

Opis termodynamiczny polaryzacji stężeniowej w transporcie membranowym roztworów nieelektrolitów

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK, ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego,
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego, wyprowadzono wyrażenie dla współczynnika polaryzacji stężeniowej (χ). Otrzymane wyrażenie zawiera strumień objętościowy roztworu (J_{vm}), parametry transportowe membrany (ω_m) oraz stężeniowych warstw granicznych (ω_l , ω_h). Obliczenia przeprowadzone na podstawie otrzymanego wyrażenia pokazały, że dla membrany polimerowej o ustalonych właściwościach transportowych, współczynnik χ jest nieliniową funkcją różnicy stężeń roztworów. Owa nieliniowość jest związana z pojawieniem się niestabilności konwekcyjnej, łamiącej symetrię kompleksu $I_h/M/I_l$ względem kierunku grawitacyjnego.

Słowa kluczowe: transport membranowy, równania Kedem-Katchalsky'ego, polaryzacja stężeniowa, stężeniowe warstwy graniczne.

Thermodynamical description of the concentration polarization in a membrane transport of non-electrolyte solution

Summary

An expression for concentration polarization coefficient (χ) was derived from Kedem-Katchalsky equations. This expression contains the volume flux (J_{vm}), transport parameters of a membrane (ω_m) and concentration boundary layers (ω_l , ω_h). Calculations performed using the obtained expression showed that for a polymeric membrane with fixed transport properties, coefficient χ is a nonlinear function of concentration difference of solutions. This nonlinearity is related to the appearance of the convection instability that breaks symmetry of the $I_h/M/I_l$ complex in relation to the gravitational direction.

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

WSTĘP

Polaryzacja stężeniowa (CP) jest spontanicznym zjawiskiem występującym w układach fizykochemicznych [1, 2]. Polega ona na tworzeniu się różnego typu warstw w otoczeniu porowatych obiektów, takich jak membrana czy elektroda [3, 4]. Membrany polimerowe - zarówno obojętne - są bardzo czułe na zmiany otoczenia fizykochemicznego. W związku z tym wydajność zachodzącego przez nie transportu może być kontrolowana przez zmiany pH [5] i/lub stężenia roztworów przylegających do obiektu [6, 7], lub przez pola zewnętrzne [8-10]. W procesach membranowych o charakterze technicznym takich jak na przykład nanofiltracja czy odwrócona osmoza CP,

obniża wydajność tych procesów i jest zjawiskiem niekorzystnym [11]. W układach biologicznych obniżanie wydajności procesów transportu często ma charakter regulatorowy i jest zjawiskiem korzystnym, szczególnie w procesie transportu przez nabłonek jelitowy [12, 13].

Podstawowym narzędziem wykorzystywanym do opisu transportu membranowego są równania Kedem-Katchalsky'ego [14]. Dla przypadku, w którym membrana rozdziela jednorodne roztwory roztworów nieelektrolitów, równania te opisują strumień objętościowy (J_v) i strumień solutu (J_s) a ich postać jest następująca

$$J_v = L_p \Delta P - L_p \sigma_m \Delta \pi \quad (1)$$

$$J_s = \omega_m \Delta \pi + J_v (1 - \sigma_m) \bar{C} \quad (2)$$

W termodynamice procesów membranowych Kedem-Katchalsky'ego właściwości transportowe membrany, traktowanej jak „czarna skrzynka”, są scharakteryzowane przez parametry fenomenologiczne L_p , σ_m i ω_m , które oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu. Pierwszy człon prawej strony równania (1) jest objętościowym strumieniem hydraulicznym, a drugi – objętościowym strumieniem osmotycznym. Pierwszy człon równania (2) opisuje strumień dyfuzyjny, a drugi – strumień adwekcyjny. $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej a temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – stężenia roztworów), $\bar{C}$ jest średnim stężeniem solutu w membranie. Wyrażenie opisujące $\bar{C}$ ma postać [14]

$$\bar{C} = \frac{C_h - C_l}{\ln(C_h C_l^{-1})} \approx \frac{1}{2}(C_h + C_l) \quad (3)$$

Przybliżenie $\bar{C} = 0,5 (C_h + C_l)$ jest słuszne dla roztworów rozcieńczonych i małej różnicy ($C_h - C_l$). Wartości liczbowe współczynników L_p , σ_m oraz ω_m można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów [14].

Większość spontanicznie zachodzących procesów transportu w otoczeniu membrany, prowadzi do kreacji niejednorodności modyfikujących transport membranowy [2, 4, 6, 10]. Jednym z powodów pojawiania się niejednorodności jest wspomniana polaryzacja stężeniowa, prowadząca do czasowo-przestrzennej ewolucji pola stężeń [15, 16], a tym sa-

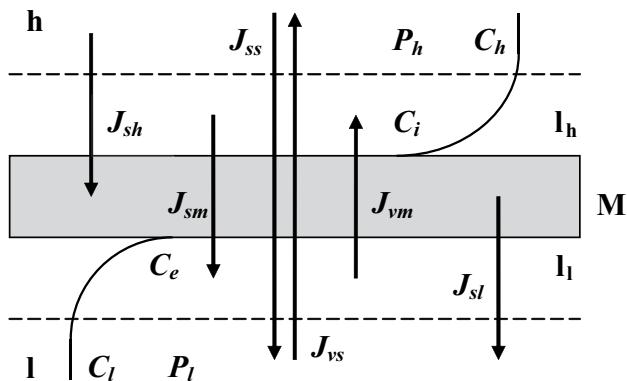
mym do ewolucji bodźców i przepływów termodynamicznych [6]. Proces powstawania niejednorodności ma charakter dyfuzyjny i polega na formowaniu się, po obydwu stronach membrany, stężeniowych warstw granicznych (CBL) [2, 4, 15]. Warstwy te są najczęściej traktowane jako ciekłe membrany (pseudomembrany) i w związku z tym przypisuje im się odpowiednie właściwości transportowe, wyrażane poprzez wartości odpowiednich współczynników przepuszczalności [17].

W poprzednich pracach [17–20] równania (1)–(3) wykorzystywano do opisu w warunkach polaryzacji stężeniowej strumienia objętościowego [17], określenia stężeniowej liczby Rayleigha [18] oraz do ustalenia relacji między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu [19]. W pracy [20] opracowano model matematyczny, opisujący różnicę stężeń w poprzek membrany w warunkach polaryzacji stężeniowej ($C_i - C_e$), która jest związana z kreacją stężeniowych warstw granicznych (l_l , l_h) po obydwu stronach membrany polimerowej (M). W obecnej pracy, korzystając z wyników przedstawionych w ref. [19, 20], równania (1)–(3) zostaną wykorzystane do wyprowadzenia współczynnika polaryzacji stężeniowej.

CHARAKTERYSTYKA UKŁADU MEMBRANOWEGO

W celu wyprowadzenia współczynnika polaryzacji stężeniowej, weźmy pod uwagę układ membranowy przedstawiony na ryc. 1. W tym układzie membrana (M), ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej, rozdziela rozcieńczone i niemieszane mechanicznie roztwory tej samej substancji o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Podobnie jak w poprzednich pracach [np. 17, 19] zakładamy, że membrana jest izotropowa, symetryczna, elektrobojętna i selektywna dla wody i rozpuszczonej w niej substancji.

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [14], właściwości transportowe membrany M określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Zakładamy, że roztwory jedynie w chwili początkowej ($t = 0$) są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów jak i na powierzchni styku roztworów z membraną. Ponadto zakładamy, że procesy transportu membranowego są izotermiczne. Dla $t > 0$, woda i substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne, 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_{vs} – strumień objętościowy przez kompleks l_l/M/l_h; J_{sl}, J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l, l_h oraz membranę M; J_{ss} – strumień solutu przez kompleks l_l/M/l_h

FIG. 1. A membrane system: M – membrane; l_l and l_h – concentration boundary layers, P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the layers; C_e and C_i – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h; J_{vm} – the volume flux through the membrane M; J_{vs} – the volume flux through the complex l_l/M/l_h; J_{sl}, J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through the layers l_l, l_h and the membrane M, respectively; J_{ss} – the solute flux through the complex l_l/M/l_h

l_l oraz l_h, o charakterze pseudo-membran, które są elementami kompleksu l_l/M/l_h [18, 19]. Grubość tych warstw w stanie stacjonarnym wynosi odpowiednio δ_h i δ_l. Uformowane warstwy powodują, że w stanie stacjonarnym stężenia roztworów na stykach l_h/M i M/l_l zmieniają się odpowiednio do wartości C_i oraz C_e (C_h > C_i > C_e, C_i > C_e > C_l). Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez membranę oznaczony odpowiednio przez J_{vm} i J_{sm}.

Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek σ_l = σ_h = 0, współczynniki dyfuzji D_l i D_h oraz współczynniki przepuszczalności solutu ω_l i ω_h. Współczynniki ω_l i ω_h są związane z grubościami δ_h i δ_l oraz współczynnikami dyfuzji D_l i D_h poprzez wyrażenia: ω_l = D_l(RTδ_l⁻¹) oraz ω_h = D_h(RTδ_h⁻¹) [17]. Strumienie substancji rozpuszczonej przez warstwy l_l i l_h są oznaczone odpowiednio przez J_{sl} i J_{sh}. Strumień objętościowy i strumień substancji

rozpuszczonej przez kompleks l_l/M/l_h oznaczono odpowiednio przez J_{vs} i J_{ss}. Współczynniki transportowe kompleksu l_l/M/l_h określone są przez współczynniki: odbicia (σ_s) i przepuszczalności solutu (ω_s). Współczynniki ω_s, ω_m, ω_l i ω_h dla roztworów binarnych, w warunkach dyfuzyjnych (J_v = 0), są związane ze sobą następującym wyrażeniem [21]

$$\zeta_J = (\zeta_s)_{J_v=0} = \frac{\omega_s}{\omega_m} = \frac{\omega_l \omega_h}{\omega_h \omega_l + \omega_m \omega_l + \omega_m \omega_h} \quad (4)$$

W przypadku, gdy stężeniowe warstwy graniczne są symetryczne, spełnione są warunki ω_l = ω_h = ω_o i δ_l = δ_h = δ_o. W związku z tym równania (4) i (5) dla przypadku gdy D_l = D_h = D_o można zapisać w postaci

$$(\zeta_s)_{J_v=0} = \frac{\omega_o}{\omega_o + 2\omega_m} \quad (5)$$

RÓWNANIE DLA WSPÓŁCZYNNIKA POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ

Współczynnik polaryzacji stężeniowej (χ), zdefiniujemy jako stosunek różnicy stężeń w poprzek membrany w warunkach polaryzacji stężeniowej (C_i – C_e) i w warunkach jednorodności roztworów (C_h – C_l)

$$\chi = \frac{C_i - C_e}{C_h - C_l} \quad (6)$$

Z definicji tej wynika, że jeśli (C_i – C_e) → (C_h – C_l), to χ → 1. Stąd wynika, że dla χ=1 polaryzacja stężeniowa nie występuje. Oznacza to, że roztwory rozdzielane przez membranę są jednorodne. Z kolei, jeśli (C_i – C_e) → 0, to χ → 0. Stąd wynika, że dla χ = 0 polaryzacja stężeniowa jest maksymalna. Oznacza to, że stężeniowe warstwy graniczne wytworzone po obydwu stronach membrany zmniejszają do minimalnej wartości różnicę (C_i – C_e). Można zatem napisać, że współczynnik χ może przyjmować wartości z przedziału 0 ≤ χ ≤ 1.

W celu obliczenia tego współczynnika dla układu przedstawionego na ryc. 1, wykorzystamy formalizm termodynamiczny Kedem-Katchalsky'ego, którego podstawę stanowią równania (1)–(6). Korzystając z równania (2), równania opisującego strumień solutu przez warstwę l_l, membranę (M), warstwę l_h oraz kompleks l_l/M/l_h, można zapisać odpowiednio w następującej postaci [6, 20]

$$J_{sl} = \omega_l RT(C_e - C_l) + \frac{1}{2} J_{vl}(C_e + C_l) \quad (7)$$

$$J_{sm} = \omega_m RT(C_i - C_e) + \frac{1}{2} J_{vm} (1 - \sigma_m)(C_i + C_e) \quad (8)$$

$$J_{sh} = \omega_h RT(C_h - C_l) + \frac{1}{2} J_{vh} (C_h + C_l) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} J_{ss} &= \omega_s \Delta \pi + \frac{1}{2} J_{vs} (1 - \sigma_s)(C_h + C_l) = \\ &= \xi_s \omega_m \Delta \pi + \frac{1}{2} J_{vs} (1 - \xi_s \sigma_m)(C_h + C_l) \end{aligned} \quad (10)$$

W stanie ustalonym spełniony jest następujący warunek

$$J_{sl} = J_{sm} = J_{sh} = J_{ss} \quad (11)$$

$$J_{vl} = J_{vm} = J_{vh} = J_{vs} \quad (12)$$

Dostosowując znaki w równaniu (1) do eksperymentu prowadzonego w warunkach polaryzacji stężeniowej oraz przyjmując $\Delta P=0$, możemy napisać

$$J_{vm} = L_p \sigma_m RT(C_i - C_e) \quad (13)$$

$$J_{vs} = L_p \sigma_s RT(C_h - C_l) = L_p \sigma_m \xi_s RT(C_h - C_l) \quad (14)$$

Z równań (10) i (14) wynika definicja współczynnika ξ_s odpowiednio w warunkach $J_{vm} = 0$ lub $\Delta P = 0$ mianowicie

$$\xi_J = (\xi_s)_{J_{vs}=0} = \left(\frac{J_{ss}}{\omega_m RT(C_h - C_l)} \right)_{J_{vs}=0} \quad (15)$$

$$\xi_P = (\xi_s)_{\Delta P=0} = \left(\frac{J_{vs}}{L_p \sigma_m RT(C_h - C_l)} \right)_{\Delta P=0} \quad (16)$$

Dokonując odpowiednich przekształceń algebraicznych równań (8), (9), (12) i (13) oraz (9), (10), (12) i (13) otrzymujemy [20]

$$C_i - C_e = \frac{(\phi_0 - \psi_0) + (\phi_1 - \psi_1) J_{vm} + (\phi_2 - \psi_2) J_{vm}^2}{\gamma_0 + \gamma_1 J_{vm} + \gamma_2 J_{vm}^2} \quad (17)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \phi_0 - \psi_0 &= \omega_l \omega_h (C_h - C_l) (RT)^2, \\ \phi_1 - \psi_1 &= 0,5 RT [(\omega_l - \omega_h)(C_h - C_l) + 2\sigma_m (\omega_h C_h + \omega_l C_l)], \\ \phi_2 - \psi_2 &= 0,25 (\sigma_m - 1) (C_h - C_l), \\ \gamma_0 &= [\omega_m (\omega_l + \omega_h) + \omega_l \omega_h] (RT)^2, \\ \gamma_1 &= 0,5 \sigma_m (\omega_l - \omega_h), \\ \gamma_2 &= 0,25 (1 - 2\sigma_m). \end{aligned}$$

Uwzględniając równanie (17) w definicji (6) otrzymujemy

$$\chi = \frac{\xi_0 + \xi_1 J_{vm} + \xi_2 J_{vm}^2}{\gamma_0 + \gamma_1 J_{vm} + \gamma_2 J_{vm}^2} \quad (18)$$

gdzie: $\xi_0 = \omega_l \omega_h (RT)^2$, $\xi_1 = 0,5 RT [(\omega_l - \omega_h) + 2\sigma_m (\omega_h C_h + \omega_l C_l) (C_h - C_l)^{-1}]$, $\xi_2 = 0,25 (\sigma_m - 1)$.

Korzystając z równań (8), (9), (11) i warunku $J_{vm} = J_{vs} = 0$ lub z równań (12), (13), (14) i warunku $\Delta P = 0$, można pokazać, że

$$C_i - C_e = \xi_J (C_h - C_l) \quad (19)$$

$$C_i - C_e = \xi_P (C_h - C_l) \quad (20)$$

gdzie: $\xi_J = \xi_P = \omega_s \omega_m^{-1}$.

Z kolei po podzieleniu lewej i prawej strony równań (19) i (20) przez $(C_h - C_l)$ otrzymujemy

$$\xi_P = (\xi_s)_{\Delta P=0} = (\xi_s)_{J_v=0} = \xi_J \quad (21)$$

Dyskusja równania (18) prowadzi do następujących wniosków:

1. Dla $J_{vm}=0$, równanie (18) upraszcza się do postaci

$$\chi_J = (\chi)_{J_{vm}=0} = \left(\frac{\omega_l \omega_h}{\omega_l \omega_h + \omega_l \omega_m + \omega_h \omega_m} \right)_{J_v=0} = \xi_J \quad (22)$$

2. Jeśli spełniony jest warunek $\omega_l = \omega_l = \omega_o$, to równanie (18) przyjmuje postać

$$\chi = \frac{\lambda_0 + \lambda_1 J_{vm} + \lambda_2 J_{vm}^2}{\tau_0 + \tau_2 J_{vm}^2} \quad (23)$$

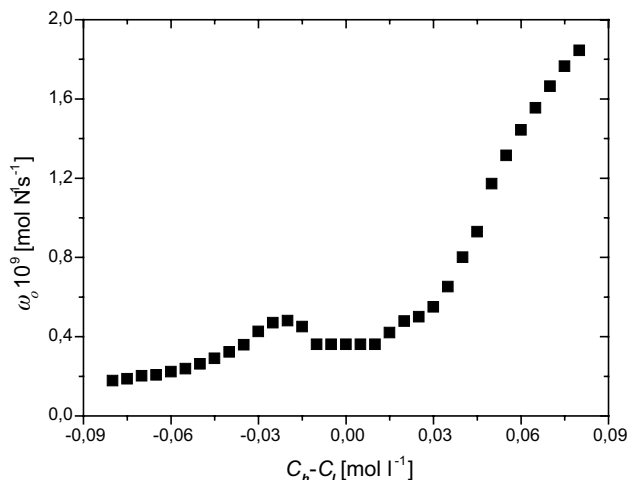
gdzie: $\lambda_0 = \omega_o^2 (RT)^2$, $\lambda_1 = RT \sigma_m \omega_o (C_h + C_l) (C_h - C_l)^{-1}$, $\lambda_2 = \phi_2 - \psi_2 = 0,25 (\sigma_m - 1)$, $\tau_0 = (RT)^2 \omega_o (2\omega_m + \omega_o)$, $\tau_1 = 0$, $\tau_2 = \gamma_2 = 0,25 (1 - 2\sigma_m)$.

3. Jeśli jednocześnie przyjmiemy, że $J_{vm} = 0$ oraz $\omega_l = \omega_h = \omega_o$, to równanie (18) otrzymuje postać

$$\chi_J = \left(\frac{\omega_o}{\omega_o + 2\omega_m} \right)_{J_v=0} = \xi_J \quad (24)$$

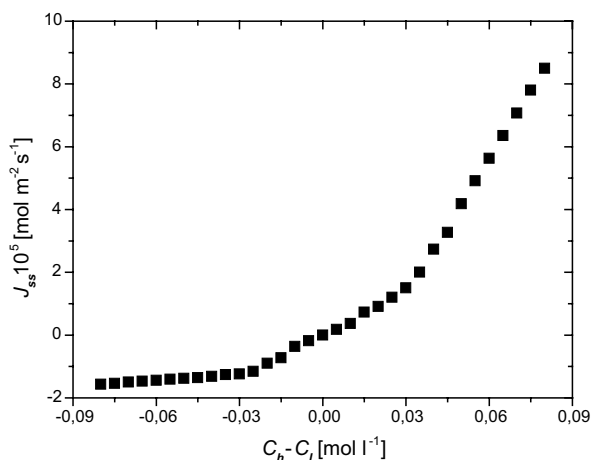
WYNIKI OBLICZEŃ

Biorąc pod uwagę równania (15), (16) i (18) wykonano obliczenia współczynników ξ_J , ξ_P i χ w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wyniki obliczeń przedstawiono na rycinie 4. W przypadku zależności (15), a do obliczeń wykorzystano następujące dane: $\omega_m = 0,82 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$ oraz wartości strumienia J_{ss} zilustrowane na rycinie 2. W przypadku zależności (16), a do obliczeń wykorzystano następujące dane: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_m = 0,068$, $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$ oraz wartości strumienia J_{vm} zilustrowane na rycinie 4. W przypadku zależności (18), wykorzystano uproszczoną jej postać, przedstawioną przez wyra-



RYC. 2. Zależność współczynnika przepuszczalności solutu (ω_0) od różnicy stężeń glukozy ($\Delta C = C_h - C_l$) [20]

FIG. 2. A dependence of the solute permeability coefficient (ω_0) on a difference in glucose concentrations ($\Delta C = C_h - C_l$) [20]

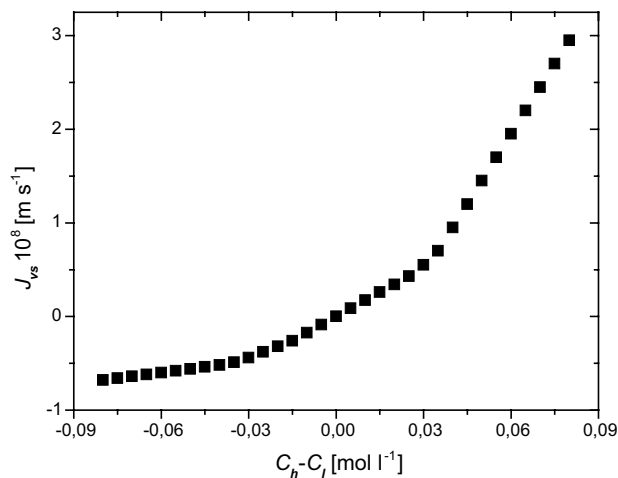


RYC. 3. Zależność strumienia solutu (J_{ss}) od różnicy stężeń glukozy ($\Delta C = C_h - C_l$) dla układu jedno-membranowego [19]

FIG. 3. A dependence of the solute flux (J_s) on a difference in glucose concentrations ($\Delta C = C_h - C_l$) for the single-membrane system [19]

żenie (23), a do obliczeń wykorzystano następujące dane: $\sigma_m = 0,068$, $\omega_m = 0,82 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$, wartości współczynnika ω_0 , zilustrowane na rycinie 2 oraz wartości strumienia J_{vm} zilustrowane na rycinie 3.

Wyniki obliczeń współczynników ζ_j , ζ_p i χ , w zakresie różnicy stężeń ($C_h - C_l$) od $-0,08 \text{ mol l}^{-1}$ do

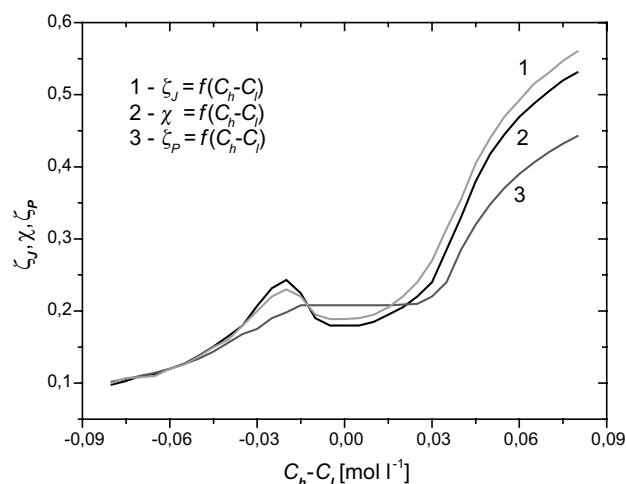


RYC. 4. Zależność osmotycznego strumienia objętościowego (J_{vs}) od różnicy stężeń glukozy ($\Delta C = C_h - C_l$) dla układu jedno-membranowego [19]

FIG. 4. A dependence of the volume osmotic flux (J_{vs}) on a difference in glucose concentration ($\Delta C = C_h - C_l$) for the single-membrane system [19]

+0,08 mol l^{-1} , przedstawiono za pomocą odpowiednich krzywych na rycinie 4. Otrzymane krzywe ilustrujące zależności $\zeta_j = f(C_h - C_l)$ (krzywa 1), $\zeta_p = f(C_h - C_l)$ oraz $\chi = f(C_h - C_l)$ są nieliniowe, a ich wartości, które ilustrują mieszczą się w 17% korytarzu błędu. Z przebiegu tych krzywych wynika, że dla tych samych wartości i znaków ($C_h - C_l$) wartości współczynników ζ_j , ζ_p i χ są dodatnie. Ponadto, z przebiegu tych krzywych wynika, że w zakresie badanych ($C_h - C_l$), wartości współczynnika χ są zawarte w przedziale $0,1 \leq \chi \leq 0,57$. W poprzedniej pracy [18] zauważono, że dla $(C_h - C_l) = 0,015 \text{ mol l}^{-1}$, stężeniowe warstwy graniczne tracą stabilność hydrodynamiczną i w układzie pojawiają się konwekcyjne ruchy roztworu. Stężeniowa liczba Rayleigha, sterująca tym procesem osiąga wartość krytyczną równą $(R_C)_{kryt} = 1709,3$. Zatem krytyczną wartość powinien przyjmować współczynnik polaryzacji stężeniowej.

Zależnie od sposobu dochodzenia do krzywych przedstawionych na rycinie 4, współczynnik ten przyjmuje następujące wartości $(\zeta_j)_{kryt} = 0,27$, $(\zeta_p)_{kryt} = 0,21$ oraz $(\chi)_{kryt} = 0,24$. Oznacza to, że wartość współczynnika polaryzacji stężeniowej większa od wartości krytycznej świadczy o pojawieniu się w otoczeniu membrany ruchów konwekcyjnych, wpływających destrukcyjnie na stężeniowe warstwy graniczne, a tym samym – ograniczające proces polaryzacji stężeniowej.



RYC. 5. Zależności współczynników polaryzacji stężeniowej (ζ_j, χ, ζ_p) od różnicy stężeń glukozy ($C_h - C_l$) obliczone na podstawie równań (15), (16) i (18)

FIG. 5. Dependences of polarization concentration coefficients (ζ_j, χ, ζ_p) on a difference in glucose concentrations ($C_h - C_l$), calculated based on equations (15), (16) and (18)

UWAGI KOŃCOWE

Polaryzacja stężeniowa występująca w układzie jednomembranowym, jest związana z kreacją stężeniowych warstw granicznych. Jej miarą może być współczynnik polaryzacji stężeniowej, którego definicję zaproponowano w niniejszym opracowaniu. Korzystając z termodynamicznego formalizmu Kedem-Katchalsky'ego, opracowano model matematyczny współczynnika polaryzacji stężeniowej (χ). Otrzymane wyrażenie (równanie 18) jest równaniem kwadratowym, ze względu na strumień objętościowy roztworu (J_{vm}) i zawiera parametry transportowe membrany (ω_m) i stężeniowych warstw granicznych (ω_l, ω_h), oraz stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę w chwili początkowej (C_h, C_l).

Obliczenia przeprowadzone na podstawie otrzymanego w pracy modelu pokazały, że dla membrany polimerowej o ustalonych właściwościach transportowych, współczynnik polaryzacji stężeniowej jest nieliniową funkcją różnicy stężeń roztworów rozdzielanych przez membranę ($C_h - C_l$) i przyjmuje wartości z przedziału $0,1 \leq \chi \leq 0,57$. Polaryzacja stężeniowa jest tym większa, im mniejsza jest wartość współczynnika χ . Nieliniowość charakterystyki $\chi = f(C_h - C_l)$ jest związana z pojawieniem się niestabilności konwekcyjnej dla $(C_h - C_l) > 0,015 \text{ mol l}^{-1}$.

LITERATURA

- [1] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane-solution inter-face. *Desalination* (1971), 9, 367–385.
- [2] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [3] AHLBERG E., FALKENBERG F., MANZANARES J., SCHIFFRIN D. J.: Convective mass transfer to partially recessed and porous electrodes. *J. Electroanal. Chem.* (2003), 548, 85–94.
- [4] DWORECKI K.: Interferometric investigation of the near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [5] KOVÁCS Z., DISCACCIATI M., SAMHABER W.: Modeling of amino nanofiltration by irreversible thermodynamics. *J. Membr. Sci.* (2009), 332, 38–49.
- [6] SŁĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [7] ODUOR P.G., CASEY F.X., PODOLL A.: Modeling of concentration polarization layer evolution and breakthrough concentrations in dead-end hyperfiltration. *J. Membr. Sci.* (2006), 285, 376–384.
- [8] CHOI J.-H., MOON S.-H.: Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties. *J. Colloid Interface Sci.* (2003), 265, 93–100.
- [9] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B., KEDEM O.: Electric fields in and around ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.* (1997), 125, 17–21.
- [10] DWORECKI K., SŁĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94–100.
- [11] BAKER R.: *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [12] LEVITT M. D., FURNE J. K., STROCCHI A., ANDERSON B. W., LEVITT D. G.: Physiological measurements of luminal stirring in the dog and human small bowel. *J. Clin. Invest.* (1990), 86, 1540–1547.
- [13] BAUMGARTNER H., MONTROSE M. H.: Regulated alkali secretion acts in tandem with unstirred layers to regulate mouse gastric surface pH. *Gastroenterology* (2004), 126, 774–783.
- [14] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, 1965

- [15] DWORECKI K., WĄSIK S., ŚLĘZAK A.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in In membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [16] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Evolution of concentration field in a membrane system. *J. Biochem. Biophys. Methods* (2005), 62, 153–162.
- [17] ŚLĘZAK A.: Membrane transport of the non-homogeneous non-electrolyte solutions: mathematical model based on the Kedem-Katchalsky and Rayleigh equations. *Polim. Med.* (2007), 37, 57–66.
- [18] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. *Transp. Porous Med.* (2010), 84, 685–698.
- [19] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Relacja między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. *Polim. Med.* (2010), 40, 2, 29–36.
- [20] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Ocena wartości różnicy stężeń determinującej transport membranowy w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* (2010), złożona w Redakcji.
- [21] GINZBURG B. Z., KATCHALSKY A.: The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes through artificial membranes. *J. Gen. Physiol.* (1963), 47, 403–418.

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b
42-200 Częstochowa
tel. (34) 325 0417, tel./fax (34) 361 3876
e-mail: ajslezak@zim.pcz.pl

