

Gęstościowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla roztworów nieelektrolitów

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

Przedstawiono sposób przekształcenia równań Kedem-Katchalskiego z postaci stężeniowej do gęstościowej. Równania te zastosowano do matematycznego opisu strumienia objętościowego (J_v) przez sztuczną membranę polimerową w warunkach polaryzacji stężeniowej, tj. istnienia po obydwu stronach membrany stężeniowych warstw granicznych l_l i l_h .

Otrzymany model matematyczny, jest równaniem trzeciego stopnia, w którym współczynniki zawierają parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω), gęstości roztworów (ρ_l , ρ_h), współczynniki dyfuzji w warstwach l_l i l_h (D_l , D_h) oraz grubości stężeniowych warstw granicznych (δ_l , δ_h). Zakładając, że warstwy l_l i l_h są symetryczne ($\delta_l = \delta_h = \delta$) oraz, że współczynniki D_l i D_h nie zależą od stężenia, otrzymano przez odpowiednią transformację modelu dla J_v , równanie kwadratowe dla δ .

Słowa kluczowe: transport membranowy, równania Kedem-Katchalsky'ego, stężeniowe warstwy graniczne, gęstość masowa

Density form of Kedem-Katchalsky Equations for Non-Electrolyte Solutions

Summary

A method of transformation of the Kedem-Katchalsky equations from concentration to density form was presented. These equations were applied for mathematical description of the volume flux (J_v) through polymeric membrane in concentration polarization conditions, i.e. in existence on both sides of the membrane of concentration boundary layers (l_l , l_h).

Obtained model is the cubic equation, in which coefficients contain the membrane transport parameters (L_p , σ , ω), density of solutions (ρ_l , ρ_h), diffusion coefficients in layers (D_l , D_h) and thicknesses of l_l and l_h . Assuming that the layers l_l and l_h are symmetric ($\delta_l = \delta_h = \delta$) and coefficients D_l and D_h are not dependent on concentration, the suitable transformation of model for J_v the square equation for δ was obtained.

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

WSTĘP

Równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K) są jednym z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego, szczególnie wtedy, gdy membrana traktowana jest jak „czarna skrzynka”. Są one wykorzystywane do badania transportu zarówno roztworów jednorodnych (równomiernie mieszanych mechanicznie) [1], jak i roztworów niejednorodnych (nie mieszanych mechanicznie) [2]. W klasycznej postaci z 1958 roku równania te opisują transport membranowy jednorodnych roztworów nieelektrolitów [3], generowany przez dwie siły napędowe: różnicę

ciśnien osmotycznych ($\Delta\pi$) i różnicę ciśnień hydrostatycznych (ΔP). Efektem działania tych dwóch sił (bodźców termodynamicznych) są strumienie: objętościowy (J_v) i solutu (J_s). Postać tych równań dla binarnych roztworów nieelektrolitów jest następująca

$$J_v = L_p[\Delta P - \sigma RT(C_h - C_l)] \quad (1)$$

$$J_s = RT(C_h - C_l) + \bar{C}(1 - \sigma)J_v \quad (2)$$

gdzie: L_p , σ i ω są odpowiednio współczynnikami przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności solutu; $\Delta P = P_h - P_l$ – różnica ciśnień hydrostatycznych, $\Delta\pi = RT(C_h - C_l)$ – różnica ciśnień osmotycznych; RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej; C_h i C_l – stężenia roztworów w przedziałach rozdzielanych przez membranę ($C_h > C_l$); $\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx 0.5(C_h + C_l)$ – średnie stężenie roztworów w membranie.

Równanie (2) po uwzględnieniu w nim równania (1) można zapisać w następującej postaci

$$J_s = [\omega - L_p \sigma (1 - \sigma) \bar{C}] RT(C_h - C_l) + L_p (1 - \sigma) \bar{C} \Delta P \quad (3)$$

Ze względu na występowanie w równaniach (1)–(3) stężenia roztworów, równania te stanowią stężeniową postać równań Kedem-Katchalsky'ego. Należy wspomnieć, że użyteczność równań (1)–(3) została wielokrotnie potwierdzona [1, 4, 5]. W ostatnim dwudziestoleciu ukazał się interesujący cykl prac poświęconych interpretacji współczynników transportowych, występujących w równaniach Kedem-Katchalsky'ego. Przedstawiony w tych pracach tzw. mechanistyczny opis transportu membranowego (model Kargolów), uwzględnia między innymi porowatość membrany. Zwięzły opis rezultatów tych badań został przedstawiony w pracy [6].

Rezultaty wielu badań wskazują, że oprócz liniowych efektów związanych ze składem i stężeniami roztworów, pojawiają się nieliniowe efekty związane ze składem i gęstością roztworów. Owe efekty występują wtedy, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są niejednorodny, a więc pozbawione odpowiedniego mieszania mechanicznego. Przyczyną nieliniowych efektów w transporcie membranowym są stężeniowe warstwy graniczne kreowane dyfuzyjnie po obydwu stronach membrany oraz niestabilności hydrodynamiczne (konwekcyjne) tych warstw, których pojawianie się jest uzależnione od relacji między siłami wyporu i lepkości roztworów [7].

Aby uwzględnić te efekty w równaniach Kedem-Katchalsky'ego, należy wprowadzić do nich gradient

gęstości roztworów. W związku z tym w obecnej pracy zostaną przekształcone równania Kedem-Katchalsky'ego tak, aby zawierały różnicę gęstości roztworów. Otrzymane równania zostaną zastosowane do opisu strumienia objętościowego przez membranę roztworów w warunkach polaryzacji stężeniowej oraz grubości stężeniowych warstw granicznych.

GĘSTOŚCIOWA POSTAĆ RÓWNAŃ KEDEM-KATCHALSKYEGO

Ze względu na gęstość roztwory binarne, tj. roztwory, których jednym składnikiem (rozpuszczalnikiem) jest woda, a drugim substancja rozpuszczona, można przypisać do jednej z dwóch grup. Do pierwszej grupy zaliczymy te roztwory, których gęstość rośnie ze wzrostem stężenia. Tę kategorię roztworów tworzą wodne roztwory glukozy, sacharozy czy NaCl. Z kolei do drugiej grupy roztworów należą te roztwory, których gęstość maleje ze wzrostem stężenia. Przykładami takich roztworów są wodne roztwory pierwszorzędowych alkoholi (etanol, metanol, etc.) oraz amoniaku.

W przypadku rozcieńczonych roztworów nieelektrolitów, gęstość roztworu można przedstawić za pomocą następującego wyrażenia [7]

$$\rho_k = \rho_o + \frac{\partial \rho}{\partial C} C_k \quad (4)$$

gdzie: ρ_k i ρ_o oznaczają odpowiednio gęstość roztworu i rozpuszczalnika; C_k – stężenie roztworu ($k = h$ lub l); $\partial \rho / \partial C$ – stężeniowy gradient gęstości. Korzystając z relacji (4) i wykonując niezbędne przekształcenia algebraiczne można otrzymać następujące wyrażenie

$$C_h - C_l = \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_h - \rho_l) \quad (5)$$

Uwzględniając równanie (5) w równaniach (1) i (2) otrzymujemy następującą postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla jednorodnych roztworów nieelektrolitów

$$J_v = L_p[\Delta P - \sigma RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_h - \rho_l)] \quad (6)$$

$$J_s = \omega \frac{\partial C}{\partial \rho} RT(\rho_h - \rho_l) + \bar{\rho}(1 - \sigma)J_v \quad (7)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= \partial C / \partial \rho (\Delta \rho_h - \Delta \rho_l) \{ \ln[(\Delta \rho_h)(\Delta \rho_l)^{-1}] \}^{-1} \approx \\ &\approx 0.5 \partial C / \partial \rho (\rho_h + \rho_l - 2\rho_o), \\ \Delta \rho_h &= \rho_h - \rho_o, \Delta \rho_l = \rho_l - \rho_o. \end{aligned}$$

Uwzględniając równanie (6) w równaniu (7) otrzymujemy

$$J_s = [\omega - L_p \sigma \bar{\rho} (1 - \sigma)] \frac{\partial C}{\partial \rho} RT (\rho_h - \rho_l) + L_p \rho (1 - \rho) \Delta P \quad (8)$$

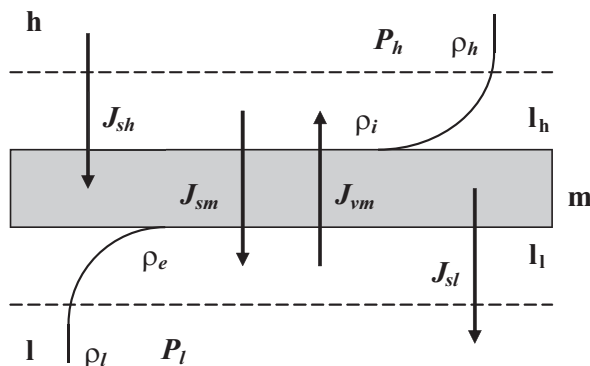
Równania (6)–(8) stanowią gęstościową postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla jednorodnych roztworów nieelektrolitów. W następnych rozdziałach wykorzystamy równania (6) i (7) w celu otrzymania modelu matematycznego strumienia objętościowego niejednorodnych roztworów nieelektrolitów, tj. w warunkach polaryzacji stężeniowej

ZASTOSOWANIE GĘSTOŚCIOWEJ POSTACI RÓWNAŃ K-K DO ANALIZY TRANSPORTU MEMBRANOWEGO W WARUNKACH POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ

Rozważmy transport membranowy w układzie jednomembranowym, przedstawionym na rycinie 1. W owym układzie przedziały (*l*) i (*h*), rozdzielone porowatą, symetryczną, selektywną i elektroobojętą membraną (*m*), zawierają niejednorodne roztwory tej samej substancji nieelektrolitycznej o stężeniach odpowiednio C_l i C_h ($C_l < C_h$). Oznacza to, że roztwór wypełniający przedział *l* ma w każdym punkcie przedziału (także na granicy z membraną) stężenie C_l i analogicznie, roztwór wypełniający przedział *h* ma w każdym punkcie przedziału (także na granicy z membraną) stężenie C_h . Odpowiadająca tym stężeniom gęstość roztworów wynosi odpowiednio ρ_l i ρ_h ($\rho_l < \rho_h$). Ciśnienia hydrostatyczne oznaczmy przez P_l i P_h ($P_h > P_l$).

W takich warunkach dyfundujący przez membranę w jednym kierunku i woda w przeciwnym, tworzą po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne oznaczone przez l_l i l_h . Warstwy te, których grubość oznaczmy przez δ_l i δ_h , będziemy traktować, podobnie jak w poprzednich pracach [8–10], jako pseudomembrany, tj. nieselektywne membrany o współczynnikach odbicia spełniających warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$. Rozważać będziemy jedynie stacjonarne procesy transportu membranowego zachodzące w warunkach izotermicznych.

Ponadto zakładamy, że w roztworach rozdzielanych przez membranę nie zachodzą reakcje chemiczne. Kreacja stężeniowych warstw granicznych l_l i l_h powoduje zmiany stężenia na stykach l_l/m i m/l_h : stężenie C_l rośnie do wartości C_e , a stężenie C_h – maleje do wartości C_i . W takim razie także gęstość ρ_l rośnie do wartości ρ_e , a gęstość ρ_h – maleje do wartości ρ_i .



RYC. 1. Układ membranowy: *m* – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne; P_h i P_l – ciśnienia hydrostatyczne; ρ_l i ρ_h – gęstości roztworów poza warstwami l_l i l_h ; ρ_i and ρ_e – gęstości roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę *m*; J_{sl} , J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l , l_h i membranę *m*

FIG. 1. The membrane system: *m* – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers, P_h and P_l – mechanical pressures; ρ_l and ρ_h – densities of solutions outside the boundaries; ρ_l and ρ_e – the densities of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume fluxes through membrane *m*; J_{sl} , J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through layers l_l , l_h and membrane, respectively

Właściwości transportowe membrany (*M*) są scharakteryzowane przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności solutu (ω_m). Właściwości warstw l_l i l_h scharakteryzujemy przez przypisanie im współczynników przepuszczalności solutu odpowiednio ω_l i ω_h oraz współczynników dyfuzji D_l i D_h . Współczynnik przepuszczalności kompleksu $l_l/m/l_h$ oznaczmy przez ω_s . Między współczynnikami ω_l , ω_h , ω_m i ω_s słuszna jest relacja [1]

$$\omega_s^{-1} = \omega_m^{-1} + \omega_l^{-1} + \omega_h^{-1} \quad (9)$$

gdzie: $\omega_l = D_l (RT\delta_l)^{-1}$, $\omega_h = D_h (RT\delta_h)^{-1}$. Współczynniki L_p , σ_m , ω_l , ω_h , ω_m i ω_s zdefiniowano w poprzednich pracach [10].

Korzystając z równania (6), w sytuacji przedstawionej na rycinie 1, strumień objętościowy przez membranę w warunkach polaryzacji stężeniowej (J_{vm}) można opisać przy pomocy wyrażenia

$$J_{vm} = L_{pm} [\sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_i - \rho_e) + \Delta P] \quad (10)$$

Nieznane gęstości ρ_i i ρ_e można obliczyć zapisując równanie (7) dla strumieni J_{sh} , J_{sm} i J_{sl} oraz korzystając z warunku stacjonarności dla owych strumieni

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

W celu obliczenia gęstości ρ_i i ρ_e przeprowadzimy następujące rozważania. Pierwszym krokiem tych rozważań jest zapisanie równania (7) dla warstwy l_h (indeks h), membrany (indeks m) i warstwy l_l (indeks l). Równania te opisujące strumienie J_{sh} , J_{sm} i J_{sl} mają postać

$$J_{sh} = \frac{\partial C}{\partial \rho} \left[D_h \delta_h^{-1} (\rho_h - \rho_i) + \frac{1}{2} J_{vm} (\rho_h + \rho_i - 2\rho_o) \right] \quad (12)$$

$$J_{sm} = \frac{\partial C}{\partial \rho} \left[\omega_m RT (\rho_i - \rho_e) + \frac{1}{2} J_{vm} (1 - \sigma_m) (\rho_i + \rho_e - 2\rho_o) \right] \quad (13)$$

$$J_{sl} = \frac{\partial C}{\partial \rho} \left[D_l \delta_l^{-1} (\rho_e - \rho_l) + \frac{1}{2} J_{vm} (\rho_e + \rho_l - 2\rho_o) \right] \quad (14)$$

Uwzględniając kolejno równania (12)–(14) w równaniu (11) otrzymujemy

$$\rho_i = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 J_{vm} + \alpha_3 J_{vm}^2}{\beta_1 + \beta_2 J_{vm} + \beta_3 J_{vm}^2} \quad (15)$$

$$\rho_e = \frac{\chi_1 + \chi_2 J_{vm} + \chi_3 J_{vm}^2}{\beta_1 + \beta_2 J_{vm} + \beta_3 J_{vm}^2} \quad (16)$$

gdzie:

$$\alpha_1 = \rho_l D_l \delta_l^{-1} \omega_m RT + \rho_h D_h \delta_h^{-1} (\omega_m RT + D_l \delta_l^{-1}),$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \{ (\omega_m RT + D_l \delta_l^{-1}) (\rho_h - \rho_l) + \sigma_m [\rho_h D_h \delta_h^{-1} + D_l \delta_l^{-1} (\rho_l - 2\rho_o)] \},$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{4} \{ \rho_l + \sigma_m [(\rho_h - \rho_l) - 2\rho_o] \},$$

$$\chi_1 = \rho_h D_h \delta_h^{-1} \omega_m RT + \rho_l D_l \delta_l^{-1} (\omega_m RT + D_h \delta_h^{-1}),$$

$$\chi_2 = \frac{1}{2} \{ (\omega_m RT + D_h \delta_h^{-1}) (\rho_h - \rho_l) - \sigma_m [\rho_l D_l \delta_l^{-1} + D_h \delta_h^{-1} (\rho_h - 2\rho_o)] \},$$

$$\chi_3 = \frac{1}{4} \{ \rho_h - \sigma_m [(\rho_h - \rho_l) + 2\rho_o] \},$$

$$\beta_1 = \omega_m RT D_l \delta_l^{-1} + D_h \delta_h^{-1} (\omega_m RT + D_l \delta_l^{-1}),$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \sigma_m (D_h \delta_h^{-1} - D_l \delta_l^{-1}),$$

$$\beta_3 = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_m)$$

Uwzględniając równania (15) i (16) w równaniu (10) otrzymujemy

$$J_{vm}^3 + \gamma_1 J_{vm}^2 + \gamma_2 J_{vm} + \gamma_3 = 0 \quad (17)$$

gdzie:

$$\gamma_1 = \{ \beta_2 - L_{pm} [\sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\alpha_3 - \chi_3) + \beta_3 \Delta P] \} \beta_3^{-1}$$

$$\gamma_2 = \{ \beta_1 - L_{pm} [\sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\alpha_2 - \chi_2) + \beta_2 \Delta P] \} \beta_3^{-1}$$

$$\gamma_3 = -L_{pm} [\sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\alpha_1 - \chi_1) + \beta_1 \Delta P] \beta_3^{-1}$$

Założmy, że współczynnik dyfuzji w warstwach l_l i l_h jest niezależny od stężenia ($D_l = D_h = D$) oraz, że warstwy l_l i l_h są symetryczne ($\delta_l = \delta_h = \delta$). Czyniąc odpowiednie przekształcenia algebraiczne możemy pokazać, że

$$\xi_1 \delta^2 + \xi_2 \delta + \xi_3 = 0 \quad (18)$$

gdzie:

$$\xi_1 = \frac{1}{2} (1 - 2\sigma_m) J_{vm}^2 \{ \frac{1}{2} (J_{vm} - L_{pm} \Delta P) - L_{pm} \sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_h - \rho_l) \}$$

$$\xi_2 = DRT [2\omega_m (J_{vm} - L_{pm} \Delta P) - L_{pm} \sigma_m^2 \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_h + \rho_l)]$$

$$\xi_3 = D^2 \{ J_{vm} - L_{pm} [\sigma_m RT \frac{\partial C}{\partial \rho} (\rho_h - \rho_l) + \Delta P] \}$$

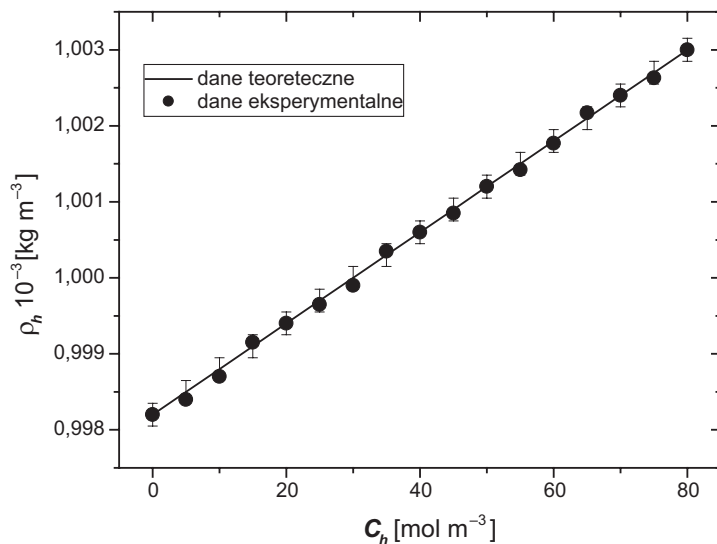
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Biorąc pod uwagę równanie (18), wykonano obliczenia grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) od różnicy gęstości wodnych roztworów glukozy ($\Delta\rho$). Różnicę gęstości obliczono na podstawie wyrażenia

$$\Delta\rho = \rho_h - \rho_l \quad (19)$$

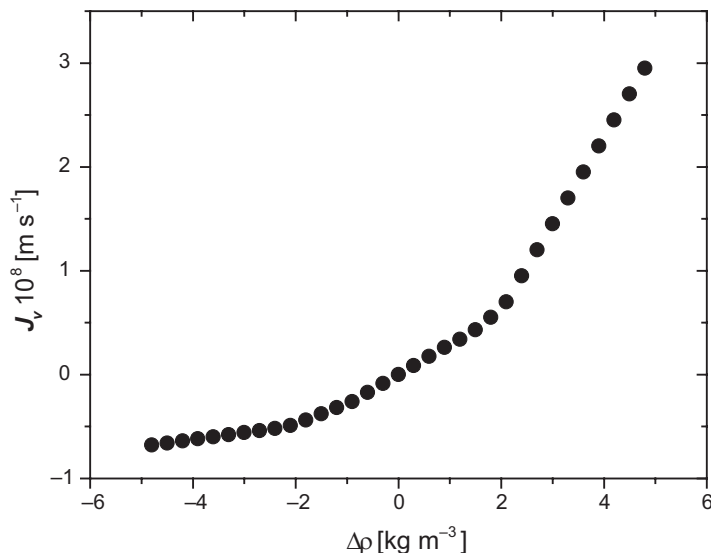
gdzie: ρ_h – gęstość roztworu o stężeniu molowym C_h , ρ_l – gęstość roztworu o stężeniu molowym C_l . Gęstości ρ_h i ρ_l roztworów glukozy wyznaczono metodą piknometryczną, a wyniki badań przedstawiono na rycinie 2. Z przedstawionej na tej rycinie zależności $\rho_h = f(C_h)$ wyznaczonej eksperymentalnie wynika, że

$$\rho_h = \rho_0 (1 + \alpha_C C_h) \quad (20)$$



RYC. 2. Gęstość wodnych roztworów glukozy (ρ_h) w funkcji ich stężenia molowego (C_h)

FIG. 2. Density of the aqueous glucose solutions (ρ_h) as a function of its concentration (C_h)



RYC. 3. Strumień objętościowy (J_v) w funkcji różnicy gęstości ($\Delta\rho$) wodnych roztworów glukozy

FIG. 3. Volume flux (J_v) as a function of density difference ($\Delta\rho$) of aqueous glucose solutions

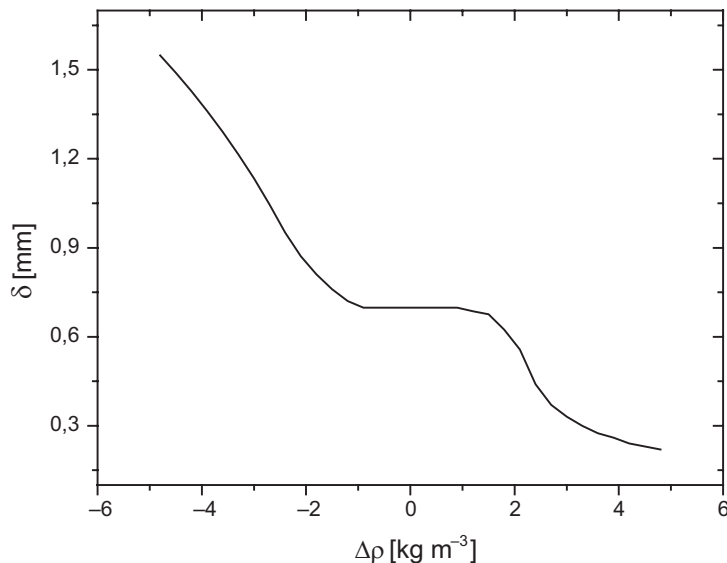
gdzie: $\alpha_C = \rho_0^{-1} \partial \rho / \partial C$, ρ_0 – gęstość wody. Z wykresu przedstawionego na rycinie 2 wynika, że $\rho_l = \rho_0 = 998,2 \text{ kg m}^{-3}$, $\partial \rho / \partial C = 0,06 \text{ kg mol}^{-1}$. W związku z tym dla wodnych roztworów glukozy $\alpha_C = 6,01 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

W celu sporządzenia charakterystyki $J_{vm} = f(\Delta\rho)$, wykorzystamy charakterystykę $J_{vm} = f(\Delta C)$ przedstawioną w pracy [11] oraz zależności (19) i (20). Charakterystykę $J_{vm} = f(\Delta C)$ uzyskano dla sytuacji, w której selektywna membrana (Nephrophan) była usytuowana w płaszczyźnie horyzontalnej i rozdzielała dwa roztwory C_h i C_l ($C_h > C_l$). Przyjęto, że dla przypadku, gdy roztwór o stężeniu C_l znajduje się nad membraną (m), a roztwór o stężeniu C_h – pod membraną, mamy do czynienia z konfiguracją A układu membranowego. Z kolei, gdy roztwór o stężeniu C_h znajduje się nad membraną (m), a roztwór o stężeniu C_l – pod membraną, mamy do czynienia z konfiguracją B układu membranowego. o różnych stężeniach. Przyjmujemy, że dla konfiguracji A, $\Delta C < C_l - C_h < 0$, a dla konfiguracji B, $\Delta C < C_h - C_l > 0$. W związku z tym dla konfiguracji A i B spełnione są odpowiednio warunki $\Delta\rho < 0$ i $\Delta\rho > 0$. Wyznaczoną w wyniku przekształceń algebraicznych ΔC na $\Delta\rho$ charakterystykę $J_{vm} = f(\Delta\rho)$ przedstawiono na rycinie 3.

W celu wykonania obliczeń grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) od różnicy gęstości wodnych roztworów glukozy ($\Delta\rho$) wykorzystamy równania (18) i (20), w zależności $\rho_h = f(C_h)$ i $J_{vm} =$

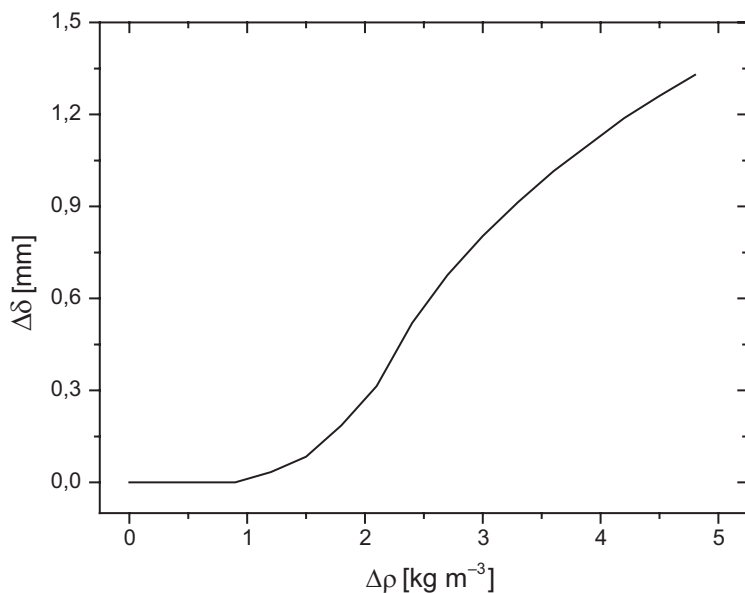
$f(\Delta\rho)$ przedstawione na rycinach 2 i 3 oraz następujące dane: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_m = 0,82 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $D = 0,69 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\sigma_m = 0,068$, $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ oraz $T = 295 \text{ K}$. Uzyskane wyniki obliczeń, przy użyciu powyżej opisanej procedury, zilustrowano na rycinie 4. Z przebiegu przedstawionej na tej rycinie krzywej, ilustrującej charakterystykę $\delta = f(\Delta\rho)$ wynika, że dla $-0,698 \text{ kg m}^{-3} \leq \Delta\rho \leq 0,698 \text{ kg m}^{-3}$ wartości δ są zależne od $\Delta\rho$, ale dla wartości $\Delta\rho$ różniących się znakiem, są jednakowe. Z kolei dla $\Delta\rho < -0,698 \text{ kg m}^{-3}$, wartości δ są znacznie większe, niż dla tych samych wartości $\Delta\rho$ (z dokładnością do znaku) z przedziału $\Delta\rho > 0,698 \text{ kg m}^{-3}$. Oznacza to, że wartość δ silnie zależy od konfiguracji układu membranowego, tzn. że w przedziale $-0,698 \text{ kg m}^{-3} > \Delta\rho > 0,698 \text{ kg m}^{-3}$ wartość δ dla konfiguracji A jest znacznie większa, niż dla konfiguracji B.

W celu zademonstrowania zależności δ od konfiguracji układu membranowego na rycinie 5 przedstawiono zależność $\Delta\delta = f(\Delta\rho)$. Z przedstawionej na tej rycinie krzywej wynika, że dla $-0,698 \text{ kg m}^{-3} \leq \Delta\rho \leq 0,698 \text{ kg m}^{-3}$ spełniony jest warunek $\Delta\delta = 0$. Z kolei dla $\Delta\rho > 0,698 \text{ kg m}^{-3}$, $\Delta\delta > 0$. Warunek $\Delta\delta = 0$ wskazuje, że w obydwu konfiguracjach układu membranowego występuje jeden typ transportu, tj. transport dyfuzyjny. Z kolei na podstawie warunku $\Delta\delta > 0$ wnioskujemy, że w badanych konfiguracjach układu membranowego zachodzą dwa różne typy transportu, tzn. w konfiguracji A – transport dyfu-



RYC. 4. Grubość stężeniowych warstw granicznych (δ) w funkcji różnicy gęstości ($\Delta\rho$) dla układu jedno-membranowego, obliczona na podstawie równania (18)

FIG. 4. Glucose density difference ($\Delta\rho$) dependencies of thickness concentration boundary layer (δ) of the single-membrane system calculated on the basis of equation (18)



RYC. 5. Grubość stężeniowych warstw granicznych (δ) w funkcji różnicy gęstości ($\Delta\rho$) dla układu jedno-membranowego, obliczona na podstawie równania (18)

FIG. 5. Glucose density difference ($\Delta\rho$) dependencies of thickness concentration boundary layer (δ) of the single-membrane system calculated on the basis of equation (18)

zyjny, a w konfiguracji B – dyfuzyjno-konwekcyjny. Proces zmiany charakteru transportu, tj. przejścia z dyfuzyjnego na dyfuzyjno-konwekcyjny jest zjawiskiem progowym, zwykle sterowanym przez bezwymiarowy parametr zwany liczbą Rayleigha

$$R_C = \frac{g\alpha_C\beta_C\delta^4}{D\nu} \quad (21)$$

gdzie: g – przyspieszenie ziemskie, $\alpha_C = (\partial\rho/\partial C)/\rho$, $\beta_C = \partial C/\partial z$, δ – grubość stężeniowej warstwy granicznej, D – współczynnik dyfuzji, ν – lepkość kinematyczna

W poprzedniej pracy [12] wprowadzono bezwymiarowy parametr, nazwany przez nas liczbą Katchalsky'ego (Ka). Owa liczba jest zmodyfikowaną liczbą Rayleigha, którą można wykorzystać do opisu zmiany charakteru transportu membranowego z dyfuzyjnego na konwekcyjny. W przypadku transportu binarnych roztworów nieelektrolitów liczba ta ma postać

$$Ka = \frac{4R_C\rho_o\nu_oRT\omega\Delta\rho}{g\delta^2} \quad (22)$$

gdzie: ρ_o – gęstość wody, ν_o – lepkość kinematyczna wody, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury bezwzględnej, ω – współczynnik przepuszczalności solutu, $\Delta\rho = \rho_h - \rho_l = \partial\rho/\partial C(C_h - C_l)$.

Krytyczna wartość stężeniowej liczby Rayleigha dla membrany i wodnych roztworów glukozy wynosi $(R_C)_{kryt.} = 1709,3$ [13]. Z kolei, obliczona na podstawie równania (21), krytyczna wartość stężeniowej liczby Katchalsky'ego wynosi $(Ka)_{kryt.} = 3,11$. Dzieliąc liczbę Rayleigha (R_C) przez liczbę Katchalsky'ego (Ka) otrzymujemy kolejny bezwymiarowy parametr, który można nazwać liczbą Ślęzaka (Sl), a mianowicie

$$Sl = \frac{R_C}{Ka} \quad (23)$$

Korzystając z równania (22) i definicji (23) można napisać, że [14]

$$Sl = \frac{g\delta^2}{4\rho_o\nu_oRT\omega\Delta\rho} \quad (24)$$

Należy podkreślić, że wyrażenie dla liczby Sl nie zawiera innych bezwymiarowych parametrów, a zawiera jedynie parametry transportowe membrany. Krytyczna wartość tej liczby dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy wynosi $(Sl)_{kryt.} = 549,58$.

WNIOSKI

1. Gęstościowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego, jest użyteczna w analizie transportu membranowego w warunkach polaryzacji stężeniowej.
2. Dla warunków polaryzacji stężeniowej, strumień objętościowy (J_v) jest opasany przez równanie trzeciego stopnia. Współczynniki w tym równaniu zawierają jedynie parametry transportowe membrany i roztworów oraz grubości stężeniowych warstw granicznych.
3. Grubość stężeniowych warstw granicznych (δ) jest opisana przez równanie kwadratowe. Współczynniki w tym równaniu zawierają parametry transportowe membrany i roztworów oraz strumień objętościowy.
4. Charakterystyka $\delta = f(\Delta\rho)$, obliczona na podstawie wyprowadzonego w pracy równania, jest nieliniowa i zależna od kierunku transportu membranowego przez membranę zorientowaną horyzontalnie.
5. Nieliniowość charakterystyki $\delta = f(\Delta\rho)$ jest związana ze zmianą charakteru transportu membranowego z dyfuzyjnego na dyfuzyjno-konwekcyjny. Proces ten jest sterowany przez bezwymiarowy parametr – liczbę Sl .

LITERATURA

- [1] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in Biophysics. Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [2] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [3] KEDEM O., KATCHALSKY A.: Thermodynamics analysis of the permeability of biological membranes to nonelectrolytes, *Biochim. Biophys. Acta* (1958), 27, 229–246.
- [4] DEMIREL Y.: Nonequilibrium thermodynamics. Transport and rate processes in physical and biological systems, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [5] BAKER R.: Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [6] KARGOL A., KARGOL M.: Passive mass transport processes in cellular membranes and their biophysical implications. W: *Porous media. Applications in biological system and biotechnology*, K. Vafai, red. CRS Press, Boca Raton 2011, 295–329.
- [7] 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.
- [8] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membr. Sci.* (1985), 23, 71–81.
- [9] ŚLĘZAK A., ŚLĘZAK I. H., ŚLĘZAK K.: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single-membrane system, *Desalination* (2005), 184, 113–123.
- [10] 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.
- [11] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Opis termodynamiczny polaryzacji stężeniowej w transporcie membranowym roztworów nieelektrolitów. *Polim. Med.* (2010), 40, 49–55.
- [12] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* (2011), 30, 186–195.
- [13] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. *Trans. Porous Med.* (2010), 84, 685–698.
- [14] ŚLĘZAK A.: New dimensionless parameter for controlling the process of free convection creation. *J. Membr. Sci.* (2011), (w przygotowaniu).

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
tel. (34) 325 0395, tel./fax (34)361 3876
e-mail: andrzejslezak@poczta.onet.pl

