

Model matematyczny transportu membranowego ternarych roztworów nieelektrolitów: rola przepływów objętościowych w kreacji stężeniowych warstw granicznych

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK, ANDRZEJ ŚLĘZAK

Zakład Biologii i Biofizyki
Politechnika Częstochowska
Fundacja Rozwoju Nanotechnologii,
Katowice

Streszczenie

Przedstawiono model matematyczny grubości stężeniowych warstw granicznych, sterowanych przez stężeniową liczbę Rayleigha i przepływy objętościowe dla ternarych roztworów nieelektrolitów. Równania stanowiące ów model nadają się do obliczeń numerycznych.

Słowa kluczowe: transport membranowy, stężeniowe warstwy graniczne, stężeniowa liczba Rayleigha, przepływ objętościowy

Mathematical model of the membrane transport of ternary non-electrolyte solutions: the role of volume flows in creation of concentration boundary layers

Summary

The mathematical model of the thickness of concentration boundary layers con-

trolling by concentration Rayleigh number and volume flows for ternary non-electrolyte solution was presented. The equations determining of this model can be used to numerical calculations.

Key words: membrane transport, concentration boundary layers concentration Rayleigh number, volume flow

WSTĘP

Jak już wielokrotnie podkreślano [1–3], porowate membrany polimerowe zarówno obojętne elektrycznie jak i jonowymienne, są bardzo czułe zarówno na zmiany składu jak i wartości parametrów określających właściwości środowiska fizykochemicznego, w którym owe membrany się znajdują. Dotyczy to zarówno membran naturalnych jak i sztucznych. Oznacza to, że przepuszczalność membran może być zatem kontrolowana przez zmianę składu i stężenia roztworów zewnętrznych. Owa przepuszczalność może być też zmieniana, w wyniku umieszczenia membrany wraz otaczającym ją środowiskiem fizykochemicznym w naturalnych lub modelowych warunkach od hypo- do hypergrawitacji, czy w dowolnym zewnętrznym polu elektromagnetycznym [4, 5]. Formowanie się lub destrukcja już istniejących, lokalnych niejednorodności modyfikujących transport membranowy w otaczającym membranę środowisku fizykochemicznym, jest często występującą odpowiedzią układu fizykochemicznego, zarówno biologicznego jak i sztucznego, na zmianę parametrów owego środowiska [6].

Naturalną tendencją występującą w przyrodzie jest kreacja stężeniowych warstw granicznych (CBL) w otoczeniu porowatych obiektów [7]. Dotyczy to przede wszystkim układów membranowych zawierających zarówno membrany biologiczne jak i sztuczne, rozdzielające dwa roztwory lub inne płyny o różnym stężeniu i/lub składzie. W owych układach CBL tworzą się najczęściej po obydwu stronach membrany [8, 9]. Jeśli proces ich powstawania nie jest zaburzony jakimkolwiek czynnikiem zewnętrznym, to decydujące znaczenie w procesie kreacji stężeniowych warstw granicz-

nych (polaryzacji stężeniowej) ma dyfuzja. Procesy takie jak konwekcja swobodna czy przepływ hydrauliczny mają destrukcyjny wpływ na stężeniowe warstwy graniczne [2, 8, 10, 11]. W przypadku membran jonowymiennych i roztworów elektrolitów, pojęciem polaryzacji stężeniowej obejmuje się nieco więcej procesów [1, 12]. Polaryzacja stężeniowa prowadzi przede wszystkim do czasowo-przestrzennej ewolucji pola stężeń, a tym samym bodźców i przepływów termodynamicznych [13–15]. W naszych pracach [2, 15–17] przyjmujemy, że stężeniowe warstwy graniczne są ciekłymi membranami. W związku z tym przypisujemy im odpowiednie właściwości transportowe, wyrażane poprzez wartości odpowiednich współczynników transportowych.

Jednym z efektów czasowo-przestrzennej ewolucji pola stężeń, jest zmiana wartości stężenia na stykach membrana/roztwór z C_h i C_l w chwili początkowej do C_i i C_e w stanie ustalonym ($C_i < C_h$ oraz $C_e > C_l$) [15]. Oznacza to, że CBL poprzez redukcję gradientu stężenia w poprzek membrany, ograniczają zarówno osmotyczny jak i dyfuzyjny transport membranowy. Ograniczanie transportu dyfuzyjnego jest przyczyną między innymi zmian elektrycznych potencjałów i prądów membranowych [2, 18]. Jedną z najczęściej stosowanych metod oceny grubości CBL, jest pomiar strumienia objętościowego i/lub strumienia substancji rozpuszczonej [15, 19, 20]. Alternatywnym sposobem określenia grubości CBL jest pomiar potencjałów przy pomocy mikroelektrod i na tej podstawie, i rekonstrukcja czasowych przebiegów zmian stężenia w otoczeniu membrany [18, 21, 22]. Profile stężeniowe można zarejestrować także metodami optycznymi (np. interferometria Macha-Zehndera, holografia) [20, 23–26]. Kinetyka formowania się i ewolucji zarówno na poziomie semimolekularnym jak i fenomenologicznym, jest sterowana przez stężeniową liczbę Rayleigha [2, 14, 16, 17, 20]

$$R_c = g\alpha_c\beta_c d^4 (Dv)^{-1} \quad (1)$$

gdzie g jest przyspieszeniem ziemskim, d – wymiarem płynu wzdłuż kierunku grawitacyjnego (z), $\alpha_c = (\partial\rho/\partial C)/\rho$ – zmianą gęstości wraz ze stężeniem, $\beta_c = \partial C/\partial z$ – gradientem stężenia, D – współczynnikiem dyfuzji w roztworze oraz v – lepkością kinematyczną.

Należy też wspomnieć o tym, że stężeniowe warstwy graniczne pełnią rolę dodatkowych barier kinetycznych w procesie transportu dla szybko przenikających substancji, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [8, 27–30]. Dowodem popierającym ową tezę są dane doświadczal-

ne świadczące o tym, że CBL są źródłem odchylenia od ogólnie przyjętej wartości stałej Michaelisa [29]. W związku z tym, różne funkcje nabłonków mogą na przykład łatwo regulować absorpcję małych molekuł [27, 28]. Oznacza to, że grubość CBL pełni tu funkcję regulatorową a nawet synergistyczną. Warto wspomnieć, że w warunkach ziemskich, CBL mogą być niszczone przez konwekcję swobodną i/lub sedimentację [4].

W obecnej pracy przedstawiono model matematyczny transportu membranowego ternarnych roztworów nieelektrolitów, uwzględniający rolę przepływów objętościowych w kreacji stężeniowych warstw granicznych, sterowanych przez stężeniową liczbę Rayleigha. Otrzymane równania nadają się do obliczeń numerycznych. Praca jest zorganizowana następująco. W sekcji 2 scharakteryzowano rozważny układ membranowy. W sekcji 3 przedstawiono model matematyczny grubości stężeniowych warstw granicznych, sterowanych przez stężeniową liczbę Rayleigha i przepływy objętościowe. Otrzymano niepełne równanie piątego stopnia, w którym współczynniki uzależnione są od parametrów transportowych kompleksu stężeniowe warstwy graniczne – membrana lub samej membrany, różnicy ciśnień mechanicznych i innych wielkości, które można wyznaczyć doświadczalnie w serii niezależnych eksperymentów [15, 31] oraz stężeniowej liczby Rayleigha.

UKŁAD MEMBRANOWY

Przedmiotem rozważań będzie układ 1-membranowy przedstawiony schematycznie na rycinie. Ów układ posiada dwa przedziały (l) i (h), wypełnione rozcieńczonymi i nie mieszanymi mechanicznie ternarnymi roztworami tych samych nieelektrolitów i rozdzielone przez izotropową, symetryczną, selektywną i elektroobojętą membranę M . Jak już wspomniano we wstępie, w tym układzie woda i dwie substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę stwarzają warunki do formowania się stężeniowych warstw granicznych (CBL) l_1 oraz l_h . Te warstwy będziemy traktować jak pseudomembrany.

Procesy transportu są izotermiczne i stacjonarne. Ponadto w roztworach nie zachodzą reakcje chemiczne. Oznaczmy odpowiednio przez C_{1e} , C_{2e} , C_{1i} i C_{2i} stężenia roztworów na granicach l_1/M oraz M/l_h , podczas gdy stężenia roztworów poza warstwami oznaczmy przez C_{1l} , C_{2l} , C_{1h} oraz C_{2h} . Wymienione stężenia spełniają warunki $C_{1h} > C_{1l}$, $C_{2h} > C_{2l}$, $C_{1i} > C_{1e}$, $C_{2i} > C_{2e}$,

$C_{1e} > C_{1l}$, $C_{2e} > C_{2l}$, $C_{1h} > C_{1i}$ oraz $C_{2h} > C_{2i}$. Oznaczmy odpowiednio przez P_e i P_i ciśnienia mechaniczne na granicach l_i/M oraz M/l_h , podczas gdy ciśnienia mechaniczne poza warstwami oznaczmy przez P_l oraz P_h . Ciśnienia spełniają warunki $P_h > P_l$, $P_i > P_e$, $P_e > P_l$ oraz $P_h > P_i$. Membrana (M) jest scharakteryzowana przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_{pm}), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Warstwy (l_i) oraz (l_h) są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $\sigma_1^l = \sigma_2^l = \sigma_1^h = \sigma_2^h = 0$ oraz współczynniki dyfuzji $D_{11}^l, D_{21}^l, D_{12}^l, D_{22}^l, D_{11}^h, D_{21}^h, D_{12}^h$ i D_{22}^h . Współczynniki przepuszczalności substancji rozpuszczonej membrany oznaczone są przez $\omega_{1l}, \omega_{2l}, \omega_{12}$, i ω_{22} , natomiast współczynniki odbicia — przez σ_1 i σ_2 . Współczynniki przepuszczalności substancji rozpuszczonej kompleksu $l_i/M/l_h$ są oznaczone odpowiednio przez $\Omega_{11}, \Omega_{21}, \Omega_{12}$ i Ω_{22} .

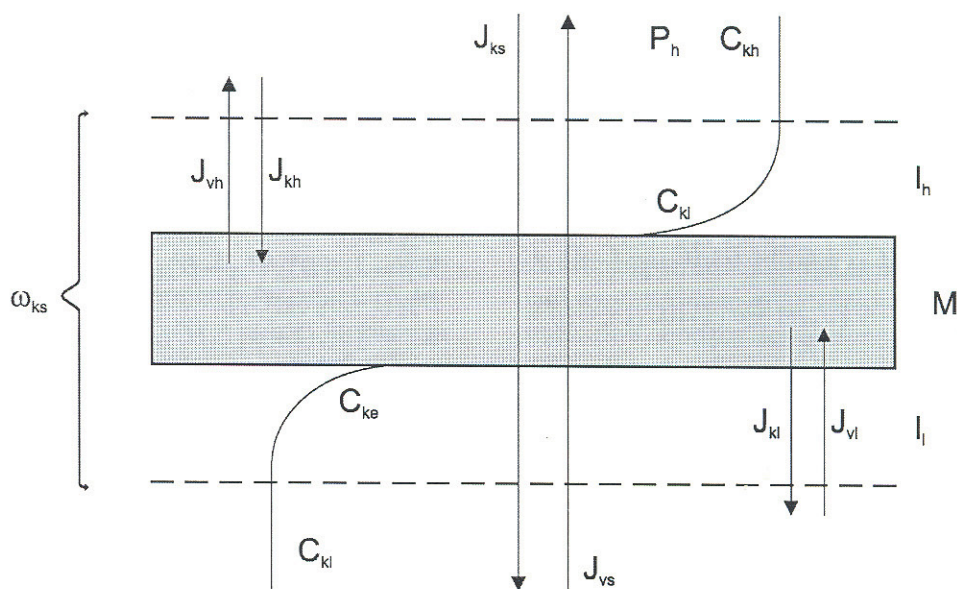
Iloraz współczynników oznaczanych przez duże i małe omega posiadających takie same indeksy, daje współczynnik polaryzacji stężeniowej nazywany także względnym współczynnikiem przepusz-

czalności substancji rozpuszczonej. Dla substancji oznaczonej indeksem „1” otrzymujemy współczynnik polaryzacji stężeniowej ζ_1 ($0 \leq \zeta_1 \leq 1$), a dla substancji oznaczanej indeksem „2” — współczynnik (ζ_2) ($0 \leq \zeta_2 \leq 1$). Grubość stężeniowych warstw granicznych (l_i) i (l_h) oznaczone są odpowiednio przez (δ_i) oraz (δ_h).

Strumienie objętościowe przez warstwy l_i i l_h i kompleks $l_i/M/l_h$ są oznaczone odpowiednio przez J_{vl}, J_{vh} i J_{vs} . Strumienie substancji rozpuszczonej przez warstwy l_i i l_h oraz kompleks $l_i/M/l_h$ są oznaczone odpowiednio przez $J_{1l}, J_{1h}, J_{1s}, J_{2l}, J_{2h}$ i J_{2s} (ryc.).

MODEL MATEMATYCZNY

W celu obliczenia δ_i oraz δ_h dla ternarnych rozтворów nieelektrolitów skorzystamy z definicji stężeniowej liczby Rayleigha, którą przedstawia równanie (1). Jeśli zidentyfikujemy grubości δ_i i δ_h stężeniowych warstw granicznych l_i i l_h z d [20], wtedy przy pomocy relacji $\alpha_{ci} \beta_{ci} = g \frac{\partial \rho}{\partial C} (C_e - C_i) \times$



Ryc. Układ membranowy: M — membrana; l_i, l_h — stężeniowe warstwy graniczne (CBLs); ω_{ks} — współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej; P_l, P_h — ciśnienia hydrostatyczne na zewnątrz warstw; P_e, P_i — ciśnienia mechaniczne na granicach l_i/M oraz M/l_h ; C_{kl}, C_{kh} — stężenia roztworów na zewnątrz warstw; C_{ke}, C_{ki} — stężenia roztworów na granicach l_i/M oraz M/l_h ; J_{vl}, J_{vh} i J_{vs} — strumienie objętościowe odpowiednio przez warstwy l_i i l_h oraz kompleks $l_i/M/l_h$; J_{kl}, J_{kh} i J_{ks} — strumienie k -tej ($k = 1, 2$) substancji odpowiednio przez warstwy l_i i l_h oraz kompleks $l_i/M/l_h$.

FIG. 1. The membrane system: M — membrane; l_i, l_h — concentration boundary layers (CBLs); ω_{ks} — solute permeability coefficient; P_l, P_h — the mechanical pressures outside the boundaries; P_e, P_i — the mechanical pressure at boundaries l_i/M and M/l_h ; C_{kl}, C_{kh} — concentrations of solutions outside the boundaries; C_{ke}, C_{ki} — the concentrations of solutions at boundaries l_i/M and M/l_h ; J_{vl}, J_{vh} i J_{vs} — volume fluxes through the layers l_i and l_h , and complex $l_i/M/l_h$, respectively; J_{kl}, J_{kh} i J_{ks} — fluxes of k -th substance ($k = 1, 2$) through the layers l_i and l_h , and complex $l_i/M/l_h$, respectively.

$(\rho_l \delta_l)^{-1}$, $\alpha_{ch} \beta_{ch} = g \frac{\partial \rho}{\partial C} (C_h - C_l) (\rho_h \delta_h)^{-1}$, które układają na warstwy liniowy gradient stężenia [20], równanie (1) można zapisać w następującej postaci

$$\delta_l^3 = R_{cl} D_l \rho_l v_l \left\{ g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (C_{1e} - C_{1l}) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (C_{2e} - C_{2l}) \right] \right\}^{-1} \quad (2)$$

$$\delta_h^3 = R_{hl} D_h \rho_h v_h \left\{ g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (C_{1h} - C_{1i}) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (C_{2h} - C_{2i}) \right] \right\}^{-1} \quad (3)$$

W powyższych równaniach R_{cl} i R_{ch} oznaczają stężeniowe liczby Rayleigha odpowiednio dla warstw l_i i l_h , ρ_l i ρ_h są gęstościami, a v_l i v_h lepkościami kinematycznymi roztworów. Stężenia C_{1e} , C_{1i} , C_{2e} oraz C_{2i} można obliczyć w oparciu o równanie Ficka [21, 23], Nernsta-Plancka-Poissona [32, 33] czy Kedem-Katchalsky'ego [15–17, 19]. W obecnej pracy, podobnie jak w pracach poprzednich [14, 15], skorzystamy z równań Kedem-Katchalsky'ego, które dla warstw l_i i l_h oraz kompleksu $l_i/M/l_h$ zapiszemy w postaci

$$J_{1l} = \delta_l^{-1} [D_{1l}^i (C_{1e} - C_{1l}) + D_{2l}^i (C_{2e} - C_{2l})] + \frac{1}{2} J_{vl} (1 - \sigma_1^l \zeta_1) (C_{1e} + C_{1l}) \quad (4)$$

$$J_{1h} = \delta_h^{-1} [D_{1h}^h (C_{1h} - C_{1i}) + D_{2h}^h (C_{2h} - C_{2i})] + \frac{1}{2} J_{vh} (1 - \sigma_1^h \zeta_1) (C_{1h} + C_{1i}) \quad (5)$$

$$J_{2l} = \delta_l^{-1} [D_{1l}^i (C_{1e} - C_{1l}) + D_{2l}^i (C_{2e} - C_{2l})] + \frac{1}{2} J_{vl} (1 - \sigma_2^l \zeta_2) (C_{2e} + C_{2l}) \quad (6)$$

$$J_{2h} = \delta_h^{-1} [D_{1h}^h (C_{1h} - C_{1i}) + D_{2h}^h (C_{2h} - C_{2i})] + \frac{1}{2} J_{vh} (1 - \sigma_2^h \zeta_2) (C_{2h} + C_{2i}) \quad (7)$$

$$J_{1s} = \zeta_1 RT [\omega_{11} (C_{1h} - C_{1l}) + \omega_{21} (C_{2e} - C_{2l})] + \frac{1}{2} J_{vs} (1 - \sigma_1 \zeta_1) (C_{1h} + C_{1l}) \quad (8)$$

$$J_{2s} = \zeta_2 RT [\omega_{12} (C_{1h} - C_{1l}) + \omega_{22} (C_{2e} - C_{2l})] + \frac{1}{2} J_{vs} (1 - \sigma_2 \zeta_2) (C_{2h} + C_{2l}) \quad (9)$$

W stanie ustalonym spełnione są warunki

$$J_{1k} = J_{1h} = J_{1s} \quad (10)$$

$$J_{2l} = J_{2h} = J_{2s} \quad (11)$$

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

Korzystając z równań (4)–(12) otrzymujemy

$$C_{1e} - C_{1l} = \frac{\delta_l (A_1 + A_2) + \delta_l^2 (A_3 + A_4)}{D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_l (D_{11}^l + D_{22}^l) + \frac{1}{4} J_{vs}^2 \delta_l^2} \quad (13)$$

$$C_{2e} - C_{2l} = \frac{\delta_l (B_1 + B_2) + \delta_l^2 (B_3 + B_4)}{D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_l (D_{11}^l + D_{22}^l) + \frac{1}{4} J_{vs}^2 \delta_l^2} \quad (14)$$

$$C_{1h} - C_{1i} = \frac{\delta_h (K_1 - K_2) - \delta_h^2 (A_3 + K_4)}{D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_h (D_{11}^h + D_{22}^h) + \frac{1}{4} J_{vs}^2 \delta_h^2} \quad (15)$$

$$C_{2h} - C_{2i} = \frac{\delta_h (Z_1 - Z_2) - \delta_h^2 (B_3 + Z_4)}{D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_h (D_{11}^h + D_{22}^h) + \frac{1}{4} J_{vs}^2 \delta_h^2} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} A_1 &= \zeta_1 D_{22}^l (\omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{21} \Delta \pi_2) - \zeta_2 D_{21}^l (\omega_{12} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2), \\ A_2 &= J_{vs} [D_{21}^l C_{2l} - D_{22}^l C_{1l} + D_{22}^l (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 - D_{21}^l (1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2], \\ A_3 &= \frac{1}{2} J_{vs} \zeta_1 (\omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{21} \Delta \pi_2), \\ A_4 &= \frac{1}{2} J_{vs}^2 [(1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 - C_{1l}], \\ B_1 &= \zeta_2 D_{11}^l (\omega_{12} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2) - \zeta_1 D_{12}^l (\omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{21} \Delta \pi_2), \\ B_2 &= J_{vs} [D_{12}^l C_{1l} - D_{11}^l C_{2l} + D_{11}^l (1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2 - D_{12}^l (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1], \\ B_3 &= \frac{1}{2} J_{vs} \zeta_2 (\omega_{12} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2), \\ B_4 &= \frac{1}{2} J_{vs}^2 [(1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2 - C_{2l}], \\ K_1 &= \zeta_1 D_{22}^h (\omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{21} \Delta \pi_2) - \zeta_2 D_{21}^h (\omega_{12} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2), \\ K_2 &= J_{vs} [D_{22}^h C_{1h} - D_{21}^h C_{2h} + D_{22}^h (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 + D_{21}^h (1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2], \\ K_4 &= \frac{1}{2} J_{vs}^2 (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1, \quad Z_4 = \frac{1}{2} J_{vs}^2 (1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2, \\ Z_1 &= \zeta_2 D_{11}^h (\omega_{12} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2) - \zeta_1 D_{12}^h (\omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{21} \Delta \pi_2), \\ Z_2 &= J_{vs} [D_{12}^h C_{1h} + D_{22}^h C_{2h} + D_{11}^h (1 - \sigma_2 \zeta_2) \bar{C}_2 - D_{12}^h (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1], \\ \bar{C}_1 &= \frac{1}{2} (C_{1h} + C_{1l}), \quad \bar{C}_2 = \frac{1}{2} (C_{2h} + C_{2l}), \\ \Delta \pi_1 &= RT (C_{1h} - C_{1l}), \quad \Delta \pi_2 = RT (C_{2h} - C_{2l}), \\ J_{vs} &= L_{ps} (\Delta P - \zeta_1 \sigma_1 \Delta \pi_1 - \zeta_2 \sigma_2 \Delta \pi_2) \end{aligned}$$

Uwzględniając równania (13)–(16) odpowiednio w równaniach (2) i (3) oraz zakładając, że $D_l = D_{11}^l$ oraz $D_h = D_{11}^h$ otrzymujemy następujący układ równań

$$\gamma_1 \delta_l^5 + \gamma_2 \delta_l^4 - \gamma_3 \delta_l^2 - \gamma_4 \delta_l - \gamma_5 = 0 \quad (17)$$

$$\chi_1 \delta_h^5 - \chi_2 \delta_h^4 + \chi_3 \delta_h^2 - \chi_4 \delta_h - \chi_5 = 0 \quad (18)$$

gdzie

$$\gamma_1 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (A_3 + A_4) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (B_3 + B_4) \right],$$

$$\gamma_2 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (A_1 + A_2) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (B_1 + B_2) \right],$$

$$\chi_1 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (A_3 + K_4) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (B_3 + Z_4) \right],$$

$$\chi_2 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (Z_1 - K_2) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (Z_1 - Z_2) \right],$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{4} J_{vs}^2 R_{Cl} \rho_l v_l D_{11}^l,$$

$$\gamma_4 = \frac{1}{2} J_{vs} R_{Cl} \rho_l v_l D_{11}^l (D_{11}^l + D_{11}^l),$$

$$\gamma_5 = R_{Cl} \rho_l v_l D_{11}^l (D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l),$$

$$\chi_3 = \frac{1}{4} J_{vs}^2 R_{Ch} \rho_h v_h D_{11}^h,$$

$$\chi_4 = \frac{1}{2} J_{vs} R_{Ch} \rho_h v_h D_{11}^h (D_{11}^h (D_{11}^h + D_{11}^h),$$

$$\chi_5 = R_{Ch} \rho_h v_h D_{11}^h (D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h).$$

Dyskusja otrzymanych zależności prowadzi do następujących wniosków:

1. Dla roztworów binarnych (np. zakładając, że roztwór tworzy substancja oznaczona indeksem „1”, $D_{22}^l = D_{22}^h = D_{21}^l = D_{12}^l = D_{21}^h = D_{12}^h = 0$),

$$C_{1e} - C_{1l} = \frac{\delta_l (A_3 + A_4)}{\frac{1}{2} J_{vs} (D_{11}^l + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_l)} \quad (19)$$

$$= \frac{\{\zeta_1 \omega_{11} \Delta \pi_1 + J_{vs} [(1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 - C_{1l}]\} \delta_l}{D_{11}^l + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_l}$$

$$C_{1e} - C_{1l} = \frac{\delta_l (A_3 + K_4)}{\frac{1}{2} J_{vs} (D_{11}^h + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_h)} \quad (20)$$

$$= \frac{\{\zeta_1 \omega_{11} \Delta \pi_1 + J_{vs} [(1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 - C_{1l}]\} \delta_h}{D_{11}^h + \frac{1}{2} J_{vs} \delta_h}$$

$$A_3 = \frac{1}{2} J_{vs} \zeta_1 \omega_{11} \Delta \pi_1,$$

$$A_4 = \frac{1}{2} J_{vs}^2 [(1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1 - C_{1l}],$$

$$K_4 = \frac{1}{2} J_{vs}^2 (1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1, \quad J_{vs} = L_{ps} (\Delta P - \sigma_1 \zeta_1 \Delta \pi_1).$$

2. Dla $J_{vs} = 0$, otrzymujemy warunek $A_3 = A_4 = B_3 = B_4 = K_4 = Z_4 = 0$, który upraszcza równania (13)–(16) do postaci

$$C_{1e} - C_{1l} = \delta_l (A_1 + A_2) (D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l)^{-1} \quad (21)$$

$$C_{2e} - C_{2l} = \delta_l (B_1 + B_2) (D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l)^{-1} \quad (22)$$

$$C_{1h} - C_{1i} = \delta_h (K_1 - K_2) (D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h)^{-1} \quad (23)$$

$$C_{2h} - C_{2i} = \delta_h (Z_1 - Z_2) (D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h)^{-1} \quad (24)$$

3. Przy pomocy $A_3 = A_4 = B_3 = B_4 = K_4 = Z_4 = 0$ równania (17) i (18) można uprościć do postaci

$$\delta_l = (\gamma_5 \gamma_2^{-1})^{0,25} \quad (23)$$

$$\delta_h = (\chi_5 \chi_2^{-1})^{0,25} \quad (24)$$

gdzie

$$\gamma_2 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (A_1 + A_2) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (B_1 + B_2) \right],$$

$$\chi_2 = g \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) (Z_1 - K_2) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_2} \right) (Z_1 - Z_2) \right],$$

$$\gamma_5 = R_{Cl} \rho_l v_l D_{11}^l (D_{11}^l D_{22}^l - D_{21}^l D_{12}^l),$$

$$\chi_5 = R_{Ch} \rho_h v_h D_{11}^h (D_{11}^h D_{22}^h - D_{21}^h D_{12}^h).$$

4. Dla roztworów binarnych (np. zakładając, że roztwór tworzy substancja oznaczona indeksem „1”, $D_{22}^l = D_{22}^h = D_{21}^l = D_{12}^l = D_{21}^h = D_{12}^h = 0$) równania (23) i (24) można zapisać w postaci

$$\delta_l = R_{Cl}^{0,25} \left\{ (D_{11}^l)^2 v_l \rho_l \left[gRT \zeta_1 \omega_{11} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C_1} \right) \times (C_{1h} - C_{1l}) \right]^{-1} \right\}^{0,25} \quad (25)$$

$$\delta_h = R_{Ch}^{0,25} \left\{ (D_{11}^h)^2 v_h \rho_h \left[gRT \zeta_1 \omega_{11} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \times (C_{1h} - C_{1l}) \right]^{-1} \right\}^{0,25} \quad (26)$$

Na podstawie równań (13)–(16), można obliczyć dla stanu ustalonego wartość dodatkowej różnicy stężeń generowanych w procesie formowania się stężeńowych warstw granicznych w otoczeniu membrany, zmniejszającej różnicę stężeń na membranie. Ponadto równania pokazują, że przepływy objętościowe mają istotny wpływ na wartość owych różnic stężeń. Wpływ ten jest istotny wtedy, gdy wartość strumienia adwekcyjnego substancji rozpuszczonej, który ilustrowany jest przez np. $J_{vs}(1 - \sigma_1 \zeta_1) \bar{C}_1$, $J_{vs} \bar{C}_{1l}$ i $J_{vs} \bar{C}_{1h}$ są porównywalne z wartością strumienia dyfuzyjnego. Ponieważ wypadkowy strumień objętościowy jest generowany przez dwa bodźce termodynamiczne (ΔP i $\Delta \pi$), można łatwo pokazać jaki jest udział przepływów objętościowych generowanych przez te bodźce w redukcji różnic stężeń, opisywanych przez równania (13)–(16). Z kolei równania (17) i (18) pokazują jaki jest wpływ przepływów objętościowych, wywoływanych przez jednocześnie działające bodźce: hydrostatyczny (ΔP) i osmotyczny ($\Delta \pi$), na grubość stężeńowych warstw granicznych. Przedstawione w pracy równania nadają się do obliczeń numerycznych.

Wyniki prostych obliczeń grubości stężeńowych warstw granicznych uzyskanych na podstawie równań (25) i (26) przedstawiono w pracy [17].

LITERATURA

- [1] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. Phys. Rev. E (2000), 62, 2238–2251.

- [2] SŁĘZAK A., SŁĘZAK I. H., SŁĘZAK K.: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single-membrane system. *Desalination* (2005), 184, 113–123.
- [3] EISENBERG S. R., GRODZINSKY A. J.: Electrical modulated membrane permeability. *J. Membr. Sci.* (1984), 19, 173–194.
- [4] COGOLI A., GMÜNDER F. K.: Gravity effects on single cells: techniques, findings and theory. *Abv. Space Biol. Med.* (1991), 1, 183–248.
- [5] RASTOGI R. P., SRIVASTAVA R.C.: Interfacial-mediated oscillatory phenomena. *Adv. Colloid Interfac. Sci.* (2001), 93, 1–75.
- [6] BOEKER E., VAN GRONDELL R.: *Environmental physics*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [7] SCHLICHTING H., GERSTEN K.: *Boundary layer theory*, Springer, Berlin, 2000.
- [8] BARY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [9] PEPPIN S. S. L., ELLIOTT J. A. W.: Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. *Adv. Colloid Interfac. Sci.* (2001), 92, 1–72.
- [10] KARGOL M.: A more general form of Kedem and Katchalsky's practical equations, *J. Biol. Phys.* (1996), 22, 15–26.
- [11] KARGOL A.: Modified Kedem-Katchalsky equations and their applications, *J. Membrane. Sci.* (2000), 174, 43–53.
- [12] RUBINSTEIN I., ZALTZMANN B.: Electroosmotic slip of the second kind and instability in concentration polarisation at electrodialysis membranes. *Mathemat. Models Method. Appl. Sci.* (2001), 11, 263–300.
- [13] DWORECKI K., SŁĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Evolution of concentration field in a membrane system. *J. Biochem. Biophys. Methods* (2005), 62, 153–162.
- [14] DWORECKI K., SŁĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 26, 594–600.
- [15] SŁĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [16] SŁĘZAK A., SŁĘZAK I. H., ZYSKA A., JASIK-SŁĘZAK J., BRYLL A.: Mathematical model equation of the volume flows through polymeric membrane of heterogeneous non-ionic solutions. *Polym. Med.* (2005), 35, 4, 13–18.
- [17] SŁĘZAK A., SŁĘZAK I. H., BRYLL A., JASIK-SŁĘZAK J., MŁYNARSKI J.: Mathematical model describing thickness changes of concentration boundary layers controlled by polymeric membrane parameters and concentration Rayleigh number. *Polym. Med.* (2006), 36, 1, 41–46.
- [18] GRZEGORCZYN S., SŁĘZAK A.: Time characteristics of electromotive force in single-membrane cell for stable and unstable conditions of reconstructing of concentration boundary layers. *J. Membr. Sci.* (2006), 280, 485–493.
- [19] SŁĘZAK A., TURCZYŃSKI B.: Modification of the Kedem-Katchalsky equations. *Biophys. Chem.* (1986), 24, 173–178.
- [20] SŁĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membr. Sci.* (1985), 23, 71–81.
- [21] SİSTAT P., POURELLY G.: Chronopotentiometric response of an ion exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Membr. Sci.* (1997), 123, 121–131.
- [22] KROL J. J., WESSLING M., STRATHMAN N.: Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.* (1999), 162, 155–164.
- [23] DWORECKI K., SŁĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [24] ANTONENKO Y. N., POHL P., ROSENFELD E.: Visualization of the reaction layer in the immediate. *Archiv. Biochem. Biophys.* (1996), 333, 225–232.
- [25] DWORECKI K.: Interferometric investigations of the near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [26] FERNANDEZ J., RUIZ-BEVIA F., SALCEDO-DIAZ R.: Measurements by holographic interferometry of concentration profiles in dead-end ultrafiltration of polyethylene glycol solutions. *J. Membr. Sci.* (2004), 229, 187–197.
- [27] WINNE D.: Unstirred layer as a diffusion barrier in vitro and in vivo. W: *Intestinal absorption and secretion*, F. Skadhause and K. Heintse (eds.) MTP-Press, Lancaster, 1981, 21–38.
- [28] MCCLAUGIN S. G. A., DILGER J. P.: Transport of protons across membranes by weak acids. *Physiol. Rev.* (1980), 60, 825–863.

- [29] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. *Biochim. Biophys. Acta* (1973), 298, 27–31.
- [30] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial "unstirred" layers in a absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185–204.
- [31] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [32] MURFY W. D., MANZANARES J. A., MAFE S., REISS H.: A numerical study on the equilibrium and nonequilibrium diffuse double layer in electrochemical cells. *J. Phys. Chem.* (1992), 96, 9983–9991.
- [33] RUBINSTEIN I., SEGEL L. A.: Breakdown of

a stationary solution to the Nernst-Planck-Poisson equations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1979), 75, 936–940.*

Adres autorów:

Katedra Biologii i Biofizyki
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19b
tel. (034) 325 0395
tel./fax (034) 361 3876
e-mail: ajslezak@zim.czyst.pl

Adres do korespondencji:

42-575 Strzyżowice, ul. Podwale 23
e-mail: ajslezak@zim.pcz.czyst.pl

• • • • •