

Modelowanie komputerowe charakterystyk stężeniowych potencjału membranowego generowanego na membranie polimerowej rozdzielającej niejednorodne roztwory elektrolityczne

IZABELLA H. ŚLĘZAK¹, JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK¹, MIROSŁAWA ROGAL²,
ANDRZEJ ŚLĘZAK^{1,3}

¹Zakład Biologii i Biofizyki Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa

²Powiatowy Zespół Zakładów Opieki Zdrowotnej, Oddział Wewnętrzny C, Czeladź

³Laboratorium Fotonanotechnologii Fundacji Rozwoju Nanotechnologii, Katowice

Streszczenie

W oparciu o równania Kedem-Katchalsky'ego opisano wpływ stężeniowych warstw granicznych na potencjał membranowy ($\Delta\psi_s$) w układzie jednomembranowym dla przypadku, w którym horyzontalnie zorientowana neutralna membrana polimerowa rozdzielala niejednorodne (nie mieszane mechanicznie) binarne roztwory elektrolityczne o różnych stężeniach. Przedstawiono wyniki obliczeń $\Delta\psi_s$ w funkcji stosunku stężeń roztworów (C_h/C_l) przy ustalonych wartościach: stężeniowej liczby Rayleigha (R_C), współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_s) oraz ciśnienia hydrostatycznego (ΔP).

Obliczenia wykonano dla przypadku, w którym po jednej stronie membrany znajdował się wodny roztwór NaCl o ustalonym stężeniu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_l), a po drugiej stronie – wodny roztwór NaCl o stężeniu z przedziału $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ to $2\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_h). Ich gęstości były większe od gęstości roztworu NaCl o stężeniu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pokazano, że potencjał membranowy zależy od stanu hydrodynamicznego kompleksu stężeniowa warstwa graniczna-membrana-stężeniowa warstwa graniczna, sterowanego przez ΔP , C_h/C_l , R_C and ζ_s .

Słowa kluczowe: transport membranowy, membrana polimerowa, potencjał membranowy, stężeniowe warstwy graniczne, stężeniowa liczba Rayleigha

Computer modeling the concentration characteristics of the membrane potential for polymeric membrane separated non-homogeneous electrolyte solutions

Summary

The influence of the concentration boundary layers on membrane potential ($\Delta\psi_s$) in a single-membrane system on basis of the Kedem-Katchalsky equations was described in cases of horizontally mounted neutral polymeric membrane separates non-homogeneous (mechanically unstirred) binary electrolytic solutions at different concentrations. Results of calculations of $\Delta\psi_s$ as a function of ratio solution concentrations (C_h/C_l) at constant values of: concentration Rayleigh number (R_C), concentration polarization coefficient (ζ_s) and hydrostatic pressure (ΔP) were presented.

Calculations were made for the case where on a one side of the membrane aqueous solution of NaCl at steady concentration $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_l) was placed and on the other aqueous solutions of NaCl at concentrations from $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ to $2\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_h). Their densities were greater than NaCl solution's at $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. It was shown that membrane potential depends on hydrodynamic state of a complex concentration boundary layer–membrane–concentration boundary layer, what is controlled by ΔP , C_h/C_l , R_C and ζ_s .

Key words: membrane transport; polymeric membrane, membrane potential, concentration boundary layers, concentration Rayleigh number

WSTĘP

Membrany polimerowe zarówno obojętne elektrycznie jak i jonowymienne, są bardzo czułe na zmianę właściwości fizykochemicznych ich otoczenia. W związku z tym przepuszczalność owych membran dla składników roztworów może być sterowana zarówno poprzez zmianę pH i/lub stężenia rozdzielanych przez nie roztworów, jak i przez zastosowanie pól zewnętrznych takich jak pole grawitacyjne czy elektryczne [1, 2]. Utylitarne zastosowanie membran jonowymiennych wymaga rozważenia właściwości półprzepuszczalności w odniesieniu do właściwych jonów, którą można stwierdzić na podstawie pomiarów potencjału komórki elektrochemicznej z przenoszeniem i także w procesach transportu jonów sterowanych prądowo [3]. W szczególności, należy określić wpływ polaryzacji stężeniowej w roztworach zewnętrznych i selektywność porowych membran jonowymiennych. W elektrochemii termin polaryzacja stężeniowa jest używany do opisu zjawisk towarzyszących formowaniu się gradientów stężenia w roztworach elektrolitów, przylegających do półprzepuszczalnego obszaru styku (interfejsu) ciała stałego/cieczi podczas przepływu prądu elektrycznego [4]. W szczególnej postaci polaryzacja stężeniowa jest stwierdzana przez fakt braku wzrostu wartości strumienia przez membranę, mimo wzrostu wartości siły napędzającej i pojawiania się strumienia granicznego. W elektrodializie z monopolarnymi membranami, ów strumień graniczny jest graniczną gęstością prądu odpowiadającą spadkowi napięcia w poprzek membrany zmierzonego dla napędzającej siły [5]. Modelowanie teoretyczne zjawiska polaryzacji stężeniowej jest zazwyczaj oparte na równaniach Nernsta-Plancka [5, 6]. W przypadku, gdy prąd elektryczny jest wymuszony przez ładunek elektryczny membrany, efekty polaryzacji stężeniowej ujawniają się w stężeniowych (dyfuzyjnych) warstwach granicznych (CBL) przylegających do membrany [7, 8] i wtedy transport jonów musi być rozpatrywany zarówno w obszarze membrany jak i w obszarach CBL. Wpływ niejednorodnych powierzchni membrany, rozkład indywidualnych odchyleń od równowagi i niestabilności dla dużych gęstości strumieni, były badane teoretycznie i eksperymentalnie przez szereg badaczy [9-14]. Rezultaty tych badań zostały podsumowane w pracy [3].

W przypadkach membran neutralnych elektrycznie, wyniki badań transportu roztworów przez membrany biologiczne i syntetyczne, można interpretować w oparciu o równania modelowe Kedem-Katchalsky'ego. Owe równania są oparte na koncepcji liniowej termodynamiki nierównowagowej, zajmującej się izotermicznymi stanami ustalonymi procesów transportu jednorodnych roztworów elektrolitów przez membrany izotropowe [15, 16]. Membrana jest traktowana jako „czarna skrzynka” a jej właściwości transportowe są

opisywane przez relacje między napędzającymi siłami przenikających składników przez membranę i powstałymi przepływami. Dla binarnych roztworów elektrolitów równania modelowe Kedem-Katchalsky'ego można zapisać w postaci [17]

$$J_v = L_p \left(\gamma \sigma_m RT (C_h - C_l) + \frac{P_E}{\kappa_m} I - \Delta P \right) \quad (1)$$

$$J_s = \omega_m RT (C_h - C_l) + \frac{1}{2} (C_h + C_l) (1 - \sigma_m) J_v + \frac{t_{mj}}{z_j V_j F} I_m \quad (2)$$

$$I_m = -P_E J_v + \frac{t_{mj} \kappa_m}{z_j V_j F} \Delta \mu_m + \kappa_m E \quad (3)$$

gdzie: J_v jest strumieniem objętościowym roztworu; J_s jest strumieniem substancji rozpuszczonej; I_m jest elektrycznym prądem jonowym; L_p , σ_m , P_E , ω_m są współczynnikami odpowiednio: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia, przepuszczalności elektroosmotycznej oraz przepuszczalności substancji rozpuszczonej; γ jest współczynnikiem Van't Hoffa; RT jest iloczynem stałej gazowej i temperatury termodynamicznej; C_h oraz C_l są stężeniami roztworów; h oraz l oznacza wyższe i niższe stężenia składnika roztworu; κ_m jest przewodnictwem elektrycznym; t_{mj} , z_j , V_j są odpowiednio liczba przenoszenia, wartościowością i liczbą jonów. Równanie (3) można przekształcić do postaci [18]

$$\Delta \psi_m = \frac{I_m}{\kappa_m} - \frac{RT}{F} \Delta t_m \ln \frac{C_h}{C_l} \quad (4)$$

gdzie: $\Delta \psi_m$ jest różnicą potencjałów zmierzona za pomocą dwóch elektrod kalomelowych; $\Delta t_m = t_{ma} - t_{mc}$, t_{ma} , t_{mc} są odpowiednio liczbą przenoszenia anionu (a) i kationu (c) w membranie; $t_{ma} + t_{mc} = 1$.

Te równania są słuszne dla roztworów dostatecznie rozcieńczonych i dobrze wymieszanych (jednorodnych) [15-18]. Gdy roztwory nie są mieszane mechanicznie, to po obydwu stronach membrany formują się stężeniowe warstwy graniczne (CBL) [19-22], którymi są obszary przylegające do membrany. Gradienty stężenia w owych obszarach w stanie ustalonym są ustalone. Owe warstwy można traktować jak pseudomembrany ułożone szeregowo z membrana polimerową. Konsekwencją kreacji owych warstw jest redukcja transportu membranowego, czego przejawem jest zmniejszenie wartości strumienia objętościowego, strumienia substancji rozpuszczonej, potencjału membranowego oraz prądu jonowego [20, 23, 24]. Kreacja stężeniowych warstw granicznych jest także bezpośrednią

przyczyną występowania strumieniowych i bodźcowych efektów stężeniowych warstw granicznych [25-27].

W obecnej pracy, w oparciu o równania Kedem-Katchalsky'ego, zostanie opisany wpływ stężeniowych warstw granicznych na potencjał membranowy ($\Delta\psi_m$) w układzie jednomembranowym dla przypadku, w którym horyzontalnie zorientowana neutralna elektrycznie i izotropowa membrana polimerowa rozdzielała niejednorodne (niemieszane mechanicznie) binarne roztwory elektrolityczne o różnych stężeniach. Przedstawione zostaną wyniki obliczeń $\Delta\psi_m$ w funkcji stosunku stężeń roztworów (C_h/C_l) przy ustalonych wartościach: stężeniowej liczby Rayleigha (R_C), współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_s) oraz ciśnienia hydrostatycznego (ΔP). Obliczenia zostaną wykonane dla przypadku, w którym po jednej stronie membrany znajdował się wodny roztwór NaCl o ustalonym stężeniu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_l), a po drugiej stronie – wodny roztwór NaCl o stężeniu z przedziału $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ to $2\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (C_h). Ich gęstości były większe o gęstości roztworu NaCl o stężeniu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Zostanie wykazane, że potencjał membranowy od stanu hydrodynamicznego kompleksu stężeniowa warstwa graniczna-membrana-stężeniowa warstwa graniczna, sterowanego przez ΔP , C_h/C_l , R_C and ζ_s .

UKŁAD MEMBRANOWY

Przedmiotem rozważań jest układ jednomembranowy przedstawiony schematycznie na ryc. 1. Ów układ zawiera niejednorodne (nie mieszane mechanicznie) roztwory tego samego elektrolitu o stężeniach C_l i C_h ($C_l < C_h$), rozdzielone przez izotropową, jednorodną i symetryczną membranę (M) ustawioną w płaszczyźnie horyzontalnej o grubości δ_m . W tym układzie woda i substancja rozpuszczona dyfundujące przez membranę, prowadzą do formowania się po obydwu stronach membrany stężeniowych warstw granicznych l_l oraz l_h o grubościach odpowiednio δ_l oraz δ_h . W związku z tym stężenie roztworu na granicy membrana-roztwór po stronie roztworu o stężeniu mniejszym rośnie od C_l do C_e ($C_e > C_l$) i maleje od C_h do C_i ($C_i < C_h$) na granicy membrana roztwór po stronie roztworu o stężeniu większym. Te warstwy można traktować jak membrany scharakteryzowane przez współczynniki dyfuzji D_l i D_h , współczynniki odbicia $\sigma_l = \sigma_h = 0$, liczby przenoszenia t_l i t_h oraz współczynniki przewodnictwa elektrycznego κ_l i

κ_h . Membrana jest scharakteryzowana przez współczynniki: przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m), odbicia (σ_m), przewodnictwa elektrycznego (κ_m) oraz liczbę przenoszenia (t_m). Współczynniki przepuszczalności substancji rozpuszczonej, odbicia i przewodnictwa elektrycznego oraz liczbę przenoszenia kompleksu stężeniowa warstwa graniczna-membrana-stężeniowa warstwa graniczna ($l_l/M/l_h$) oznaczono przez σ_s , ω_s , κ_s oraz t_s . Strumień substancji rozpuszczonej i prąd jonowy przez warstwę l_l jest oznaczono odpowiednio przez J_l i I_l , przez membranę – odpowiednio przez J_m i I_m oraz przez warstwę l_h – odpowiednio przez J_h and I_h . Strumień objętościowy, strumień substancji rozpuszczonej i prąd jonowy przez kompleks ($l_l/M/l_h$) oznaczono odpowiednio przez J_v , J_s oraz I_s . W rozpatrywanej konfiguracji układu jednomembranowego możliwe jest takie dobranie stężeń roztworów, aby gradient stężenia oraz gradient gęstości był równoległy lub antyrównoległy do kierunku pola grawitacyjnego.

Z badań interferometrycznych wynika, że proces formowania się warstw l_l i l_h jest zakończony z chwilą pojawienia się konwekcji swobodnej i osiągnięcia przez układ jednomembranowy stanu stacjonarnego. Wtedy grubość tych warstw (δ_l , δ_h) jest stała, ponieważ przyrost grubości warstw l_l i l_h jest ograniczany przez konwekcję swobodną. Stabilność hydrodynamiczna w układzie membranowym badana w [2], jest sterowana przez bezwymiarowy parametr nazywany stężeniową liczbą Rayleigha

$$R_C = \frac{g\rho\alpha_c\beta_c d^4}{D\nu} \quad (6)$$

gdzie: g jest przyspieszeniem grawitacyjnym, d – grubością cieczy wzdłuż kierunku grawitacyjnego (z), $\alpha_c = (\partial\rho/\partial C)/\rho$ – zmianą gęstości ze stężeniem, $\beta_c = \partial C/\partial z$ – gradientem stężenia, D – współczynnikiem dyfuzji substancji w roztworze, ν – lepkością kinematyczną oraz ρ – gęstością.

Jeśli zidentyfikujemy grubości δ_l i δ_h stężeniowych warstw granicznych odpowiednio l_l i l_h z grubością d występującą w równaniu (6), wtedy korzystając z relacji $\alpha_{cl}\beta_{cl} = g(\rho_e - \rho_l)(\rho_l\delta_l)^{-1}$ i $\alpha_{ch}\beta_{ch} = g(\rho_h - \rho_i)(\rho_l\delta_l)^{-1}$ równanie (6) można zapisać w następującej postaci

$$R_{Cl} = g(\rho_e - \rho_l)\delta_l^3 (D_l\rho_l\nu_l)^{-1} \quad (7)$$

$$R_{Ch} = g(\rho_h - \rho_i)\delta_h^3 (D_h\rho_h\nu_h)^{-1} \quad (8)$$

Dla dostatecznie małych stężeń zależność gęstości jest liniowa. Oznacza to, że

$$\rho_e - \rho_l = \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_e - C_l) \quad (9)$$

$$\rho_h - \rho_i = \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_h - C_i) \quad (10)$$

Na podstawie zmodyfikowanego modelowego równania Kedem-Katchalsky'ego [20] dla układu membranowego przedstawionego na ryc. 1 w stanie ustalonym możemy napisać

$$C_e - C_l = RT \zeta_s \omega \delta_l D_l^{-1} (C_h - C_l) \quad (11)$$

$$C_h - C_i = RT \zeta_s \omega \delta_h D_h^{-1} (C_h - C_l) \quad (12)$$

Poprzez kompilację równań (7) – (12) otrzymujemy wyrażenia stężeniowej liczby Rayleigha dla izotermicznych procesów biernego transportu membranowego [25]:

$$R_{Cl} = gRT \omega C_l \zeta_s \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) \delta_l^4 (D_l^2 \nu_l \rho_l)^{-1} \quad (13)$$

$$R_{Ch} = gRT \omega C_h \zeta_s \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right) \delta_h^4 (D_h^2 \nu_h \rho_h)^{-1} \quad (14)$$

gdzie: g – przyspieszenie grawitacyjne, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, ω_m – współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej, C_h i C_l – większe (superscript h) and mniejsze (superscript l) stężenia roztworów poza warstwami l_l i l_h , $\partial \rho / \partial C$ – zmiana gęstości roztworu ze stężeniem, D_l i D_h – współczynniki dyfuzji roztworu, ν_l i ν_h – współczynniki lepkości kinematycznej roztworu, ρ_h i ρ_l – większa (superscript h) i mniejsza (superscript l) gęstość roztworu, δ_l i δ_h – grubości warstw odpowiednio l_l i l_h . Za początek konwekcji swobodnej w makroskali przyjmuje się punkt, w którym eksperymentalnie wyznaczona liczba Rayleigha przekracza jej wartość krytyczną [28].

RÓWNANIA MODELOWE DLA POTENCJAŁU MEMBRANOWEGO

Dla sytuacji przedstawionej na ryc. 1, równanie (4) przyjmie następujące postaci

$$\Delta \psi_l = \frac{I_l}{\kappa_l} - \frac{RT}{F} (t_{la} - t_{lc}) \ln \frac{C_e}{C_l} \quad (15)$$

$$\Delta \psi_{ms} = \frac{I_{ms}}{\kappa_{ms}} - \frac{RT}{F} (t_{ma} - t_{mc}) \ln \frac{C_i}{C_e} \quad (16)$$

$$\Delta\psi_h = \frac{I_h}{\kappa_h} - \frac{RT}{F}(t_{ha} - t_{hc}) \ln \frac{C_h}{C_i} \quad (17)$$

W stanie ustalonym spełnione są następujące warunki

$$\Delta\psi_s = \Delta\psi_l + \Delta\psi_{ms} + \Delta\psi_h \quad (18)$$

$$I_l = I_{ms} = I_h = I_s = \text{const.} \quad (19)$$

Na podstawie równań (15) – (19) oraz warunku $t_l = t_h = t_o$ otrzymujemy

$$\Delta\psi_s = \frac{I_s}{\kappa_s} - \frac{RT}{F} \left[\Delta t_o \ln \frac{C_h}{C_l} + (\Delta t_m - \Delta t_o) \ln \frac{C_i}{C_e} \right] \quad (20)$$

gdzie: $\Delta t_o = t_{oa} - t_{oc}$, $\Delta t_m = t_{ma} - t_{mc}$, $\frac{1}{\kappa_s} = \frac{1}{\kappa_l} + \frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\kappa_h}$.

W warunkach, gdy $I_s=0$, równanie (20) upraszcza się do postaci

$$\Delta\psi_s = -\frac{RT}{F} \left[\Delta t_o \ln \frac{C_h}{C_l} + (\Delta t_m - \Delta t_o) \ln \frac{C_i}{C_e} \right] \quad (21)$$

W celu wyrażenia stosunku w formie odpowiedniej do obliczeń, weźmy pod uwagę układ membranowy przedstawiony na ryc. 1. Na podstawie klasycznej [15] i zmodyfikowanej [20] postaci równania (2) oraz warunku $I_l=I_s=I_h=0$ możemy napisać

$$J_l = \frac{D_l}{\delta_l}(C_e - C_l) + \frac{1}{2}(C_e + C_l)J_v \quad (22)$$

$$J_s = \zeta_s \omega_m RT(C_h - C_l) + \frac{1}{2}(C_h + C_l)(1 - \sigma_s)J_v \quad (23)$$

$$J_h = \frac{D_h}{\delta_h}(C_h - C_i) + \frac{1}{2}(C_h + C_i)J_v \quad (24)$$

gdzie: $\zeta_s = \Omega \omega^{-1}$ jest współczynnikiem polaryzacji stężeniowej (względny współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej). W stanie ustalonym spełniony jest następujący warunek

$$J_l = J_h = J_s \quad (25)$$

Biorąc pod uwagę równania (19) i (22)-(24), zakładając, że $\sigma_l = \sigma_h = \sigma_o = 0$ oraz $t_l = t_h = t_o$, otrzymujemy

$$\frac{C_i}{C_e} = \frac{C_h}{C_l} \frac{1 - \frac{RT\delta_l\delta_h}{D_l D_h} \left\{ \zeta_s \omega \frac{D_l}{\delta_l} \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right) + \frac{1}{2} \frac{J_v}{RT} \chi_1 + \frac{1}{4} \left(\frac{J_v}{RT} \right)^2 \chi_2 \right\}}{1 + \frac{RT\delta_l\delta_h}{D_l D_h} \left\{ \zeta_s \omega \frac{D_h}{\delta_h} \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) + \frac{1}{2} \frac{J_v}{RT} \xi_1 - \frac{1}{4} \left(\frac{J_v}{RT} \right)^2 \xi_2 \right\}} \quad (26)$$

gdzie: $\chi_1 = \frac{1}{RT} \left\{ \frac{D_h}{\delta_h} + \frac{D_l}{\delta_l} \left[\zeta_s \sigma \left(1 + \frac{C_l}{C_h} \right) - \frac{C_l}{C_h} \right] \right\} - \zeta_s \omega \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right)$, $\chi_2 = \zeta_s \sigma \left(1 + \frac{C_l}{C_h} \right) - \frac{C_l}{C_h}$,

$\xi_1 = \frac{1}{RT} \left\{ \frac{D_h}{\delta_h} \left[\frac{C_h}{C_l} - \zeta_s \sigma \left(1 + \frac{C_h}{C_l} \right) \right] - \frac{D_l}{\delta_l} \right\} - \zeta_s \omega \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right)$, $\xi_2 = \frac{C_h}{C_l} - \zeta_s \sigma \left(\frac{C_h}{C_l} + 1 \right)$,

$J_v = L_p \Delta P - L_p \zeta_s \sigma RT (C_h - C_l)$.

Równania opisujące grubości (δ_l , δ_h) stężeniowych warstw granicznych (l_l , l_h) można otrzymać przez odpowiednią transformację równań (13) i (14):

$$\delta_l = R_{Cl}^{0.25} \left\{ D_l^2 \nu_l \rho_l \left[gRT \omega_m \zeta_s C_l \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) \right]^{-1} \right\}^{0.25} \quad (27)$$

$$\delta_h = R_{Ch}^{0.25} \left\{ D_h^2 \nu_h \rho_h \left[gRT \omega_m \zeta_s C_h \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right) \right]^{-1} \right\}^{0.25} \quad (28)$$

gdzie: R_{Cl} i R_{Ch} oznaczają stężeniowe liczby Rayleigha odpowiednio dla warstw l_l i l_h .

Równania (21) i (26) – (28) reprezentują równania modelowe dla potencjału membranowego generowanego w układzie jedno-membranowym zawierającym izotropową, symetryczną i neutralną elektrycznie membranę polimerową rozdzielającą niejednorodne roztwory elektrolityczne.

Ograniczenia powyższego formalizmu wynikają z następujących warunków:

1. W celu otrzymania niezerowego mianownika równania (26) konieczne jest przyjęcie następującego założenia

$$\frac{RT\delta_l\delta_h}{D_l D_h} \left\{ \zeta_s \omega \frac{D_h}{\delta_h} \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) + \frac{1}{2} \frac{J_v}{RT} \xi_1 - \frac{1}{4} \left(\frac{J_v}{RT} \right)^2 \xi_2 \right\} \neq -1 \quad (29)$$

2. Równanie (21) jest czułe na zmianę wartości C_i / C_e jeśli $C_i / C_e \geq 1$. Ten warunek jest spełniony wtedy, gdy:

$$\zeta_s \omega \left[\frac{D_h}{\delta_h} \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) + \frac{D_l}{\delta_l} \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right) \right] + \frac{1}{2} \frac{J_v}{RT} (\chi_1 + \xi_1) + \frac{1}{4} \left(\frac{J_v}{RT} \right)^2 (\chi_2 - \xi_2) = 0 \quad (30)$$

3. Jeśli przyjmiemy założenie, że $J_v=0$, to równanie (26) po uwzględnieniu w nim równań (27) i (28) przyjmie postać

$$\frac{C_i}{C_e} = \frac{C_h}{C_l} \left[1 - \sqrt[4]{\frac{R_{Ch} \vartheta \zeta_s^3 \rho_h \nu_h}{C_h D_h^2} \left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right)^3} \right] \left[1 + \sqrt[4]{\frac{R_{Cl} \vartheta \zeta_s^3 \rho_l \nu_l}{C_l D_l^2} \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right)^3} \right]^{-1} \quad (31)$$

gdzie: $\vartheta = \frac{(RT)^3 \omega_m^3}{g} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)^{-1}$.

Założenie o stacjonarności kompleksu $l_l/M/l_h$, pozwala napisać, że $D_l = D_h = D$ oraz $R_{Cl} = R_{Ch} = R_C$.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Testowanie równań (21) i (26)-(28) zostanie przeprowadzone dla systemu, w którym membrana ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej rozdziela dwa wodne roztwory NaCl o stężeniach $C_l = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ i $C_h = n\Delta C$, gdzie, $\Delta C = 1,25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $n = 1, 2, \dots, 8$. Gęstość i lepkość kinematyczna odpowiadająca stężeniom roztworów, spełnia następujące kryteria $\rho_h = \rho_l + n\Delta\rho$ i $\nu_h = \nu_l + n\Delta\nu$, gdzie $\rho_l = 997,39 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\Delta\rho = 0,03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\nu_l = 997,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta\nu_l = -0,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $n = 0, \dots, 8$. Obliczony w oparciu o powyższe dane stężeniowy gradient gęstości wynosi $(\partial\rho/\partial C) = 0,0262 \text{ kg}(\text{mol})^{-1}$. Współczynnik dyfuzji NaCl w wodnych roztworach NaCl w zakresie badanych stężeń roztworów jest słabo zależny od stężenia oraz, że $D_l = D_h = D = \text{const}$. Do obliczeń wykorzystano jego stałą wartość tablicową $D = 1,57 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Do badań modelowych wykorzystano płaską membranę polimerową stosowaną w hemodializerze zwojowym o nazwie *Nephrophane*. Parametry transportowe tej membrany są następujące: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 0,06$ and $\omega = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Wartości współczynnika ζ_s dla badanej membrany spełniają warunek $0,01 \leq \zeta_s \leq 0,5$. Ponadto do obliczeń użyto stałych wartości $R = 8,31 \text{ J}(\text{mol})^{-1} \text{K}^{-1}$, $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, $F = 9,65 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta t_m = -0,39$, $\Delta t_o = 0,216$. Potencjały membranowe dla układu jednomembranowego obliczono przy pomocy pakietu oprogramowania *Mathcad 2000 professional*. Wszystkie obliczenia wykonano dla warunków izotermicznych, $T = 295 \text{ K}$. Wyniki obliczeń zależności $\Delta\psi_s$ od stosunku stężeń C_h/C_l dla różnych ustalonych wartości ΔP , ζ_s i R_C przedstawiono na ryc. 2-12.

Na ryc. 2 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,049$ i $R_C = 1$ (krzywa 1), $R_C = 100$ (krzywa 2), $R_C = 200$ (krzywa 3), $R_C = 240$ (krzywa 4), $R_C = 244,5$ (krzywa 5) oraz $R_C = 244,596$ (krzywa 6). Z przebiegu owych krzywych wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h / C_l rośnie nieliniowo wartość $\Delta\psi_s$. Kształt krzywych dla tych samych wartości C_h / C_l jest uzależniony od wartości R_C . Krzywa 1, w badanym przedziale stężeń, ilustruje charakterystykę $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ typu nasyceniowego. Zmiana typu wspomnianej charakterystyki sterowana wartością R_C występuje dla $C_h / C_l \geq 18$, począwszy od krzywej 2. Średnie nachylenie charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ można obliczyć na podstawie wyrażenia

$$\vartheta_s = \left[\frac{\partial(\Delta\psi_s)}{\partial(C_h / C_l)} \right]_{\Delta P, \zeta_s, R_C} \quad (32)$$

Dla $1 \leq C_h / C_l < 18$ wartość ϑ_s jest stała i wynosi w przybliżeniu $\vartheta_s = 1,65 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 1), $\vartheta_s = 2,5 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 2), $\vartheta_s = 3 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 3), $\vartheta_s = 3,5 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 4) oraz $\vartheta_s = 4 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 5 i 6). Dla $C_h / C_l \geq 18$ wartość ϑ_s jest stała i wynosi w przybliżeniu $\vartheta_s = 2 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 1), $\vartheta_s = 4 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 2), $\vartheta_s = 7 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 3), $\vartheta_s = 20 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 4), $\vartheta_s = 50 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 5) oraz $\vartheta_s = 85 \times 10^{-3}$ V (dla krzywej 6). Oznacza to, że dla $R_C > 200$ następuje prawie skokowy wzrost wartości ϑ_s . Z porównania krzywych 1 i 6 dla $C_h / C_l \geq 18$ wynika, że wartość współczynnika ϑ_s dla krzywej 6 jest 42,5-krotnie większa od wartości współczynnika ϑ_s dla krzywej 1.

Na ryc. 3 i 4 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,07$ i $R_C = 10$ (krzywa 1 na ryc. 3), $R_C = 500$ (krzywa 2 na ryc. 3), $R_C = 1000$ (krzywa 3 na ryc. 3), $R_C = 3000$ (krzywa 4 na ryc. 3), $R_C = 5000$ (krzywa 1 na ryc. 4), $R_C = 10000$ (krzywa 2 na rys. 4) oraz $R_C = 10197,2204$ (krzywa 3 na ryc. 4). Z rys. 3 wynika, że kształt krzywych 1, 2, 3 i 4 różni się jedynie dla $C_h / C_l \leq 3$. Wzrost wartości R_C w tym przedziale stosunku stężeń powoduje, że rozpatrywany odcinek krzywych 1, 2, 3 i 4 ewoluuje od krzywej rosnącej do malejącej. Dalszy wzrost wartości R_C prowadzi do takiego kształtu charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$, jaki ilustrują krzywe 1, 2 i 3 przedstawione na ryc. 4.

Na ryc. 5 i 6 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,3$ i $R_C = 10$ (krzywa 1 na ryc. 5), $R_C = 50$ (krzywa 2 na ryc. 5), $R_C = 100$ (krzywa 3 na ryc. 5), $R_C = 500$ (krzywa 4 na ryc. 5), $R_C = 1000$ (krzywa 5 na ryc. 5), $R_C = 3000$ (krzywa 1 na ryc. 6), $R_C = 4000$ (krzywa 2 na ryc. 6) $R_C = 4400$ (krzywa 3

na ryc. 6) oraz $R_C = 4423,6023$ (krzywa 4 na ryc. 6). Z ryc. 5 i 6 wynika, że kształt wszystkich krzywych jest różny i uzależniony od wartości R_C , przy ustalonych wartościach ΔP oraz ζ_s . Krzywa 1 pokazuje, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartość $\Delta\psi_s$ nieliniowo rośnie i że wartości $\Delta\psi_s$ są dodatnie. Z kolei przebiegu krzywych 2-5 przedstawionych na ryc. 5 i krzywych 1-4 przedstawionych na ryc. 6 wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartości $\Delta\psi_s$ maleją nieliniowo aż do uzyskania minimum dla $C_h/C_l = 3,75$, a następnie rosną nieliniowo aż do uzyskania nasycenia. Wraz ze wzrostem wartości R_C , wartość $\Delta\psi_s$ w minimum maleje. Dla omawianych C_h/C_l i R_C wartości $\Delta\psi_s$ są ujemne. Ponadto rodzina krzywych 1-5 przedstawionych na ryc. 5 i rodzina krzywych 1-4 przedstawiona na ryc. 6 ilustruje ewolucję charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ sterowaną przez parametr R_C .

Na ryc. 7 i 8 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,01$ i $R_C = 1$ (krzywa 1 na ryc. 7), $R_C = 10$ (krzywa 2 na ryc. 7), $R_C = 25$ (krzywa 3 na ryc. 7), $R_C = 100$ (krzywa 4 na ryc. 7), $R_C = 500$ (krzywa 5 na ryc. 7), $R_C = 1000$ (krzywa 1 na ryc. 8), $R_C = 1400$ (krzywa 2 na ryc. 8) oraz $R_C = 1428,3376$ (krzywa 3 na ryc. 8). Krzywe 1 i 2 pokazują, że dla $C_h/C_l \leq 8$, $\Delta\psi_s$ rośnie szybciej niż dla $C_h/C_l > 8$. Z kolei z przebiegu krzywych 3 i 4 wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartości $\Delta\psi_s$ początkowo maleją, a po uzyskaniu stosunkowo płytkiego minimum, rosną. Współrzędne minimum krzywej 3 wynoszą $(\Delta\psi_s)_{\min} = 0,0036$ V i $C_h/C_l = 2,5$ oraz krzywej 4 – $(\Delta\psi_s)_{\min} = 0,0027$ V i $C_h/C_l = 3,5$. Z przebiegu krzywej 5 przedstawionej na ryc. 7 wynika, że dla $C_h/C_l \leq 6$ wartość $\Delta\psi_s$ maleje i dla $C_h/C_l > 6$ przyjmuje wartości w przybliżeniu niezależne od C_h/C_l . W przypadku krzywych 1-3 przedstawionych na ryc. 8, $\Delta\psi_s$ przyjmuje wartości w przybliżeniu niezależne od C_h/C_l dla $C_h/C_l > 3,5$. Z ryc. 7 i 8 wynika, że wraz ze wzrostem wartości R_C w przedziale od $R_C = 1$ do $R_C = 1428,3376$ i $C_h/C_l > 4$ wartości $\Delta\psi_s$ maleją. Z kolei, ze wzrostem wartości R_C w przedziale od $R_C = 1$ do $R_C = 1428,3376$ dla $C_h/C_l = 1$, wartości $\Delta\psi_s$ rosną. Należy zaznaczyć, że nachylenie charakterystyki obliczone na podstawie wyrażenia (32) dla początkowego odcinka krzywej 5 przedstawionej na ryc. 7 wynosi $\vartheta_s = -0,008$. Z kolei owo nachylenie dla początkowego odcinka krzywych 1-3 przedstawionych na ryc. 8 wynosi $\vartheta_s = -0,033$ (dla krzywej 1), $\vartheta_s = -0,075$ (dla krzywej 2) oraz $\vartheta_s = -0,255$ (dla krzywej 3). Należy zaznaczyć wszystkie wartości $\Delta\psi_s$ przedstawione na ryc. 7 i 8 są dodatnie.

Na ryc. 9 i 10 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,049$ i $R_C = 1$ (krzywa 1 na rys. 9), $R_C = 10$ (krzywa 2 na rys. 9), $R_C = 50$ (krzywa 3 na rys. 9), $R_C = 100$ (krzywa 4 na rys. 9), $R_C = 150$ (krzywa 5 na rys. 9), $R_C = 250$ (krzywa 6 na rys. 9), $R_C = 500$ (krzywa 1 na rys. 10), $R_C = 3000$ (krzywa 2 na rys. 10) oraz $R_C = 6998$ (krzywa 3 na rys. 10). Krzywe 1 i 2 pokazują, że dla $C_h/C_l \leq 7,5$, $\Delta\psi_s$ rośnie szybciej niż dla $C_h/C_l > 7,5$. Z kolei z przebiegu krzywych 3-6 wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartości $\Delta\psi_s$ początkowo maleją, a po uzyskaniu stosunkowo płytkiego minimum, które wraz ze wzrostem wartości R_C przesuwają się w dół, a ze wzrostem wartości C_h/C_l w prawo, rosną. Ponadto z ryc. 7 i 8 wynika, że wraz ze wzrostem wartości R_C w przedziale od $R_C=1$ do $R_C=6998$ i $C_h/C_l > 4,5$ wartości $\Delta\psi_s$ maleją. Z kolei, ze wzrostem wartości R_C w przedziale od $R_C=1$ do $R_C=6998$ dla $C_h/C_l=1$, wartości $\Delta\psi_s$ rosną. Z porównania krzywych przedstawionych na ryc. 7 i 8 oraz 9 i 10 wynika, że ich przebieg jest podobny. Oznacza to, że aby zachować typ charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ należy przy ustalonej wartości ΔP , dokonać odpowiednich zmian wartości ζ_s i R_C .

Na ryc. 11 i 12 przedstawiono charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ obliczone dla ustalonych wartości $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,22$ i $R_C = 10$ (krzywa 1 na rys. 11), $R_C = 100$ (krzywa 2 na rys. 11), $R_C = 1000$ (krzywa 3 na rys. 11), $R_C = 5000$ (krzywa 4 na rys. 11), $R_C = 10000$ (krzywa 5 na rys. 11), $R_C = 20000$ (krzywa 1 na rys. 12), $R_C = 24000$ (krzywa 2 na rys. 12) $R_C = 25000$ (krzywa 3 na rys. 12) oraz $R_C = 25039,6094$ (krzywa 4 na rys. 12). Z ryc. 11 i 12 wynika, że kształt wszystkich krzywych jest różny i uzależniony od wartości R_C , przy ustalonych wartościach ΔP oraz ζ_s . Krzywa 1 pokazuje, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartość $\Delta\psi_s$ nieliniowo rośnie aż do wartości niezależnej od C_h/C_l i że wartości $\Delta\psi_s$ są dodatnie. Z kolei przebiegu krzywych 2-4 przedstawionych na rys. 11 wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartości $\Delta\psi_s$ maleją nieliniowo aż do uzyskania wartości krzywych przybliżeniu niezależnych od C_h/C_l . Krzywa 5 przedstawiona na tym rysunku posiada już wyraźne minimum dla $C_h/C_l = 8,75$. Z przebiegu krzywych 1-4 przedstawionych na rys. 12 wynika, że wraz ze wzrostem wartości C_h/C_l , wartości $\Delta\psi_s$ maleją nieliniowo aż do uzyskania minimum dla $C_h/C_l = 8,75$, a następnie rosną nieliniowo aż do uzyskania nasycenia. Z ryciny tej wynika, że wraz ze wzrostem wartości R_C , wartość $\Delta\psi_s$ w minimum maleje oraz, że dla omawianych C_h/C_l i R_C wartości $\Delta\psi_s$ są ujemne. Ponadto rodzina krzywych 1-5 przedstawionych na rys. 11

i rodzina krzywych 1-4 przedstawiona na ryc. 12 ilustruje ewolucję charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$ sterowaną przez parametr R_C .

Aby wykazać, jaki jest wpływ znaku ΔP na wartość $\Delta\psi_s$ weźmy pod uwagę krzywe przedstawione na ryc. 2 i 10, 5 i 11 oraz 6 i 12. Z przebiegu tych krzywych wynika, że zmiana znaku ΔP powoduje zmianę typu charakterystyki $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, \zeta_s, R_C}$, co przejawia się zmianą jej kształtu i wartości $\Delta\psi_s$. Zagadnienie modelowania komputerowego charakterystyk $\Delta\psi_s = f(\Delta P)_{C_h / C_l, \zeta_s, R_C}$ przedstawiono w pracy [29].

LITERATURA

- [1] EISENGERG S. R., GRODZINSKY A. J.: Electrically modulated membrane permeability. *J. Membr. Sci.* (1984), 19, 173-194.
- [2] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: The Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membrane Sci.* (1985), 23, 71-81.
- [3] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B., KEDEM O.: Electric fields in and around ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* (1997), 125, 17-21.
- [4] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E.* (2000), 62, 2238-2251.
- [5] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane solution interface. *Desalination* (1971), 93, 67-385.
- [6] BUCK R.P.: Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic basis and limits for the Nernst-Planck equations applied to membranes systems. *J. Membr. Sci.* (1984), 17, 1-62.
- [7] MANZANARES J. A., MURPHY W. D., MAFE S., REISS H.: Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 8524-8530.
- [8] SOKIRKO A. V., MANZANARES J. A., PELLICER J.: The permselectivity of membrane systems with an inhomogeneous distribution of fixed charge groups. *J. Colloid Interface Sci.* (1994), 168, 32-39.
- [9] RUBINSTEIN I., STILMAN L.: Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* (1979), 75, 231-246
- [10] RUBINSTEIN I., STAUDE E., KEDEM O.: Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane. *Desalination* (1988), 69, 101-114.
- [11] BRUINSMA R., ALEXANDER S.: Theory of electrohydrodynamic instabilities in electrolytic cells. *J. Chem. Phys.* (1990), 92, 3074-3080.
- [12] RUBINSTEIN I., Maletzki F., Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1991), 87, 2079-2087
- [13] RUBINSTEIN I., STAUDE E., KEDEM O.: Electric fields in around ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.* (1997), 125, 17-21.
- [14] IBANEZ R., STAMATILIS D.F., WESSLING M.: Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes. *J. Membr. Sci.* (2004), 239, 119-128.

- [15] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [16] KATCHALSKY A.: Membrane thermodynamics. In: The neurosciences. A study program, G.C. Quarten, T. Melnechuk, F.O. Schmitt (Eds.) Rockefeller Univ. Press, 1967, 326-343.
- [17] KEDEM O., KATCHALSKY A.: Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, volume flow and solute flow through membranes. Trans. Faraday Soc. (1963), 59, 1918-1930.
- [18] KATCHALSKY A., SPANGLER R.: Dynamics of membrane processes. Quart. Rev. Biophys. (1968), 1, 127-175.
- [19] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763-872.
- [20] ŚLĘZAK A., TURCZYŃSKI B., NAWRAT Z.: Modification of the Kedem-Katchalsky-Zelman model equations of the transmembrane transport. J. Non-Equilib. Thermodyn. (1989), 14, 205-218.
- [21] KARGOL A.: Modified Kedem-Katchalsky equations and their applications. J. Membr. Sci. (2000), 174, 43-53.
- [22] DWORECKI K., Interferometric investigations of near-membrane diffusion layers. J. Biol. Phys. (1995), 21, 37-49.
- [23] ŚLĘZAK A.: A model equation for the gravielectric effect in electrochemical cells. Biophys. Chem. (1990), 38, 189-199.
- [24] 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.
- [25] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Evolution of concentration field in In membrane system. J. Biochem. Biophys. Meth. (2005), 62, 153-162.
- [26] ŚLĘZAK A., ŚLĘZAK K., ZYSKA A.: A model equations for voltage concentration boundary layers effect in a single polymeric membrane electrochemical cell. Polym. Med. (2005), 34, 55-62.
- [27] ŚLĘZAK A., ŚLĘZAK I. H., ŚLĘZAK K. M.: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single-membrane system. Desalination (2005), 184, 113-123.
- [28] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., JASIK-ŚLĘZAK J., WĄSIK J.: Method to determine the critical concentration Rayleigh number in isothermal passive membrane transport processes. Desalination (2004), 168, 397-412.
- [29] ŚLĘZAK I., JASIK-ŚLĘZAK J., ROGAL M., ŚLĘZAK A.: Modelowanie komputerowe charakterystyk ciśnieniowych potencjału membranowego generowanego na membranie polimerowej rozdzielającej niejednorodne roztwory elektrolityczne. Polim. Med. (2006), 36, 2.

Adres autorów:

Zakład Biologii i Biofizyki, Politechnika Częstochowska,
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 36b
e-mail: ajslezak@zim.pcz.czest.pl

Rys. 1. Układ membranowy (M – membrane; l_l, l_h – stężeniowe warstwy graniczne; C_l, C_e, C_i, C_h – stężenia roztworów; J_v – strumień objętościowy; j_l, j_m, j_h – strumienie substancji rozpuszczonej; I_l, I_s, I_m, I_h – prądy jonowe; δ_l, δ_h – grubości stężeniowych warstw granicznych).

Fig. 1. Membrane system (M – membrane; l_l, l_h – concentration boundary layers; C_l, C_e, C_i, C_h – solution concentration; J_v – volume flux; j_l, j_m, j_h – solute fluxes; I_l, I_s, I_m, I_h – ionic currents; δ_l, δ_h – concentration boundary layers thickness).

Rys. 2. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,049$ i $R_c = 1$ (krzywa 1), $R_c = 100$ (krzywa 2), $R_c = 200$ (krzywa 3), $R_c = 240$ (krzywa 4), $R_c = 244.5$ (krzywa 5) oraz $R_c = 244.596$ (krzywa 6).

Fig. 2. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0.049$ and $R_c = 1$ (curve 1), $R_c = 100$ (curve 2), $R_c = 200$ (curve 3), $R_c = 240$ (curve 4), $R_c = 244.5$ (curve 5) and $R_c = 244.596$ (curve 6).

Rys. 3. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,07$ i $R_c = 10$ (krzywa 1), $R_c = 500$ (krzywa 2), $R_c = 1000$ (krzywa 3) oraz $R_c = 3000$ (krzywa 4).

Fig. 3. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0.07$ and $R_c = 10$ (curve 1), $R_c = 500$ (curve 2), $R_c = 1000$ (curve 3) and $R_c = 3000$ (curve 4).

Rys. 4. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,07$ i $R_c = 5000$ (krzywa 1), $R_c = 10000$ (krzywa 2) oraz $R_c = 10197,2204$ (krzywa 3).

Fig. 4. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0.07$ and $R_c = 5000$ (curve 1), $R_c = 10000$ (curve 2) and $R_c = 10197.2204$.

Rys. 5. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,3$ i $R_c = 10$ (krzywa 1), $R_c = 50$ (krzywa 2), $R_c = 100$ (krzywa 3), $R_c = 500$ (krzywa 4) oraz $R_c = 1000$ (krzywa 5).

Fig. 5. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0.3$ and $R_c = 10$ (curve 1), $R_c = 50$ (curve 2), $R_c = 100$ (curve 3), $R_c = 500$ (curve 4) and $R_c = 1000$ (curve 5).

Rys. 6. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0,3$ i $R_c = 3000$ (krzywa 1), $R_c = 4000$ (krzywa 2), $R_c = 4400$ (krzywa 3) oraz $R_c = 4423,6023$ (krzywa 4).

Fig. 6. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = -100$ kPa, $\zeta_s = 0.3$ and $R_c = 3000$ (curve 1), $R_c = 4000$ (curve 2), $R_c = 4400$ (curve 3) and $R_c = 4423.6023$ (curve 4).

Rys. 7. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,01$ i $R_c = 1$ (krzywa 1), $R_c = 10$ (krzywa 2), $R_c = 25$ (krzywa 3), $R_c = 100$ (krzywa 4) oraz $R_c = 500$ (krzywa 5).

Fig. 7. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.01$ and $R_c = 1$ (curve 1), $R_c = 10$ (curve 2), $R_c = 25$ (curve 3), $R_c = 100$ (curve 4) and $R_c = 500$ (curve 5).

Rys. 8. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,01$ i $R_c = 1000$ (krzywa 1), $R_c = 1400$ (krzywa 2) oraz $R_c = 1428,3376$ (krzywa 3).

Fig. 8. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.01$ and $R_c = 1000$ (curve 1), $R_c = 1400$ (curve 2) and $R_c = 1428.3376$ (curve 3).

Rys. 9. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,049$ i $R_c = 1$ (krzywa 1), $R_c = 10$ (krzywa 2), $R_c = 500$ (krzywa 3), $R_c = 100$ (krzywa 4), $R_c = 150$ (krzywa 5) oraz $R_c = 250$ (krzywa 6).

Fig. 9. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.049$ and $R_c = 1$ (curve 1), $R_c = 10$ (curve 2), $R_c = 50$ (curve 3), $R_c = 100$ (curve 4), $R_c = 150$ (curve 5) and $R_c = 250$ (curve 6).

Rys. 10. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,049$ i $R_c = 500$ (krzywa 1), $R_c = 3000$ (krzywa 2) oraz $R_c = 6998$ (krzywa 3).

Fig. 10. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.049$ and $R_c = 500$ (curve 1), $R_c = 3000$ (curve 2) and $R_c = 6998$ (curve 3).

Rys. 11. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,22$ i $R_c = 10$ (krzywa 1), $R_c = 100$ (krzywa 2), $R_c = 1000$ (krzywa 3), $R_c = 5000$ (krzywa 4) oraz $R_c = 10000$ (krzywa 5).

Fig. 11. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.22$ and $R_c = 10$ (curve 1), $R_c = 100$ (curve 2), $R_c = 1000$ (curve 3), $R_c = 5000$ (curve 4) and $R_c = 10000$ (curve 5).

Rys. 12. Rodzina charakterystyk $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ otrzymana dla $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0,22$ i $R_c = 20000$ (krzywa 1), $R_c = 24000$ (krzywa 2), $R_c = 25000$ (krzywa 3) oraz $R_c = 25039.6094$ (krzywa 4).

Fig. 12. The family of characteristics $\Delta\psi_s = f(C_h / C_l)_{\Delta P, R_c, \zeta_s}$ obtained for $\Delta P = +100$ kPa, $\zeta_s = 0.22$ and $R_c = 20000$ (curve 1), $R_c = 24000$ (curve 2), $R_c = 25000$ (curve 3) and $R_c = 25039.6094$ (curve 4).