

## Termodynamiczny model przepływów osmotycznych w układzie dwu-membranowym z polaryzacją stężeniową

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego  
Politechnika Częstochowska

---

### Streszczenie

Przedstawiono model matematyczny strumienia objętościowego przez układ dwóch membran (układ błony podwójnej) ze stężeniowymi warstwami granicznymi, wytworzonymi po obydwu stronach każdej z membran. Ten model, oparty na równaniach Kedem-Katchalsky'ego, jest równaniem piątego stopnia i opisuje strumień objętościowy, generowany przez bodźce osmotyczne roztworów niejednorodnych i niejonowych.

**Słowa kluczowe:** równania Kedem-Katchalsky'ego, stężeniowe warstwy graniczne, przepływy osmotyczne

---

## Nonequilibrium thermodynamics model equations of the volume flow through double-membrane system with concentration polarization

### Summary

Mathematical model of the volume flux through system of two membranes (double-membrane system) with concentration boundary layers on both sides of each membranes, is presented. This model, based on the Kedem-Katchalsky equations, is equation of fifth degree and describes the volume flux generated by osmotic forces for non-homogeneous and non-ionic solutions.

**Key words:** Kedem-Katchalsky equations, concentration boundary layers, osmotic flows

---

### WPROWADZENIE

Grawiosmoza jest jednym z podstawowych zjawisk występujących w układzie dwu-membranowym. Zostało odkryte w 1972 roku przez dwóch polskich uczonych S. Przestalskiego i M. Kargola [1] w układzie membranowym, w którym dwie membrany polimerowe ustawione w płaszczyznach horyzontalnych rozdzielały trzy roztwory o stężeniach spełniających warunek:  $C_u < C_m > C_d$ . Przyczyną występowania tego zjawiska jest ziemskie pole grawitacyjne, które wywołując ruchy konwekcyjne w obszarach stężeniowych warstw granicznych jednej z membran, powoduje asymetrię wypadkowej różnicy ciśnień osmotycznych [2–4]. Ta z kolei jest przyczyną przepływów objętościowych, nawet w sytuacji, gdy w chwili początkowej układ dwu-membranowy jest symetryczny osmotycznie [1–6]. Generowane w takich warunkach przepływy osmotyczne nazywane są przepływami grawiosmotycznymi, a ich miarą jest strumień grawiosmotyczny [1, 2].

W zależności od właściwości fizykochemicznych roztworów rozdzielanych przez membrany, ów strumień może być skierowany pionowo w górę lub w dół [2]. W układzie dwu-membranowym zawierającym membrany różniące się parametrami przenikania, można zademonstrować asymetrię tego transportu [5]. Z kolei dla transportu grawiosmotycznego roztworów ternarnych znany jest efekt wzmacniania tego transportu [6].

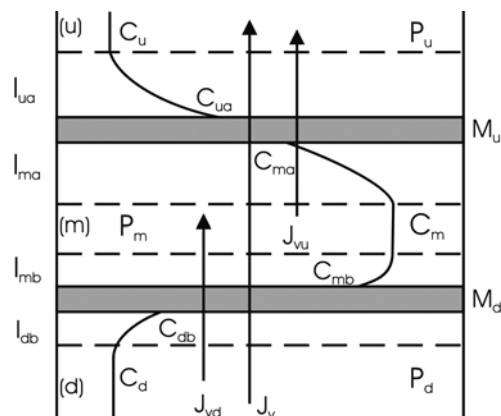
W poprzedniej pracy [7], korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego dla roztworów niejednorodnych, opracowano model matematyczny przepływów osmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych. W związku z tym otrzymane równanie pierwszego stopnia zawierało współczynnik polaryzacji stężeniowej ( $\zeta$ ). Weryfikację tego modelu przeprowadzono dla wodnych roztworów przy pomocy dwu-membranowej komórki zaproponowanej przez Kargola, w której wykonano pomiary strumienia objętościowego w funkcji czasu i stężenia roztworów w przedziale międzymembranowym.

Interpretację otrzymanych wyników badań eksperymentalnych przeprowadzono w kategoriach konwekcyjnej niestabilności redukującej grubość stężeniowych warstw granicznych. Krytyczną wartość stężeniowej liczby Rayleigha dla transportu membranowego użyto w modelu matematycznym strumienia objętościowego, wrażliwego na otoczenie grawitacyjne przepływów.

Obecna praca jest poświęcona opracowaniu matematycznego opisu strumienia grawiosmotycznego przy pomocy klasycznych równań Kedem-Katchalsky'ego. Jak zostanie pokazane, prezentowany model jest trudniejszy interpretacyjnie, gdyż otrzymane równanie opisujące strumień osmotyczny jest piątego stopnia i nadaje się do rozwiązań numerycznych. Piątego stopnia jest też równanie opisujące grubość stężeniowej warstwy granicznej.

## CHARAKTERYSTYKA UKŁADU DWU-MEMBRANOWEGO

Rozpatrzmy układ dwu-membranowy przedstawiony na rycinie. W tym układzie, przedziały (u), (m) i (d) zawierają niejednorodne (niemieszane mechanicznie) roztwory tej samej substancji nieelektrolitycznej o stężeniu początkowym  $C_u$ ,  $C_m$  i  $C_d$  ( $C_u < C_m > C_d$ ). Roztwory te są rozdzielone przez izotropowe, symetryczne, selektywne i elektroodbojne membrany polimerowe ( $M_u$ ,  $M_d$ ), ustawione w płaszczyznach horyzontalnych. Symbole  $P_u$ ,  $P_m$  i  $P_d$  oznaczają ci-



RYC. 1. Graficzna ilustracja dwu-membranowego układu grawiosmotycznego: model układu zawierającego w przedziale (m) roztwór o gęstości rosnącej ze wzrostem stężenia,  $M_u$ ,  $M_d$  – membrany;  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  and  $l_{db}$  – stężeniowe warstwy graniczne;  $P_u$ ,  $P_m$  i  $P_d$  – ciśnienia mechaniczne;  $C_u$ ,  $C_m$  i  $C_d$  – stężenia roztworu poza stężeniowymi warstwami granicznymi;  $C_{ua}$ ,  $C_{ma}$ ,  $C_{mb}$ ,  $C_{db}$  – stężenia roztworu na granicach  $l_{ua}/M_u$ ,  $M_u/l_{ma}$ ,  $l_{mb}/M_d$  i  $M_d/l_{db}$ ;  $J_{vu}$  i  $J_{vd}$  – strumienie objętościowe przez kompleksy odpowiednio  $l_{ua}/M_u/l_{ma}$  i  $l_{mb}/M_u/l_{db}$ ;  $J_v$  – strumień objętościowy przez kompleks  $l_{ua}/M_u/l_{ma} - l_{mb}/M_u/l_{db}$

FIG. 1. Graphic illustration of a graviosmotic double-membrane system: model of a system filled with a solution of density decreasing with concentration,  $M_u$ ,  $M_d$  – membranes;  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  and  $l_{db}$  – the concentration boundary layers (CBLs);  $P_u$ ,  $P_m$  and  $P_d$  – the mechanical pressures;  $C_u$ ,  $C_m$  and  $C_d$  – the concentrations of solutions outside the CBLs;  $C_{ua}$ ,  $C_{ma}$ ,  $C_{mb}$ ,  $C_{db}$  – the concentrations of solutions at boundaries  $l_{ua}/M_u$ ,  $M_u/l_{ma}$ ,  $l_{mb}/M_d$  and  $M_d/l_{db}$ ;  $J_{vu}$  and  $J_{vd}$  – the volume fluxes through complexes  $l_{ua}/M_u/l_{ma}$  and  $l_{mb}/M_u/l_{db}$ , respectively;  $J_v$  – the volume fluxes through complex  $l_{ua}/M_u/l_{ma} - l_{mb}/M_u/l_{db}$

śnienia hydrostatyczne, odpowiednio w przedziałach (u), (m) i (d). Właściwości transportowe membran  $M_u$  i  $M_d$  są scharakteryzowane przez współczynniki przepuszczalności solutu ( $\omega_u$ ,  $\omega_d$ ), odbicia ( $\sigma_u$ ,  $\sigma_d$ ) i przepuszczalności hydraulicznej ( $L_{pu}$ ,  $L_{pd}$ ). Procesy transportu zarówno w roztworach jak i przez membrany, są izotermiczne i stacjonarne, a w roztworach nie zachodzą jakiegokolwiek reakcje chemiczne.

W tym układzie przenikające przez membrany  $M_u$  i  $M_d$  w przeciwnych kierunkach woda i substancja rozpuszczona, powodują formowanie się po obydwu stronach każdej z membran stężeniowych warstw granicznych  $l_{ua}$  i  $l_{ma}$  (po obydwu stronach membrany  $M_u$ ), oraz  $l_{mb}$  i  $l_{db}$  (po obydwu stronach

membrany  $M_d$ ). Symbole  $\delta_{ua}$ ,  $\delta_{ma}$ ,  $\delta_{mb}$  i  $\delta_{db}$  oznaczają odpowiednio grubości stężeniowych warstw granicznych  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  i  $l_{db}$  w stanie ustalonym. Te warstwy można traktować jak nieselektywne membrany ciekłe, tj. takie dla których spełniony jest warunek  $\sigma_{ua} = \sigma_{ma} = \sigma_{mb} = \sigma_{db} = 0$ . Właściwości transportowe warstw  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  i  $l_{db}$  są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki przepuszczalności solutu  $\omega_{ua}$ ,  $\omega_{ma}$ ,  $\omega_{mb}$  i  $\omega_{db}$ .

Zgodnie z formalizmem termodynamiki Kedem i Katchalsky'ego [8] współczynnik przepuszczalności solutu warstw  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  i  $l_{db}$  można zapisać w postaci  $\omega_{ua} = D_{ua}(RT\delta_{ua})^{-1}$ ,  $\omega_{ma} = D_{ma}(RT\delta_{ma})^{-1}$ ,  $\omega_{mb} = D_{mb}(RT\delta_{mb})^{-1}$  i  $\omega_{db} = D_{db}(RT\delta_{db})^{-1}$ . W tych równaniach  $D_{ua}$ ,  $D_{ma}$ ,  $D_{mb}$  i  $D_{db}$  oznaczają współczynniki dyfuzji substancji w warstwach  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  i  $l_{db}$ . Symbole  $J_{vu}$  i  $J_{su}$  oznaczają odpowiednio strumień objętościowy i strumień solutu przez kompleks  $l_{ua}/M_u/l_{ma}$ , natomiast symbole  $J_{vd}$  i  $J_{sd}$  – przez kompleks  $l_{mb}/M_d/l_{db}$ . Z kolei  $J_v$  oznacza strumień objętościowy przez kompleks  $l_{ua}/M_u/l_{ma}-l_{mb}/M_d/l_{db}$ . Symbole  $C_{ua}$ ,  $C_{ma}$ ,  $C_{mb}$  i  $C_{db}$  oznaczają stężenia substancji odpowiednio na granicach  $l_{ua}/M_u$ ,  $M_u/l_{ma}$ ,  $l_{mb}/M_d$  i  $M_d/l_{db}$ , natomiast symbole  $C_u$ ,  $C_m$  i  $C_d$  ( $C_u < C_m > C_d$ ) oznaczają stężenia roztworu poza stężeniowymi warstwami granicznymi. Ponadto, w stanie ustalonym, są spełnione

następujące relacje:  $C_{ua} > C_u$ ,  $C_{ma} < C_m$ ,  $C_{mb} < C_m$  i  $C_{db} > C_d$ . Dla roztworów, których gęstość rośnie ze wzrostem stężenia spełnione są warunki  $C_{ua} > C_{db}$  i  $C_{ma} < C_{mb}$ . Z kolei dla roztworów, których gęstość maleje ze wzrostem stężenia spełnione są warunki  $C_{ua} < C_{db}$  i  $C_{ma} > C_{mb}$ . W obecnej pracy będzie badany transport roztworów o gęstości rosnącej ze wzrostem stężenia.

Podstawowym sposobem opisu transportu membranowego jednorodnych roztworów nieelektrolitów, wynikającym z liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych, są równania Kedem-Katchalsky'ego [8]. Klasyczna postać tych równań jest następująca

$$J_{vo} = L_p(\Delta P - \sigma RT\Delta C) \quad (1)$$

$$J_{so} = \omega RT\Delta C + \bar{C}(1 - \sigma)J_v \quad (2)$$

gdzie:  $L_p$ ,  $\sigma$  oraz  $\omega$  – współczynniki odpowiednio przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności solutu,  $\Delta P$  – różnica ciśnień mechanicznych,  $\Delta\pi = RT\Delta C$  – różnica ciśnień osmotycznych,  $RT$  – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej,  $\Delta C$  – różnica stężeń roztworów,  $\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2}(C_h + C_l)$  – średnie stężenie roztworu w membranie.

## RÓWNANIA MODELOWE DLA STRUMIENIA OSMOTYCZNEGO

Do matematycznego opisu ustalonych przepływów osmotycznych przez membrany  $M_u$  i  $M_d$  tworzące układ dwu-membranowy, wykorzystane zostanie równanie (1). To równanie dla strumienia objętościowego przez membrany  $M_u$  i  $M_d$  można zapisać w postaci

$$J_{vu} = -L_{pu}[\sigma_u RT(C_{ma} - C_{ua}) - (P_m - P_u)] \quad (3)$$

$$J_{vd} = L_{pd}[\sigma_d RT(C_{mb} - C_{db}) - (P_m - P_d)] \quad (4)$$

gdzie:  $\Delta P_u = P_m - P_u$ ,  $\Delta P_d = P_m - P_d$ ,  $\Delta C_u = C_{ma} - C_{ua}$  and  $\Delta C_d = C_{mb} - C_{db}$ .

W matematycznym stanie stacjonarnym spełnione są następujące warunki

$$J_{vu} = J_{vd} = J_v \quad (5)$$

W celu obliczenia  $P_m$  weźmy pod uwagę równania (3)-(5). Po stosunkowo prostych przekształceniach otrzymujemy

$$P_m = (L_{pu} + L_{pd})^{-1} RT[L_{pu}\sigma_u(C_{ma} - C_{ua}) + L_{pd}\sigma_d(C_{mb} - C_{db})] + L_{pu}P_u + L_{pd}P_d \quad (6)$$

Przy pomocy równania (4) w którym  $J_{vd} = J_v$  oraz równania (6), możemy otrzymać wyrażenie opisujące strumień objętościowy przez kompleks  $l_{ua}/M_u/l_{ma}-l_{mb}/M_d/l_{db}$

$$J_v = L_{pu}L_{pd}(L_{pu} + L_{pd})^{-1} \{RT[\sigma_d(C_{mb} - C_{db}) - \sigma_u(C_{ma} - C_{ua})] + P_d - P_u\} \quad (7)$$

W celu obliczenia różnic  $(C_{mb} - C_{db})$  i  $(C_{ma} - C_{ua})$ , weźmy pod uwagę równanie (2). Korzystając z tego równania, równania opisujące strumienie solutu  $J_{ua}$  (przez warstwę  $l_{ua}$ ),  $J_{mu}$  (przez membranę  $M_u$ ) i  $J_{ma}$  (przez warstwę  $l_{ma}$ ), możemy zapisać w następującej postaci

$$J_{ua} = D_{ua} \delta_{ua}^{-1} (C_{ua} - C_u) + \frac{1}{2} J_v (C_{ua} + C_u) \quad (8)$$

$$J_{mu} = \omega_u RT (C_{ma} - C_{ua}) + \frac{1}{2} J_v (1 - \sigma_u) (C_{ma} + C_{ua}) \quad (9)$$

$$J_{ma} = D_{ma} \delta_{ma}^{-1} (C_m - C_{ua}) + \frac{1}{2} J_v (C_m + C_{ua}) \quad (10)$$

Analogicznie, strumienie solutu  $J_{mb}$  (przez warstwę  $l_{mb}$ ),  $J_{md}$  (przez membranę  $M_d$ ) i  $J_{db}$  (przez warstwę  $l_{db}$ ), można opisać przy pomocy równań

$$J_{mb} = D_{mb} \delta_{mb}^{-1} (C_m - C_{mb}) + \frac{1}{2} J_v (C_m + C_{mb}) \quad (11)$$

$$J_{md} = \omega_d RT (C_{md} - C_{db}) + \frac{1}{2} J_v (1 - \sigma_d) (C_{md} + C_{db}) \quad (12)$$

$$J_{db} = D_{db} \delta_{db}^{-1} (C_{db} - C_d) + \frac{1}{2} J_v (C_{db} + C_d) \quad (13)$$

W matematycznym stanie stacjonarnym słuszne są następujące warunki

$$J_{ua} = J_{mu} = J_{ma} \quad (14)$$

$$J_{mb} = J_{md} = J_{db} \quad (15)$$

Korzystając z równań (8)-(15), po wykonaniu stosunkowo prostych przekształceń, otrzymujemy

$$C_{ma} = \frac{A_{ma} + B_{ma} J_v + E_{ma} J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (16)$$

$$C_{ua} = \frac{A_{ua} + B_{ua} J_v + E_{ua} J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (17)$$

$$C_{mb} = \frac{A_{mb} + B_{mb} J_v + E_{mb} J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (18)$$

$$C_{db} = \frac{A_{db} + B_{db} J_v + E_{db} J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (19)$$

gdzie:

$$A_{ma} = RT[\omega_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) + C_m D_{ma} D_{ua} (RT \delta_{ma} \delta_{ua})^{-1}],$$

$$B_{ma} = \frac{1}{2} [(RT \omega_u + D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) (C_m - C_u) + \sigma_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1})], \quad D_{ma} = \frac{1}{4} [C_u (1 - \sigma_u) + C_m \sigma_u],$$

$$K_{ma} = K_{ua} = K_u = RT[\omega_u (D_{ua} \delta_{ua}^{-1} + D_{ma} \delta_{ma}^{-1}) + D_{ua} D_{ma} (RT \delta_{ua} \delta_{ma})^{-1}],$$

$$S_{ma} = S_{ua} = S_u = \frac{1}{2} \sigma_u (D_{ma} \delta_{ma}^{-1} - D_{ua} \delta_{ua}^{-1}), \quad F_{ma} = F_{ua} = F_u = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_u),$$

$$A_{ua} = RT[\omega_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1}) + C_u D_{ma} D_{ua} (RT \delta_{ma} \delta_{ua})^{-1}],$$

$$B_{ua} = \frac{1}{2} [(RT \omega_u + D_{ma} \delta_{ma}^{-1}) (C_m - C_u) - \sigma_u (C_m D_{ma} \delta_{ma}^{-1} + C_u D_{ua} \delta_{ua}^{-1})], \quad D_{ua} = \frac{1}{4} [C_m (1 - \sigma_u) + C_u \sigma_u],$$

$$A_{mb} = RT[\omega_d (C_m D_{mb} \delta_{mb}^{-1} + C_d D_{db} \delta_{db}^{-1}) + C_m D_{mb} D_{db} (RT \delta_{mb} \delta_{db})^{-1}],$$

$$B_{mb} = \frac{1}{2} [(RT \omega_d + D_{db} \delta_{db}^{-1}) (C_m - C_d) + \sigma_d (C_m D_{md} \delta_{md}^{-1} + C_d D_{db} \delta_{db}^{-1})],$$

$$D_{mb} = \frac{1}{4}[C_d(1-\sigma_d) + C_m\sigma_d], \quad K_{mb} = K_{db} = K_d = RT[\omega_d(D_{db}\delta_{db}^{-1} + D_{mb}\delta_{mb}^{-1}) + D_{db}D_{mb}(RT\delta_{db}\delta_{mb})^{-1}],$$

$$S_{mb} = S_{db} = S_d = \frac{1}{2}\sigma_d(D_{mb}\delta_{mb}^{-1} - D_{db}\delta_{db}^{-1}),$$

$$F_{mb} = F_{db} = F_d = \frac{1}{4}(1-2\sigma_d),$$

$$A_{db} = RT[\omega_d(C_mD_{mb}\delta_{mb}^{-1} + C_dD_{db}\delta_{db}^{-1}) + C_dD_{mb}D_{db}(RT\delta_{mb}\delta_{db})^{-1}],$$

$$B_{db} = \frac{1}{2}[(RT\omega_d + D_{mb}\delta_{mb}^{-1})(C_m - C_d) - \sigma_d(C_mD_{mb}\delta_{mb}^{-1} + C_dD_{db}\delta_{db}^{-1})],$$

$$D_{db} = \frac{1}{4}[C_m(1-\sigma_d) + C_d\sigma_d].$$

Występujące w równaniach (16)-(19) parametry transportowe membran ( $L_{pu}$ ,  $L_{pd}$ ,  $\sigma_u$ ,  $\sigma_d$ ,  $\omega_u$ ,  $\omega_d$ ) i roztworów ( $D_{ma}$ ,  $D_{ua}$ ,  $D_{db}$ ,  $D_{mb}$ ) można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów, korzystając z procedur opisanych w pracach [8, 9].

Różnice ( $C_{ma} - C_{ua}$ ) i ( $C_{mb} - C_{db}$ ) można obliczyć odejmując stronami równania odpowiednio (16) i (17) oraz (18) i (19). Po wykonaniu tych działań otrzymujemy

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{A_u + B_u J_v - E_u J_v^2}{K_u + S_u J_v + F_u J_v^2} \quad (20)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{A_d + B_d J_v - E_d J_v^2}{K_d + S_d J_v + F_d J_v^2} \quad (21)$$

gdzie:

$$A_u = A_{ma} - A_{ua} = D_{ma}D_{ua}\delta_{ma}^{-1}\delta_{ua}^{-1}(C_m - C_u),$$

$$B_u = B_{ma} - B_{ua} = \frac{1}{2}[(D_{ua}\delta_{ua}^{-1} - D_{ma}\delta_{ma}^{-1}) + 2\sigma_u(D_{ma}\delta_{ma}^{-1} + D_{ua}\delta_{ua}^{-1})],$$

$$E_u = E_{ma} - E_{ua} = \frac{1}{4}(1-2\sigma_u)(C_m - C_u),$$

$$A_d = A_{mb} - A_{db} = D_{mb}D_{db}\delta_{mb}^{-1}\delta_{db}^{-1}(C_m - C_d),$$

$$B_d = B_{mb} - B_{db} = \frac{1}{2}[(D_{db}\delta_{db}^{-1} - D_{mb}\delta_{mb}^{-1}) + 2\sigma_d(D_{mb}\delta_{mb}^{-1} + D_{db}\delta_{db}^{-1})],$$

$$E_d = E_{md} - E_{db} = \frac{1}{4}(1-2\sigma_d)(C_m - C_d).$$

Biorąc pod uwagę warunek  $P_u = P_d = P_o$  i uwzględniając równania (20) i (21) w równaniu (7), otrzymujemy

$$\begin{aligned} & J_v^5 F_d F_u + J_v^4 [S_d F_u + S_u F_d + H(\sigma_d E_d F_u - \sigma_u E_u F_d)] + \\ & J_v^3 \{K_d F_u + S_d S_u + F_d K_u + H[\sigma_d (E_d S_u - B_d F_u) + \sigma_u (B_u F_d - E_u R_d)]\} + \\ & J_v^2 \{K_d S_u + S_d K_u + H[\sigma_d (E_d K_u - A_d F_u - B_d S_u) + \sigma_u (B_u S_d - A_u F_d - E_u K_d)]\} + \\ & J_v \{K_d K_u - H[\sigma_d (A_d S_u + B_d F_u) + \sigma_u (A_u S_d + B_u K_d)]\} + H(\sigma_u A_u K_d - \sigma_d A_d K_u) = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie:

$$L_s = L_{pd}L_{pu}(L_{pu} + L_{pd})^{-1}, \quad H = L_s RT.$$

Równanie (22) jest poszukiwanym równaniem strumienia osmotycznego. Dyskusja tego równania prowadzi do następujących wniosków:

1. Jeśli uwzględnimy warunki  $D_{ma} = D_{ua} = D_{db} = D_{mb} = D_o$ ,  $\delta_{ma} = \delta_{ua} = \delta_u$ ,  $\delta_{db} = \delta_{mb} = \delta_d$  oraz  $C_u = C_d = C_o$ , to otrzymamy

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{\left(\frac{D_o}{\delta_u}\right)^2 (C_m - C_u) + 2J_v \sigma_u \frac{D_o}{\delta_u} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)]}{RT \frac{D_o}{\delta_u} \left(2\omega_u + \frac{D_o}{RT\delta_u}\right) + \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_u)} \quad (23)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{\left(\frac{D_o}{\delta_d}\right)^2 (C_m - C_d) + 2J_v \sigma_d \frac{D_o}{\delta_d} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_d)]}{RT \frac{D_o}{\delta_d} \left(2\omega_d + \frac{D_o}{RT\delta_d}\right) + \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_d)} \quad (24)$$

Biorąc pod uwagę warunek  $P_u = P_d = P_o$  oraz uwzględniając równania (23) i (24) w równaniu (7), możemy napisać

$$\begin{aligned} & J_v^5 F_d F_u + J_v^4 L_s \chi (E_d F_u - E_u F_d) + J_v^3 [F_u (K_d + F_d) + L_s \chi (B_u F_d - B_d F_u)] \\ & + J_v^2 L_s \chi A_u (F_d - K_d) + J_v [K_d K_u + L_s \chi (B_u K_d - B_d K_u)] + L_s \chi (A_u K_d - A_d K_u) = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie:  $A_d = \sigma_d D_o^2 (\delta_d^2)^{-1} RT (C_m - C_o)$ ,  $A_u = \sigma_u D_o^2 (\delta_u^2)^{-1} RT (C_m - C_o)$ ,  $B_d = 2RT \sigma_d^2 D_o \delta_d^{-1}$ ,

$$B_u = 2RT \sigma_u^2 D_o \delta_u^{-1}, \quad D_d = \frac{1}{4} RT \sigma_d [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_o)], \quad D_u = \frac{1}{4} RT \sigma_u [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)],$$

$$K_d = RT D_o \delta_d^{-1} [2\omega_d + D(RT\delta_d)^{-1}], \quad K_u = RT D_o \delta_u^{-1} [2\omega_u + D_o (RT\delta_u)^{-1}], \quad F_d = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_d),$$

$$F_u = \frac{1}{4} (1 - 2\sigma_u), \quad L_s = L_{pd} L_{pu} (L_{pu} + L_{pd})^{-1}.$$

3. Jeśli przyjmujemy następujące założenia,

$$\left(\frac{D_o}{\delta_u}\right)^2 (C_m - C_u) \gg 2J_v \sigma_u \frac{D_o}{\delta_u} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_u)(C_m - C_u)],$$

$$RT \frac{D_o}{\delta_u} \left(2\omega_u + \frac{D_o}{RT\delta_u}\right) \gg \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_u),$$

$$RT \frac{D_o}{\delta_d} \left(2\omega_d + \frac{D_o}{RT\delta_d}\right) \gg \frac{1}{4} J_v^2 (1 - 2\sigma_d)$$

$$\left(\frac{D_o}{\delta_d}\right)^2 (C_m - C_d) \gg 2J_v \sigma_d \frac{D_o}{\delta_d} - \frac{1}{4} J_v^2 [(1 - 2\sigma_d)(C_m - C_d)]$$

to równania (23) i (24) uproszczą się do postaci

$$C_{ma} - C_{ua} = \frac{D_o (C_m - C_o)}{2\omega_u RT \delta_u + D_o} \quad (26)$$

$$C_{mb} - C_{db} = \frac{D_o (C_m - C_o)}{2\omega_d RT \delta_d + D_o} \quad (27)$$

4. Uwzględnienie wyrażeń (26) i (27) w równaniu (7) prowadzi do zredukowanej postaci równania (25)

$$J_v = \frac{L_s D_o [2RT(\sigma_d \omega_u \delta_u - \sigma_u \omega_d \delta_d) + D_o(\sigma_d - \sigma_u)] RT(C_m - C_o)}{(2RT\omega_d \delta_d + D_o)(2RT\omega_u \delta_u + D_o)} \quad (28)$$

Grubości stężeniowych warstw granicznych ( $\delta_{ma}$ ,  $\delta_{ua}$ ,  $\delta_{db}$ ,  $\delta_{mb}$ ) występujące w równaniu (22) można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów, korzystając z procedur opisanych w pracach [10, 11] lub obliczyć korzystając z formalizmu matematycznego przedstawionego w kolejnym rozdziale.

## RÓWNANIE DLA GRUBOŚCI STĘŻENIOWYCH WARSTW GRANICZNYCH

W celu obliczenia grubości  $\delta_{ua}$ ,  $\delta_{ma}$ ,  $\delta_{mb}$  i  $\delta_{db}$  stężeniowych warstw granicznych  $l_{ua}$ ,  $l_{ma}$ ,  $l_{mb}$  i  $l_{db}$  dla stanu ustalonego, przeprowadzimy rozważania, startując z definicji stężeniowej liczby Rayleigha [12]

$$R_C = \frac{g \delta^3 \Delta C}{\rho \nu D} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \quad (29)$$

gdzie:  $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\delta$  – grubość stężeniowej warstwy granicznej,  $\Delta C$  – różnica stężeń roztworów,  $\rho$  – gęstość roztworu,  $\nu$  – współczynnik lepkości kinematycznej,  $D$  – współczynnik dyfuzji w roztworze oraz  $\partial \rho / \partial C$  – zmiana gęstości przypadająca na zmianę stężenia roztworu. Na podstawie równania (29) możemy napisać

$$\delta_{ua}^3 = (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \nu_u \left[ g \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_{ua} - C_u) \right]^{-1} \quad (30)$$

$$\delta_{ma}^3 = (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \nu_m \left[ g \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_m - C_{ma}) \right]^{-1} \quad (31)$$

$$\delta_{mb}^3 = (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \nu_m \left[ g \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_m - C_{mb}) \right]^{-1} \quad (32)$$

$$\delta_{db}^3 = (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \nu_d \left[ g \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right) (C_{db} - C_d) \right]^{-1} \quad (33)$$

Różnice  $C_{ua} - C_u$ ,  $C_m - C_{ma}$ ,  $C_m - C_{mb}$  and  $C_{db} - C_d$  można obliczyć odejmując stronami odpowiednie równania z zestawu (16)–(19). Po niezbyt skomplikowanych przekształceniach otrzymujemy

$$C_{ua} - C_u = \frac{G_{ma} - N_{ma} J_v + O_{ua} J_v^2}{K_u + R_u J_v + F_u J_v^2} \quad (34)$$

$$C_m - C_{ma} = \frac{G_{ua} - N_{ua} J_v + O_{ma} J_v^2}{K_u + R_u J_v + F_u J_v^2} \quad (35)$$

$$C_m - C_{mb} = \frac{G_{db} - N_{db} J_v + O_{mb} J_v^2}{K_d + R_d J_v + F_d J_v^2} \quad (36)$$

$$C_{db} - C_d = \frac{G_{mb} - N_{mb} J_v + O_{db} J_v^2}{K_d + R_d J_v + F_d J_v^2} \quad (37)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 G_{ma} &= RT\omega_u \frac{D_{ma}}{\delta_{ma}} (C_m - C_u), \quad N_{ma} = \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right) (C_m - C_u) - \sigma_u \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} (C_m + C_u) \right], \\
 O_{ua} &= \frac{1}{4} [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) + 2\sigma_u C_u], \quad G_{ua} = RT\omega_u \frac{D_{ua}}{\delta_{ua}} (C_m - C_u), \\
 N_{ua} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right) (C_m - C_u) + \sigma_u \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} (C_m + C_u) \right], \quad O_{ma} = \frac{1}{4} [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) - 2\sigma_u C_m], \\
 G_{db} &= RT\omega_d \frac{D_{db}}{\delta_{db}} (C_m - C_d), \quad N_{db} = \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right) (C_m - C_d) + \sigma_d \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} (C_m + C_d) \right], \\
 N_{mb} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right) (C_m - C_d) - \sigma_d \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} (C_m + C_d) \right], \quad G_{mb} = RT\omega_d \frac{D_{mb}}{\delta_{mb}} (C_m - C_d), \\
 O_{mb} &= \frac{1}{4} [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) - 2\sigma_d C_m], \quad O_{db} = \frac{1}{4} [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) + 2\sigma_d C_d].
 \end{aligned}$$

Zakładając, że  $D_{ma} = D_{ua}$ ,  $D_{db} = D_{mb}$ ,  $\delta_{ma} = \delta_{ua}$  and  $\delta_{db} = \delta_{mb}$ , otrzymujemy prostszą postać równań (34)–(37)

$$C_{ua} - C_u = \frac{G_{ua} + Q_{ua}J_v + O_{ua}J_v^2}{Z_{ua} + F_uJ_v^2} \quad (38)$$

$$C_m - C_{ma} = \frac{G_{ma} - Q_{ma}J_v + O_{ma}J_v^2}{Z_{ma} + F_uJ_v^2} \quad (39)$$

$$C_m - C_{mb} = \frac{G_{mb} - Q_{mb}J_v + O_{mb}J_v^2}{Z_{mb} + F_dJ_v^2} \quad (40)$$

$$C_{db} - C_d = \frac{G_{db} + Q_{db}J_v + O_{db}J_v^2}{Z_{db} + F_dJ_v^2} \quad (41)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
 Q_{ua} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right) (C_m - C_u) - \sigma_u \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} (C_m + C_u) \right], \quad Z_{ua} = \frac{RTD_{ua}}{\delta_{ua}} \left( 2\omega_u + \frac{D_{ua}}{RT\delta_{ua}} \right), \\
 Q_{ma} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right) (C_m - C_u) + \sigma_u \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} (C_m + C_u) \right], \quad Z_{ma} = \frac{RTD_{ma}}{\delta_{ma}} \left( 2\omega_u + \frac{D_{ma}}{RT\delta_{ma}} \right), \\
 Q_{mb} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right) (C_m - C_d) + \sigma_d \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} (C_m + C_d) \right], \quad Z_{mb} = \frac{RTD_{mb}}{\delta_{mb}} \left( 2\omega_d + \frac{D_{mb}}{RT\delta_{mb}} \right), \\
 Q_{db} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right) (C_m - C_d) - \sigma_d \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} (C_m + C_d) \right], \quad Z_{db} = \frac{RTD_{db}}{\delta_{db}} \left( 2\omega_d + \frac{D_{db}}{RT\delta_{db}} \right).
 \end{aligned}$$

Uwzględnienie równań (38)–(41) w równaniach (30)–(33) daje

$$\alpha_{ua}\delta_{ua}^5 + \beta_{ua}\delta_{ua}^4 - \gamma_{ua}\delta_{ua}^2 - \vartheta_{ua}\delta_{ua} - \xi_{ua} = 0 \quad (42)$$

$$\alpha_{ma}\delta_{ma}^5 + \beta_{ma}\delta_{ma}^4 - \gamma_{ma}\delta_{ma}^2 - \vartheta_{ma}\delta_{ma} - \xi_{ma} = 0 \quad (43)$$



$$\alpha_{mb}\delta_{mb}^5 + \beta_{mb}\delta_{mb}^4 - \gamma_{mb}\delta_{mb}^2 - \vartheta_{mb}\delta_{mb} - \xi_{mb} = 0 \quad (44)$$

$$\alpha_{db}\delta_{db}^5 + \beta_{db}\delta_{db}^4 - \gamma_{db}\delta_{db}^2 - \vartheta_{db}\delta_{db} - \xi_{db} = 0 \quad (45)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \alpha_{ua} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \omega_u (C_m - C_u) + \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) + 2\sigma_u C_u] \right\}, \\ \beta_{ua} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{ua} \{ \omega_u (C_m - C_u) + \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_u) - \sigma_u (C_m + C_u)] \}, \\ \gamma_{ua} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \gamma_u (1 - 2\sigma_u), \vartheta_{ua} = 2(RT)^2 (R_C)_{ua} D_{ua}^2 \rho_u \gamma_u \omega_u, \xi_{ua} = (R_C)_{ua} RT \rho_u \gamma_u D_{ua}^3, \\ \alpha_{ma} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_u)(C_m - C_u) - 2\sigma_u C_m] - \omega_u (C_m - C_u) \right\}, \\ \beta_{ma} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{ma} \{ \omega_u (C_m - C_u) - \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_u) + \sigma_u (C_m + C_u)] \}, \\ \gamma_{ma} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \gamma_m (1 - 2\sigma_u), \vartheta_{ma} = 2(RT)^2 (R_C)_{ma} D_{ma}^2 \rho_m \gamma_m \omega_u, \\ \xi_{ma} &= (R_C)_{ma} RT \rho_m \gamma_m D_{ma}^3, \alpha_{mb} = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) - 2\sigma_d C_m] - \omega_d (C_m - C_d) \right\}, \\ \beta_{mb} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{mb} \{ (RT)^2 \omega_d (C_m - C_d) - \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_d) + \sigma_d (C_m + C_d)] \}, \\ \gamma_{mb} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \gamma_m (1 - 2\sigma_d), \vartheta_{mb} = 2(RT)^2 (R_C)_{mb} D_{mb}^2 \rho_m \gamma_m \omega_d, \\ \xi_{mb} &= (R_C)_{mb} RT \rho_m \gamma_m D_{mb}^3, \alpha_{db} = \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial C} J_v RT g \left\{ \omega_d (C_m - C_d) + \frac{1}{2} J_v [(1 - \sigma_d)(C_m - C_d) + 2\sigma_d C_d] \right\}, \\ \beta_{db} &= g \frac{\partial \rho}{\partial C} D_{db} \{ (RT)^2 \omega_d (C_m - C_d) + \frac{1}{2} J_v [(C_m - C_d) - \sigma_d (C_m + C_d)] \}, \\ \gamma_{db} &= \frac{1}{4} J_v^2 RT (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \gamma_d (1 - 2\sigma_d), \vartheta_{db} = 2(RT)^2 (R_C)_{db} D_{db}^2 \rho_d \gamma_d \omega_d, \xi_{bd} = (R_C)_{db} RT \rho_d \gamma_d D_{db}^3. \end{aligned}$$

Jeśli w równaniach (38)–(41) pierwszy człon licznika i mianownika jest dużo większy od następnych członów, to równania (42)–(45) uproszczą się do postaci

$$\varphi_u \delta_{ua}^4 - \theta_{ua} \delta_{ua} - \kappa_{ua} = 0$$

$$\varphi_u \delta_{ma}^4 - \theta_{ma} \delta_{ma} - \kappa_{ma} = 0$$

$$\varphi_d \delta_{mb}^4 - \theta_{mb} \delta_{mb} - \kappa_{mb} = 0$$

$$\varphi_d \delta_{db}^4 - \theta_{db} \delta_{db} - \kappa_{db} = 0$$

gdzie:

$$\varphi_u = gRT \frac{\partial \rho}{\partial C} \omega_u (C_m - C_u),$$

$$\theta_{ua} = 2RT (R_C)_{ua} D_{ua} \rho_u \gamma_u \omega_u,$$

$$\kappa_{ua} = (R_C)_{ua} D_{ua}^2 \rho_u \gamma_u,$$

$$\theta_{ma} = 2RT (R_C)_{ma} D_{ma} \rho_m \gamma_m \omega_u,$$

$$\kappa_{ma} = (R_C)_{ma} D_{ma}^2 \rho_m \gamma_m,$$

$$\varphi_d = gRT \frac{\partial \rho}{\partial C} \omega_d (C_m - C_d),$$

$$\theta_{mb} = 2RT (R_C)_{mb} D_{mb} \rho_m \gamma_m \omega_d,$$

$$\kappa_{mb} = (R_C)_{mb} D_{mb}^2 \rho_m \gamma_m,$$

$$\theta_{db} = 2RT (R_C)_{db} D_{db} \rho_d \gamma_d \omega_d,$$

$$\kappa_{db} = (R_C)_{db} D_{db}^2 \rho_d \gamma_d.$$

## UWAGI KOŃCOWE

Równanie (22) opisujące strumień osmotyczny, jest równaniem piątego stopnia i zawiera parametry transportowe membran, roztworów i grubości stężeniowych warstw granicznych możliwe do wyznaczenia doświadczalnego, w serii niezależnych eksperymentów. Piątego stopnia jest też zestaw czterech równań (równania 42–45) opisujących grubości stężeniowych warstw granicznych, występujących w równaniu (22). Rozwiązanie równania (22) przy uwzględnieniu równań uprzedniego rozwiązania równań (42)–(45) jest możliwe tylko przy zastosowaniu metod numerycznych.

## LITERATURA

- [1] PRZESTALSKI S., KARGOL M.: Graviosmotic volume flow through membrane systems. *Stud. Biophys.*, (1972), 34, 7–14.
- [2] KARGOL M.: Full analytical description of graviosmotic volume flows. *Gen. Physiol. Biophys.*, (1994), 13, 109–126.
- [3] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Interferometric investigation boundary layers in a graviosmotic system. *Stud. Biophys.*, (1986), 113, 31–37.
- [4] KARGOL M., DWORECKI K.: Interferometric studies of diffusive unstirred layers generated in graviosmotic systems. *Curr. Top. Biophys.*, (1994), 18, 99–104.
- [5] KARGOL M.: Asymmetry of graviosmotic transport. *Stud. Biophys.*, (1980), 80, 111–114.
- [6] KARGOL M., DWORECKI K., PRZESTALSKI S.: Graviosmotic flow amplification effect in a series membrane system. *Stud. Biophys.* (1979), 76, 137–142.
- [7] ŚLĘZAK A.: Model matematyczny przepływów grawiosmotycznych w układzie dwóch membran polimerowych. *Polim. Med.*, (2009), 39, 3–15.
- [8] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [9] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., DRABIK M., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Determination of the membrane permeability coefficient under the concentration polarization conditions. *Desalination*, (2006), 198, 326–334.
- [10] DWORECKI K.: Interferometric investigation of near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [11] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. *Polim. Med.* (2008), 37, 47–51.
- [12] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability, *J. Membr. Sci.*, (1985), 23, 71–81.

Adres autora

Katedra Zdrowia Publicznego  
Politechnika Częstochowska  
42-200 Częstochowa, al Armii Krajowej 36b  
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034)361 3876  
e-mail: ajslezak52@gmail.com

