

Termodynamiczny model przepływów osmotycznych w układzie dwu-membranowym z polaryzacją stężeniową

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Przedstawiono model matematyczny strumienia objętościowego przez układ dwóch membran (układ błony podwójnej) ze stężeniowymi warstwami granicznymi, wytworzonymi po obydwu stronach każdej z membran. Ten model, oparty na równaniach Kedem-Katchalsky'ego, jest równaniem piątego stopnia i opisuje strumień objętościowy, generowany przez bodźce osmotyczne roztworów niejednorodnych i niejonowych.

Słowa kluczowe: równania Kedem-Katchalsky'ego, stężeniowe warstwy graniczne, przepływy osmotyczne

Nonequilibrium thermodynamics model equations of the volume flow through double-membrane system with concentration polarization

Summary

Mathematical model of the volume flux through system of two membranes (double-membrane system) with concentration boundary layers on both sides of each membranes, is presented. This model, based on the Kedem-Katchalsky equations, is equation of fifth degree and describes the volume flux generated by osmotic forces for non-homogeneous and non-ionic solutions.

Key words: Kedem-Katchalsky equations, concentration boundary layers, osmotic flows

WPROWADZENIE

Grawiosmoza jest jednym z podstawowych zjawisk występujących w układzie dwu-membranowym. Zostało odkryte w 1972 roku przez dwóch polskich uczonych S. Przestalskiego i M. Kargola [1] w układzie membranowym, w którym dwie membrany polimerowe ustawione w płaszczyznach horyzontalnych rozdzielały trzy roztwory o stężeniach spełniających warunek: $C_u < C_m > C_d$. Przyczyną występowania tego zjawiska jest ziemskie pole grawitacyjne, które wywołując ruchy konwekcyjne w obszarach stężeniowych warstw granicznych jednej z membran, powoduje asymetrię wypadkowej różnicy ciśnień osmotycznych [2–4]. Ta z kolei jest przyczyną przepływów objętościowych, nawet w sytuacji, gdy w chwili początkowej układ dwu-membranowy jest symetryczny osmotycznie [1–6]. Generowane w takich warunkach przepływy osmotyczne nazywane są przepływami grawiosmotycznymi, a ich miarą jest strumień grawiosmotyczny [1, 2].

W zależności od właściwości fizykochemicznych roztworów rozdzielanych przez membrany, ów strumień może być skierowany pionowo w górę lub w dół [2]. W układzie dwu-membranowym zawierającym membrany różniące się parametrami przenikania, można zademonstrować asymetrię tego transportu [5]. Z kolei dla transportu grawiosmotycznego roztworów ternarnych znany jest efekt wzmacniania tego transportu [6].

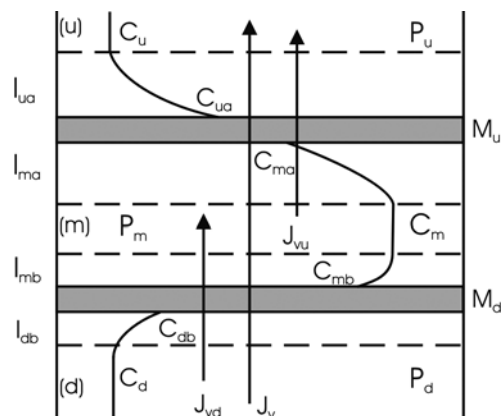
W poprzedniej pracy [7], korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego dla roztworów niejednorodnych, opracowano model matematyczny przepływów osmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych. W związku z tym otrzymane równanie pierwszego stopnia zawierało współczynnik polaryzacji stężeniowej (ζ). Weryfikację tego modelu przeprowadzono dla wodnych roztworów przy pomocy dwu-membranowej komórki zaproponowanej przez Kargola, w której wykonano pomiary strumienia objętościowego w funkcji czasu i stężenia roztworów w przedziale międzymembranowym.

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.

Obecna praca jest poświęcona opracowaniu matematycznego opisu strumienia grawiosmotycznego przy pomocy klasycznych równań Kedem-Katchalsky'ego. Jak zostanie pokazane, prezentowany model jest trudniejszy interpretacyjnie, gdyż otrzymane równanie opisujące strumień osmotyczny jest piątego stopnia i nadaje się do rozwiązań numerycznych. Piątego stopnia jest też równanie opisujące grubość stężeniowej warstwy granicznej.

CHARAKTERYSTYKA UKŁADU DWU-MEMBRANOWEGO

Rozpatrzmy układ dwu-membranowy przedstawiony na rycinie. W tym układzie, przedziały (u), (m) i (d) zawierają niejednorodne (niemieszane mechanicznie) roztwory tej samej substancji nieelektrolitycznej o stężeniu początkowym C_u , C_m i C_d ($C_u < C_m > C_d$). Roztwory te są rozdzielone przez izotropowe, symetryczne, selektywne i elektroodbojne membrany polimerowe (M_u , M_d), ustawione w płaszczyznach horyzontalnych. Symbole P_u , P_m i P_d oznaczają ci-



RYC. 1. Graficzna ilustracja dwu-membranowego 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} – strumienie objętościowe przez kompleksy odpowiednio $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ i $l_{mb}/M_u/l_{db}$; 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 $l_{ua}/M_u/l_{ma} - l_{mb}/M_u/l_{db}$

śnienia hydrostatyczne, odpowiednio w przedziałach (u), (m) i (d). Właściwości transportowe membran M_u i M_d są scharakteryzowane przez współczynniki przepuszczalności solutu (ω_u , ω_d), odbicia (σ_u , σ_d) i przepuszczalności hydraulicznej (L_{pu} , L_{pd}). Procesy transportu zarówno w roztworach jak i przez membrany, są izotermiczne i stacjonarne, a w roztworach nie zachodzą jakiegokolwiek reakcje chemiczne.

W tym układzie przenikające przez membrany M_u i M_d w przeciwnych kierunkach woda i substancja rozpuszczona, powodują formowanie się po obydwu stronach każdej z membran stężeniowych warstw granicznych l_{ua} i l_{ma} (po obydwu stronach membrany M_u), oraz l_{mb} i l_{db} (po obydwu stronach

membrany M_d). Symbole δ_{ua} , δ_{ma} , δ_{mb} i δ_{db} oznaczają odpowiednio grubości stężeniowych warstw granicznych l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} w stanie ustalonym. Te warstwy można traktować jak nieselektywne membrany ciekłe, tj. takie dla których spełniony jest warunek $\sigma_{ua} = \sigma_{ma} = \sigma_{mb} = \sigma_{db} = 0$. Właściwości transportowe warstw l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki przepuszczalności solutu ω_{ua} , ω_{ma} , ω_{mb} i ω_{db} .

Zgodnie z formalizmem termodynamiki Kedem i Katchalsky'ego [8] współczynnik przepuszczalności solutu warstw l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} można zapisać w postaci $\omega_{ua} = D_{ua}(RT\delta_{ua})^{-1}$, $\omega_{ma} = D_{ma}(RT\delta_{ma})^{-1}$, $\omega_{mb} = D_{mb}(RT\delta_{mb})^{-1}$ i $\omega_{db} = D_{db}(RT\delta_{db})^{-1}$. W tych równaniach D_{ua} , D_{ma} , D_{mb} i D_{db} oznaczają współczynniki dyfuzji substancji w warstwach l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} . Symbole J_{vu} i J_{su} oznaczają odpowiednio strumień objętościowy i strumień solutu przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma}$, natomiast symbole J_{vd} i J_{sd} – przez kompleks $l_{mb}/M_d/l_{db}$. Z kolei J_v oznacza strumień objętościowy przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma}-l_{mb}/M_d/l_{db}$. Symbole C_{ua} , C_{ma} , C_{mb} i C_{db} oznaczają stężenia substancji odpowiednio na granicach l_{ua}/M_u , M_u/l_{ma} , l_{mb}/M_d i M_d/l_{db} , natomiast symbole C_u , C_m i C_d ($C_u < C_m > C_d$) oznaczają stężenia roztworu poza stężeniowymi warstwami granicznymi. Ponadto, w stanie ustalonym, są spełnione

następujące relacje: $C_{ua} > C_u$, $C_{ma} < C_m$, $C_{mb} < C_m$ i $C_{db} > C_d$. Dla roztworów, których gęstość rośnie ze wzrostem stężenia spełnione są warunki $C_{ua} > C_{db}$ i $C_{ma} < C_{mb}$. Z kolei dla roztworów, których gęstość maleje ze wzrostem stężenia spełnione są warunki $C_{ua} < C_{db}$ i $C_{ma} > C_{mb}$. W obecnej pracy będzie badany transport roztworów o gęstości rosnącej ze wzrostem stężenia.

Podstawowym sposobem opisu transportu membranowego jednorodnych roztworów nieelektrolitów, wynikającym z liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych, są równania Kedem-Katchalsky'ego [8]. Klasyczna postać tych równań jest następująca

$$J_{vo} = L_p(\Delta P - \sigma RT\Delta C) \quad (1)$$

$$J_{so} = \omega RT\Delta C + \bar{C}(1 - \sigma)J_v \quad (2)$$

gdzie: L_p , σ oraz ω – współczynniki odpowiednio przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności solutu, ΔP – różnica ciśnień mechanicznych, $\Delta\pi = RT\Delta C$ – różnica ciśnień osmotycznych, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, ΔC – różnica stężeń roztworów, $\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2}(C_h + C_l)$ – średnie stężenie roztworu w membranie.

RÓWNANIA MODELOWE DLA STRUMIENIA OSMOTYCZNEGO

Do matematycznego opisu ustalonych przepływów osmotycznych przez membrany M_u i M_d tworzące układ dwu-membranowy, wykorzystane zostanie równanie (1). To równanie dla strumienia objętościowego przez membrany M_u i M_d można zapisać w postaci

$$J_{vu} = -L_{pu}[\sigma_u RT(C_{ma} - C_{ua}) - (P_m - P_u)] \quad (3)$$

$$J_{vd} = L_{pd}[\sigma_d RT(C_{mb} - C_{db}) - (P_m - P_d)] \quad (4)$$

gdzie: $\Delta P_u = P_m - P_u$, $\Delta P_d = P_m - P_d$, $\Delta C_u = C_{ma} - C_{ua}$ and $\Delta C_d = C_{mb} - C_{db}$.

W matematycznym stanie stacjonarnym spełnione są następujące warunki

$$J_{vu} = J_{vd} = J_v \quad (5)$$

W celu obliczenia P_m weźmy pod uwagę równania (3)-(5). Po stosunkowo prostych przekształceniach otrzymujemy

$$P_m = (L_{pu} + L_{pd})^{-1} RT[L_{pu}\sigma_u(C_{ma} - C_{ua}) + L_{pd}\sigma_d(C_{mb} - C_{db})] + L_{pu}P_u + L_{pd}P_d \quad (6)$$

Przy pomocy równania (4) w którym $J_{vd} = J_v$ oraz równania (6), możemy otrzymać wyrażenie opisujące strumień objętościowy przez kompleks $l_{ua}/M_u/l_{ma}-l_{mb}/M_d/l_{db}$

$$J_v = L_{pu}L_{pd}(L_{pu} + L_{pd})^{-1} \{RT[\sigma_d(C_{mb} - C_{db}) - \sigma_u(C_{ma} - C_{ua})] + P_d - P_u\} \quad (7)$$

W celu obliczenia różnic $(C_{mb} - C_{db})$ i $(C_{ma} - C_{ua})$, weźmy pod uwagę równanie (2). Korzystając z tego równania, równania opisujące strumienie solutu J_{ua} (przez warstwę l_{ua}), J_{mu} (przez membranę M_u) i J_{ma} (przez warstwę l_{ma}), możemy zapisać w następującej postaci

$$J_{ua} = D_{ua} \delta_{ua}^{-1} (C_{ua} - C_u) + \frac{1}{2} J_v (C_{ua} + C_u) \quad (8)$$

$$J_{mu} = \omega_u RT (C_{ma} - C_{ua}) + \frac{1}{2} J_v (1 - \sigma_u) (C_{ma} + C_{ua}) \quad (9)$$

$$J_{ma} = D_{ma} \delta_{ma}^{-1} (C_m - C_{ua}) + \frac{1}{2} J_v (C_m + C_{ua}) \quad (10)$$

Analogicznie, strumienie solutu J_{mb} (przez warstwę l_{mb}), J_{md} (przez membranę M_d) i J_{db} (przez warstwę l_{db}), można opisać przy pomocy równań

$$J_{mb} = D_{mb} \delta_{mb}^{-1} (C_m - C_{mb}) + \frac{1}{2} J_v (C_m + C_{mb}) \quad (11)$$

$$J_{md} = \omega_d RT (C_{md} - C_{db}) + \frac{1}{2} J_v (1 - \sigma_d) (C_{md} + C_{db}) \quad (12)$$

$$J_{db} = D_{db} \delta_{db}^{-1} (C_{db} - C_d) + \frac{1}{2} J_v (C_{db} + C_d) \quad (13)$$

W matematycznym stanie stacjonarnym słuszne są następujące warunki

$$J_{ua} = J_{mu} = J_{ma} \quad (14)$$

$$J_{mb} = J_{md} = J_{db} \quad (15)$$

Korzystając z równań (8)-(15), po wykonaniu stosunkowo prostych przekształceń, otrzymujemy

$$C_{ma} = \frac{A_{ma} + B_{ma} J_v + E_{ma} J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (16)$$

$$C_{ua} = \frac{A_{ua} + B_{ua} J_v + E_{ua} J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (17)$$

$$C_{mb} = \frac{A_{mb} + B_{mb} J_v + E_{mb} J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (18)$$

$$C_{db} = \frac{A_{db} + B_{db} J_v + E_{db} J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (19)$$

gdzie:

$$A_{ma} = RT[\omega_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) + C_m D_{ma} D_{ua} (RT \delta_{ma} \delta_{ua})^{-1}],$$

$$B_{ma} = \frac{1}{2} [(RT \omega_u + D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) (C_m - C_u) + \sigma_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1})], \quad D_{ma} = \frac{1}{4} [C_u (1 - \sigma_u) + C_m \sigma_u],$$

$$K_{ma} = K_{ua} = K_u = RT[\omega_u (D_{ua} \delta_{ua}^{-1} + D_{ma} \delta_{ma}^{-1}) + D_{ua} D_{ma} (RT \delta_{ua} \delta_{ma})^{-1}],$$

$$S_{ma} = S_{ua} = S_u = \frac{1}{2} \sigma_u (D_{ma} \delta_{ma}^{-1} - D_{ua} \delta_{ua}^{-1}), \quad F_{ma} = F_{ua} = F_u = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_u),$$

$$A_{ua} = RT[\omega_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) + C_u D_{ma} D_{ua} (RT \delta_{ma} \delta_{ua})^{-1}],$$

$$B_{ua} = \frac{1}{2} [(RT \omega_u + D_{ma} \delta_{ma}^{-1}) (C_m - C_u) - \sigma_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1})], \quad D_{ua} = \frac{1}{4} [C_m (1 - \sigma_u) + C_u \sigma_u],$$

$$A_{mb} = RT[\omega_d (C_m D_{mb} \delta_{mb}^{-1} + C_d D_{db} \delta_{db}^{-1}) + C_m D_{mb} D_{db} (RT \delta_{mb} \delta_{db})^{-1}],$$

$$B_{mb} = \frac{1}{2} [(RT \omega_d + D_{db} \delta_{db}^{-1}) (C_m - C_d) + \sigma_d (C_m D_{md} \delta_{md}^{-1} + C_d D_{db} \delta_{db}^{-1})],$$

$$D_{mb} = \frac{1}{4}[C_d(1-\sigma_d) + C_m\sigma_d], \quad K_{mb} = K_{db} = K_d = RT[\omega_d(D_{db}\delta_{db}^{-1} + D_{mb}\delta_{mb}^{-1}) + D_{db}D_{mb}(RT\delta_{db}\delta_{mb})^{-1}],$$

$$S_{mb} = S_{db} = S_d = \frac{1}{2}\sigma_d(D_{mb}\delta_{mb}^{-1} - D_{db}\delta_{db}^{-1}),$$

$$F_{mb} = F_{db} = F_d = \frac{1}{4}(1-2\sigma_d),$$

$$A_{db} = RT[\omega_d(C_mD_{mb}\delta_{mb}^{-1} + C_dD_{db}\delta_{db}^{-1}) + C_dD_{mb}D_{db}(RT\delta_{mb}\delta_{db})^{-1}],$$

$$B_{db} = \frac{1}{2}[(RT\omega_d + D_{mb}\delta_{mb}^{-1})(C_m - C_d) - \sigma_d(C_mD_{mb}\delta_{mb}^{-1} + C_dD_{db}\delta_{db}^{-1})],$$

$$D_{db} = \frac{1}{4}[C_m(1-\sigma_d) + C_d\sigma_d].$$

Występujące w równaniach (16)-(19) parametry transportowe membran (L_{pu} , L_{pd} , σ_u , σ_d , ω_u , ω_d) i roztworów (D_{ma} , D_{ua} , D_{db} , D_{mb}) można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów, korzystając z procedur opisanych w pracach [8, 9].

Różnice ($C_{ma} - C_{ua}$) i ($C_{mb} - C_{db}$) można obliczyć odejmując stronami równania odpowiednio (16) i (17) oraz (18) i (19). Po wykonaniu tych działań otrzymujemy

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{A_u + B_u J_v - E_u J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (20)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{A_d + B_d J_v - E_d J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (21)$$

gdzie:

$$A_u = A_{ma} - A_{ua} = D_{ma}D_{ua}\delta_{ma}^{-1}\delta_{ua}^{-1}(C_m - C_u),$$

$$B_u = B_{ma} - B_{ua} = \frac{1}{2}[(D_{ua}\delta_{ua}^{-1} - D_{ma}\delta_{ma}^{-1}) + 2\sigma_u(D_{ma}\delta_{ma}^{-1} + D_{ua}\delta_{ua}^{-1})],$$

$$E_u = E_{ma} - E_{ua} = \frac{1}{4}(1-2\sigma_u)(C_m - C_u),$$

$$A_d = A_{mb} - A_{db} = D_{mb}D_{db}\delta_{mb}^{-1}\delta_{db}^{-1}(C_m - C_d),$$

$$B_d = B_{mb} - B_{db} = \frac{1}{2}[(D_{db}\delta_{db}^{-1} - D_{mb}\delta_{mb}^{-1}) + 2\sigma_d(D_{mb}\delta_{mb}^{-1} + D_{db}\delta_{db}^{-1})],$$

$$E_d = E_{md} - E_{db} = \frac{1}{4}(1-2\sigma_d)(C_m - C_d).$$

Biorąc pod uwagę warunek $P_u = P_d = P_o$ i uwzględniając równania (20) i (21) w równaniu (7), otrzymujemy

$$\begin{aligned} & J_v^5 F_d F_u + J_v^4 [S_d F_u + S_u F_d + H(\sigma_d E_d F_u - \sigma_u E_u F_d)] + \\ & J_v^3 \{K_d F_u + S_d S_u + F_d K_u + H[\sigma_d (E_d S_u - B_d F_u) + \sigma_u (B_u F_d - E_u R_d)]\} + \\ & J_v^2 \{K_d S_u + S_d K_u + H[\sigma_d (E_d K_u - A_d F_u - B_d S_u) + \sigma_u (B_u S_d - A_u F_d - E_u K_d)]\} + \\ & J_v \{K_d K_u - H[\sigma_d (A_d S_u + B_d F_u) + \sigma_u (A_u S_d + B_u K_d)]\} + H(\sigma_u A_u K_d - \sigma_d A_d K_u) = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie:

$$L_s = L_{pd}L_{pu}(L_{pu} + L_{pd})^{-1}, \quad H = L_s RT.$$

Równanie (22) jest poszukiwanym równaniem strumienia osmotycznego. Dyskusja tego równania prowadzi do następujących wniosków:

1. Jeśli uwzględnimy warunki $D_{ma} = D_{ua} = D_{db} = D_{mb} = D_o$, $\delta_{ma} = \delta_{ua} = \delta_u$, $\delta_{db} = \delta_{mb} = \delta_d$ oraz $C_u = C_d = C_o$, to otrzymamy

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{\left(\frac{D_o}{\delta_u}\right)^2 (C_m - C_u) + 2J_v \sigma_u \frac{D_o}{\delta_u} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)]}{RT \frac{D_o}{\delta_u} \left(2\omega_u + \frac{D_o}{RT\delta_u}\right) + \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_u)} \quad (23)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{\left(\frac{D_o}{\delta_d}\right)^2 (C_m - C_d) + 2J_v \sigma_d \frac{D_o}{\delta_d} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_d)]}{RT \frac{D_o}{\delta_d} \left(2\omega_d + \frac{D_o}{RT\delta_d}\right) + \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_d)} \quad (24)$$

Biorąc pod uwagę warunek $P_u = P_d = P_o$ oraz uwzględniając równania (23) i (24) w równaniu (7), możemy napisać

$$\begin{aligned} & J_v^5 F_d F_u + J_v^4 L_s \chi (E_d F_u - E_u F_d) + J_v^3 [F_u (K_d + F_d) + L_s \chi (B_u F_d - B_d F_u)] \\ & + J_v^2 L_s \chi A_u (F_d - K_d) + J_v [K_d K_u + L_s \chi (B_u K_d - B_d K_u)] + L_s \chi (A_u K_d - A_d K_u) = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie: $A_d = \sigma_d D_o^2 (\delta_d^2)^{-1} RT (C_m - C_o)$, $A_u = \sigma_u D_o^2 (\delta_u^2)^{-1} RT (C_m - C_o)$, $B_d = 2RT \sigma_d^2 D_o \delta_d^{-1}$,

$$B_u = 2RT \sigma_u^2 D_o \delta_u^{-1}, \quad D_d = \frac{1}{4} RT \sigma_d [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_o)], \quad D_u = \frac{1}{4} RT \sigma_u [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)],$$

$$K_d = RT D_o \delta_d^{-1} [2\omega_d + D(RT\delta_d)^{-1}], \quad K_u = RT D_o \delta_u^{-1} [2\omega_u + D_o (RT\delta_u)^{-1}], \quad F_d = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_d),$$

$$F_u = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_u), \quad L_s = L_{pd} L_{pu} (L_{pu} + L_{pd})^{-1}.$$

3. Jeśli przyjmujemy następujące założenia,

$$\left(\frac{D_o}{\delta_u}\right)^2 (C_m - C_u) \gg 2J_v \sigma_u \frac{D_o}{\delta_u} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)],$$

$$RT \frac{D_o}{\delta_u} \left(2\omega_u + \frac{D_o}{RT\delta_u}\right) \gg \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_u),$$

$$RT \frac{D_o}{\delta_d} \left(2\omega_d + \frac{D_o}{RT\delta_d}\right) \gg \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_d)$$

$$\left(\frac{D_o}{\delta_d}\right)^2 (C_m - C_d) \gg 2J_v \sigma_d \frac{D_o}{\delta_d} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_d)]$$

to równania (23) i (24) uproszczą się do postaci

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{D_o (C_m - C_o)}{2\omega_u RT \delta_u + D_o} \quad (26)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{D_o (C_m - C_o)}{2\omega_d RT \delta_d + D_o} \quad (27)$$

4. Uwzględnienie wyrażeń (26) i (27) w równaniu (7) prowadzi do zredukowanej postaci równania (25)

$$J_v = \frac{L_s D_o [2RT(\sigma_d \omega_u \delta_u - \sigma_u \omega_d \delta_d) + D_o(\sigma_d - \sigma_u)] RT(C_m - C_o)}{(2RT\omega_d \delta_d + D_o)(2RT\omega_u \delta_u + D_o)} \quad (28)$$

Grubości stężeniowych warstw granicznych (δ_{ma} , δ_{ua} , δ_{db} , δ_{mb}) występujące w równaniu (22) można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów, korzystając z procedur opisanych w pracach [10, 11] lub obliczyć korzystając z formalizmu matematycznego przedstawionego w kolejnym rozdziale.

RÓWNANIE DLA GRUBOŚCI STĘŻENIOWYCH WARSTW GRANICZNYCH

W celu obliczenia grubości δ_{ua} , δ_{ma} , δ_{mb} i δ_{db} stężeniowych warstw granicznych l_{ua} , l_{ma} , l_{mb} i l_{db} dla stanu ustalonego, przeprowadzimy rozważania, startując z definicji stężeniowej liczby Rayleigha [12]

$$R_C = \frac{g \delta^3 \Delta C}{\rho \nu D} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \quad (29)$$

gdzie: g – przyspieszenie ziemskie, δ – grubość stężeniowej warstwy granicznej, ΔC – różnica stężeń roztworów, ρ – gęstość roztworu, ν – współczynnik lepkości kinematycznej, D – współczynnik dyfuzji w roztworze oraz $\partial \rho / \partial C$ – zmiana gęstości przypadająca na zmianę stężenia roztworu. Na podstawie równania (29) możemy napisać

$$\delta_{ua}^3 = (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \nu_u \left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_{ua} - C_u) \right]^{-1} \quad (30)$$

$$\delta_{ma}^3 = (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \nu_m \left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_m - C_{ma}) \right]^{-1} \quad (31)$$

$$\delta_{mb}^3 = (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \nu_m \left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_m - C_{mb}) \right]^{-1} \quad (32)$$

$$\delta_{db}^3 = (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \nu_d \left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_{db} - C_d) \right]^{-1} \quad (33)$$

Różnice $C_{ua} - C_u$, $C_m - C_{ma}$, $C_m - C_{mb}$ and $C_{db} - C_d$ można obliczyć odejmując stronami odpowiednie równania z zestawu (16)–(19). Po niezbyt skomplikowanych przekształceniach otrzymujemy

$$C_{ua} - C_u = \frac{G_{ma} - N_{ma} J_v + O_{ua} J_v^2}{K_u + R_u J_v + F_u J_v^2} \quad (34)$$

$$C_m - C_{ma} = \frac{G_{ua} - N_{ua} J_v + O_{ma} J_v^2}{K_u + R_u J_v + F_u J_v^2} \quad (35)$$

$$C_m - C_{mb} = \frac{G_{db} - N_{db} J_v + O_{mb} J_v^2}{K_d + R_d J_v + F_d J_v^2} \quad (36)$$

$$C_{db} - C_d = \frac{G_{mb} - N_{mb} J_v + O_{db} J_v^2}{K_d + R_d J_v + F_d J_v^2} \quad (37)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 G_{ma} &= RT\omega_u \frac{D_{ma}}{\delta_{ma}} (C_m - C_u), \quad N_{ma} = \frac{1}{2} \left[\left(\omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right) (C_m - C_u) - \sigma_u \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} (C_m + C_u) \right], \\
 O_{ua} &= \frac{1}{4} [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) + 2\sigma_u C_u], \quad G_{ua} = RT\omega_u \frac{D_{ua}}{\delta_{ua}} (C_m - C_u), \\
 N_{ua} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right) (C_m - C_u) + \sigma_u \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} (C_m + C_u) \right], \quad O_{ma} = \frac{1}{4} [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) - 2\sigma_u C_m], \\
 G_{db} &= RT\omega_d \frac{D_{db}}{\delta_{db}} (C_m - C_d), \quad N_{db} = \frac{1}{2} \left[\left(\omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right) (C_m - C_d) + \sigma_d \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} (C_m + C_d) \right], \\
 N_{mb} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right) (C_m - C_d) - \sigma_d \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} (C_m + C_d) \right], \quad G_{mb} = RT\omega_d \frac{D_{mb}}{\delta_{mb}} (C_m - C_d), \\
 O_{mb} &= \frac{1}{4} [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) - 2\sigma_d C_m], \quad O_{db} = \frac{1}{4} [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) + 2\sigma_d C_d].
 \end{aligned}$$

Zakładając, że $D_{ma} = D_{ua}$, $D_{db} = D_{mb}$, $\delta_{ma} = \delta_{ua}$ and $\delta_{db} = \delta_{mb}$, otrzymujemy prostszą postać równań (34)–(37)

$$C_{ua} - C_u = \frac{G_{ua} + Q_{ua}J_v + O_{ua}J_v^2}{Z_{ua} + F_uJ_v^2} \quad (38)$$

$$C_m - C_{ma} = \frac{G_{ma} - Q_{ma}J_v + O_{ma}J_v^2}{Z_{ma} + F_uJ_v^2} \quad (39)$$

$$C_m - C_{mb} = \frac{G_{mb} - Q_{mb}J_v + O_{mb}J_v^2}{Z_{mb} + F_dJ_v^2} \quad (40)$$

$$C_{db} - C_d = \frac{G_{db} + Q_{db}J_v + O_{db}J_v^2}{Z_{db} + F_dJ_v^2} \quad (41)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
 Q_{ua} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right) (C_m - C_u) - \sigma_u \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} (C_m + C_u) \right], \quad Z_{ua} = \frac{RTD_{ua}}{\delta_{ua}} \left(2\omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right), \\
 Q_{ma} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right) (C_m - C_u) + \sigma_u \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} (C_m + C_u) \right], \quad Z_{ma} = \frac{RTD_{ma}}{\delta_{ma}} \left(2\omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right), \\
 Q_{mb} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right) (C_m - C_d) + \sigma_d \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} (C_m + C_d) \right], \quad Z_{mb} = \frac{RTD_{mb}}{\delta_{mb}} \left(2\omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right), \\
 Q_{db} &= \frac{1}{2} \left[\left(\omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right) (C_m - C_d) - \sigma_d \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} (C_m + C_d) \right], \quad Z_{db} = \frac{RTD_{db}}{\delta_{db}} \left(2\omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right).
 \end{aligned}$$

Uwzględnienie równań (38)–(41) w równaniach (30)–(33) daje

$$\alpha_{ua}\delta_{ua}^5 + \beta_{ua}\delta_{ua}^4 - \gamma_{ua}\delta_{ua}^2 - \vartheta_{ua}\delta_{ua} - \xi_{ua} = 0 \quad (42)$$

$$\alpha_{ma}\delta_{ma}^5 + \beta_{ma}\delta_{ma}^4 - \gamma_{ma}\delta_{ma}^2 - \vartheta_{ma}\delta_{ma} - \xi_{ma} = 0 \quad (43)$$

$$\alpha_{mb}\delta_{mb}^5 + \beta_{mb}\delta_{mb}^4 - \gamma_{mb}\delta_{mb}^2 - \vartheta_{mb}\delta_{mb} - \xi_{mb} = 0 \quad (44)$$

$$\alpha_{db}\delta_{db}^5 + \beta_{db}\delta_{db}^4 - \gamma_{db}\delta_{db}^2 - \vartheta_{db}\delta_{db} - \xi_{db} = 0 \quad (45)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \alpha_{ua} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \omega_u (C_m - C_u) + \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) + 2\sigma_u C_u] \right\}, \\ \beta_{ua} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{ua} \{ \omega_u (C_m - C_u) + \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_u) - \sigma_u (C_m + C_u)] \}, \\ \gamma_{ua} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \gamma_u (1 - 2\sigma_u), \vartheta_{ua} = 2(RT)^2 (R_C)_{ua} D_{ua}^2 \rho_u \gamma_u \omega_u, \xi_{ua} = (R_C)_{ua} RT \rho_u \gamma_u D_{ua}^3, \\ \alpha_{ma} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) - 2\sigma_u C_m] - \omega_u (C_m - C_u) \right\}, \\ \beta_{ma} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{ma} \{ \omega_u (C_m - C_u) - \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_u) + \sigma_u (C_m + C_u)] \}, \\ \gamma_{ma} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \gamma_m (1 - 2\sigma_u), \vartheta_{ma} = 2(RT)^2 (R_C)_{ma} D_{ma}^2 \rho_m \gamma_m \omega_u, \\ \xi_{ma} &= (R_C)_{ma} RT \rho_m \gamma_m D_{ma}^3, \alpha_{mb} = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) - 2\sigma_d C_m] - \omega_d (C_m - C_d) \right\}, \\ \beta_{mb} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{mb} \{ (RT)^2 \omega_d (C_m - C_d) - \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_d) + \sigma_d (C_m + C_d)] \}, \\ \gamma_{mb} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \gamma_m (1 - 2\sigma_d), \vartheta_{mb} = 2(RT)^2 (R_C)_{mb} D_{mb}^2 \rho_m \gamma_m \omega_d, \\ \xi_{mb} &= (R_C)_{mb} RT \rho_m \gamma_m D_{mb}^3, \alpha_{db} = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \omega_d (C_m - C_d) + \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) + 2\sigma_d C_d] \right\}, \\ \beta_{db} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{db} \{ (RT)^2 \omega_d (C_m - C_d) + \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_d) - \sigma_d (C_m + C_d)] \}, \\ \gamma_{db} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \gamma_d (1 - 2\sigma_d), \vartheta_{db} = 2(RT)^2 (R_C)_{db} D_{db}^2 \rho_d \gamma_d \omega_d, \xi_{bd} = (R_C)_{db} RT \rho_d \gamma_d D_{db}^3. \end{aligned}$$

Jeśli w równaniach (38)–(41) pierwszy człon licznika i mianownika jest dużo większy od następnych członów, to równania (42)–(45) uproszczą się do postaci

$$\varphi_u \delta_{ua}^4 - \theta_{ua} \delta_{ua} - \kappa_{ua} = 0$$

$$\varphi_u \delta_{ma}^4 - \theta_{ma} \delta_{ma} - \kappa_{ma} = 0$$

$$\varphi_d \delta_{mb}^4 - \theta_{mb} \delta_{mb} - \kappa_{mb} = 0$$

$$\varphi_d \delta_{db}^4 - \theta_{db} \delta_{db} - \kappa_{db} = 0$$

gdzie:

$$\varphi_u = gRT \frac{\partial \rho}{\partial C} \omega_u (C_m - C_u),$$

$$\theta_{ua} = 2RT (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \gamma_u \omega_u,$$

$$\kappa_{ua} = (R_C)_{ua} D_{ua}^2 \rho_u \gamma_u,$$

$$\theta_{ma} = 2RT (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \gamma_m \omega_u,$$

$$\kappa_{ma} = (R_C)_{ma} D_{ma}^2 \rho_m \gamma_m,$$

$$\varphi_d = gRT \frac{\partial \rho}{\partial C} \omega_d (C_m - C_d),$$

$$\theta_{mb} = 2RT (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \gamma_m \omega_d,$$

$$\kappa_{mb} = (R_C)_{mb} D_{mb}^2 \rho_m \gamma_m,$$

$$\theta_{db} = 2RT (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \gamma_d \omega_d,$$

$$\kappa_{db} = (R_C)_{db} D_{db}^2 \rho_d \gamma_d.$$

UWAGI KOŃCOWE

Równanie (22) opisujące strumień osmotyczny, jest równaniem piątego stopnia i zawiera parametry transportowe membran, roztworów i grubości stężeniowych warstw granicznych możliwe do wyznaczenia doświadczalnego, w serii niezależnych eksperymentów. Piątego stopnia jest też zestaw czterech równań (równania 42–45) opisujących grubości stężeniowych warstw granicznych, występujących w równaniu (22). Rozwiązanie równania (22) przy uwzględnieniu równań uprzedniego rozwiązania równań (42)–(45) jest możliwe tylko przy zastosowaniu metod numerycznych.

LITERATURA

- [1] PRZESTALSKI S., KARGOL M.: Graviosmotic volume flow through membrane systems. *Stud. Biophys.*, (1972), 34, 7–14.
- [2] KARGOL M.: Full analytical description of graviosmotic volume flows. *Gen. Physiol. Biophys.*, (1994), 13, 109–126.
- [3] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Interferometric investigation boundary layers in a graviosmotic system. *Stud. Biophys.*, (1986), 113, 31–37.
- [4] KARGOL M., DWORECKI K.: Interferometric studies of diffusive unstirred layers generated in graviosmotic systems. *Curr. Top. Biophys.*, (1994), 18, 99–104.
- [5] KARGOL M.: Asymmetry of graviosmotic transport. *Stud. Biophys.*, (1980), 80, 111–114.
- [6] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Graviosmotic flow amplification effect in a series membrane system. *Stud. Biophys.* (1979), 76, 137–142.
- [7] ŚLĘZAK A.: Model matematyczny przepływów grawiosmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych. *Polim. Med.*, (2009), 39, 3–15.
- [8] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [9] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., DRABIK M., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Determination of the membrane permeability coefficient under the concentration polarization conditions. *Desalination*, (2006), 198, 326–334.
- [10] DWORECKI K.: Interferometric investigation of near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [11] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. *Polim. Med.* (2008), 37, 47–51.
- [12] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability, *J. Membr. Sci.*, (1985), 23, 71–81.

Adres autora

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska
42-200 Częstochowa, al Armii Krajowej 36b
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034)361 3876
e-mail: ajslezak52@gmail.com

