, $\vartheta_{Cd} = (\partial \rho / \partial C) \rho_d^{-1}$, $\vartheta_{Cu} = (\partial \rho / \partial C) \rho_u^{-1}$ oznaczają stężeniową różniczkę gęstości, $(R_C)_{mb}$, $(R_C)_{db}$, $(R_C)_{ma}$, $(R_C)_{ua}$ oznaczają stężeniową liczbę Rayleigha dla warstw l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} ; ρ_m , ρ_d , ρ_u – gęstości roztworów o stężeniach odpowiednio C_m , C_d , C_u ; ν_m , ν_d , ν_u – lepkości kinematyczne roztworów o stężeniach C_m , C_d , C_u . Z badań doświadczalnych przeprowadzonych metodą interferometrii laserowej przez Dworeckiego [29] wynika, że $\delta_{ma} = \delta_{ua} = \delta_u$ oraz $\delta_{mb} = \delta_{db} = \delta_d$. Korzystając z tych warunków oraz z równań (9)-(12) otrzymujemy:

$$(R_C)_{mb} = \varepsilon_d (R_C)_{db} \quad (13)$$

$$(R_C)_{ma} = \varepsilon_u (R_C)_{ua} \quad (14)$$

gdzie: $\varepsilon_d = \rho_d \nu_d (\rho_m \nu_m)^{-1}$, $\varepsilon_u = \rho_u \nu_u (\rho_m \nu_m)^{-1}$.

Uwzględniając wyrażenia (9)-(12) w równaniach (7) i (8) otrzymujemy równania, nadające się do analizy numerycznej:

$$\zeta_d + a \zeta_d^{0.75} = 1 \quad (15)$$

$$\zeta_u + b \zeta_u^{0.75} = 1 \quad (16)$$

gdzie: $a = RT \omega_d D_o^{-0.5} (R_C)_{db}^{0.25} \left[(\nu_d \vartheta_{Cm})^{0.25} + (\varepsilon_d \nu_m \vartheta_{Cd})^{0.25} \right] (g \vartheta_{Cm} \vartheta_{Cd} \omega_d \Delta \pi_d)^{-0.25}$

$$b = RT \omega_u D_o^{-0.5} (R_C)_{ua}^{0.25} \left[(\nu_u \vartheta_{Cm})^{0.25} + (\varepsilon_u \nu_m \vartheta_{Cu})^{0.25} \right] (g \vartheta_{Cm} \vartheta_{Cu} \omega_u \Delta \pi_u)^{-0.25}$$

Otrzymany układ równań (6), (15) i (16) stanowi model termodynamiczny objętościowych przepływów grawiosmotycznych. Wymienione równania nadają się do obliczeń numerycznych. Występujące w powyższym układzie równań współczynniki można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów. Współczynniki L_{pu} , L_{pd} , σ_u , σ_d , ω_u oraz ω_d można wyznaczyć zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Kedem i Katchalsky'ego [1] w serii niezależnych eksperymentów. Wartość stężeniowej liczby Rayleigha, można oszacować na interferometrycznych pomiarach grubości CBL dla dwóch stanów hydrodynamicznych: stabilnego (dyfuzyjnego) i niestabilnego (dyfuzyjno-konwekcyjnego), zgodnie z metodyką zaproponowaną w pracy [16].

Dla przypadku dwóch membran o identycznych parametrach przenikania, tj. $L_{pu} = L_{pd} = L_{po}$, $\sigma_u = \sigma_d = \sigma_o$ oraz $\omega_u = \omega_d = \omega_o$, $C_d = C_u = C_o$, $\rho_d = \rho_u = \rho_o$, $v_d = v_u = v_o$ oraz $P_d = P_u = P_o$ równania (6), (15) i (16) upraszczają się do postaci:

$$J_o = \frac{1}{2} L_{po} \sigma_o (\zeta_d - \zeta_u) \Delta \pi_o \quad (17)$$

$$\zeta_d + a_1 \zeta_d^{0.75} = 1 \quad (18)$$

$$\zeta_u^g + b_1 (\zeta_u^g)^{0.75} = 1 \quad (19)$$

gdzie: $\Delta \pi_o = RT(C_m - C_o)$, $v_{Co} = (\partial \rho / \partial C)(\rho_o)^{-1}$, $\varepsilon_o = \rho_o v_o (\rho_m v_m)^{-1}$,

$$a_1 = RT \omega_o D_o^{-0.5} (R_C)_{db}^{0.25} \left[(v_o v_{Cm})^{0.25} + (\varepsilon_o v_m v_{Co})^{0.25} \right] (g v_{Cm} v_{Co} \omega_o \Delta \pi_o)^{-0.25}$$

$$b_1 = RT \omega_o D_o^{-0.5} (R_C)_{ua}^{0.25} \left[(v_o v_{Cm})^{0.25} + (\varepsilon_o v_m v_{Co})^{0.25} \right] (g v_{Cm} v_{Co} \omega_o \Delta \pi_o)^{-0.25}$$

W celu weryfikacji przedstawionego modelu termodynamicznego przepływów grawiosmotycznych, który stanowią równania (17)-(19), zostaną przedstawione obliczenia J_v , które zostaną porównane z odpowiednimi oryginalnymi danymi doświadczalnymi przedstawionymi w pracach [23, 26].

MATERIAŁ I METODY

Badania przepływów objętościowych przez układ dwu-membranowy przeprowadzono przy pomocy zestawu pomiarowego, opisanego w pracy M. Kargola [26]. Ów zestaw składał się z trzech naczyń (u , m , d), rozdzielonych dwoma membranami (M_u , M_d) o jednakowych powierzchniach $S_u = S_d = 3.36 \text{ cm}^2$. Objętości tych naczyń były jednakowe i wynosiły $V_u = V_m = V_d = 350 \text{ cm}^3$. Naczynia (u) i (d) we wszystkich eksperymentach zawierały czystą wodę ($C_d = C_u = C_o$), a naczynie (m)

zawierało roztwór o stężeniu C_m . Naczynie (u) wyposażono w wykalibrowaną pipetę (K), a naczynie (d) połączono z zewnętrznym rezerwuarem czystej wody, ustawionym na tej samej wysokości co pipeta. We wszystkich eksperymentach użyto wodnych roztworów glukozy. Strumień objętościowy obliczono na podstawie wzoru $J_v = (\Delta V)(S \cdot \Delta t)^{-1}$, w którym S oznacza pole powierzchni membrany, a ΔV jest przyrostem objętości w czasie Δt . Pomiaru wykonano w warunkach izotermicznych dla $T = (295,0 \pm 0,1)$ K i płaskich membran hemodializacyjnych *Nephrophan* (N) i *Dialysing Tubing* (DT). Parametry tych membran, tj. współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności solutu (ω), wyznaczono zgodnie z procedurą opisaną w pracy [1]. Ich wartości dla membrany *Nephrophan* i *Dialysing Tubing* i wodnych roztworów glukozy zestawiono w tabeli 1. Wartości tych współczynników nie zależą od stężenia roztworów.

Pomiary strumienia objętościowego wykonano zgodnie z następującą procedurą. W pierwszym kroku pomiary J_v w układzie dwu-membranowym wykonano w warunkach intensywnego mieszania roztworów z prędkością 400 obr./min. Po uzyskaniu początkowego stanu ustalonego dla którego $J_v \approx 0$, mieszanie mechaniczne zatrzymywano i badano ewolucję strumienia objętościowego aż do chwili, gdy J_v osiągnął drugi stan ustalony. Każdą serię pomiarową powtarzano 3-krotnie. Stężeniowe zależności J_v sporządzono na podstawie czasowych zależności J_v dla stanu ustalonego, dla różnych stężeń roztworów i tego samego układu dwumembranowego. Korytarz błędów popełnianego przy pomiarach J_v nie był większy niż 5%. Grubość stężeniowych warstw granicznych oszacowano metodą pomiarów strumienia objętościowego w układzie jednomembranowym, opisaną w poprzedniej pracy [30].

Podobne wyniki pomiarów owej grubości uzyskano metodą optyczną, przy pomocy zestawu pomiarowego opisanego w pracy [29]. Ów zestaw składał się z interferometru Macha-Zehndera zawierającego laser He-Ne, układ jednomembranowy, kamerę TV CCD oraz komputer z oprogramowaniem umożliwiającym obróbkę komputerową analizy obrazów interferometrycznych. Przy pomocy takich zestawów pomiarowych, uzyskano czasowe zależności grubości stężeniowych warstw granicznych δ_u i δ_d dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego. W konfiguracji A, naczynie z wodą znajdowało się nad membraną (M_u), a naczynie z roztworem – pod membraną. W konfiguracji B naczynia z wodą i roztworem były usytuowane w kolejności odwrotnej do membrany, tj. naczynie z wodą znajdowało się pod membraną (M_d), a naczynie z roztworem – nad membraną.

WYNIKI I OMÓWIENIE

Typowe czasowe zależności objętościowego strumienia grawiosmotycznego (J_v), wyznaczone eksperymentalnie dla przypadku wodnego roztworu glukozy o stężeniu $C_m = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ i membran *Nephrophan* (N) i *Dialysing Tubing* (DT), przedstawiono na ryc. 2. Z kształtu krzywych przedstawionych na tej rycinie wynika, że po wyłączeniu mechanicznego mieszania roztworów w chwili $t=0$, strumień J_v rośnie i po upływie 1-1,5 h osiąga wartość stałą. Ewolucja J_v od $J_v=0$ do $J_v\neq 0$ jest ilustracją formowania się stężeniowych warstw granicznych po obydwu stronach membran M_u i M_d . Na ryc. 3 przedstawiono zależności strumienia grawiosmotycznego (J_v) od stężenia glukozy (C_m).

Na rycinach 4 i 5 przedstawiono dla przykładu czasowe zależności grubości stężeniowych warstw granicznych δ_u i δ_d dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego, zawierającego membranę *Nephrophan* lub *Dialysing Tubing* i roztworu glukozy o stężeniu początkowym $0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Celem tych badań jest oszacowanie grubości $(\delta_d)_{crit}$ i $(\delta_u)_{stst}$ dla wodnych roztworów glukozy i membran: *Nephrophan* i *Dialysing Tubing*. Z ryciny 4 wynika, że dla $t \geq 80 \text{ min}$ wartość δ_u jest praktycznie stała (przyrost wartości δ_u nie jest większy niż 1% na każde 20 minut) i dla membrany *Nephrophan* wynosi $\delta_u = 3,9 \text{ mm}$, a dla membrany *Dialysing Tubing*, $\delta_u = 4,1 \text{ mm}$. Z ryciny 5 wynika, że dla $t \geq 50 \text{ s}$ pojawiają się fluktuacje wartości δ_d , co jest konsekwencją zmiany charakteru transportu membranowego z dyfuzyjnego na dyfuzyjno-konwekcyjny. Ów transport minimalizuje grubość δ_d do stałej, uśrednionej wartości $\delta_d = (\delta_d)_{crit} = (0,48 \pm 0,09) \text{ mm}$ (dla membrany *Nephrophan*) i $\delta_d = (\delta_d)_{cri} = (0,47 \pm 0,09) \text{ mm}$ (dla membrany *Dialysing Tubing*). Wartości te są dowodem na to, że w niestabilnej konfiguracji układu jednomembranowego δ_d nie zależy zarówno od stężenia jak i rodzaju membrany. Tę prawidłowość opisano w poprzedniej pracy dla membran *Nephrophan* i *Bioprocess* [31].

Ponadto stwierdzono, że grubość δ_u jest w pewnym stopniu zależna od stężenia roztworu glukozy. W związku z tym na rycinie 6 przedstawiono charakterystykę $\delta_u = f(C_m)$ dla membrany *Nephrophan* (krzywa 1) i *Dialysing Tubing* (krzywa 2). Krzywe te pokazują, że δ_u rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem wartości stężenia C_m , przy czym ów wzrost jest większy dla mniejszych stężeń roztworów.

W celu określenia wartości liczby R_C układu dwu-membranowego (grawiosmotycznego) weźmy pod uwagę dla przykładu roztwory dwuskładnikowe, których gęstość rośnie ze wzrostem stężenia. Dla tego przypadku równanie (1), przy założeniu, że $\delta_{ma} = \delta_{ua} = \delta_u$ oraz $\delta_{mb} = \delta_{db} = \delta_d$ zapiszemy w postaci:

$$[(R_C)_{ua}]_{stst} = (\alpha_{ua})_{stst} \Delta \pi_u \quad (20)$$

$$[(R_C)_{ma}]_{stst} = \varepsilon_u (\alpha_{ua})_{stst} \Delta \pi_u = \varepsilon_u [(R_C)_{ua}]_{stst} \quad (21)$$

$$[(R_C)_{db}]_{crit} = (\alpha_{db})_{crit} \Delta \pi_d \quad (22)$$

$$[(R_C)_{mb}]_{crit} = \varepsilon_d (\alpha_{db})_{crit} \Delta \pi_d = \varepsilon_d [(R_C)_{db}]_{crit} \quad (23)$$

gdzie: $(\alpha_{ua})_{stst} = g\omega_o \vartheta_{Cu}(\delta_u^4)_{stst} \{v_u D_o [D_o + 2RT\omega_o(\delta_u)_{stst}]\}^{-1}$, $(\alpha_{ma})_{stst} = \varepsilon_u (\alpha_{ua})_{stst}$, $(\alpha_{db})_{crit} = g\omega_o \vartheta_{Cd}(\delta_d^4)_{crit} \{v_d D_o [D_o + 2RT\omega_o(\delta_d)_{stst}]\}^{-1}$, $(\alpha_{mb})_{crit} = \varepsilon_d (\alpha_{db})_{crit}$, $\varepsilon_u = \rho_u v_u (\rho_m v_m)^{-1}$, $\varepsilon_d = \rho_d v_d (\rho_m v_m)^{-1}$. Dla $\rho_d = \rho_u = \rho_o$ i $v_d = v_u = v_o$ otrzymujemy $\varepsilon_d = \varepsilon_u = \varepsilon_o = \rho_o v_o (\rho_m v_m)^{-1}$ oraz $\vartheta_{Cd} = \vartheta_{Cu} = \vartheta_{Co} = (\partial \rho / \partial C) \rho_o^{-1}$.

W przypadku, gdy przedział międzymembranowy (m) zawiera wodny roztwór glukozy otrzymujemy $\varepsilon_o = 0,971$ (dla $C_m = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\varepsilon_o = 0,955$ (dla $C_m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\varepsilon_o = 0,926$ (dla $C_m = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\varepsilon_o = 0,904$ (dla $C_m = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\varepsilon_o = 0,884$ (dla $C_m = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) oraz $\varepsilon_o = 0,865$ (dla $C_m = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). W poprzedniej pracy [30] pokazano, że w konfiguracji niestabilnej układu jednomembranowego δ jest zależne od czasu jedynie, gdy $\delta = \delta_{crit}$, a następnie δ_{crit} przyjmuje stałą wartość, niezależną od stężenia i czasu. Z kolei w konfiguracji stabilnej δ jest zależne od czasu i stężenia [29]. Jednak w stanie ustalonym wzrost stężenia roztworu etanolu powoduje tylko niewielki wzrost wartości δ , np., $\delta = 4 \text{ mm}$ – dla $C_m = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a $\delta = 4,6 \text{ mm}$ – dla $C_m = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [29]. Oznacza to, że 2-krotny wzrost stężenia etanolu powoduje tylko 1.15-krotny wzrost wartości δ . Można przyjąć, że w stanie ustalonym $\delta \approx \delta_{stst} = \text{const.}$ oraz $\delta_{crit} < \delta_{stst}$.

Na podstawie powyższych ustaleń dla układu jednomembranowego, można przyjąć, że dla układu dwumembranowego zawierającego w przedziale międzymembranowym (m) dwuskładnikowe roztwory etanolu $\delta_u = (\delta_u)_{crit}$, $\delta_d = (\delta_d)_{stst}$ oraz $(\delta_u)_{crit} < (\delta_d)_{stst}$. Podobnie dla układu dwumembranowego zawierającego w przedziale

międzymembranowym (m), dwuskładnikowe roztwory glukozy $\delta_d=(\delta_d)_{crit}$, $\delta_u=(\delta_u)_{stst}$ oraz $(\delta_d)_{crit}<(\delta_u)_{stst}$.

Dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy $(\delta_d)_{crit}=(0,48\pm0,06)$ mm, $(\alpha_{db})_{crit}$ jest stałe i wynosi $(\alpha_{db})_{crit}=(1,394\pm0,69)\times10^{-2}$ m·s³kg⁻¹. Obliczone na podstawie równania (22) krytyczne wartości stężeniowej liczby Rayleigha zestawiono w tabeli 2. Wynoszą one Dla $C_m=0,05$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{db}]_{crit}=(1708,65\pm606,31)$ a dla $C_m=0,1$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{db}]_{crit}=(3417,30\pm1212,63)$. Dane te wskazują, że obliczona wartość $[(R_C)_{db}]_{crit}$ obarczona jest około 35,5% korytarzem błędu. Dla membrany *Dialysing Tubing*, wodnych roztworów glukozy i $(\delta_d)_{crit}=(0,47\pm0,05)$ mm, $(\alpha_{db})_{crit}$ jest stałe i wynosi $(\alpha_{db})_{crit}=(2,979\pm1,104)\times10^{-3}$ m·s³kg⁻¹. Obliczone na podstawie równania (22) krytyczne wartości stężeniowej liczby Rayleigha zestawiono w tabeli 3. Wynoszą one dla $C_m=0,05$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{db}]_{crit}=(365,14\pm127,59)$ oraz dla $C_m=0,1$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{db}]_{crit}=(730,29\pm255,20)$. Dane te wskazują, że obliczona wartość $[(R_C)_{db}]_{crit}$ obarczona jest około 35% korytarzem błędu. Wartość $[(R_C)_{db}]_{crit}$ jest zależna od gęstości i lepkości roztworu o stężeniu C_m . Obliczone na podstawie równania (23) wartości $[(R_C)_{db}]_{crit}$ zestawiono w tabelach 2 i 3.

Dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy $(\delta_u)_{stst}=(3,88\pm0,06)$ mm, $(\alpha_{ua})_{stst}$ jest stałe i wynosi $(\alpha_{ua})_{stst}=(9,624\pm0,45)$ m·s³kg⁻¹. Obliczone na podstawie równania (20) wartości stężeniowej liczby Rayleigha w stanie ustalonym zestawiono w tabeli 2. Dla $C_m=0,05$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{ua}]_{stst}=(117,96\pm5,46)\times10^4$, a dla $C_m=0,1$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{ua}]_{stst}=(235,93\pm10,93)\times10^4$. Dane te wskazują, że obliczona wartość $[(R_C)_{ua}]_{stst}$ obarczona jest około 4,6% korytarzem błędu. Dla membrany *Dialysing Tubing*, wodnych roztworów glukozy i $(\delta_u)_{stst}=(4,02\pm0,07)$ mm, $(\alpha_{ua})_{stst}$ jest stałe i wynosi $(\alpha_{ua})_{stst}=(7,069\pm0,409)$ m·s³kg⁻¹. Obliczone na podstawie równania (20) wartości stężeniowej liczby Rayleigha w stanie ustalonym (dyfuzyjnym) zestawiono w tabeli 3. Wynoszą one dla $C_m=0,05$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{ua}]_{stst}=(86,64\pm5,01)\times10^4$ oraz dla $C_m=0,1$ mol·l⁻¹, $[(R_C)_{ua}]_{stst}=(174,46\pm11,19)\times10^4$. Dane te wskazują, że obliczona wartość $[(R_C)_{ua}]_{stst}$ obarczona jest około 6,4% korytarzem błędu. Wartość $[(R_C)_{ma}]_{stst}$ jest zależna od gęstości i lepkości roztworu o stężeniu C_m . Obliczone na podstawie równania (21) wartości $[(R_C)_{ma}]_{stst}$ zestawiono w tabelach 2 i 3. Należy zaznaczyć, że dla roztworów dwuskładnikowych, których gęstość maleje ze wzrostem stężenia, indeksy dolne „crit” i „stst” zamieniają się miejscami.

Obliczenia na podstawie równań (17)-(19) zostały wykonane dla układu dwumembranowego przedstawionego na rycinie 1, w którym polimerowe membrany M_u i M_d ustawione separetek w płaszczyznach horyzontalnych rozdzielały trzy wodne roztwory glukozy o stężeniach $C_d=C_u=C_o=0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (czysta woda) i $C_m = n\Delta C_m$, gdzie $\Delta C_m=0,025 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $n=1, 2, \dots, 12$. Ponadto do obliczeń wykorzystano następujące zależności gęstości masy (ρ_m) i lepkości kinematycznej (ν_m) dla glukozy $\rho_m = (998,2+0,06 C_m) \text{ kg m}^{-3}$ i $\nu_m = (1,012+0,002 C_m) \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Zmiana gęstości ze wzrostem stężenia glukozy, obliczona na podstawie danych doświadczalnych wynosi $(\partial\rho/\partial C)=0,06 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Do obliczeń wykorzystano także stałą, tablicową wartość współczynnika dyfuzji glukozy $D_o=0,69\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Wszystkie obliczenia wykonano dla warunków izotermicznych ($T=295 \text{ K}$). Stężeniowe charakterystyki strumienia objętościowego, obliczone przy pomocy pakietu Excell, przedstawiono na rycinie 2.

Wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że w warunkach intensywnego mieszania roztworów, układ zawierający dwie, ustawione w płaszczyznach horyzontalnych membrany o jednakowych parametrach transportowych i roztwory spełniające warunek $C_u=C_d<C_m$, są symetryczne osmotycznie. Oznacza to, że $J_v=0$ oraz $\zeta_u=\zeta_d=1$. Podobną symetrię można uzyskać ustawiając ten układ tak, aby membrany były ustawione w płaszczyznach wertykalnych [22, 26, 28].

Jednak w pierwszej sytuacji intensywne mieszanie roztworów, zapobiega reakcji stężeniowych warstw granicznych po obydwu stronach membran M_u i M_d , a w drugiej – warstwy powstałe po obydwu stronach membrany M_u są zwierciadłanie symetryczne, w stosunku do warstw powstałych po obydwu stronach membrany M_d . Symetryczne zwierciadłanie są także profile stężeniowe [32]. Oznacza to, że $J_v=0$, oraz $\zeta_u=\zeta_d<1$. Ponadto, w otoczeniu membran, transport ma charakter dyfuzyjno-konwekcyjny i odbywa się stycznie do powierzchni membrany.

Wyłączenie mieszania mechanicznego roztworów, uruchamia proces reakcji stężeniowych warstw granicznych o charakterze dyfuzyjnym. Dla stężeń roztworów, w których siły lepkości przewyższają siły wyporu hydrodynamicznego w dalszym ciągu $J_v=0$ ale $\zeta_u=\zeta_d<1$. Oznacza to, że układ jest niewrażliwy na grawitację oraz, że istnieje stężeniowy próg wrażliwości grawitacyjnej. Dla stężeń roztworów przekraczających próg wrażliwości grawitacyjnej, dyfuzyjny proces reakcji stężeniowych warstw zachodzi bez zakłóceń. Oznacza to, że grubość stężeniowych warstw granicznych δ_{mb} ,

δ_{db} , δ_{ma} i δ_{ua} rośnie w czasie jak $At^{0.5}$ (gdzie A – stała, t – czas) [30]. Siły wyporu równoważą siły lepkości do czasu $t = t_{crit}$. Z ryciny 3 wynika, że $t_{crit} \approx 50$ s.

Podobną wartość uzyskano w poprzedniej pracy [16]. Dla $t > t_{crit}$ siły wyporu przewyższają siły lepkości i w otoczeniu membrany M_d pojawia się transport dyfuzyjno-konwekcyjny, czego dowodem jest fluktuacja i ograniczenie grubości stężeniowych warstw granicznych [16]. Dla $t = t_{crit}$ pojawia się $\delta_{mb} = (\delta_{mb})_{crit}$ oraz $\delta_{db} = (\delta_{db})_{crit}$. Obydwie wielkości przyjmują wartość stałą, niezależną od czasu i stężenia. Powoduje to złamanie symetrii układu stężeniowych warstw granicznych i pojawienie się przepływów grawiosmotycznych.

Następstwem tej asymetrii jest $J_v \neq 0$ oraz $\zeta_u < \zeta_d$. Wyznaczona w obecnej pracy krytyczna grubość stężeniowej warstwy granicznej dla wodnych roztworów glukozy i membran polimerowych wynosi około 0,47– 0,48 mm. Dla porównania, dla etanolu i membrany Nephrophan $\delta_{crit} = 0,4$ mm [30]. Oznacza to, że krytyczna grubość stężeniowej warstwy granicznej może nie zależeć także od rodzaju roztworu. Przedstawione na rycinie 2 charakterystyki $J_v = f(t)$ pokazują, że $J_v = \text{const.}$ dopiero dla $t \geq 90$ min. Dla $t \geq 80$ min $\delta_u = (\delta_u)_{stst} = (3,88 \pm 0,06)$ mm.

Przeorientowanie membran z płaszczyzn wertykalnych do horyzontalnych, powoduje asymetrię profili stężeniowych, które są następstwem zmiany stanu hydrodynamicznego stężeniowych warstw granicznych. W przypadku, gdy gęstość roztworu znajdującego się w przedziale międzymembranowym rośnie ze wzrostem stężenia, procesy transportu w otoczeniu membrany górnej (M_u), zmieniają charakter z dyfuzyjno-konwekcyjnego na dyfuzyjny, a w otoczeniu membrany dolnej (M_d) pozostaje transport dyfuzyjno-konwekcyjny ale prostopadły do jej powierzchni.

Krytyczna wartość stężeniowej liczby Rayleigha określa zmianę charakteru transportu z dyfuzyjnego na dyfuzyjno-konwekcyjny. Z równania (1) wynika, że wartość ta dla tych samych roztworów, zależy od współczynnika przepuszczalności solutu membrany. Im większa selektywność membrany (mniejsza wartość współczynnika ω) tym mniejsza jest wartość R_C . Ponadto krytyczna wartość R_C zależy od różnicy ciśnień osmotycznych na membranie. Powyższe tezy zostały zweryfikowane w tabelach 2 i 3.

Przedstawiony w pracy model matematyczny strumienia grawiosmotycznego jest rozwinięciem badań, prowadzonych wcześniej głównie przez Kargola [27]. Transport grawiosmotyczny jest możliwy w układach biologicznych, czego dowodem jest opracowana przez Kargola hipoteza grawiosmotycznego transportu wody w roślinach

poprzez ksylem [28]. Zatem opracowany matematyczny model transportu grawiosmotycznego, może być przydatny zarówno w różnego typu badaniach biofizycznych [33] jak i fizjologicznych, szczególnie w warunkach mikrogravitacji [15,34].

LITERATURA

- [1] KATCHALSKY A., CURRAN P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard University Press, Cambridge 1965.
- [2] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763-872.
- [3] DAINTY J., HAUSE C.R.: Unstirred layer in frog skin. *J. Physiol. (London)* (1966), 182, 66-78.
- [4] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membr. Sci.* (1985), 23, 71-81.
- [5] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane solution interfaces. *Desalination* (1971), 9, 367-385.
- [6] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E* (2000), 62, 2238-2251
- [7] STROCCHI A., LEVITT M. D.: A reappraisal of the magnitude and implications of the intestinal unstirred layer. *Gastroenterology* (1991), 101, 843-847.
- [8] PAPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial “unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185-204.
- [9] NIGON C., PHALIPPON J., FAVRE-BOVIN C., MAÏSTERRENA B.: Theoretical analysis of active transport through a reversed bioenzyme porous membrane. I. Transport of a negatively charged, small, hydrophilic molecule. *J. Mem. Sci.* (1997), 144, 223-236.
- [10] KARGOL A.: Effect of boundary layers on reverse osmosis through a horizontal membrane. *J. Membr. Sci.* (1999), 159, 177-184.
- [11] KARGOL A.: Modified Kedem-Katchalsky equations and their application. *J. Membr. Sci.* (2000), 174, 43-53.
- [12] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport

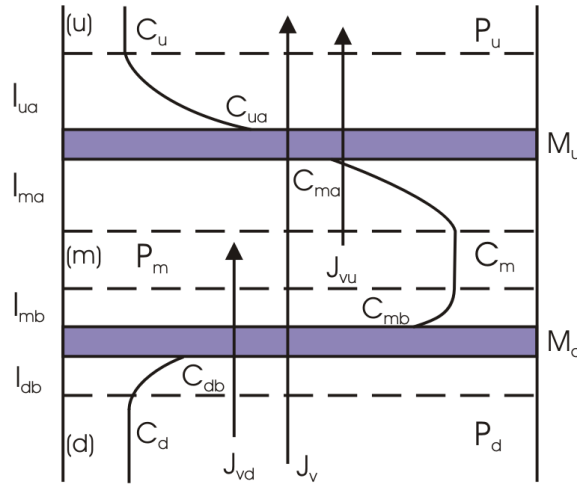
- across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91-102.
- [13] ŚLĘZAK A.: Model equations of the volume transport of multicomponent and heterogeneous non-ionic solutions in double-membrane Systems. *J. Biol. Phys.* (1998), 24, 59-78.
- [14] ŚLĘZAK A.: Study of the solute flows of multicomponent and heterogeneous non-ionic solutions in double-membrane system. *J. Biol. Phys.* (2000), 26, 235-354.
- [15] ŚLĘZAK A., JASIK-ŚLĘZAK J., WĄSIK J., SIEROŃ A., PILIS W.: Volume osmotic flows of non-homogeneous electrolyte solutions through horizontally mounted membrane. *Gen. Physiol. Biophys.* (2002), 21, 115-146
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK 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, 485-293.
- [19] GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK A.: Kinetics of concentration boundary layers buildup in the system consisted of microbial cellulose biomembrane and electrolyte solutions. *J. Membr. Sci.* (2007), 304, 148-155.
- [20] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Interferometric investigation boundary layers in a graviosmotic system. *Stud. Biophys.* (1986), 113, 31-37.
- [21] KARGOL M., DWORECKI K.: Interferometric studies of diffusive unstirred layers generated in graviosmotic systems. *Curr. Top. Biophys.* (1994), 18, 99-104.
- [22] PRZESTALSKI S., KARGOL M.: Graviosmotic volume flow through membrane systems. *Stud. Biophys.* (1972), 34, 7-14.
- [23] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Graviosmotic flow amplification effect in a series membrane system. *Stud. Biophys.* (1979), 76, 137-142.
- [24] KARGOL M.: Asymmetry of graviosmotic transport. *Stud. Biophys.* (1980),

80, 111-114.

- [25] KARGOL M.: Nonelectrolytes and electrolytes transport through membranes systems. Thesis, WSP Opole, 1971.
- [26] KARGOL M.: The effects of the gravitational field on substance transport in membrane systems, DSc Thesis, WSP Press, Kielce 1978.
- [27] KARGOL M.: Full analytical description of graviosmotic volume flows, *Gen. Physiol. Biophys.* (1994), 13, 109-126.
- [28] KARGOL M.: The graviosmotic hypothesis of xylem transport of water in plants. *Gen. Physiol. Biophys.* (1992), 11, 469-487.
- [29] DWORECKI K.: Interferometric investigation of near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37-49.
- [30] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. *Polim. Med.* (2008), 37, 47-51.
- [31] DWORECKI K., WĄSIK S., ŚLĘZAK A.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in a membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360-369
- [32] ŚLĘZAK A., TURCZYŃSKI B., WERNER H.: The voltage gravielectric effect in a double-membrane system. *Ann. Acad. Med. Siles.* (1996), 31, 95-109.
- [33] SUCHANEK G.: Biophysical aspects of water translocation in plants on long distances Jan Kochanowski University Press, Kielce 2007.
- [34] COGOLI A., GMÜNDER F. K.: Gravity effects on single cells: techniques, findings and theory. *Adv. Space Biol. Med.* (1991), 1, 183-248.

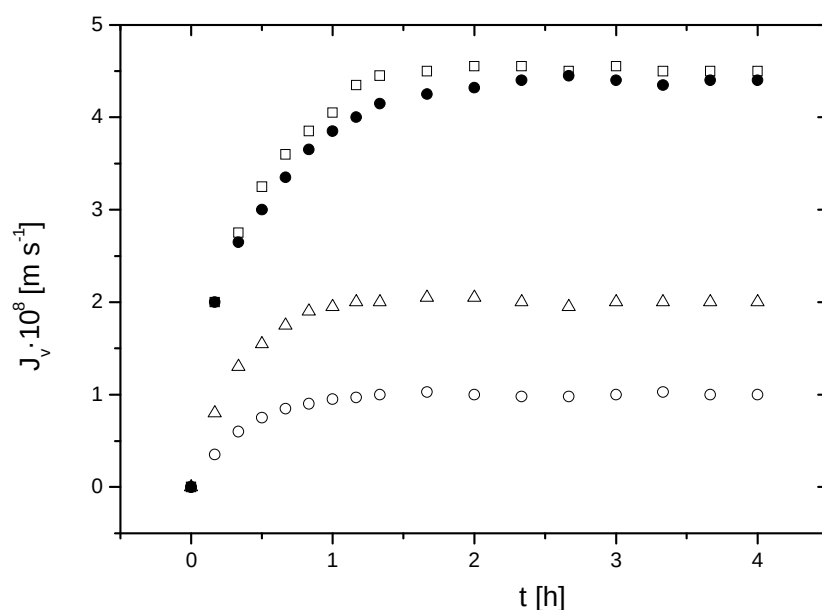
Adres autorów

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
42-200 Częstochowa, al. Armii Krajowej 36
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034) 361 3876
e-mail: ajslezak@zim.pcz.pl



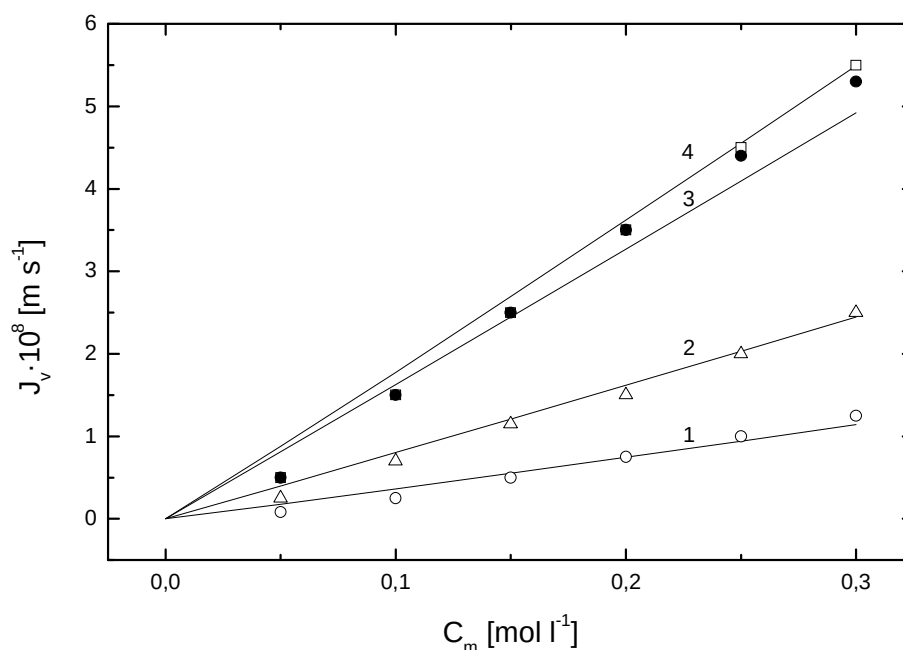
Ryc. 1. Graficzna ilustracja dwumembranowego układu grawiosmotycznego: model układu zawierającego w przedziale (m) roztwór o gęstości rosnącej ze wzrostem stężenia, M_u , M_d – membrany; l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} and l_{db} – stężeniowe warstwy graniczne; P_u , P_m i P_d – ciśnienia mechaniczne; C_u , C_m i C_d – stężenia roztworu poza stężeniowymi warstwami granicznymi; C_{ua} , C_{ma} , C_{mb} , C_{db} – stężenia roztworu na granicach l_{ua}/M_u , M_u/l_{ma} , l_{mb}/M_d i M_d/l_{db} ; J_{vu} i J_{vd} – strumień objętościowy przez kompleksy odpowiednio $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ and $l_{mb}/M_u/l_{db}$; J_v – strumień objętościowy przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ - $l_{mb}/M_u/l_{db}$

Fig. 1. Graphic illustration of a graviosmotic double-membrane system: model of a system filled with a solution of density decreasing with concentration, M_u , M_d – membranes; l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} and l_{db} – the concentration boundary layers (CBLs); P_u , P_m and P_d – the mechanical pressures; C_u , C_m and C_d – the concentrations of solutions outside the CBLs; C_{ua} , C_{ma} , C_{mb} , C_{db} – the concentrations of solutions at boundaries l_{ua}/M_u , M_u/l_{ma} , l_{mb}/M_d and M_d/l_{db} ; J_{vu} and J_{vd} – the volume fluxes through complexes $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ and $l_{mb}/M_u/l_{db}$, respectively; J_v – the volume fluxes through complex $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ - $l_{mb}/M_u/l_{db}$



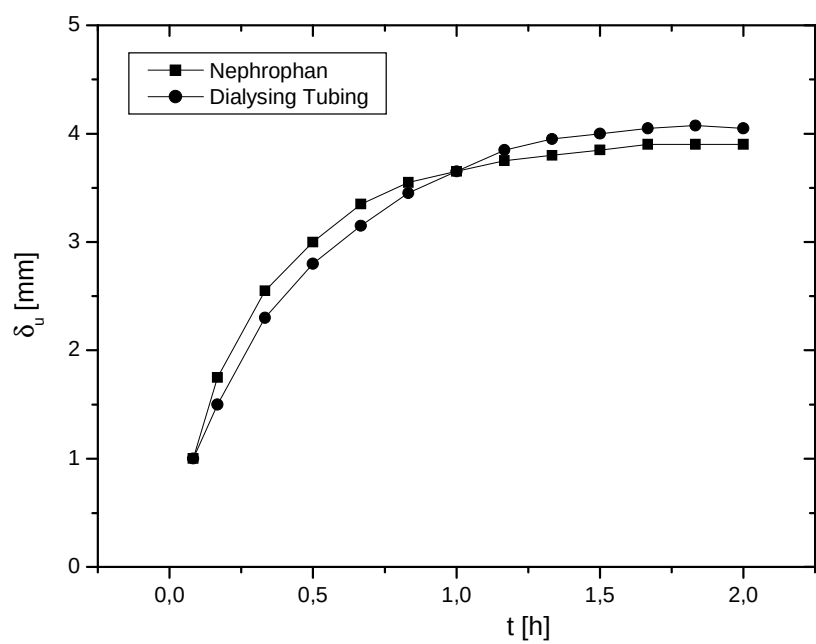
Ryc. 2. Wyznaczony eksperymentalnie strumień objętościowy (J_v) jako funkcja czasu (t) dla wodnego roztworu glukozy o stężeniu 0.15 mol l^{-1} . Krzywe otrzymano w warunkach nie mieszania mechanicznego roztworów: kwadraty ($M_u - N$, $M_d - N$), trójkąty ($M_u - DT$, $M_d - DT$), pełne okręgi ($M_u - N$, $M_d - DT$) i puste okręgi ($M_u - DT$, $M_d - N$) ($N - Nephrophan$, $DT - Dialysing Tubing$)

Fig. 2. Experimental volume flux (J_v) as a function of time (t) for 0.15 mol l^{-1} aqueous glucose solution. The curves were obtained for a systems with mechanically unstirred solutions: squares ($M_u - N$, $M_d - N$), triangle ($M_u - DT$, $M_d - DT$), full circle ($M_u - N$, $M_d - DT$) and void circle ($M_u - DT$, $M_d - N$) ($N - Nephrophan$, $DT - Dialysing Tubing$)



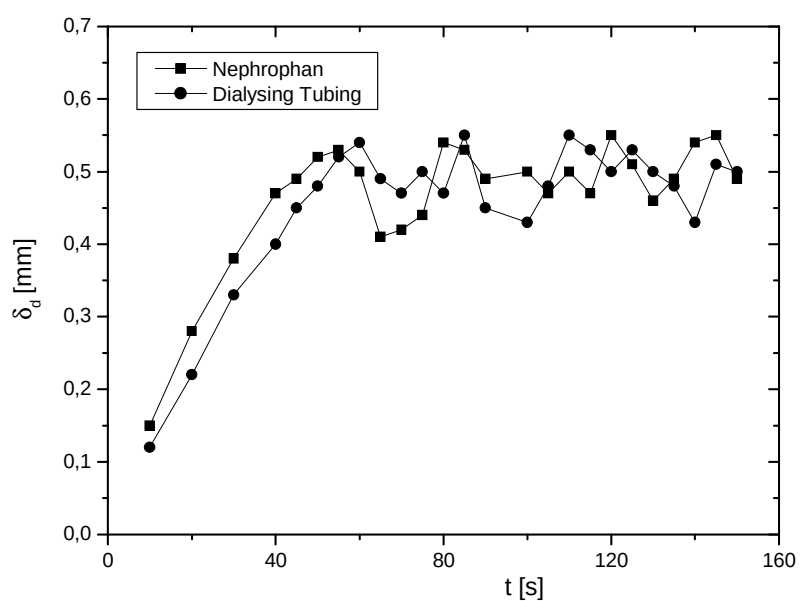
Ryc. 3. Eksperymentalny i obliczony na podstawie równań (17)-(19) strumień objętościowy (J_v) przez układ dwumembranowy w funkcji stężenia glukozy (C_m): puste okręgi (M_u - DT, M_d - N), pełne okręgi (M_u - N, M_d - DT), kwadraty (prosta (M_u - N, M_d - N) oraz trójkąty (M_u - DT, M_d - DT) ilustrują wyniki badań eksperymentalnych. Linie ciągłe (1, 2, 3, 4) reprezentują $J_v = f(C_m)$ obliczoną na podstawie równań. (17)-(19). (N – *Nephrophan*, DT – *Dialysing Tubing*)

Fig. 3. Experimental and calculated volume flux (J_v) through a double-membrane system as a function of glucose concentration (C_m) in compartment (m). The void circles (line 1) (M_u - DT, M_d - N), the full circles (line 3) (M_u - N, M_d - DT), squares (M_u - N, M_d - N) and triangles (M_u - DT, M_d - DT) represent the experimental results. The solid lines (1, 2, 3, 4) represent the $J_v = f(C_m)$ calculated on the basis of Eqs. (17)-(19). (N – *Nephrophan*, DT – *Dialysing Tubing*)



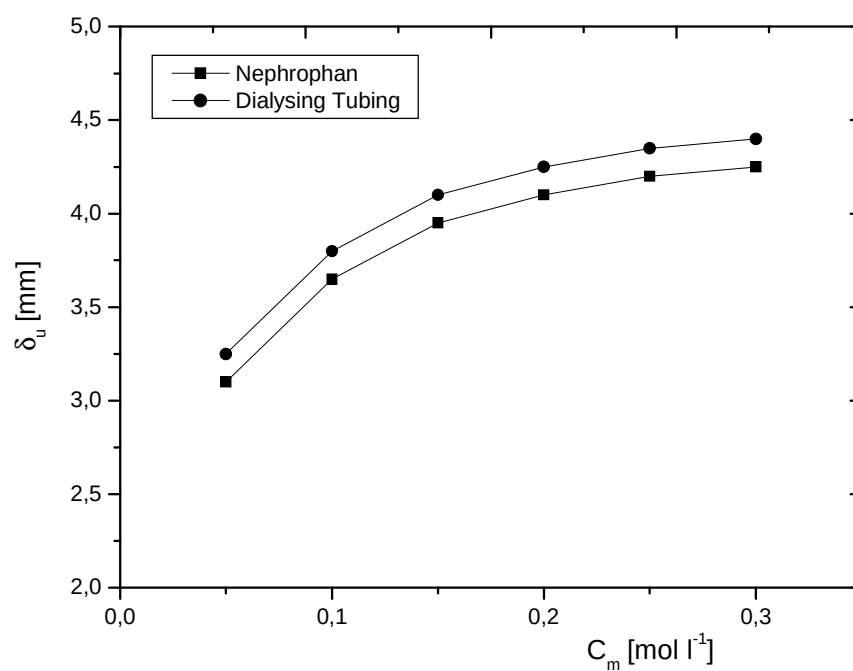
Ryc. 4. Zależność $\delta_u(t)$ dla membrany *Nephrophan* (krzywa 1) i dla membrany *Dialysing Tubing* (krzywa 2)

Fig. 4. Dependence $\delta_u(t)$ for *Nephrophan* membrane (curve 1) and for *Dialysing Tubing* membrane (curve 2)



Ryc. 5. Zależność $\delta_d(t)$ dla membrany *Nephrophan* (krzywa 1) i dla membrany *Dialysing Tubing* (krzywa 2)

Fig. 5. Dependence $\delta_d(t)$ for Nephrophan membrane (curve 1) and for *Dialysing Tubing* membrane (curve 2)



Ryc. 6. Zależność $\delta_u = f(C_m)$ dla membrany *Nephrophan* (krzywa 1) i dla membrany *Dialysing Tubing* (krzywa 2)

Fig. 6. Dependence $\delta_u = f(C_m)$ for membrane *Nephrophan* (curve 1) and *Dialysing Tubing* membrane (curve 2)

Tabela 1. Wartości współczynników transportowych dla glukozy i membrany *Nephrophan* (N) i *Dialysing Tubing* (DT)

Table 1. Values of the *Nephrophan* (N) and *Dialysing Tubing* (DT) transport parameters for glucose

Parametry/Parameters	Membrane	
	Nephrophan (N)	Dialysing Tubing (DT)
$L_p \times 10^{12} \text{ (m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	5,0±0,1	0,85±0,02
$\sigma \times 10^2$	7,0±0,2	13,0±0,2
$\omega \times 10^{10} \text{ (mol N}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	8,0±0,1	3,0±0,1

Tabela 2. Krytyczne i ustalone wartości stężeniowej liczby Rayleigha dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy

Table 2. Values of the critical and steady state values of the concentration Rayleigh number for *Nephrophan* membrane and aqueous glucose solutions

$C_m [\text{mol l}^{-1}]$	ε_o	$[(R_C)_{db}]_{crit}$	$[(R_C)_{mb}]_{crit}$	$[(R_C)_{ua}]_{stst}$	$[(R_C)_{ma}]_{stst}$
0,05	0,971	1708,65	1659,10	$117,96 \times 10^4$	$114,54 \times 10^4$
0,10	0,955	3417,30	3263,85	$235,93 \times 10^4$	$225,31 \times 10^4$
0,15	0,926	5125,95	4746,63	$353,88 \times 10^4$	$327,69 \times 10^4$
0,20	0,904	6835,60	6178,49	$471,84 \times 10^4$	$458,16 \times 10^4$
0,25	0,884	8543,25	7552,23	$589,80 \times 10^4$	$521,38 \times 10^4$
0,30	0,865	10251,90	8867,89	$707,76 \times 10^4$	$612,21 \times 10^4$

Tabela 3. Krytyczne i ustalone wartości stężeniowej liczby Rayleigha dla membrany *Dialysing Tubing* i wodnych roztworów glukozy

Table 3. Values of the critical and steady state values of the concentration Rayleigh number for *Dialysing Tubing* membrane and aqueous glucose solutions

$C_m [\text{mol l}^{-1}]$	ε_o	$[(R_C)_{db}]_{crit}$	$[(R_C)_{mb}]_{crit}$	$[(R_C)_{ua}]_{stst}$	$[(R_C)_{ma}]_{stst}$
0,05	0,971	365,14	354,55	$86,64 \times 10^4$	$84,13 \times 10^4$
0,10	0,955	730,29	697,43	$174,46 \times 10^4$	$166,61 \times 10^4$
0,15	0,926	1095,42	1014,36	$259,92 \times 10^4$	$240,68 \times 10^4$
0,20	0,904	1460,58	1320,27	$348,92 \times 10^4$	$315,42 \times 10^4$
0,25	0,884	1825,70	1613,30	$433,20 \times 10^4$	$382,95 \times 10^4$
0,30	0,865	2190,84	1895,08	$523,38 \times 10^4$	$452,72 \times 10^4$