

# Nieliniowe efekty osmotyczne w układzie zawierającym membranę polimerową i niejednorodne wodne roztwory amoniaku i kwasu solnego

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Zakład Biofizyki, Wydział Zarządzania  
Politechnika Częstochowska

---

## Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych objętościowych przepływów osmotycznych w układzie jedno-membranowym, zawierającym horyzontalną i symetryczną membranę rozdzielającą wodę, binarne lub ternarne roztwory elektrolitów. Jako roztworów binarnych użyto wodnych roztworów amoniaku lub HCl. Z kolei amoniak w  $0.2 \text{ mol l}^{-1}$  lub  $0.3 \text{ mol l}^{-1}$  roztworze HCl lub HCl w  $0.25 \text{ mol l}^{-1}$  lub  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  wodnym roztworze amoniaku, były używane jako roztwory ternarne.

Zbadano strumień objętościowy w konfiguracji A i B układu jedno-membranowego w polu grawitacyjnym. W konfiguracji A woda znajdowała się w przedziale nad membraną, a roztwór pod membraną. W konfiguracji B pozycja wody i roztworu była odwrotna.

Na podstawie eksperymentalnych wyników badań zademonstrowano efekt wzmacniania objętościowego strumienia osmotycznego wodnych roztworów amoniaku i HCl w układzie jedno-membranowym. Te wyniki zinterpretowano w kategorii niestabilności konwekcyjnych, zmniejszających grubość stężeńiowych warstw granicznych.

**Słowa kluczowe:** Transport membranowy, stężeńiowe warstwy graniczne, niestabilność Rayleigha-Benarda

---

Nonlinear osmotic effects in the system contained the polymeric membrane and non-homogeneous aqueous ammonia and HCl solutions

### **Summary**

In this paper, the results of an experimental study of volume osmotic flows in a single membrane system, which contains horizontal, symmetrical polymeric membrane separating water and binary or ternary electrolyte solutions are presented. As binary solutions, aqueous ammonia or HCl solutions were used, whereas ammonia in  $0.2 \text{ mol l}^{-1}$  or  $0.3 \text{ mol l}^{-1}$  aqueous HCl solution or HCl in  $0.25 \text{ mol l}^{-1}$  or HCl in  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  aqueous ammonia solution were used as ternary solutions.

The volume flux in configurations A and B of a single-membrane system in a gravitational field were studied. In configuration A, water was placed in a compartment above the membrane and the solution below the membrane. In configuration B the position of water and solution was reversed.

On the basis of experimental results, the effect of amplification of volume osmotic flux of aqueous ammonia and HCl solutions in the single-membrane system was demonstrated. The results were interpreted within the convectional instability category, decreasing the thicknesses of the concentration boundary layers.

**Key words:** Membrane transport, concentration boundary layers, Rayleigh-Benard instability

---

## WPROWADZENIE

Zgodnie z zasadami termodynamiki nierównowagowej, w układach znajdujących się w stanie bliskim równowadze obowiązują liniowe związki między bodźcami a przepływami termodynamicznymi oraz spełniona jest zasada o minimum źródła entropii w stanie stacjonarnym nazywana *zasadą Glansdorffa-Prigogine'a* [1]. W tych warunkach układ termodynamiczny jest stabilny, co oznacza, że jego powrót do stanu wyjściowego, po zadziałaniu zaburzenia bodźca czy przepływu, odbywa się z pewnym tłumieniem, po upływie pewnego czasu relaksacji. Oznacza to, że w tej sytuacji nie ma warunków do kreacji nowych struktur uporządkowanych, które są przejawem rozwoju czy ewolucji układu [2].

Inaczej jest w układach znajdujących się w stanie dalekim od równowagi, gdzie nie obowiązują liniowe związki między bodźcami a przepływami termodynamicznymi. Układ może osiągnąć stan stacjonarny, który jest jednak niestabilny. W przypadku zadziałania fluktuacji bodźca o wartości ponadprogowej, przepływ może ulec wzmocnieniu, co spowoduje wzrost szybkości produkcji entropii nie podlegającej zasadzie Glansdorffa-Prigogine'a [3]. Takiemu procesowi towarzyszy zazwyczaj tworzenie się wyżej zorganizowanych struktur o mniejszej entropii. Przy wystarczającym dopływie energii, materii i informacji, układ może przejść w nowy stan stacjonarny, zachowujący się stabilnie, dopóki ponowna fluktuacja o wartości ponadprogowej nie spowoduje przejścia do stanu jeszcze bardziej zorganizowanego, o jeszcze większej szybkości tworzenia entropii [4,5].

Znanych jest wiele systemów, w których procesy fizyczne, chemiczne, społeczne, psychiczne czy ekonomiczne zachodzą zgodnie z tym mechanizmem [2]. Procesy tego rodzaju noszą nazwę procesów porządkujących przez fluktuacje. Tworzące się w ten sposób nierównowagowe struktury noszą nazwę systemów (struktur) dyssypatywnych, gdyż towarzyszy im wzrost źródła entropii, a zatem wzrost dyssypacji energii [2, 5]. Do prostych przykładów systemów dyssypatywnych należy konwekcja swobodna, cyklony czy huragany. Bardziej złożonym przykładem jest zjawisko laserowe, komórki Benarda czy reakcja Biołusowa-Żabotyńskiego [5].

W stabilnych warunkach izotermicznych bez reakcji chemicznych, transport w układach membranowych ma charakter osmotyczno-dyfuzyjny [6]. W tych warunkach po obydwu stronach membrany powstają spontanicznie stężeniowe warstwy graniczne. W warunkach sprzyjających kreacji konwekcji swobodnej, owe warstwy ulegają destrukcji, sterowanej przy pomocy stężeniowej liczby Rayleigha [7]. Oznacza to, że w warunkach niestabilnych transport membranowy ma najczęściej charakter osmotyczno-dyfuzyjno-konwekcyjny [8].

Należy zaznaczyć, że konwekcja może mieć postać swobodną (grawitacyjną) lub wymuszoną (wywoływaną przez intensywne mechaniczne mieszanie roztworów rozdzielanych przez membranę) [8].

Membranowy system dyssypatywny, cechuje się występowaniem łamania symetrii (anizotropii) i kreacją złożonych, czasami chaotycznych struktur, które żyjąc dzięki dyssypacji energii, zmuszone są do nieustannej akumulacji zasobów energetyczno-materialnych [7]. Ich trwanie składa się z okresów stabilności, na których końcu znajdują się punkty bifurkacyjne, po przekroczeniu których pojawiają się okresy chaosu i kryzysu struktury [2]. Bifurkacja działa więc jak przełącznik struktury do dwóch różnych stanów: stabilnego lub niestabilnego, z których jeden może być lepszy a drugi gorszy.

Występowanie bifurkacji jest matematycznie opisaną prawidłowością przyrody [5]. Doświadczalne dowody tych stwierdzeń przedstawiono w kilku poprzednich pracach [np. 6, 8-10]. W pracach tych pokazano, że wartość objętościowego strumienia osmotycznego zależy od konfiguracji układu jednomembranowego oraz właściwości fizykochemicznych i składu roztworów rozdzielanych przez membranę. Wykazano także, że wartość owego strumienia jest większa w warunkach konwekcyjnych niż bezkonwekcyjnych. Stwierdzono także, że w przypadku zarówno trójskładnikowych roztworów nieelektrolitycznych jak i elektrolitycznych objętościowy strumień osmotyczny jest nieliniową funkcją gradientu stężenia. Specyfika nieliniowych efektów w przepływach objętościowych jest uzależniona od składu roztworów trójskładnikowych.

W obecnej pracy zostaną pokazane kolejne nieliniowe efekty w przepływach objętościowych trójskładnikowych roztworów elektrolitycznych, tj. wodnych roztworów amoniaku ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) i/lub  $\text{HCl}$ , przez membranę z octanu celulozy (*Nephrophan*).

## MATERIAŁ I METODY

Badania przepływów objętościowych przeprowadzono za pomocą zestawu pomiarowego opisanego w poprzedniej pracy [11]. Układ jedno-membranowy składał się z dwóch cylindrycznych naczyń pomiarowych (U, D) o jednakowej objętości ( $V$ ) spełniającej warunek  $V_u = V_d = 200 \text{ cm}^3$ . Naczynie U zawierało badany roztwór binarny (wodny roztwór jednego związku chemicznego) lub ternarny (wodny roztwór dwóch związków chemicznych), natomiast naczynie D – czystą wodę. Jednym ze związków użytych w eksperymentach była  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a drugim  $\text{HCl}$ .

We wszystkich eksperymentach nie używano mieszania mechanicznego zawartości przedziałów U i D. Owe naczynia rozdzielala membrana *Nephrophan* o powierzchni  $S=3,36 \text{ cm}^2$  i właściwościach transportowych określonych przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej ( $L_p$ ), odbicia ( $\sigma$ ) oraz przepuszczalności dyfuzyjnej ( $\omega$ ). Wartości tych współczynników dla  $\text{NH}_4\text{OH}$  (indeks 1) i  $\text{HCl}$  (indeks 2), wyznaczone w serii niezależnych doświadczeń, wynoszą:  $L_p=5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $\sigma_1=0,01$ ,  $\sigma_2=0,08$ ,  $\omega_1=2,7 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$  oraz  $\omega_2=3,3 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

We wszystkich eksperymentach membrana była usytuowana w płaszczyźnie horyzontalnej. Do naczynia U podłączono wyskalowaną (z dokładnością do  $0,5 \text{ mm}^3$ ) pipetę (K) ustawioną w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny membrany. Z kolei naczynie D było połączone z rezerwuarem wody (N), o regulowanej wysokości ustawiania względem pipety K. Umożliwiało to kompensację ciśnienia hydrostatycznego ( $\Delta P=0$ ) występującego w zestawie pomiarowym. Strumień objętościowy obliczono na podstawie pomiarów zmiany objętości ( $\Delta V$ ) w pipecie K zachodzącej w czasie  $\Delta t$ , przez powierzchnię membrany  $S$ , stosując wzór  $J_v=(\Delta V)S^{-1}(\Delta t)^{-1}$  dla  $\Delta P=0$ . Przepływy objętościowe zachodziły od naczynia D do naczynia U.

Zgodnie z procedurą opisaną w poprzedniej pracy [6], każdy eksperyment przeprowadzono dla konfiguracji A i B układu membranowego. W konfiguracji A przedział nad membraną był wypełniony wodą, a przedział pod membraną – badanym roztworem. W konfiguracji B przedziały nad i pod membraną zawierały odpowiednio badany roztwór i wodę. Badania przepływów objętościowych w obydwu konfiguracjach, polegały na wyznaczeniu czasowej charakterystyki strumienia objętościowego ( $J_{vA}$ ,  $J_{vB}$ ) dla różnych stężeń roztworów. Eksperyment prowadzono do chwili uzyskania stanu stacjonarnego.

Każdą serię pomiarową powtarzano 3 razy. Błąd względny popełniany przy wyznaczaniu  $J_v$  nie był większy niż 3%. Na podstawie charakterystyk  $J_{vA}=f(t)$ ,  $J_{vB}=f(t)$  dla stanu stacjonarnego sporządzono charakterystyki  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$ ,  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$ ,  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  i  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$ . Stężeniowe charakterystyki  $J_{vA}$ ,  $J_{vB}$  wykorzystano do obliczenia stężeniowych zależności współczynników wzmocnienia ( $a_{1A}$ ,  $a_{2A}$ ,  $a_{1B}$ ,  $a_{2B}$ ):  $a_{1A} = f(C_1)_{C_2=const.}$ ,  $a_{1B} = f(C_1)_{C_2=const.}$ ,  $a_{2A} = f(C_2)_{C_1=const.}$  i  $a_{2B} = f(C_2)_{C_1=const.}$ . Badania przeprowadzono w warunkach izotermicznych dla  $T=295 \text{ K}$ .

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Wyniki przeprowadzonych badań przepływów objętościowych przedstawiono na rycinach. 1-4. Na rycinie 1 zilustrowano zależność doświadczalną  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  dla konfiguracji A. Wykres 1 pokazuje, że wzrost wartości  $\Delta C_1$  w roztworach binarnych ( $\Delta C_2=0$ ), wywołuje liniowy wzrost strumienia  $J_{vA}$ . W przeciwieństwie do roztworów binarnych, wzrost wartości  $\Delta C_1$  w roztworach ternarych ( $\Delta C_2>0$ ), wywołuje nieliniowy wzrost wartości strumienia  $J_{vA}$ . W przypadku krzywej 2 ( $\Delta C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vA}$  osiąga względnie małe wartości, w niewielkim stopniu zależne od wartości  $\Delta C_1$  aż do  $\Delta C_1 \leq 0,4375 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_1 > 0,4375 \text{ mol l}^{-1}$   $J_{vA}$  osiąga znacznie większe wartości silnie zależne od wartości  $\Delta C_1$ . Największy wzrost wartości  $J_{vA}$  przypada na przedział  $0,4375 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_1 \geq 0,4375 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vA}$  rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_1$ . W przypadku krzywej 3 ( $\Delta C_2=0,3 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vA}$  osiąga wartości praktycznie niezależne od wartości  $\Delta C_1$  aż do  $\Delta C_1 \leq 0,625 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_1 > 0,625 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vA}$  osiąga znacznie większe wartości silnie zależne od wartości  $\Delta C_1$ . W tym przypadku największy wzrost wartości  $J_{vA}$  przypada na przedział  $0,625 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,75 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_1 \geq 0,625 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vA}$  rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_1$ .

Na rycinie 2 przedstawiono zależność  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  dla konfiguracji B. Wykres 1 pokazuje, że wzrost wartości  $\Delta C_1$  w roztworach binarnych ( $\Delta C_2=0$ ), wywołuje liniowy wzrost strumienia  $J_{vB}$ . Jednak w tym przypadku, dla tych samych wartości  $\Delta C_1$ , wartości  $J_{vB}$  są prawie 7-krotnie mniejsze od wartości  $J_{vA}$  zilustrowanych na rycinie 1 przy pomocy wykresu 1. W przeciwieństwie do roztworów binarnych i konfiguracji A, wzrost wartości  $\Delta C_1$  w roztworach ternarych ( $\Delta C_2>0$ ), wywołuje nieliniowe zmniejszanie się wartości strumienia  $J_{vB}$ . W przypadku krzywej 2 ( $\Delta C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vB}$  osiąga względnie duże wartości nieliniowo zależne od wartości  $\Delta C_1$  aż do  $\Delta C_1 \leq 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_1 > 0,5 \text{ mol l}^{-1}$   $J_{vB}$  osiąga znacznie mniejsze wartości liniowo zależne od wartości  $\Delta C_1$ . Największy spadek wartości  $J_{vB}$  przypada na przedział  $0,375 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . W przypadku krzywej 3 ( $\Delta C_2=0,3 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vB}$  osiąga stosunkowo duże wartości nieliniowo zależne od wartości  $\Delta C_1$  aż do  $\Delta C_1 \leq 0,8125 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_1 > 0,8125 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vB}$  osiąga wartości liniowo zależne od wartości  $\Delta C_1$ . W tym przypadku największy spadek wartości  $J_{vB}$  przypada na przedział  $0,625 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,75 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_1 \geq 0,625 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vB}$  rośnie liniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_1$ .

Na rycinie 3 przedstawiono zależność  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$  dla konfiguracji A. Wykres 1 pokazuje, że wzrost wartości  $\Delta C_2$  w roztworach binarnych ( $\Delta C_1=0$ ), wywołuje liniowy

wzrost strumienia  $J_{vA}$ . W przeciwieństwie do roztworów binarnych, wzrost wartości  $\Delta C_2$  w roztworach ternarnych ( $\Delta C_1 > 0$ ), wywołuje początkowo wzrost a następnie nieliniowe zmniejszanie się wartości strumienia  $J_{vA}$ . W przypadku krzywej 2 ( $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vA}$  osiąga względnie duże wartości, nieliniowo zależne od wartości  $\Delta C_2$  aż do  $\Delta C_2 \leq 0,125 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_2 > 0,125 \text{ mol l}^{-1}$   $J_{vB}$  osiąga znacznie mniejsze wartości liniowo zależne od wartości  $\Delta C_2$ . Największy spadek wartości  $J_{vA}$  przypada na przedział  $0,1 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_2 \leq 0,125 \text{ mol l}^{-1}$ . W przypadku krzywej 3 ( $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vA}$  osiąga stosunkowo duże wartości nieliniowo zależne od wartości  $\Delta C_2$  aż do  $\Delta C_2 \leq 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_2 > 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vA}$  osiąga wartości liniowo zależne od wartości  $\Delta C_2$ . W tym przypadku największy spadek wartości  $J_{vB}$  przypada na przedział  $0,2 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_2 \leq 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_2 \geq 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vA}$  rośnie liniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_2$ .

Na rycinie 4 zilustrowano zależność doświadczalną  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$  dla konfiguracji B. Wykres 1 pokazuje, że wzrost wartości  $\Delta C_2$  w roztworach binarnych ( $\Delta C_1 = 0$ ), wywołuje liniowy wzrost strumienia  $J_{vB}$ . Jednak w tym przypadku, dla tych samych wartości  $\Delta C_2$ , wartości  $J_{vB}$  są ponad 20-krotnie większe od wartości  $J_{vB}$  zilustrowanych na rycinie 3 przy pomocy wykresu 1. W przeciwieństwie do roztworów binarnych, wzrost wartości  $\Delta C_2$  w roztworach ternarnych ( $\Delta C_1 > 0$ ), wywołuje nieliniowy wzrost wartości strumienia  $J_{vB}$ . W przypadku krzywej 2 ( $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vB}$  osiąga względnie małe wartości w niewielkim stopniu zależne od wartości  $\Delta C_2$  aż do  $\Delta C_2 \leq 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_1 > 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$   $J_{vB}$  osiąga znacznie większe wartości silnie zależne od wartości  $\Delta C_2$ . Największy wzrost wartości  $J_{vB}$  przypada na przedział  $0,2125 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_2 \leq 0,225 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_2 \geq 0,2125 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vB}$  rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_2$ . W przypadku krzywej 3 ( $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ),  $J_{vB}$  osiąga wartości praktycznie niezależne od wartości  $\Delta C_2$  aż do  $\Delta C_2 \leq 0,175 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $\Delta C_2 > 0,175 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vB}$  osiąga znacznie większe wartości silnie zależne od wartości  $\Delta C_2$ . W tym przypadku największy wzrost wartości  $J_{vB}$  przypada na przedział  $0,175 \text{ mol l}^{-1} < \Delta C_1 \leq 0,2 \text{ mol l}^{-1}$ . Ponadto dla  $\Delta C_2 \geq 0,175 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $J_{vB}$  rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem wartości  $\Delta C_2$ .

Porównanie wykresów 2 i 3 z wykresem 1 przedstawionych na rycinie 1 pokazuje, że dla  $\Delta C_1 > 0,75 \text{ mol l}^{-1}$  (w przypadku wykresu 2) i dla  $\Delta C_1 > 0,875 \text{ mol l}^{-1}$  (w przypadku wykresu 3)  $J_{vA}$  powinien być sumą strumienia wywołanego przez  $\Delta C_1$  i  $\Delta C_2$ . Tak jednak nie jest, gdyż ów strumień jest sumą strumienia wywołanego przez  $\Delta C_2$  i podwojonego strumienia wywołanego przez  $\Delta C_1$ . Oznacza to, że w roztworach binarnych  $\text{NH}_4\text{OH}$  występuje w postaci prawie niezdisocjowanej. Co więcej, w  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  wodnym roztworze

amoniaku o temperaturze 18°C znajduje się (w procentach molowych) 46,2%  $\text{NH}_3$ , 52,4%  $\text{NH}_4\text{OH}$  i 1,4%  $[\text{NH}_4]^+$  [12]. Oznacza to, że stopień dysocjacji tego związku chemicznego wynosi 1,4%. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia stopień dysocjacji maleje. W związku z tym różnica ciśnień osmotycznych  $\text{NH}_4\text{OH}$  w roztworze binarnym wynosi  $\Delta\pi_1=RT\Delta C_1$ . Należy sądzić, że w roztworach ternarnych, w obecności  $\text{HCl}$ , ustala się następująca równowaga



Oznacza to, że obecność  $\text{HCl}$  powoduje całkowitą dysocjację  $\text{NH}_4\text{OH}$  i wzrost różnicy ciśnień osmotycznych do wartości  $\Delta\pi_1=2RT\Delta C_1$ .  $\text{HCl}$  zarówno w roztworach binarnych jak i ternarnych występuje w postaci dysocjowanej, gdyż należy do silnych elektrolitów. W związku z tym różnica ciśnień osmotycznych  $\text{HCl}$  wynosi  $\Delta\pi_2=2RT\Delta C_2$ . Zasada addytywności różnic ciśnień osmotycznych i wywoływanych przez nie strumieni objętościowych jest spełniona także w przypadku wyników badań przedstawionych na rycinach 2 i 3. Nie jest spełniona natomiast w przypadku wyników przedstawionych na rycinie 4.

### EFEKT AMPLIFIKACJI PRZEPŁYWÓW OSMOTYCZNYCH

Właściwości amplifikacyjne badanego układu membranowego w odniesieniu do przepływów objętościowych, wynikają z porównania nieliniowych (dla roztworów ternarnych) i liniowych (dla roztworów binarnych) charakterystyk  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ ,  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$ ,  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$  i  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = \text{const.}}$ . Miarą owych właściwości jest współczynnik wzmocnienia, którego definicję przedstawia wyrażenie

$$a_{ki} = (\Delta J_{vi})_{\text{ter}} (\Delta J_{vi})_{\text{bi}}^{-1} \quad (1)$$

gdzie:  $(\Delta J_{vi})_{\text{ter}}$ ,  $(\Delta J_{vi})_{\text{bi}}$  – zmiana strumienia objętościowego odpowiednio w roztworach ternarnych i binarnych wywołana taką samą zmianą stężenia,  $i=A, B$  oznacza konfigurację układu membranowego oraz  $k=1, 2$  odnosi się do składnika roztworu.

Na rycinie 5 przedstawiono charakterystyki  $a_{1A} = f(C_1)$  dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i dla  $C_2=0,3 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2), obliczone na podstawie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  przedstawionych na rycinie 1. Każda z krzywych przedstawionych na tym rycinie posiada maksimum  $a_{1A}$ : dla  $C_1=0,48 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{1A}=18,16$  (krzywa 1) oraz dla  $C_1=0,67 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{1A}=20,01$  (krzywa 2). Oznacza to, że w przypadku roztworów ternarnych strumień objętościowych jest odpowiednio ponad 18-krotnie i 20-krotnie większy od strumienia



objętościowego roztworów binarnych. Ponadto dodatni współczynnik amplifikacji wskazuje, że badany układ membranowy ustawiony w konfiguracji A cechuje się dodatnim sprzężeniem zwrotnym, w zakresie generowania strumienia objętościowego  $J_{vA}$  przez  $\Delta C_1$  sterowaną przez  $\Delta C_2$ .

Na rycinie 6 przedstawiono charakterystyki  $a_{1B} = f(C_1)$  dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i dla  $C_2=0,3 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2), obliczone na podstawie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$  przedstawionych na rycinie 2. Krzywe przedstawione na tej rycinie posiadają podobny kształt, zgodnie z którym wartość współczynnika  $a_{1B}$  rośnie od wartości około  $a_{1B}=-105$  do wartości około  $a_{1B}=-3,73$  dla  $C_1=0,22 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i  $a_{1B}=-5,1$  dla  $C_1=0,34 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2). Następnie wartość współczynnika  $a_{1B}$  maleje osiągając minimum dla  $C_1=0,4 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{1B}=-49,87$  (krzywa 1) oraz dla  $C_1=0,66 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{1B}=-53,3$ . Dla  $C_1 \geq 0,66 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i  $C_1 \geq 0,84 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2) współczynnik  $a_{1B}$  przyjmuje wartości dodatnie niewiele większe od jedności. Ujemny współczynnik amplifikacji wskazuje, że badany układ membranowy ustawiony w konfiguracji B, cechuje się ujemnym sprzężeniem zwrotnym w zakresie generowania strumienia objętościowego  $J_{vB}$  przez  $\Delta C_1$  sterowaną przez  $\Delta C_2$ .

Na rycinie 7 przedstawiono charakterystyki  $a_{2A} = f(C_2)$  dla  $C_1=0,25 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i dla  $C_1=0,5 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2), obliczone na podstawie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  przedstawionych na rycinie 3. Krzywe przedstawione na tej rycinie posiadają podobny kształt, zgodnie z którym wartość współczynnika  $a_{2A}$  maleje od wartości około  $a_{2A}=200$  do wartości około  $a_{2A}=-37,8$  dla  $C_2=0,02 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i  $a_{2A}=-57,8$  dla  $C_2=0,02 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2). Następnie wartość współczynnika  $a_{2A}$  rośnie do wartości  $a_{2A}=-2$  dla  $C_2=0,07 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i  $a_{2A}=-2,5$  dla  $C_2=0,15 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2). Krzywe 1 i 2 osiągają minima wynoszące  $a_{2A}=-70$  (krzywa 1) i  $a_{2A}=-128,5$  (krzywa 2) odpowiednio dla  $C_2=0,1 \text{ mol l}^{-1}$  i  $C_2=0,21 \text{ mol l}^{-1}$ . Dla  $C_1 \geq 0,13 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i  $C_1 \geq 0,22 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2) współczynnik  $a_{2A}$  przyjmuje wartości dodatnie niewiele większe od jedności. Ujemny współczynnik amplifikacji wskazuje, że badany układ membranowy ustawiony w konfiguracji B, cechuje się ujemnym sprzężeniem zwrotnym w zakresie generowania strumienia objętościowego  $J_{vA}$  przez  $\Delta C_2$  sterowaną przy pomocy  $\Delta C_1$ .

Na rycinie 8 przedstawiono charakterystyki  $a_{2B} = f(C_2)$  dla  $C_1=0,25 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 1) i dla  $C_1=0,5 \text{ mol l}^{-1}$  (krzywa 2), obliczone na podstawie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  przedstawionych na rycinie 4. Każda z krzywych przedstawionych na tej rycinie posiada maksimum  $a_{2B}$ : dla  $C_2=0,12 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{2B}=2,97$  (krzywa 1) oraz dla  $C_2=0,18 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $a_{2B}=3$

(krzywa 2). Oznacza to, że w przypadku roztworów ternarnych strumień objętościowych jest około 3-krotnie większy od strumienia objętościowego roztworów binarnych. Ponadto dodatni współczynnik amplifikacji wskazuje, że badany układ membranowy ustawiony w konfiguracji B, cechuje się dodatnim sprzężeniem zwrotnym w zakresie generowania strumienia objętościowego  $J_{vA}$  przez  $\Delta C_2$  sterowaną przy pomocy  $\Delta C_1$ .

## MODEL MATEMATYCZNY

Rozpatrzmy model układu jedno-membranowego przedstawiony na rys. 9. Ów model był szczegółowo analizowany w poprzednich pracach [13, 14]. 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)  $l_l$  oraz  $l_h$ . Te warstwy będziemy traktować jak pseudo-membrany o grubości odpowiednio  $\delta_l$  i  $\delta_h$ . Procesy transportu są izotermiczne i stacjonarne. Ponadto w roztworach nie zachodzą reakcje chemiczne.

Oznaczmy odpowiednio przez  $C_{1e}$ ,  $C_{2e}$ ,  $C_{li}$  i  $C_{2i}$  stężenia roztworów na granicach  $l_l/M$  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  $C_{1h} > C_{1l}$ ,  $C_{2h} > C_{2l}$ ,  $C_{li} > C_{1e}$ ,  $C_{2i} > C_{2e}$ ,  $C_{1e} > C_{1l}$ ,  $C_{2e} > C_{2l}$ ,  $C_{1h} > C_{li}$  oraz  $C_{2h} > C_{2i}$ . Membrana (M) jest scharakteryzowana przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej ( $L_{pm}$ ), odbicia ( $\sigma_m$ ) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej ( $\omega_m$ ). Warstwy ( $l_l$ ) 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 spełniające relacje  $D_{11}^l \gg D_{21}^l$ ,  $D_{12}^l \ll D_{22}^l$ ,  $D_{11}^h \gg D_{21}^h$  i  $D_{12}^h \ll D_{22}^h$ . Współczynniki przepuszczalności substancji rozpuszczonej membrany oznaczone są przez  $\omega_{11}$ ,  $\omega_{21}$ ,  $\omega_{12}$  i  $\omega_{22}$ , natomiast współczynniki odbicia – przez  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$ .

W celu obliczenia  $\delta_l$  oraz  $\delta_h$  dla ternarnych roztworów elektrolitów skorzystamy z wyrażen przedstawionych w poprzedniej pracy [14]. Wyrażenia te mają postać

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

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

W powyższych równaniach  $R_{Cl}$  i  $R_{Ch}$  oznaczają stężeniowe liczby Rayleigha odpowiednio dla warstw  $l_l$  i  $l_h$ ,  $\rho_l$  i  $\rho_h$  są gęstościami a  $\nu_l$  i  $\nu_h$  lepkościami kinematycznymi roztworów.

Stężenia  $C_{1e}$ ,  $C_{1i}$ ,  $C_{2e}$  oraz  $C_{2i}$  można obliczyć w oparciu o drugie równanie Kedem-Katchalsky'ego. Korzystając z rezultatów otrzymanych w poprzedniej pracy [14] i przyjmując warunki  $D_{11}^l \gg D_{21}^l$ ,  $D_{12}^l \ll D_{22}^l$ ,  $D_{11}^h \gg D_{21}^h$  i  $D_{12}^h \ll D_{22}^h$  oraz  $\omega_{11} \gg \omega_{21}$  i  $\omega_{12} \ll \omega_{22}$  [6] otrzymujemy

$$C_{1e} - C_{1l} = \frac{[\omega_{11} RT D_{11}^h \delta_h^{-1} + \frac{1}{4} J_{vm} (D_{11}^h \delta_h^{-1} + \omega_{11} RT) + \frac{1}{16} J_{vm}^2] (C_{1h} - C_{1l})}{D_{11}^l \delta_l^{-1} D_{11}^h \delta_h^{-1} + \omega_{11} RT (D_{11}^l \delta_l^{-1} + D_{11}^h \delta_h^{-1}) + \frac{1}{16} J_{vm}^2} \quad (4)$$

$$C_{2e} - C_{2l} = \frac{[\omega_{22} RT D_{22}^h \delta_h^{-1} + \frac{1}{4} J_{vm} (D_{22}^h \delta_h^{-1} + \omega_{22} RT) + \frac{1}{16} J_{vm}^2] (C_{2h} - C_{2l})}{D_{22}^l \delta_l^{-1} D_{22}^h \delta_h^{-1} + \omega_{22} RT (D_{22}^l \delta_l^{-1} + D_{22}^h \delta_h^{-1}) + \frac{1}{16} J_{vm}^2} \quad (5)$$

$$C_{1h} - C_{1i} = \frac{[\omega_{11} RT D_{11}^l \delta_l^{-1} + \frac{1}{4} J_{vm} (D_{11}^l \delta_l^{-1} + \omega_{11} RT) + \frac{1}{16} J_{vm}^2] (C_{1h} - C_{1l})}{D_{11}^l \delta_l^{-1} D_{11}^h \delta_h^{-1} + \omega_{11} RT (D_{11}^l \delta_l^{-1} + D_{11}^h \delta_h^{-1}) + \frac{1}{16} J_{vm}^2} \quad (6)$$

$$C_{2h} - C_{2i} = \frac{[\omega_{22} RT D_{22}^l \delta_l^{-1} + \frac{1}{4} J_{vm} (D_{22}^l \delta_h^{-1} + \omega_{22} RT) + \frac{1}{16} J_{vm}^2] (C_{2h} - C_{2l})}{D_{22}^l \delta_l^{-1} D_{22}^h \delta_h^{-1} + \omega_{22} RT (D_{22}^l \delta_l^{-1} + D_{22}^h \delta_h^{-1}) + \frac{1}{16} J_{vm}^2} \quad (7)$$

Przy pomocy wyrażeń (4)-(7) równania (2) i (3), przyjmując dla uproszczenia rachunków, że  $\delta_l = \delta_h = \delta$  (symetryczność stężeniowych warstw granicznych  $l_1$  i  $l_2$ ),  $D_{11}^l = D_{11}^h = D_1$ ,  $D_{22}^l = D_{22}^h = D_2$  i  $R_{Cl} = R_{Ch} = R_C$  można przekształcić do wspólnej postaci

$$a_0 + a_1 \delta + a_2 \delta^2 - a_3 \delta^4 - a_4 \delta^5 = 0 \quad (8)$$

gdzie:  $a_0 = D_1^2$ ,  $a_1 = 2\omega_1 D_1 RT$ ,  $a_2 = \frac{1}{16} J_{vm}$ ,  $a_3 = (A_1 D_1 + A_2 D_2) B^{-1}$ ,

$$a_4 = \frac{1}{4} J_{vm} (A_1 + A_2) B^{-1}, \quad A_1 = g \frac{\partial \rho}{\partial C_1} (C_{1h} - C_{1l}) (\omega_1 RT + \frac{1}{4} J_{vm}),$$

$$A_2 = g \frac{\partial \rho}{\partial C_2} (C_{2h} - C_{2l}) (\omega_2 RT + \frac{1}{4} J_{vm}), \quad B = R_C D_1 \rho_l \nu_l.$$

Z równania (8) wynika, że o wartości  $\delta$  decydują współczynniki  $a_2$ ,  $a_3$  i  $a_4$ . Współczynniki  $a_0$  i  $a_1$  są stałymi zależnymi od parametrów przenikania substancji przez membranę i w roztworze.

W poprzednich pracach [6] charakterystyki  $J_v = f(\Delta C_1, \Delta C_2)$  interpretowano w kategoriach zmniejszania się lub zwiększania się grubości stężeniowych warstw granicznych ( $\delta$ ), co można zademonstrować metodami optycznymi [15]. W konfiguracji stabilnej  $\delta \rightarrow \infty$ ,

$C_{1e} \rightarrow 0,5C_{1h}$ ,  $C_{2e} \rightarrow 0,5C_{2h}$ ,  $C_{1i} \rightarrow 0,5C_{1h}$  oraz  $C_{2i} \rightarrow 0,5C_{2h}$ . Zmniejszanie się lub zwiększanie się grubości stężeniowych warstw granicznych, powoduje odpowiednio zwiększanie się lub zmniejszanie współczynnika polaryzacji stężeniowej [15]. W związku z tym różnice ciśnień osmotycznych generujące objętościowy strumień ( $J_v$ ) spełniają warunki  $\Delta\pi_1 \rightarrow 0$  i  $\Delta\pi_2 \rightarrow 0$ . W konfiguracji niestabilnej  $\delta \rightarrow (\delta)_{kryt}$ . W związku z tym różnice ciśnień osmotycznych generujące objętościowy strumień ( $J_v$ ) spełniają warunki  $\Delta\pi_1 \rightarrow (\Delta\pi_1)_{kon}$  i  $\Delta\pi_2 \rightarrow (\Delta\pi_2)_{kon}$ . Grawitacyjne regulowanie grubości stężeniowych warstw granicznych steruje zatem wielkością gradientów stężenia, generujących objętościowe przepływy osmotyczne. Ów mechanizm jest podstawą objaśniania efektu wzmacniania objętościowego strumienia osmotycznego.

## WNIOSKI

1. Charakterystyki  $J_v = f(\Delta C_1, \Delta C_2)$  są uzależnione od konfiguracji grawitacyjnej układu membranowego i dla roztworów binarnych są liniowe a dla roztworów ternarnych – nieliniowe.
2. Kształty otrzymanych charakterystyk dla wodnych roztworów amoniaku i HCl, różnią się od poprzednio otrzymanych charakterystyk dla wodnych roztworów glukozy i etanolu [6] oraz wodnych roztworów amoniaku i KCl [9,10].
3. Nieliniowość otrzymanych charakterystyk jest powodowana przez grawitacyjną regulację grubości stężeniowych warstw granicznych, sterującą wielkością bodźca osmotycznego generującego objętościowe przepływy osmotyczne.
4. Amplifikacja objętościowych przepływów osmotycznych, której miarą jest odpowiedni stężeniowo zależny współczynnik, jest konsekwencją różnego przebiegu grawitacyjnej regulacji grubości stężeniowych warstw granicznych, sterującej wielkością bodźca osmotycznego generującego objętościowe przepływy osmotyczne roztworów binarnych i ternarnych.

## LITERATURA

- [1] DEMIREL Y., SANDLER S.I.: Thermodynamics and bioenergetics. *Biophys. Chem.* (2002), 97, 87-111.
- [2] NICOLIS G., PRIGOGINE I.: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [3] KONDEPUDI D.K., PRIGOGINE I.: Sensitivity of nonequilibrium systems. *Physica A* (1981), 107, 1-24.
- [4] KONDEPUDI D.K.: Sensitivity of chemical dissipative structures to external fields: formation of propagating bands. *Physica A* (1982), 115, 552-566.
- [5] KONDEPUDI D.K., PRIGOGINE I.: *Modern thermodynamics*. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [6] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91-102.
- [7] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WASIŁ B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94-100.
- [8] JASIŃSKA-ŚLĘZAK J., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK A.: Osmotic, diffusive and convective volume and solute flows of ionic solutions through a horizontally mounted polymeric membrane. *Polim. Med.* (2007), 37, 31-46.
- [9] ŚLĘZAK A., JASIŃSKA-ŚLĘZAK J., SIEROŃ A.: Gravitational effects in a passive osmotic flows across polymeric membrane of electrolytic solutions. *Polim. Med.* (2000), 30, 21-44.
- [10] ŚLĘZAK A., JASIŃSKA-ŚLĘZAK J., WĄSIK J., SIEROŃ A., PILIS W.: Volume osmotic flows on non-homogeneous electrolyte solutions through horizontally mounted membrane. *Gen. Physiol. Biophys.* (2002), 21, 115-146.
- [11] ŚLĘZAK A., DWORECKI K.: Asymmetry and amplification of osmotic flows on non-electrolytes in one-membrane system. *Stud. Biophys.* (1984), 100, 21-48.
- [12] DURRANT P.J., DURRANT B.: *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*. PWN Warszawa 1965, 783-784.
- [13] 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.

- [14] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Model matematyczny transportu membranowego ternarych roztworów nieelektrolitów: rola przepływów objętościowych w reakcji stężeniowych warstw granicznych. Polim. Med. (2007), 37, 73-79.
- [15] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ŚLĘZAK I. H., WĄSIK S.: Permeability coefficient model equations of the complex: membrane-concentration boundary layers for ternary nonelectrolyte solutions. J. Membr. Sci. (2005), 267, 50-57.

Adres do korespondencji

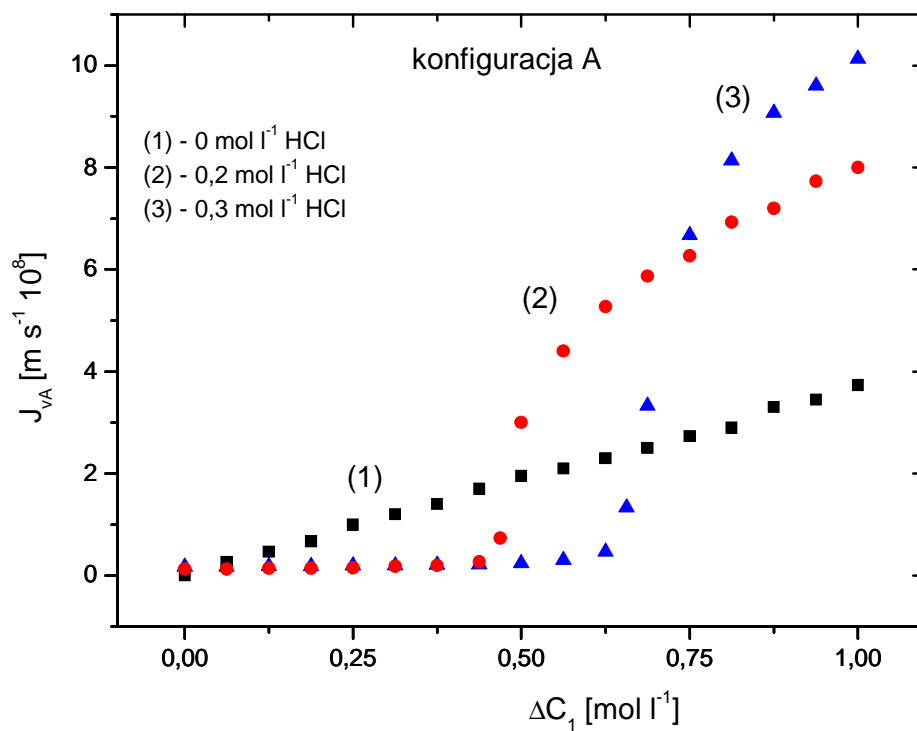
Prof. dr hab. Andrzej Ślęzak

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania

Politechnika Częstochowska

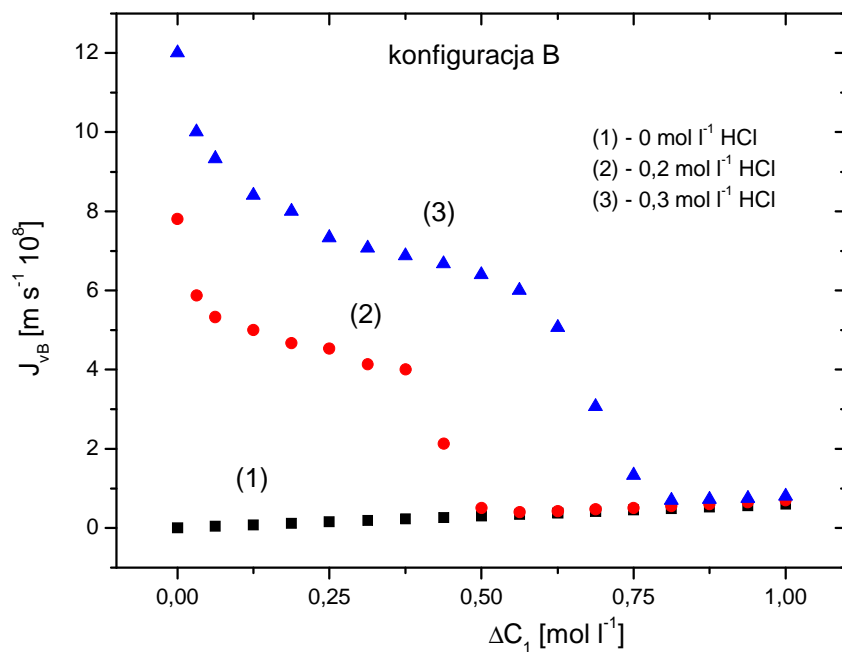
Al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa

e-mail: ajslezak52@gmail.com



RYC. 1. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  dla roztworów  $\text{NH}_4\text{OH}$  w wodnym roztworze  $\text{HCl}$  i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $\Delta C_2 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , wykres 2 – dla  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 3 – dla  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

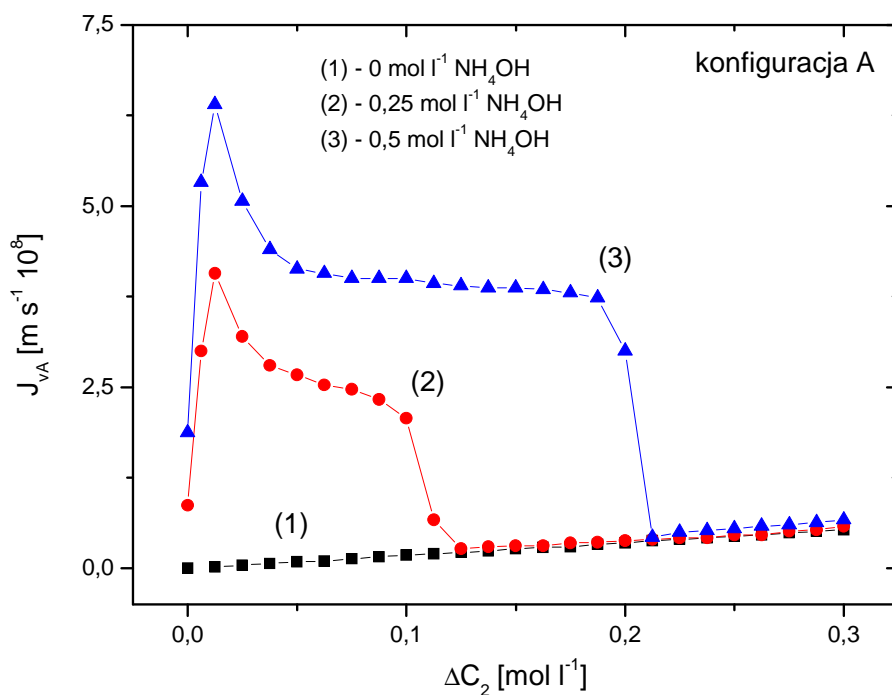
FIG. 1. Graphic illustration of experimental dependence  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  for solutions of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in aqueous solution of  $\text{HCl}$  and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $\Delta C_2 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , graph 2 – for  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 3 – for  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$



RYC. 2. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  dla roztworów  $\text{NH}_4\text{OH}$  w wodnym roztworze  $\text{HCl}$  i konfiguracji B układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $\Delta C_2 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , wykres 2 – dla  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 3 – dla  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$

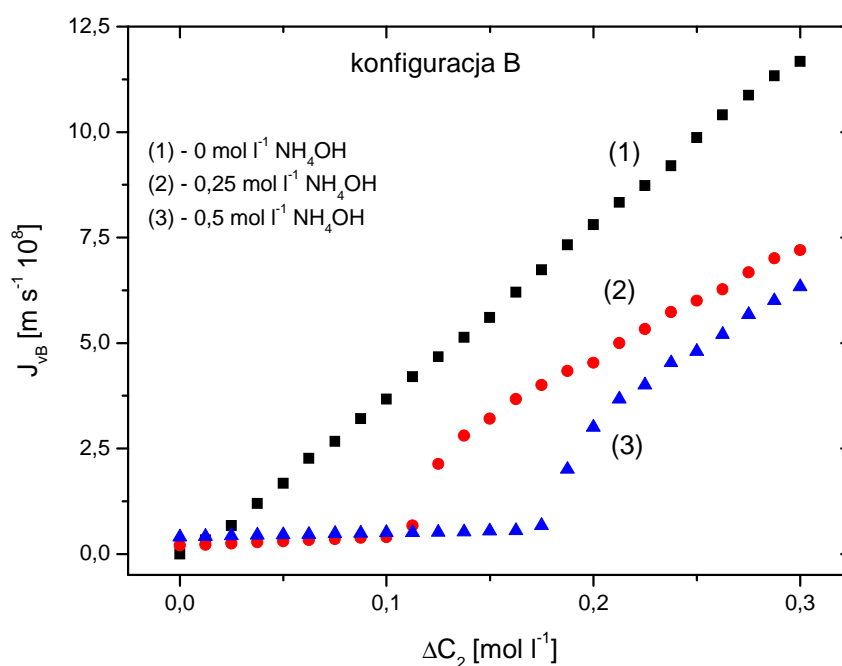
FIG. 2. Graphic illustration of experimental dependence  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2 = \text{const.}}$  for solutions of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in aqueous solution of  $\text{HCl}$  and configuration B of the membrane system. Graph 1 was received for  $\Delta C_2 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , graph 2 – for  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 3 – for  $\Delta C_2 = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$





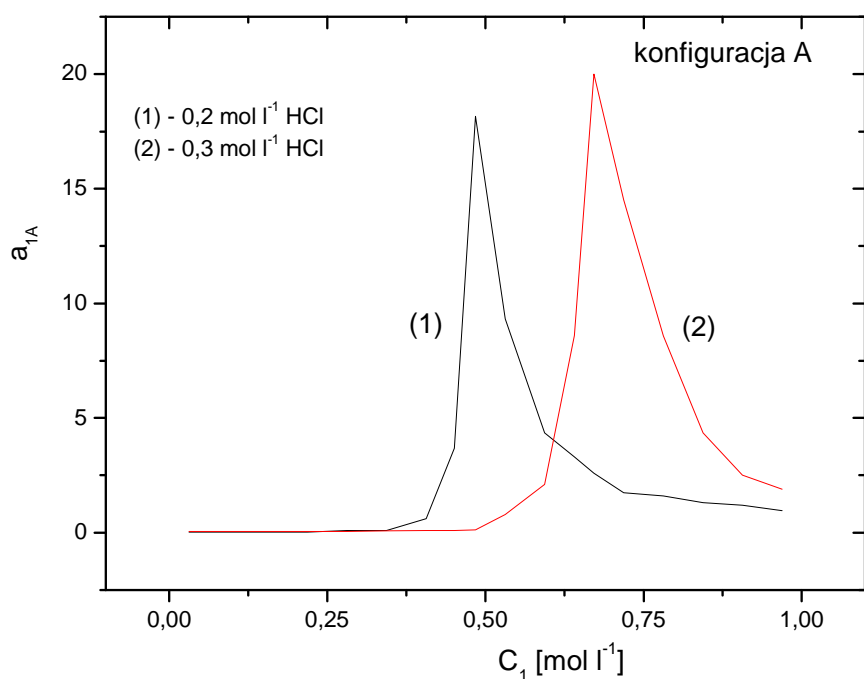
RYC. 3. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = const.}$  dla roztworów HCl w wodnym roztworze NH<sub>4</sub>OH i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $\Delta C_1 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , wykres 2 – dla  $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 3 – dla  $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 3. Graphic illustration of experimental dependence  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = const.}$  for solutions of HCl in aqueous solution of NH<sub>4</sub>OH and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $\Delta C_1 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , graph 2 – for  $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 3 – for  $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$



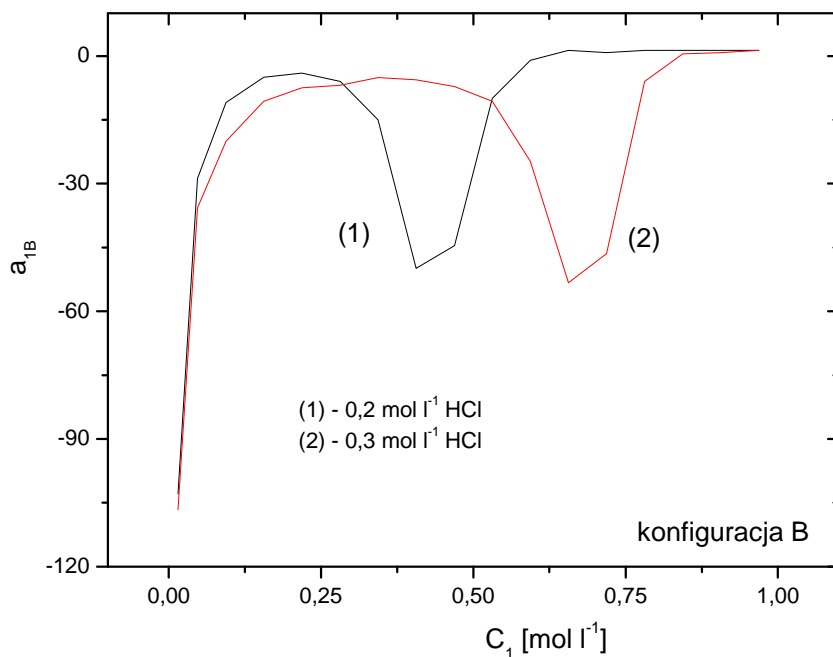
RYC. 4. Graficzna ilustracja otrzymanej doświadczalnie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = const.}$  dla roztworów HCl w wodnym roztworze NH<sub>4</sub>OH i konfiguracji B układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $\Delta C_1 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , wykres 2 – dla  $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 3 – dla  $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 4. Graphic illustration of experimental dependence  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1 = const.}$  for solutions of HCl in aqueous solution of NH<sub>4</sub>OH and configuration B of the membrane system. Graph 1 was received for  $\Delta C_1 = 0 \text{ mol l}^{-1}$ , graph 2 – for  $\Delta C_1 = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 3 – for  $\Delta C_1 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$



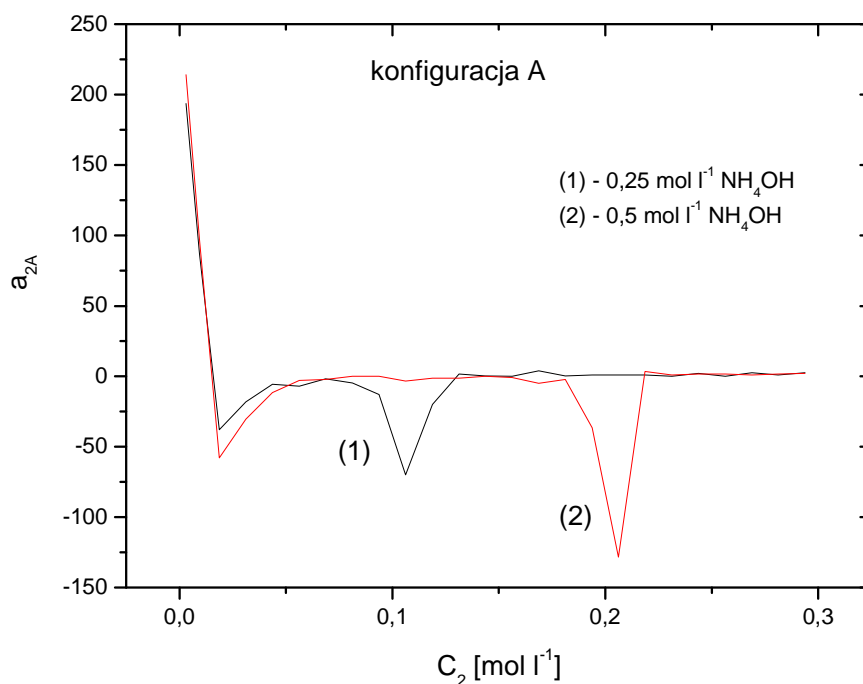
RYC. 5. Graficzna ilustracja zależności  $a_{1A} = f(C_1)_{C_2=const.}$  obliczonej na podstawie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$  przedstawionej na ryc. 1 dla roztworów  $\text{NH}_4\text{OH}$  w wodnym roztworze  $\text{HCl}$  i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 2 – dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 5. Graphic illustration of dependence  $a_{1A} = f(C_1)_{C_2=const.}$  calculated on the basis of dependence  $J_{vA} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$  presented on Fig 1, for solutions of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in aqueous solution of  $\text{HCl}$  and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 2 – for  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$



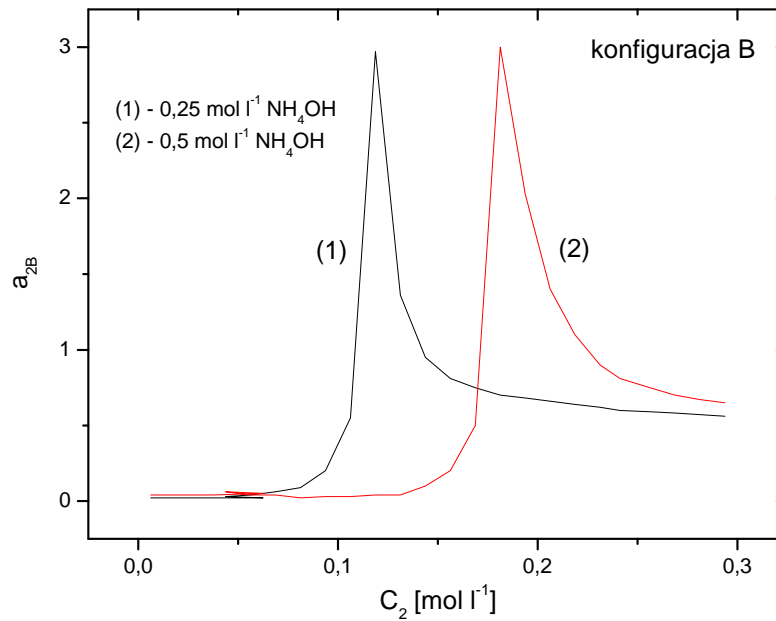
RYC. 6. Graficzna ilustracja zależności  $a_{1B} = f(C_1)_{C_2=const.}$  obliczonej na podstawie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$  przedstawionej na rycinie. 2 dla roztworów  $\text{NH}_4\text{OH}$  w wodnym roztworze HCl i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 2 – dla  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 6. Graphic illustration of dependence  $a_{1B} = f(C_1)_{C_2=const.}$  calculated on the basis of dependence  $J_{vB} = f(\Delta C_1)_{\Delta C_2=const.}$  presented on Fig. 2, for solutions of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in aqueous solution of HCl and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 2 – for  $C_2=0,2 \text{ mol l}^{-1}$



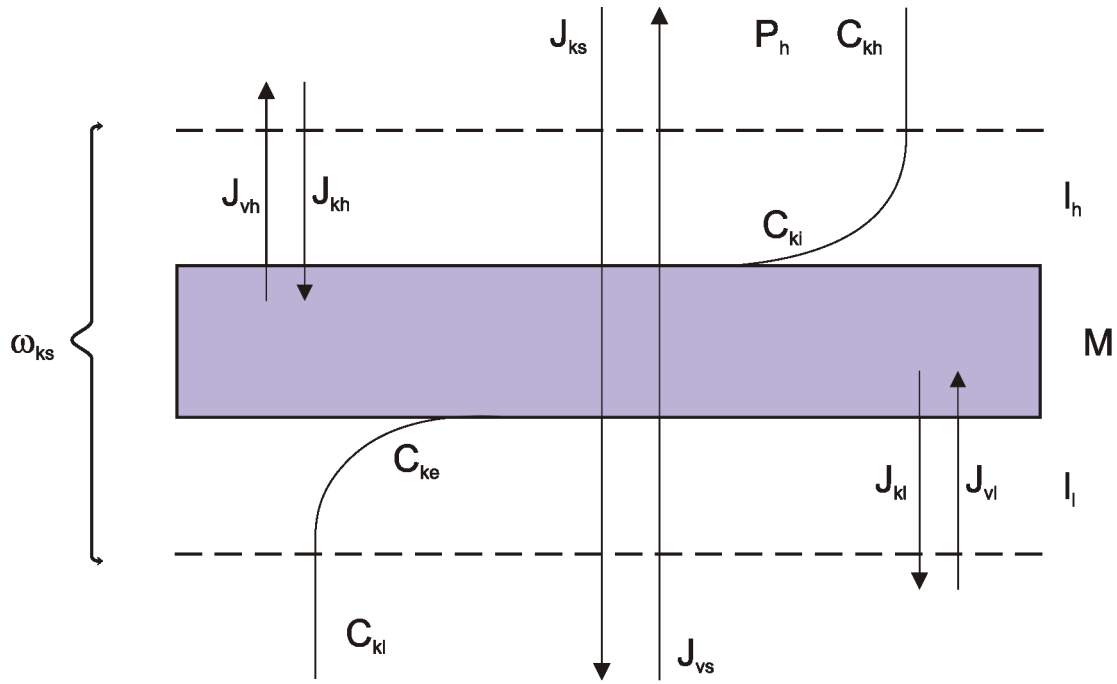
RYC. 7. Graficzna ilustracja zależności  $a_{2A} = f(C_2)_{C_1=const.}$  obliczonej na podstawie zależności  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  przedstawionej na rycinie 3 dla roztworów HCl w wodnym roztworze  $\text{NH}_4\text{OH}$  i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $C_1=0,25 \text{ mol l}^{-1}$  oraz wykres 2 – dla  $C_1=0,5 \text{ mol l}^{-1}$

FIG. 7. Graphic illustration of dependence  $a_{2A} = f(C_2)_{C_1=const.}$  calculated on the basis of dependence  $J_{vA} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  presented on Fig 3, for solutions of HCl in aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $C_1=0,25 \text{ mol l}^{-1}$  and graph 2 – for  $C_1=0,5 \text{ mol l}^{-1}$



RYC. 8. Graficzna ilustracja zależności  $a_{2B} = f(C_2)_{C_1=const.}$  obliczonej na podstawie zależności  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  przedstawionej na rycinie 4 dla roztworów HCl w wodnym roztworze NH<sub>4</sub>OH i konfiguracji A układu membranowego. Wykres 1 otrzymano dla  $C_1=0,25$  mol l<sup>-1</sup> oraz wykres 2 – dla  $C_1=0,5$  mol l<sup>-1</sup>

FIG. 8. Graphic illustration of dependence  $a_{2B} = f(C_2)_{C_1=const.}$  calculated on the basis of dependence  $J_{vB} = f(\Delta C_2)_{\Delta C_1=const.}$  presented on Fig 4, for solutions of HCl in aqueous solution of NH<sub>4</sub>OH and configuration A of the membrane system. Graph 1 was received for  $C_1=0,25$  mol l<sup>-1</sup> and graph 2 – for  $C_1=0,5$  mol l<sup>-1</sup>



RYC. 9. Układ membranowy: M – membrana;  $l_l$ ,  $l_h$  – stężeniowe warstwy graniczne (CBL);  $\omega_{ks}$  – współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej;  $P_l$ ,  $P_h$  – ciśnienia hydrostatyczne za zewnątrz warstw;  $P_e$ ,  $P_i$  – ciśnienia mechaniczne na granicach  $l_l/M$  oraz  $M/l_h$ ;  $C_{kl}$ ,  $C_{kh}$  – stężenia roztworów na zewnątrz warstw;  $C_{ke}$ ,  $C_{ki}$  – stężenia roztworów na granicach  $l_l/M$  oraz  $M/l_h$ ;  $J_{vl}$ ,  $J_{vh}$  i  $J_{vs}$  – strumienie objętościowe odpowiednio przez warstwy  $l_l$  i  $l_h$  oraz kompleks  $l_l/M/l_h$ ;  $J_{kl}$ ,  $J_{kh}$  i  $J_{ks}$  – strumienie  $k$ -tej ( $k=1, 2$ ) substancji odpowiednio przez warstwy  $l_l$  i  $l_h$  oraz kompleks  $l_l/M/l_h$  o współczynniku przepuszczalności  $\omega_{ks}$

FIG. 9. The membrane system: M – membrane;  $l_l$ ,  $l_h$  – concentration boundary layers (CBLs);  $\omega_{ks}$  – solute permeability coefficient;  $P_l$ ,  $P_h$  – the mechanical pressures outside the boundaries;  $P_e$ ,  $P_i$  – the mechanical pressure at boundaries  $l_l/M$  and  $M/l_h$ ;  $C_{kl}$ ,  $C_{kh}$  – concentrations of solutions outside the boundaries;  $C_{ke}$ ,  $C_{ki}$  – the concentrations of solutions at boundaries  $l_l/M$  and  $M/l_h$ ;  $J_{vl}$ ,  $J_{vh}$  i  $J_{vs}$  – volume fluxes through the layers  $l_l$  and  $l_h$ , and complex  $l_l/M/l_h$ , respectively;  $J_{kl}$ ,  $J_{kh}$  i  $J_{ks}$  – fluxes of  $k$ -th substance ( $k=1, 2$ ) through the layers  $l_l$  and  $l_h$ , and complex  $l_l/M/l_h$  on permeability coefficient  $\omega_{ks}$ , respectively