

Wyznaczanie grubości stężeniowych warstw granicznych dla wieloskładnikowych roztworów elektrolitów i membrany polimerowej

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK, ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego, opracowano metodę wyznaczania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym, zawierającym ternarne roztwory elektrolitów. Podstawą tej metody jest równanie kwadratowe zawierające parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C , γ) oraz strumień objętościowy (J_v), wyznaczone w serii niezależnych eksperymentów. Obliczone wartości (δ) dla wodnych roztworów chlorku potasu i amoniaku są nieliniowo zależne od stężenia składników roztworów. Owe nieliniowości są efektem konkurencji między procesami dyfuzji i konwekcji swobodnej.

Słowa kluczowe: membrana polimerowa, transport membranowy, stężeniowe warstwy granicznej, równania Kedem-Katchalsky'ego.

Determination of thickness of concentration boundary layers for ternary electrolyte solutions and polymeric membrane

Summary

The method to determine of the concentration boundary layers thicknesses (δ) in a single-membrane system containing electrolytic ternary solutions was devised using the Kedem-Katchalsky formalism. A basis of this methods is a square equation, contains membrane transport (L_p , σ , ω) and solution (D , C , γ) parameters and volume flux (J_v). Calculated values δ for aqueous potassium chloride and ammonia solutions are nonlinearly dependent on the concentrations of investigated solutions. These nonlinearities are the effect of a competition between spontaneously occurring diffusion and natural convection.

Key words: polymeric membrane, membrane transport, concentration boundary layers, Kedem-Katchalsky equation

WSTĘP

Układy fizykochemiczne znajdujące się daleko od stanu równowagi termodynamicznej, są zdolne do stawania się niestabilnymi, a tym samym do spontanicznego przechodzenia w ustrukturyzowane stany termodynamiczne [1]. Z termodynamicznego punktu widzenia procesy dyssypacyjne takie jak dyfuzja czy reakcje chemiczne, niszczą porządek w pobliżu równowagi. Z kolei daleko od równowagi termodynamicznej owe procesy kreują porządek [2]. Stąd takie struktury są określane jako struktury dysypatywne [1, 2]. Jednym z przykładów procesu dysypacyjnego w układach membranowych jest kreacja stężeniowych warstw granicznych [3].

Kreacja stężeniowych warstw granicznych jest ważnym procesem występującym zarówno w układach modelowych jak i biologicznych [4]. Pełnią one rolę dodatkowych barier kinetycznych dla szybko przenikających molekuł, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [5–7]. Podstawowym procesem uczestniczącym w ich kreacji jest dyfuzja molekularna, a podstawowym parametrem służącym do ewolucji czasowo-przestrzennych stężeniowych warstw granicznych jest ich grubość (δ), która rośnie zgodnie z zależnością $\delta = kt^a$, gdzie k jest pewną stałą a t – czasem. W przypadku dyfuzji swobodnej $a = 0,5$ [8, 9]. Procesowi dyfuzji, daleko od równowagi termodynamicznej, mogą towarzyszyć procesy o charakterze destrukcyjnym dla stężeniowych warstw granicznych i strukturotwórczym dla roztworów rozdzielanych przez membranę. Do najważniejszych procesów strukturotwórczych zalicza się konwekcję swobodną [10, 11].

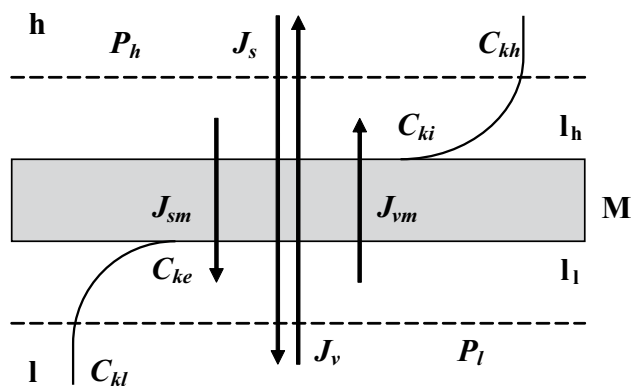
Proces kreacji konwekcji swobodnej jest sterowany przez bezwymiarowy parametr nazywany stężeniową liczbą Rayleigha [11–13]. Osiągnięcie przez tę liczbę wartości krytycznej uruchamia konwekcję swobodną, zmniejszającą grubość stężeniowych warstw granicznych i zwiększającą wartość gradientu stężenia na membranie, a co za tym idzie, bodźca osmotycznego [14]. Występowanie takiego mechanizmu regulatorowego na koszt pola zewnętrznego, w tym przypadku pola grawitacyjnego, może być podstawą objaśniania pewnych efektów osmotycznych, jak np. wzmacnianie objętościowego strumienia osmotycznego [14, 15]. W krańcowym przypadku intensywne ruchy w całej objętości roztworów, powodowane w układach modelowych (sztucznych) najczęściej przez mieszanie mechaniczne prowadzi do ich jednorodności. Grubość δ można wyznaczyć eksperymentalnie metodą optyczną [16, 17]. Można też oszacować ową grubość na podstawie pomiaru objętościowego strumienia objętościowego [18–20].

W poprzednich pracach [18–20] przedstawiono metodę szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jedno-membranowym zawierającym binarne i ternarne roztwory nieelektrolityczne, opartą na formalizmie Kedem-Katchalsky'ego. W tej pracy wyprowadzono formułę matematyczną, zawierającą parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz wyznaczony doświadczalnie objętościowy strumień osmotyczny (J_v). W obecnej pracy owa metoda zostanie zastosowana do szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jedno-membranowym zawierającym binarne i ternarne roztwory elektrolityczne, tj. wodne roztwory chlorku potasu i/ lub amoniaku.

MODEL MATEMATYCZNY DLA GRUBOŚCI STĘŻENIOWYCH WARSTW GRANICZNYCH

Rozpatrzmy model układu jedno-membranowego, przedstawiony na rycinie 1. Model ten ilustruje sytuację, w której obojętna elektrycznie, symetryczna, izotropowa i selektywna membrana polimerowa (M) ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej, rozdziela w chwili początkowej ($t = 0$) dwa niemieszane mechanicznie ternarne roztwory elektrolityczne o stężeniach C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2, \dots, n$). W tych warunkach, dla $t > 0$ woda i substancje rozpuszczone, dyfundując przez membranę, tworzą po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_h i l_l o grubościach odpowiednio δ_h i δ_l . Warstwy te powodują, że różnica stężeń z wartości $C_{kh} - C_{kl}$ maleje do wartości $C_{ki} - C_{ke}$, gdzie $C_{ki} > C_{ke}$, $C_{kh} > C_{ki}$ oraz $C_{ke} > C_{kl}$.

W pewnych warunkach hydrodynamicznych kompleks $l_h/M/l_l$ może utracić stabilność z powodu pojawienia się w obszarach przymembranowych konwekcji swobodnej, której destrukcyjne działanie



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs), P_h i P_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; C_e i C_i – stężenia roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę M; J_v – strumień objętościowy przez kompleks $l_l/M/l_h$; J_{sm} – strumień solutu przez membranę M; J_s – strumień solutu przez kompleks $l_l/M/l_h$

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers (CBLs), P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; C_e and C_i – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume flux through membrane M; J_v – the volume flux through complex $l_l/M/l_h$; J_{sm} – the solute flux through layers membrane; J_s – the solute flux through complex $l_l/M/l_h$

zmniejsza grubość do wartości minimalnej i przyspiesza dyfuzję substancji poza warstwę [11, 13]. Jak wiadomo [13] konwekcja swobodna pojawia się wtedy, gdy grubość stężeniowych warstw δ_h i δ_l osiągną krytyczną grubość $(\delta_h)_{kryt}$ i $(\delta_l)_{kryt}$ i gdy stężeniowe liczby Rayleigha (R_{Ch}, R_{Cl}) , sterujące procesem konwekcji swobodnej, osiągną wartości krytyczne odpowiednio $(R_{Ch})_{kryt}$ i $(R_{Cl})_{kryt}$. Dla $R_{Ch} > (R_{Ch})_{kryt}$, $R_{Cl} > (R_{Cl})_{kryt}$ proces konwekcji swobodnej rozwija się i w pewnych warunkach może nawet dojść do pojawienia się struktury cieczy typu „plum structure” [21].

Proces kreacji stężeniowych warstw można uwidocznić metodami optycznymi [16, 17]. Można także, stosując odpowiedni zestaw pomiarowy, procedurę matematyczną przedstawioną w pracach [16, 17] i specjalistyczne oprogramowanie, obliczyć charakterystyki $\delta_h = f(t)$, $\delta_l = f(t)$, $\Delta C_h = f(x)$ i $\Delta C_l = f(x)$. W szczególnym przypadku, gdy proces kreacji warstw l_h i l_l jest symetryczny względem membrany, można przyjąć, że $\delta_h = \delta_l = \delta$.

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [22] właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_k) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_k). Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $(\sigma_k)_l = (\sigma_k)_h = 0$, współczynniki dyfuzji $(D_k)_l$ i $(D_k)_h$ oraz współczynniki przepuszczalności solutu $(\omega_k)_l$ i $(\omega_k)_h$. Współczynniki transportowe kompleksu $l_l/M/l_h$ określone są przez współczynniki odbicia i przepuszczalności solutu oznaczone odpowiednio przez $(\sigma_k)_s$ oraz $(\omega_k)_s$. Między współczynnikami σ_k , $(\sigma_k)_s$, ω_k i $(\omega_k)_s$ zachodzi relacja $\zeta_k = (\sigma_k)_s \sigma_k^{-1} = (\omega_k)_s \omega_k^{-1}$ [14, 23, 24].

Procesowi kreacji stężeniowych warstw granicznych towarzyszą objętościowe przepływy osmotyczne, których miarą jest objętościowy strumień osmotyczny. W chwili początkowej, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są jednorodny, strumień J_{vm} dla danych stężeń roztworów przyjmuje maksymalną wartość. Tworzące się warstwy l_h i l_l zmniejszają różnicę stężeń na membranie i w konsekwencji zmniejszają wartość strumienia do wartości J_v [14]. Ów strumień można wyznaczyć stosując procedurę opisaną w pracy [14], lub obliczyć stosując formalizm Kedem-Katchalsky'ego [22].

W przypadku objętościowych przepływów osmotycznych jednorodnych (równomiernie mieszanych) roztworów, wartość objętościowego strumienia osmotycznego nie zależy od konfiguracji komórki membranowej. W związku z tym do jego opisu wystarczy klasyczna postać tego równania zapisana w postaci [22]

$$J_{vm} = L_p \left(\sum_{k=1}^n \gamma_k \sigma_k \Delta \pi_k - \Delta P \right) \quad (1)$$

gdzie: J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę, L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, ΔP – różnica ciśnień hydrostatycznych, σ_k – współczynnik odbicia, $\Delta \pi_k = RT(C_{kh} - C_{kl})$, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$) – stężenia roztworów jednorodnych, indeks (subscript) k odnosi się do substancji rozpuszczonych, indeksy h oraz l oznaczają wyższe (h) i niższe (l) stężenie substancji w roztworze n -składnikowym.

Brak mieszania mechanicznego umożliwia spontaniczną kreację stężeniowych warstw granicznych. Dla tego przypadku równanie K-K należy zapisać w postaci [25]

$$J_v = L_p \left(\sum_{k=1}^n \gamma_k \zeta_k \sigma_k \Delta \pi_k - \Delta P \right) \quad (2)$$

Dla ternarnych roztworów elektrolitów ($n = 2$) w warunkach $\Delta P = 0$, równanie opisujące objętościowy strumień osmotyczny można zapisać w postaci

$$J_v = L_p RT [\sigma_1 \zeta_1 \gamma_1 (C_{1h} - C_{1l}) + \sigma_2 \zeta_2 \gamma_2 (C_{2h} - C_{2l})] \quad (3)$$

gdzie: ζ_1 i ζ_2 – współczynnik polaryzacji stężeniowej odpowiednio dla substancji „1” i „2” w roztworze ternarnym, γ_1 i γ_2 – współczynnik vant Hoffa odpowiednio dla substancji „1” i „2” w roztworze ternarnym. Należy zaznaczyć, że w sytuacji, gdy roztwór o mniejszej gęstości znajduje się pod membraną, a roztwór o większej gęstości – nad membraną, może wystąpić proces konwekcji swobodnej.

Korzystając z wyników obliczeń przedstawionych w poprzedniej pracy [24] można napisać, że dla $(D_k)_l = (D_k)_h = D_k$ wyrażenia dla współczynników ζ_1 i ζ_2 przyjmują postać

$$\zeta_1 = D_1 (D_1 + 2RT\omega_1\delta)^{-1} \quad (4)$$

$$\zeta_2 = D_2 (D_2 + 2RT\omega_2\delta)^{-1} \quad (5)$$

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

Uwzględniając równania (4) i (5) w równaniu (3) otrzymujemy, podobnie jak w poprzedniej pracy poświęconej roztworom nieelektrolitów [18, 20] równanie kwadratowe dla δ :

$$\delta^2 + A\delta + B = 0 \quad (6)$$

gdzie:

$$A = \alpha[\beta - L_p(\kappa_1\Delta C_1 + \kappa_2\Delta C_2)J_v^{-1}]$$

$$B = \gamma[1 - L_pRT(\sigma_1\Delta C_1 + \sigma_2\Delta C_2)J_v^{-1}]$$

$$\alpha = (2\omega_1\omega_2)^{-1}$$

$$\beta = (D_1\omega_2 + D_2\omega_1)(RT)^{-1}$$

$$\kappa_1 = \sigma_1\gamma_1D_1\omega_2$$

$$\kappa_2 = \sigma_2\gamma_2D_2\omega_1$$

$$\gamma = \frac{1}{4}D_1D_2(RT)^{-2}(\omega_1\omega_2)^{-1}$$

$$\Delta C_1 = C_{1h} - C_{1l}$$

$$\Delta C_2 = C_{2h} - C_{2l}$$

Dla binarnych roztworów nieelektrolitów równanie (6) uprości się do postaci

$$\delta = \frac{1}{2}D\omega^{-1}[L_p\gamma\sigma J_v^{-1}(C_h - C_l) - (RT)^{-1}] \quad (7)$$

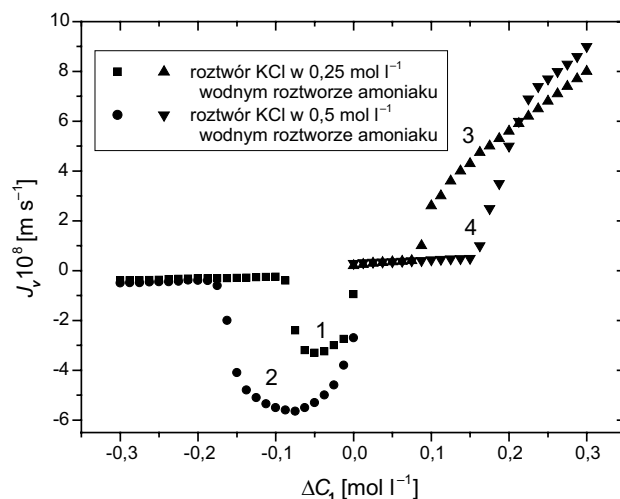
W stosunku do równań otrzymanych w poprzednich pracach dla roztworów nieelektrolitów [18, 20], równania (6) roztworów (7), otrzymane dla roztworów elektrolitów, różnią się o czynniki γ_1 i γ_2 (dla roztworów ternarnych) lub o czynnik γ (dla roztworów binarnych). Rozwiązując równanie (6), korzystając z typowej procedury rozwiązywania równania kwadratowego, otrzymujemy uśrednione wartości δ zależne od różnicy stężeń poszczególnych składników roztworów ternarnych (ΔC_1 , ΔC_2), strumienia objętościowego (J_v) zależnego od ΔC_1 i ΔC_2 .

MATERIAŁY I METODY DOŚWIADCZALNE

Typowy układ pomiarowy wykorzystywany do wyznaczania strumienia objętościowego (J_v) przedstawiono w poprzednich pracach [np. 13]. Ów układ zawierający dwa naczynia pomiarowe (h, l) oddzielone od siebie membraną (M) był ustawiany tak, aby membrana była ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej. Naczynie h, wypełnione badanym roztworem było połączone z wyskalowaną pipetą (K), służącą do pomiaru przyrostu objętości w tym naczyniu (ΔV). Z kolei naczynie l i połączony z nim rezerwuar N o regulowanej wysokości ustawienia względem pipety K, we wszystkich eksperymentach były wypełnione wodą. Regulowana wysokość rezerwuaru N względem pipety K była konieczna w realizacji warunku $\Delta P = 0$, nałożonego przy dyskusji równania (3).

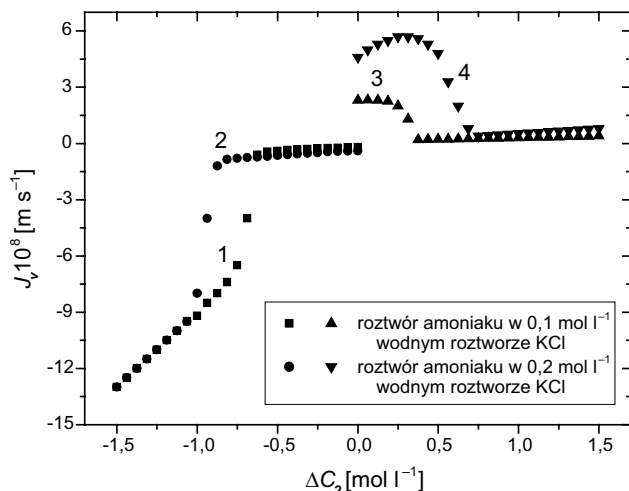
Do badań wykorzystano membranę *Nephrophan* i roztwory chlorku potasu w 0,25 mol l⁻¹ lub 0,5 mol l⁻¹ w wodnym roztworze amoniaku, oraz roztwory amoniaku w 0,1 mol l⁻¹ lub 0,2 mol l⁻¹ w wodnym roztworze chlorku potasu. Właściwości transportowe membrany *Nephrophan* scharakteryzowane są przez współczynniki: $L_p = 5 \times 10^{-12}$ m³ N⁻¹s⁻¹, $\sigma_1 = 0,04$, $\sigma_2 = 0,01$, $\omega_1 = 2,54 \times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹ oraz $\omega_2 = 2,68 \times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹. Z kolei proces dyfuzji poszczególnych składników w roztworze jest scharakteryzowany przez współczynniki: $D_1 \approx D_2 = 2 \times 10^{-9}$ m²s⁻¹. Strumień objętościowy obliczano na podstawie wyrażenia $J_v = \Delta V(S\Delta t)^{-1}$. W tym wyrażeniu $S = 3,36$ cm² oznacza powierzchnię membrany, natomiast $\Delta t = 10$ min. – przedział czasu, po którym dokonywano odczytu ΔV .

Badania doświadczalne przepływów sprawdzały się do wyznaczenia charakterystyk $J_v = f(t)$, dla różnych stężeń roztworów. Pomiary prowadzono w warunkach izotermicznych dla $T = 295$ K, do chwili uzyskania stanu stacjonarnego przepływów, tj. do chwili, gdy $J_v = \text{const}$. Na podstawie czasowych charakterystyk $J_v = f(t)$ dla stanów ustalonych, sporządzono charakterystyki $J_v = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$ oraz $J_v = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$ Graficzne obrazy tych charakterystyk przedstawiono na rycinach 2 i 3. Ponadto,



Ryc. 2. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności $J_v = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ dla roztworów KCl w wodnym roztworze amoniaku. Wykresy 1 i 3 otrzymano dla $\Delta C_2 = 0,25$ mol l⁻¹ oraz wykres 2 i 4 – dla $\Delta C_2 = 0,5$ mol l⁻¹

FIG. 2. Graphic illustration of experimental dependence $J_v = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ for solutions of KCl in aqueous solution of ammonia. Graphs 1 and 3 were received for $\Delta C_2 = 0,25$ mol l⁻¹ and graphs 2 and 4 – for $\Delta C_2 = 0,5$ mol l⁻¹



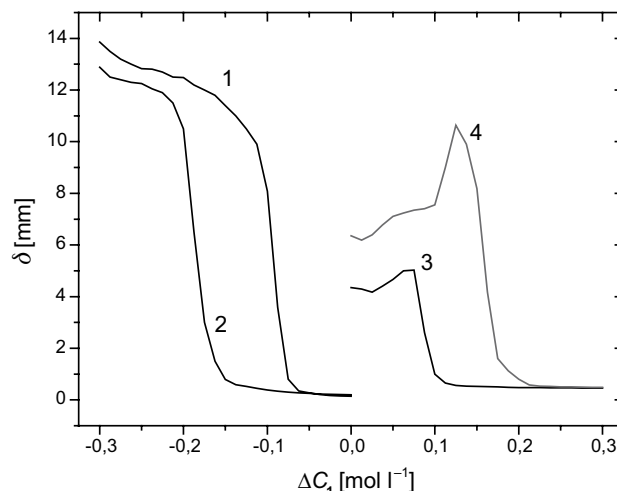
RYC. 3. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności $J_v = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ dla roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl. Wykresy 1 i 3 otrzymano dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ oraz wykresy 2 i 4 – dla $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 3. Graphic illustration of experimental dependence $J_v = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ for solutions of ammonia in aqueous solution of KCl. Graphs 1 and 3 were received for $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ and graphs 2 and 4 – for $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

korzystając z równania (6) oraz wyników przedstawionych na rycinach 2 i 3, obliczono charakterystyki $\delta = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$ oraz $\delta = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$. Wyniki obliczeń zilustrowano na rycinach 4 i 5.

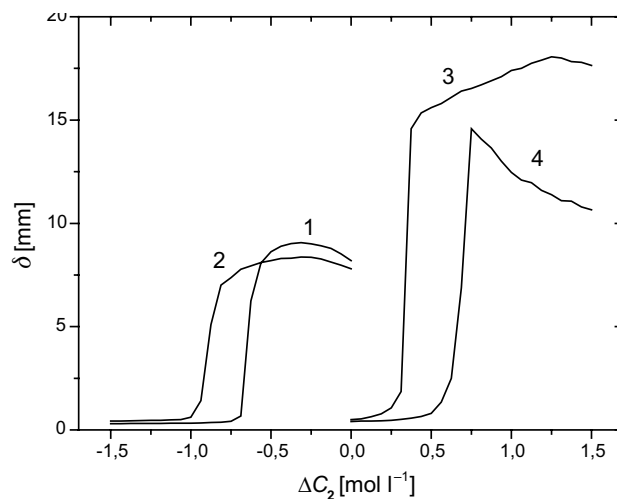
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Przedstawione na rycinie 2 krzywe doświadczalne 1, 2, 3 i 4 ilustrują charakterystyki $J_v = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$. Krzywe 1 i 3 uzyskano dla $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$, natomiast krzywe 2 i 4 – dla $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Krzywe 1 i 2 uzyskano dla ujemnych, natomiast krzywe 3 i 4 – dla dodatnich wartości ΔC_1 i ΔC_2 . Zamieszczone na tej rycinie wyniki badań pokazują, że strumień objętościowy przyjmuje wartości ujemne, a krzywe 1 i 2 osiągają minima dla odpowiednio dla $J_v = -3,3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ i $\Delta C_1 = -0,05 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 1) oraz dla $J_v = -5,65 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ i $\Delta C_1 = -0,075 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 2). Dla $\Delta C_1 < -0,075 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 1) i $\Delta C_1 < -0,175 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 2), transport membranowy ma charakter dyfuzyjny. Z kolei, dla $-0,075 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 < 0 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 1) i $-0,175 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 < 0 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 2) transport membranowy ma charakter dyfuzyjno-konwekcyjny.



RYC. 4. Zależności $\delta = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ dla roztworów KCl w wodnym roztworze amoniaku, obliczone na podstawie równania (6). Wykresy 1 i 3 otrzymano dla $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$ oraz wykresy 2 i 4 – dla $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 4. Graphic illustration of experimental dependence $\delta = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ for solutions of KCl in aqueous solution of ammonia, calculated on the basis of Eq. (6). Graphs 1 and 3 were received for $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$ and graphs 2 and 4 – for $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$



RYC. 5. Zależności $\delta = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ dla roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl, obliczone na podstawie równania (6). Wykresy 1 i 3 otrzymano dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ oraz wykresy 2 i 4 – dla $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 5. Graphic illustration of experimental dependence $\delta = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ for solutions of ammonia in aqueous solution of KCl, calculated on the basis of Eq. (6). Graphs 1 and 3 were received for $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ and graphs 2 and 4 – for $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

W odróżnieniu od krzywych 1 i 2, krzywe 3 i 4 nie posiadają wartości ekstremalnych, a strumień objętościowy przyjmuje wartości dodatnie. Dla $0 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,075 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 3) oraz $0 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 4) transport membranowy ma charakter dyfuzyjny. Z kolei dla $\Delta C_1 > 0,075 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 3) oraz $\Delta C_1 > 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 5) transport membranowy ma charakter dyfuzyjno-konwekcyjny.

Na rycinie 3 przedstawiono krzywe doświadczalne 1, 2, 3 i 4, ilustrujące charakterystyki $J_v = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$. Krzywe 1 i 3 uzyskano dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, natomiast krzywe 2 i 4 – dla $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Krzywe 1 i 2 uzyskano dla ujemnych, natomiast krzywe 3 i 4 – dla dodatnich wartości ΔC_2 i ΔC_1 . Zamieszczone na tej rycinie wyniki badań pokazują, że strumień objętościowy, podobnie jak na rycinie 2, przyjmuje wartości ujemne.

W przeciwieństwie do wyników badań przedstawionych na rycinie 2, krzywe 1 i 2 nie posiadają ekstremów. Dla $-0,625 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 < 0 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 1) i $-0,8125 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 < 0 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 2) transport membranowy ma charakter dyfuzyjny. Z kolei, dla $\Delta C_2 < -0,625 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 1) i $\Delta C_1 < -0,8125 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 2) transport membranowy ma charakter dyfuzyjno-konwekcyjny. W odróżnieniu od krzywych 1 i 2, krzywe 3 i 4 posiadają wartości ekstremalne, a strumień objętościowy przyjmuje wartości dodatnie. Krzywe 1 i 2 osiągają maksima odpowiednio dla $J_v = 2,3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ i $\Delta C_2 = -0,125 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 3) oraz dla $J_v = 5,7 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ i $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 4). Dla $0 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_2 \leq 0,375 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 3) oraz $0 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_2 \leq 0,6875 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 4) transport membranowy ma charakter dyfuzyjno-konwekcyjny. Z kolei, dla $\Delta C_2 > 0,375 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 3) oraz $\Delta C_2 > 0,6875 \text{ mol l}^{-1}$ (krzywa 5) transport membranowy ma charakter dyfuzyjny.

Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów J_v zamieszczone na rycinach 2 i 3, wartości parametrów transportowych membrany *Nephrophan* podane w poprzednim rozdziale oraz korzystając z równania (6), obliczono charakterystyki $\delta = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$ oraz $\delta = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$. Wyniki obliczeń przedstawiono na rycinach 4 i 5 przy pomocy krzywych 1, 2, 3 i 4.

Na rycinie 4 przedstawiono nieliniowe zależności $\delta = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$, a na rycinie 6 – $\delta = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$. Krzywe 1 i 3 przedstawione na rycinie 4, uzyskano dla $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$, natomiast krzywe 2 i 4 – dla $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Z kolei krzywe 1 i 3 przedstawione na rycinie 5, uzyskano dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, natomiast krzywe 2 i 4 – dla $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Kształt krzywych przedstawionych na rycinach 4

i 5 wskazuje, że wartość δ jest zależna od wartości ΔC_1 i ΔC_2 oraz, że zmiana wartości δ odbywa się z różnymi szybkościami zależnymi także od wartości ΔC_1 i ΔC_2 .

Z przebiegu krzywych 1 i 2 przedstawionych na rycinie 4 wynika, że w przypadku krzywej 1 wartość δ maleje od $\delta = 13,86 \text{ mm}$ do $\delta = 0,14 \text{ mm}$, a w przypadku krzywej 2 – od $\delta = 12,88 \text{ mm}$ do $\delta = 0,2 \text{ mm}$. Największe zmiany δ zachodzą w zakresach ΔC_1 spełniających warunki $-0,125 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq -0,075 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$) oraz $-0,2 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq -0,15 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$). Z kolei z przebiegu krzywych 3 i 4 przedstawionych na rycinie 4 wynika, że w przypadku krzywej 3 wartość δ rośnie nieliniowo od $\delta = 4,35 \text{ mm}$ do $\delta = 5,03 \text{ mm}$, a następnie maleje do wartości $\delta = 0,457 \text{ mm}$. W przypadku krzywej 4 wartość δ rośnie nieliniowo od $\delta = 6,35 \text{ mm}$ do $\delta = 10,64 \text{ mm}$, a następnie maleje do wartości $\delta = 0,483 \text{ mm}$. Największe zmiany δ zachodzą w zakresach ΔC_1 spełniających warunki $0,075 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq 0,1125 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_2 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$) oraz $0,1375 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_1 \leq 0,175 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_2 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$).

Z przebiegu krzywych 1 i 2 przedstawionych na rycinie 5 wynika, że w przypadku krzywej 1 wartość δ rośnie od $\delta = 0,302 \text{ mm}$ do $\delta = 9,06 \text{ mm}$, a w przypadku krzywej 2 – od $\delta = 0,425 \text{ mm}$ do $\delta = 8,367 \text{ mm}$. Największe zmiany δ zachodzą w zakresach ΔC_1 spełniających warunki $-0,6875 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 \leq -0,5 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) oraz $-1 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 \leq -0,75 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$).

Z kolei z przebiegu krzywych 3 i 4 przedstawionych na rycinie 5 wynika, że w przypadku krzywej 3 wartość δ rośnie nieliniowo od $\delta = 0,5 \text{ mm}$ do $\delta = 18,06 \text{ mm}$, a następnie maleje do wartości $\delta = 17,64 \text{ mm}$. W przypadku krzywej 4 wartość δ rośnie nieliniowo od $\delta = 0,41 \text{ mm}$ do $\delta = 14,576 \text{ mm}$, a następnie maleje do wartości $\delta = 10,66 \text{ mm}$. Największy wzrost wartości δ zachodzi w zakresach ΔC_1 spełniających warunki $0,25 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 \leq 0,375 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) oraz $0,5625 \text{ mol l}^{-1} \leq \Delta C_2 \leq 0,75 \text{ mol l}^{-1}$ (dla $\Delta C_1 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$).

Otrzymane w pracy wyniki obliczeń δ można skonfrontować z wynikami pomiarów δ metodą interferometrii laserowej przedstawionych w pracach [16, 17, 24]. W przypadku charakterystyki $\delta = f(\Delta C_1, \Delta C_2 = \text{const.})$ dla ujemnych wartości ΔC_1 i ΔC_2 w stanie stabilnym (bezkonwekcyjnym) stężeniowych warstw granicznych, grubość warstwy jest rzędu 10–14 mm. Z kolei w stanie niestabilnym (konwekcyjnym) uśredniona wartość δ jest zawarta w przedziale 0,14–0,8 mm. W przypadku dodatnich wartości ΔC_1 i ΔC_2 w stanie stabilnym (bezkonwekcyjnym) stę-

żeńiowych warstw granicznych, grubość warstwy jest rzędu 5–11 mm. Z kolei w stanie niestabilnym (konwekcyjnym) uśredniona wartość δ jest zawarta w przedziale 0,4–1,0 mm.

W przypadku charakterystyki $\delta = f(\Delta C_2, \Delta C_1 = \text{const.})$ dla ujemnych wartości ΔC_2 i ΔC_1 w stanie stabilnym (dyfuzyjnym, bezkonwekcyjnym) stężeniowych warstw granicznych, grubość warstwy jest rzędu 6–9 mm. Z kolei w stanie niestabilnym (konwekcyjnym) uśredniona wartość δ jest zawarta w przedziale 0,3–0,7 mm. W przypadku dodatnich wartości ΔC_1 i ΔC_2 w stanie stabilnym stężeniowych warstw granicznych, grubość warstwy jest rzędu 10–19 mm. Z kolei w stanie niestabilnym (konwekcyjnym) uśredniona wartość δ jest zawarta w przedziale 0,4–1,1 mm.

Przedstawione wyniki badań dla roztworów elektrolitycznych wskazują, że w stanie dyfuzyjnym kreacja stężeniowych warstw granicznych odbywa się zgodnie z zależnością $\delta \sim t^a$ ($a = 0,5$). Dla stanu konwekcyjnego zależność ta nie ma sensu, gdyż wartość a obliczana w taki sam sposób jak dla stanu dyfuzyjnego daje wartość $a \approx 0$. Oznacza to, że rejestrowana interferometrycznie lub obliczana na podstawie równania (6) δ dla stanów konwekcyjnych, jest grubością warstwy przyściennej Prandla [8]. Jej wartość w stanie konwekcyjnym zarówno dla roztworów binarnych jak i ternarnych ma wartość stałą [13, 20]. Ostatnio zarejestrowano metodami optycznymi dendryczną strukturę roztworu objętego turbulencją dla przypadku konwekcji swobodnej typu Rayleigha-Bénarda obrazy wskazujące, że dendryczna struktura jest przejawem struktury fraktalnej dla dużych liczb Rayleigha [21]. W tym przypadku ma miejsce superdyfuzja.

WNIOSKI

1. Równanie kwadratowe, wyprowadzone w ramach formalizmu termodynamicznego Kedem-Katchalsky'ego, jest użyteczne do szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie jedno-membranowym, zawierającym ternarne roztwory elektrolitów. Skorzystanie z tego równania jest możliwe, jeśli znane są parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz wartości objętościowego strumienia osmotycznego (J_v).
2. Wartość uśrednionej grubości δ jest zależna od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę, oraz od ustawienia membrany względem pola grawitacji (konfiguracji układu membranowego).

3. Nieliniowości charakterystyk $\delta = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ oraz $\delta = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ są efektem konkurencyjności między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji swobodnej.

LITERATURA

- [1] NICOLIS G., PRIGOGINE I.: Self-organization in nonequilibrium systems. John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1977.
- [2] KONDEPUDI D., PRIGOGINE I.: Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. John Wiley & Sons, Inc., Chichester/New York 2000.
- [3] KONDEPUDI D.: Influence of gravitation on the bifurcation of steady-states in chemical systems. Z. Flugwiss. Weltraumforsch. (1979), 3, 246–255.
- [4] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763–872.
- [5] LEVITT M. D., STROCCHI D., LEVITT G.: Human jejunum unstirred layer: evidence for efficient luminal stirring. Am. J. Physiol. (1989), 93, 631–647.
- [6] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. Biochem. Biophys. Acta (1973), 298, 27–31.
- [7] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial „unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. J. Membr. Biol. (2001), 179, 185–204.
- [8] SCHLICHTING H., GERSTEN K.: Boundary layers theory, Springer, Berlin, 2004.
- [9] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO Y. N.: The size of the unstirred layer as a function of the solute diffusion coefficient. Biophys. J. (1998), 75, 1403–1409.
- [10] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. Phys. Rev. E (2000), 62, 2238–2251.
- [11] 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.
- [12] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. J. Membr. Sci. (1984), 23, 71–81.
- [13] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. Transp. Porous Media (2010) 84, 685–698.

- [14] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [15] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Graviosmotic flow amplification effect in a series membrane system. *Stud. Biophys.* (1979), 76, 137–142.
- [16] DWORECKI K.: Interferometric investigations of near-membrane layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [17] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [18] ŚLĘZAK A.: Metoda określania grubości stężeniowych warstw granicznych na podstawie pomiarów objętościowego strumienia osmotycznego roztworów ternarych. *Polim. Med.* (2008), 38, 35–39.
- [19] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. *Polim. Med.* (2008), 38, 47–51.
- [20] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* (2010) w druku.
- [21] PUTHENVEETIL B. A., ARAKERI J. H.: Convection due to an unstable density difference across a permeable membrane. *J. Fluid. Mech.* (2008) 609, 139–170.
- [22] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [23] ŚLĘZAK A., JASIK-ŚLĘZAK J., WĄSIK J., SIEROŃ A., PILIS W.: Volume osmotic flows on non-homogeneous electrolyte solutions through horizontally mounted membrane. *Gen. Physiol. Biophys.* (2002), 21, 115–146.
- [24] 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.
- [25] ŚLĘZAK A., TURCZYŃSKI B.: The volume flows of electrolyte solutions across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1993), 47, 139–141.

Adres autorów

Katedra Zdrowia Publicznego Wydziału Zarządzania
Politechnika Częstochowska
Al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
tel. (34) 325 0417, tel./fax (34)361 3876
e-mail: jolantaslezak@gmail.com

