

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · INSTYTUT AGROFIZYKI



solineum

zeszyt 55

rok 1988

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

INSTYTUT AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 55

ZOFIA SOKOŁOWSKA, STEFAN SOKOŁOWSKI

ZASTOSOWANIE TEORII FRAKTALNYCH DO OPISU PROCESU ADSORPCJI

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1988

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Wykonano ze składopisu dostarczonego przez Autorów

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich-Wydawnictwo. Wrocław 1988

Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586

ISBN 83-04-02997-9

Zakład Narodowy im. Ossolińskich-Wydawnictwo, Wrocław 1988.
Nakład 400 egz. Objętość ark. wyd. 2,70; ark. druk. 3,75. Papier
offset. kl. V, 70 g, 61 × 86. Oddano do druku i druk ukończono w
marcu 1988.

Zam. 5155/88.

C-12

Cena zł 60.—

Drukarnia AGH w Krakowie, ul. Kawiory 40

SPIS TREŚCI

. Wstęp	5
1. Podstawowe definicje	8
1. Metody wyznaczania wymiaru fraktalnego D	11
3.1. Badanie adsorpcji cząsteczek o różnych rozmiarach	12
3.2. Badanie adsorpcji wybranego adsorbentu na granulach adsorbentu o różnych rozmiarach	14
3.3. Badanie adsorpcji małych cząsteczek na adsorbentach, na których zaadsorbowano uprzednio duże cząsteczki modyfikatora	16
3.4. Badanie przepływu gazu przez złożę adsorbentu	18
3.5. Badanie przebiegu reakcji chemicznych, w których bierze udział powierzchnia	18
. Symulacje numeryczne adsorpcji na powierzchniach fraktalnych	20
. Równania izoterm adsorpcji na powierzchniach fraktalnych	26
. Związek pomiędzy wymiarem fraktalnym powierzchni a jej porowatością	34
. Analiza struktury warstwy zaadsorbowanej	36
. Przykłady zastosowania teorii fraktalnych do opisu adsorpcji na glebach i minerałach glebowych	42
. Podsumowanie	46
0. Literatura	48

1. WSTĘP

Powierzchnie zdecydowanej większości adsorbentów są powierzchniami niejednorodnymi. Niejednorodność tę powodują między innymi takie czynniki, jak obecność porów o różnym kształcie i o różnej wielkości, defekty sieci krystalograficznej, występowanie na powierzchni atomów lub grup atomów o różnym charakterze chemicznym oraz fakt, że wiele naturalnych adsorbentów jest mieszaniną różnych związków chemicznych. Nawet w przypadku idealnych kryształów powierzchnie nie są jednorodne i idealnie płaskie [36,57]. Różne atomy sieci krystalograficznej oddziałują z różną energią z cząsteczkami adsorbentu. Również w wyniku dążenia ciała stałego do osiągnięcia minimum energii swobodnej, węzły sieci krystalograficznej pierwszej warstwy ciała stałego ulegają przemieszczeniu w stosunku do położeń jakie zajmują one w warstwie leżącej, w głębi kryształu. Tak więc, nawet dla idealnego kryształu potencjał adsorpcyjny jest skomplikowaną (lecz periodyczną w płaszczyźnie równoległej do powierzchni) funkcją współrzędnych cząsteczki adsorbentu. W konsekwencji środki cząsteczek tworzących całkowicie zapełnioną monowarstwę nie są położone w stałej odległości od powierzchni ciała stałego, lecz tworzą warstwę rozmytą o pewnej grubości [37,58,60].

Pomimo trudności związanych z wyznaczaniem potencjałów adsorpcyjnych, w przypadku adsorpcji gazów na idealnych kryształach wyprowadzono wiele zaawansowanych metod teoretycznych pozwalających na bardzo dokładne wyliczanie ich własności termodynamicznych [37,49-51,53,54,56-58,60]. Wspólną cechą tych metod jest traktowanie odchyłań od planarności w monowarstwie jako perturbacji i uwzględnianie tego czynnika w formie poprawek do równań wyprowadzonych przy założeniu idealnie płaskiej (dwuwymiarowej) powierzchni ciała stałego.

Powierzchnie naturalnych adsorbentów są tak nieregularne, że w wielu wypadkach nawet pojęcie pola powierzchni właściwej może tracić sens [1,16,57,62,63]. Wyniki obliczeń pola powierzchni z wyznaczonych doświadczalnie pojemności monowarstwy zależą wówczas od wielkości cząsteczek adsorbentu użytych w doświadczeniach. Mniejsze cząsteczki adsorbentu mogą wnikać w węższe pory "wykrywając" więcej szczegółów powierzchni. W granicznym przypadku pochłanianie gazu przez adsorbent może zachodzić w całej jego objętości i układ taki powinien być raczej traktowany jako trójwymiarowa mieszanina składników stałych i gazowych [41,55]. Większość układów adsorpcyjnych wykazuje własności pośrednie pomiędzy układami idealnie dwuwymiarowymi, w przypadku których adsorpcja zachodzi na płaskiej powierzchni, a układami trójwymiarowymi, pochłaniającymi gaz całą objętością.

Koncepcję matematycznego opisu struktur geometrycznych posiadających niecałkowity wymiar geometryczny pomiędzy 2 i 3 zaproponowane zostały wiele lat temu (por. [28] i pozycje literaturowe tam cytowane). Dopiero jednak w ostatnich latach idee te zastosowane zostały do wyprowadzenia teorii adsorpcji gazów na geometrycznie niejednorodnych powierzchniach ciał stałych [3-9,11,18-21,23,24,30,32-36,38,40,42-48,65-67,69]. W języku angielskim ta grupa teorii nosi nazwę "fractal theories of adsorption". Najprostsze wydaje się więc tutaj zaproponowanie jej polskiego odpowiednika: teorie fraktalne. Podstawowym pojęciem stosowanym w tych teoriach jest pojęcie wymiaru fraktalnego D , będącego efektywnym geometrycznym wymiarem powierzchni. Dla powierzchni płaskich $D = 2$, w przypadku pochłaniania objętościowego $D = 3$, dla większości adsorbentów $2 \leq D \leq 3$.

W zasadzie wszystkie teorie stosowane do opisu adsorpcji gazów i cieczy na glebach i minerałach ilastych [61,63,68] wyprowadzone zostały dla powierzchni płaskich, o wymiarze $D = 2$ (typowym przykładem jest tutaj teoria BET [13]), lub też oparto je na koncepcji objętościowego

zapełniania porów ($D = 3$, np. teoria Dubinina [16]). Dopiero ostatnio zaproponowano nowe teorie adsorpcji na powierzchniach charakteryzowanych wartościami D z przedziału $2 \leq D \leq [6, 19-21, 33, 36, 43]$.

W myśl teorii fraktalnych, wymiar D stanowi podstawową wielkość charakteryzującą niejednorodność geometryczną powierzchni. Istnieją korelacje pomiędzy wartościami D a wieloma innymi własnościami adsorbentów, takimi jak: porowatość [5, 6, 38, 42, 45, 65], własności sitowania ciał stałych [6, 21], charakterystyki przepływu gazu przez ciała stałe [3, 35, 44], własności katalityczne powierzchni [42, 69]. Znajomość wymiaru fraktalnego powierzchni pozwala również na wyciągnięcie wniosków odnośnie do orientacji wieloatomowych cząsteczek adsorbatu tworzących monowarstwę [34, 42, 43]. Dlatego też teorie fraktalne mogą być bardzo przydatne do interpretacji danych doświadczalnych adsorpcji gazów i cieczy na glebach i minerałach glebowych.

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie fraktalnych teorii adsorpcji. Innymi słowy omawia się tutaj teorie adsorpcji na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych. Pojęcia niejednorodności geometrycznej nie należy mylić z pojęciem niejednorodności energetycznej adsorbentów [25-27, 53, 59]. Oba rodzaje niejednorodności związane są ze sobą i związki te przedstawione zostaną w dalszej części tej pracy. W kolejnych rozdziałach omówiono podstawowe definicje stosowane w teoriach fraktalnych, przedstawiono równania izotermy adsorpcji na powierzchniach fraktalnych oraz związki pomiędzy wymiarem fraktalnym D a porowatością. Dyskutować się również będzie problem wyznaczenia orientacji cząsteczek adsorbatu tworzących monowarstwę, a także zastosowanie metod symulacji numerycznych do badania adsorpcji gazów na powierzchniach fraktalnych. W przedostatnim rozdziale przedstawiono dane literaturowe na temat zastosowania teorii fraktalnej do opisu adsorpcji na glebach i minerałach glebowych.

2. PODSTAWOWE DEFINICJE

Aby zilustrować pojęcie wymiaru fraktalnego D , rozważmy w trójwymiarowej przestrzeni kartezjańskiej kwadrat o boku jednostkowym, leżący na dowolnej płaszczyźnie układu współrzędnych. Wypełnijmy ten kwadrat kulami o promieniu r w taki sposób, aby środki tych kul leżały na powierzchni kwadratu i kule się nie przecinały. Postawmy pytanie: jaka jest minimalna liczba kul $N(r)$ wypełniających możliwie całkowicie kwadrat. Łatwo jest udowodnić, że przy promieniu kul dążącym do zera liczba $N(r)$ dąży do $(\pi r^2)^{-1}$. Jeżeli w podobny sposób rozważy się jednostkowy sześcian, wypełniony kulami o promieniu r , to przy $r \rightarrow 0$ liczba $N(r)$ dążyć będzie do $(4\pi r^3/3)^{-1}$.

W przedstawionych przykładach wykładnik r , $D = 2$ i $D = 3$ jest kolejno wymiarem kwadratu i sześcianu. Jeżeli teraz zastąpi się kwadrat powierzchnią nieplanarną, to odchylenia od dwuwymiarowości spowodują, że liczba $N(r)$ będzie teraz większa od liczby obliczonej dla kwadratu i będzie ona wzrastała szybciej niż $(r^2)^{-1}$. Dlatego też wielkość

$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \ln N(r) / \ln r, \quad (1)$$

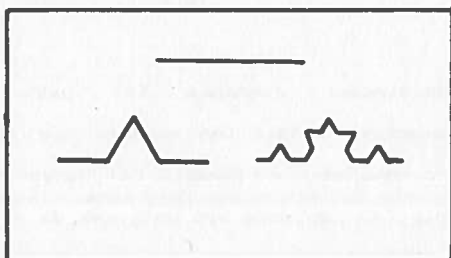
zwana wymiarem fraktalnym charakteryzować będzie odchylenia powierzchni od planarności [5-8, 17, 29-32, 38, 43, 55, 69]. Równanie (1) może być również zapisane w postaci:

$$N(r) = \gamma \lim_{r \rightarrow 0} r^{-D}. \quad (2)$$

Dla $D = 1, 2, 3$ stała γ jest równa kolejno L/π , A/π i $3V/4\pi$, gdzie L, A i V są długością, polem powierzchni i objętością bryły. Podkreślić należy, że wielkość D jest wielkością globalną i charakteryzuje cały

rozważany obiekt. Nie jest ona natomiast wielkością lokalną, charakteryzującą dowolne otoczenie dowolnego punktu leżącego wewnątrz badanego obiektu. W przykładzie przytoczonym wyżej kule o promieniu r zastąpione być mogą przez inne "małe" obiekty geometryczne, których wymiar liniowy (t.j. największa odległość pomiędzy dwoma dowolnymi punktami obiektu) jest równy r .

Aby lepiej unaocznić możliwość występowania struktur geometrycznych o wymiarze $2 \leq D \leq 3$, rozważmy znany z matematyki przykład tzw. powierzchni Kocha [30,43]. Konstruujemy ją w sposób następujący (por. rys.1). Kreślimy odcinek o długości $3^{1/2}$, który dzielimy na trzy równe części. Na części środkowej budujemy trójkąt równoboczny i usuwamy jego podstawę. Każdy z odcinków powstałej krzywej dzielimy na trzy równe części i na każdej z części środkowych budujemy kolejne trójkąty równoboczne, usuwając ich podstawy. Operacje te przeprowadzamy w nieskończoność, a następnie tak powstałą krzywą przesuwamy równolegle o odcinek jednostkowy. Można wykazać, że wymiar tak powstałej powierzchni jest równy $D = 2.2634...$ [30,43].



Rys. 1. Konstrukcja krzywej Kocha

Zastosowanie teorii fraktalnych do badania zjawiska adsorpcji był tematem badań wielu autorów [5,6,8,19-21,30-33,36,38,43,66,69]. Podczas typowych pomiarów adsorpcyjnych, np. przy wyznaczaniu pola powierzchni właściwej adsorbentu [1,14,16,31,61-63], doświadczalnie określa się liczbę cząsteczek adsorbentu tworzących monowarstwę. Jeżeli dla tego typu pomiarów zastosujemy kolejno różne adsorbenty, cząsteczki których mogą być traktowane jako sferyczne, wówczas ilość cząsteczek gaz tworzących monowarstwę jest proporcjonalna ($\propto$) do r^{-D} , gdzie r jest promieniem cząsteczki:

$$n \propto r^{-D}. \quad (3)$$

Oczywiście, cząsteczki wielu adsorbatów nie są sferyczne. Dlatego też właściwsze wydaje się wprowadzenie efektywnego [31,63,68] pola przekroju ("pola siadania") cząsteczki σ . Zakładając, że cząsteczek kolejnych adsorbatów stosowanych w kolejnych doświadczeniach posiadają taką własność, że stosunek kwadratu ich wymiaru liniowego do σ jest stały (szereg takich cząsteczek nazywany jest szeregiem homologicznym [42]), równanie (3) zapisać można jako:

$$n \propto \sigma^{-D/2}. \quad (4)$$

Warunkiem stosowalności równania (4) jest użycie szeregu homologicznego cząsteczek. Jeżeli ten warunek nie jest spełniony, to współczynnik proporcjonalności w równaniu (4) będzie różny dla różnych cząsteczek i równanie (4) nie może być podstawą do wyznaczania wymiaru fraktalnego. Podkreślić jednak należy, że w przypadkach, gdy cząsteczek kolejnych adsorbatów nie tworzących szeregu homologicznego w rozumieniu podanej wyżej definicji, przyjmują określoną konfigurację w fazie zaadsorbowanej, możliwe jest przedstawienie równań analogicznych c

ównania (4). I tak dla cząsteczek liniowych leżących "płasko" na powierzchni ciała stałego i mających stałą szerokość i wysokość zachodzi związek [42]:

$$n \propto \sigma^{1-D} \quad (5)$$

Wymiar fraktalny D jest wielkością intensywną, wielkość układu opisują stałe proporcjonalności w równaniach (3-5). Podkreślić jednak należy, że jeśli równania (3-5) zastosowane zostaną do wyznaczania D , to wówczas badany układ nie może być zbyt mały: próbka musi zawierać wszystkie nieregularności geometryczne powierzchni, aby pomiar był reprezentatywny.

Teorie fraktalne adsorpcji koncentrują się na niejednorodności geometrycznej powierzchni, pomijając w zasadzie niejednorodność energetyczną [25-27]. Nawet powierzchnie jednorodne geometrycznie, t.j. powierzchnie o wymiarze fraktalnym $D = 2$, mogą być (i w rzeczywistości są) powierzchniami niejednorodnymi energetycznie: na powierzchniach geometrycznie płaskich może istnieć wiele położen adsorpcyjnych o różnych energiach adsorpcji. Z drugiej strony niejednorodność geometryczna jest jednym ze źródeł niejednorodności energetycznej. Dla materiałów porowatych potencjał adsorpcyjny zależy od geometrii istniejących porów [2]. Związki pomiędzy niejednorodnością geometryczną niejednorodnością energetyczną dyskutowane są w rozdziale 5 tej pracy.

3. METODY WYZNACZANIA WYMIARU FRAKTALNEGO D

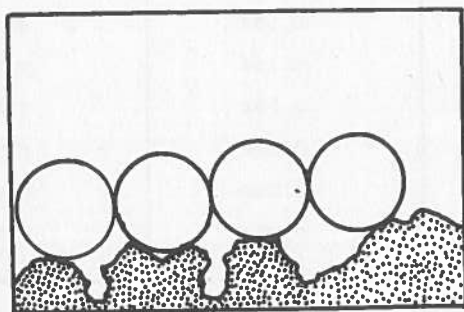
W kolejnych podrozdziałach zestawiono ważniejsze metody wyznaczania wymiaru fraktalnego D [5-7,9,10,11,17,21,23,24,33,38,40,42,45,48,66].

3.1. BADANIE ADSORPCJI CZĄSTECZEK O RÓŻNYCH ROZMIARACH

Równania (3-5) mogą stanowić podstawę do wyznaczania wymiaru fraktalnego [5,6,7,17,42]. W wyniku pomiarów adsorpcyjnych wyznacza się pojemności monowarstw n dla szeregu homologicznego substancji. Znając dla tych substancji wartości σ (lub r) [1,11,31,61,63,68] wykreśla się prostą $\ln n$ od $\ln \sigma$ (lub od $\ln r$). Współczynnik nachylenia tej prostej ($-D/2$ w przypadku równania (4) i $1-D$ w przypadku równania (5)) daje bezpośrednio wielkość wymiaru fraktalnego D . Oczywiście, nie zawsze jest możliwe poprawne wyznaczenie wielkości pola siadania cząsteczek adsorbentu σ . Często stosowana metoda określania σ z pomiarów objętości molowej adsorbentu w temperaturze pomiarów adsorpcyjnych, jak też statystyczne równanie zaproponowane przez McClellana i Harnsberga [31] prowadzić mogą do błędnych wyników. W pełni poprawne wyznaczenie σ wymaga znajomości struktury warstwy zaadsorbowanej w najbliższym otoczeniu powierzchni adsorbentu. Ponadto w metodzie tej niezbędne jest użycie szeregu homologicznego adsorbatów, tylko wówczas współczynnik proporcjonalności w równaniach (3-5) będzie taki sam (lub bardzo zbliżony) dla wszystkich cząsteczek. Dlatego też wyznaczanie D za pomocą tej metody wymaga ostrożności i statystycznego opracowywania wyników [17].

Innym problemem pojawiającym się przy stosowaniu omawianej metody jest pytanie o najmniejszy zakres pól siadania $[\sigma_{\min}, \sigma_{\max}]$ jaki należy zbadać, aby uzyskać dokładne wyniki. Oczywiście jest, że pole siadania najmniejszych cząsteczek użytych w doświadczeniach, $\sigma_{\min}$ powinno być "małe", tylko wówczas cząsteczki te mogą "wykrywać" bardzo małe nieregularności powierzchni. Można tutaj użyć lekkich gazów szlachetnych lub azotu. Dla dużych cząsteczek w porównaniu krzywiznami powierzchni może ona pozostać "efektywnie płaska" (rys. 2).

Natomiast, jak wykazują liczne badania [6,8,17,42], pole siadania największych cząsteczek adsorbentu, $\sigma_{\max}$ powinno być co najmniej dwa razy większe od $\sigma_{\min}$



Rys. 2. Adsorpcja "dużych" cząsteczek
na powierzchni geometrycznie niejednorodnej.
Powierzchnia jest tu "efektywnie płaska"

Dla zilustrowania omawianej metody przytoczono poniżej przykład [8] wyznaczania wymiaru fraktalnego D aktywowanego węgla porowatego za pomocą badania wyników adsorpcji cząsteczek azotu, acetyleny, etyleny, metanu, etanu, propanu *n*-butanu i izobutanu. W tabeli 1 zestawiono wielkości σ [31] i wartości pojemności monowarstwy dla tych adsorbatów, wyznaczone z analizy danych adsorpcyjnych metodą BET [13,14]. Aproksymacja danych z tabeli 1 linią prostą w układzie współrzędnych $\ln n - \ln \sigma$ prowadzi do wymiaru fraktalnego powierzchni adsorbentu $D = 2.30$, przy czym współczynnik korelacji wynosi 0.991.

Tabela 1. Pola powierzchni σ i wartości pojemności monowarstwy wyznaczone z równania Langmuira dla azotu i węglowodorów alifatycznych zaadsorbowanych na węglu aktywnym

adsorbat	σ (w nm ²)	n (w mmol/g)
azot	0.162	9.30
acetylen	0.198	7.72
metan	0.194	7.75
etylen	0.239	6.70
etan	0.259	5.87
propan	0.360	3.96
butan	0.421	3.23
izobutan	0.472	2.70

3.2. BADANIE ADSORPCJI WYBRANEGO ADSORBATU NA GRANULACH ADSORBENTU O RÓŻNYCH ROZMIARACH

Ponieważ znajomość pola powierzchni σ dla szeregu homologicznego nie zawsze jest możliwa, jak też nie zawsze jest możliwe samo dobranie takiego szeregu, w literaturze przedstawiono metodę alternatywną do opisanej wyżej. Polega ona na wyznaczaniu pojemności monowarstwy pojedynczego adsorbentu na kolejnych frakcjach adsorbentu o dokładnie określonych rozmiarach granul [7,8,17,42,43,66].

W próbce adsorbentu o stałej objętości V , zawierającej granule o promieniu R liczba tych granul jest proporcjonalna do R^{-3} . Tak więc dla stałego adsorbentu, liczba jego cząsteczek konieczna do pokrycia monowarstwowego próbki zmienia się z promieniem granul, jak:

$$n \propto R^{D-3} \quad (6)$$

Oznacza to również, że pole powierzchni ustalonej objętości granul adsorbentu o promieniu R dane jest zależnością:

$$A \propto R^{D-3} \quad (7)$$

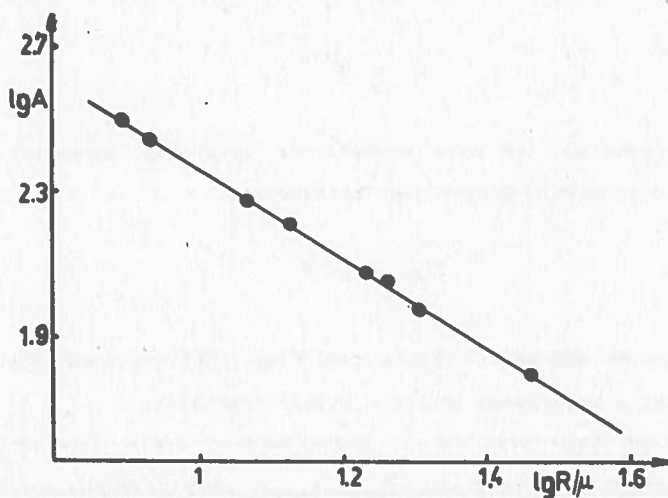
Wystarczy zatem wykreślić prostą $\ln n$ (lub $\ln A$) od $\ln R$, aby z jej współczynnika kierunkowego obliczyć wymiar fraktalny.

W badaniach tego typu należy przeprowadzić wiele doświadczeń dla granul adsorbentu z przedziału $(R_{\min}, R_{\max})$, przy czym aby wyniki były dokładne, wymiar największych granul $R_{\max}$ winien być co najmniej 10 razy większy niż wymiar granul najmniejszych $R_{\min}$ [8,17,38,39]. Podkreślić należy, że jeśli n jest praktycznie niezależne od R to wówczas wymiar fraktalny adsorbentu jest równy 3 i pochłanianie gazu zachodzi w sposób objętościowy.

Na rys.3 przedstawiono zastosowanie opisanej tu metody do wyznaczenia wymiaru fraktalnego D żelu krzemionkowego (Aerosil) [17]. W doświadczeniach przeprowadzono adsorpcję azotu na granulach adsorbentu o wymiarach od $50\mu\text{m}$ do $600\mu\text{m}$, wyznaczając pojemności monowarstw równania BET. Analiza tych danych za pomocą równania (7) prowadzi do wymiaru fraktalnego $D = 2.05$ [20].

Zastosowanie powyższej metody wymaga, aby granule adsorbentu różnej wielkości były geometrycznie podobne i chemicznie identyczne. Nie mogą to być więc różne składniki tworzące chemicznie złożony adsorbent.

Podkreślić należy, że obie metody 3.1 i 3.2 prowadzą do identycznych, lub bardzo zbliżonych wyników.



Rys. 3. Wyznaczanie wymiaru fraktalnego Aerosilu na podstawie pomiarów adsorpcji N_2 na granulach adsorbentu o różnym promieniu R . Pole powierzchni A jest w m^2/g

3.3. BADANIE ADSORPCJI MAŁYCH CZĄSTECZEK ADSORBATU NA ADSORBENTACH NA KTÓRYCH ZAADSORBOWANO UPRZEDNIO DUŻE CZĄSTECZKI MODYFIKATORA

Interesującą metodę, będącą w pewnym sensie hybrydą metod opisanych w podrozdziałach 3.1 i 3.2 zaproponowali Van Damme i Fripiat [65] (por. też [24]). Zastosowana ona została do wyznaczania wymiaru fraktalnego minerałów ilastych: montmorylonitu i hektorytu wysyconych kationami organicznymi: $CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $C_3H_7NH_3^+$, ..., $(CH_2)_3(NH_3)^+$, $(CH_2)_5(NH_3)_2^+$, ... Kationy organiczne lokują się w płaszczyznach międzypakietowych minerałów, zmieniając odległości międzypakietowe c [15]. Jeśli przez n i n_0 oznaczy się pojemności monowarstwy małych cząsteczek adsorbentu (np. azotu) na materiale niezmodyfikowanym i zmodyfikowanym, a przez σ i σ_m pole powierzchni małych cząsteczek i jonu modyfikującego, to wówczas

$$n = n_0 - n_m (\sigma_m / \sigma)^{D/2} \quad (8)$$

gdzie n_m jest ilością wprowadzonych jonów modyfikatora. Ponieważ bezpośrednio z pomiarów adsorpcyjnych wyznaczamy n_s , ilość moli adsorbentu wypełniająca objętość między pakietami, to wielkości n i n_s związane są równaniem

$$n_s = nc/t, \quad (9)$$

gdzie t jest statystyczną grubością warstwy zaadsorbowanej na płaskiej powierzchni. Wielkości t podane są w literaturze [14,63]. Odległości międzypakietowe c natomiast wyznacza się z pomiarów rentgenograficznych [15]. Pomiarów doświadczalnych prowadzić można bądź przy zmiennej ilości wprowadzonego modyfikatora (n_m zmienne, σ_m stałe), bądź stałej ilości wprowadzonych kolejno różnych homologicznych modyfikatorów (n_m stałe, σ_m zmienne). Obliczenia polegają wówczas na dopasowaniu równania (8) do otrzymanych danych doświadczalnych i wyznaczeniu z tego dopasowania wartości D [65].

Wyznaczone za pomocą tej metody wymiary fraktalne montmorylonitu i hektorytu wysyconych różnymi kationami organicznymi wynoszą około 2 lub nieco poniżej 2. Wynik ten wskazuje, że płaszczyzny tworzące objętości międzypakietowe tych minerałów są "gładkie". Również jony modyfikatorów muszą być rozmieszczone regularnie, bowiem każde przypadkowe ich rozmieszczenie musiałoby doprowadzić do wzrostu wymiaru fraktalnego.

W przypadku pewnych układów ich wymiar fraktalny jest mniejszy od 2. Wskazuje to na dalsze ograniczenie możliwości translacji cząsteczek w płaszczyźnie. Innymi słowy można się tutaj spodziewać powstawania zaczątków jednowymiarowych "kanałów". Typowym przykładem adsorbentu o niskim wymiarze fraktalnym jest mordenit, dla którego D jest w

przybliżeniu równe 1.9. Wiadomo, że struktura tego zeolitu jest typowa "kanałowa" [22].

3.4. BADANIE PRZEPŁYWU GAZU PRZEZ ZŁOŻE ADSORBENTU

Metoda ta zaproponowana została przez Bale i Schmidta [11], i jak dotychczas nie przeprowadzono, opierając się na niej, obszerniejszych obliczeń. Autorzy ci wykazali, że znając objętość międzyziarnowa kolumny z adsorbentem M , promień cząsteczek złoża R , gęstość nasypową ρ , długość kolumny l i czas przepływu gazu przez kolumnę t , możemy wymiar fraktalny wyznaczyć z równania:

$$M^3 t / \langle (1-M^2) dl \rangle = R^{D-3} \quad (10)$$

Pomiary przeprowadza się dla różnych rozmiarów granul złoża aproksymuje się wyniki równaniem (10). Niestety, metoda ta prowadzi do wyników odbiegających od wyników innych oznaczeń.

3.5. BADANIE PRZEBIEGU REAKCJI CHEMICZNYCH W KTÓRYCH BIERZE UDZIAŁ POWIERZCHNIA

Powierzchnie wielu ciał stałych odgrywają decydującą rolę w wieloetapowych procesach katalitycznych, wpływając zarówno na szybkość, jak i też na drogę zachodzącej reakcji chemicznej. Szybkość procesów katalizowanych przez powierzchnię jest proporcjonalna do liczby aktywnych położeń na powierzchni. Proporcjonalność ta może również pociągać za sobą nieliniową zależność pomiędzy ilością produktów (lub też ubytkiem reagentów) Q a czasem. Może to mieć miejsce, np. wówczas, kiedy liczba położeń aktywnych zależy od czasu, jak też i w przypadku procesów dyfuzyjnych. Można wykazać [5,17,42,43,69], że dla "krótkich czasów"

zachodzi:

$$Q \propto t^{(3-D)/2} \quad (11)$$

Termin "krótki czas" oznacza tutaj, że odcinek drogi $(D_{\alpha}t)^{1/2}$, gdzie D_{α} jest współczynnikiem dyfuzji gazu lub cieczy kontaktujących się z powierzchnią jest rzędu wielkości niejednorodności geometrycznych powierzchni.

Równanie ostatnie jest również słuszne w przypadku zachodzenia dowolnej reakcji chemicznej, w której udział bierze powierzchnia, o ile tylko szybkość tej reakcji jest określona szybkością dyfuzji, i o ile w wyniku takiego procesu geometria powierzchni pozostaje niezmienną lub też zmienia się w niewielkim stopniu. Ostatnie założenie oznacza postulowanie stałości D w czasie t i wymaga dodatkowego komentarza. Ciało stałe może ubywać w wyniku reakcji chemicznej, ważne jest, aby podczas takiego procesu globalny kształt powierzchni nie uległ zmianie. Podkreślić należy, że dotyczy to "krótkiego czasu". W długich odcinkach czasowych warunek ten może nie być spełniony. Sytuacja ta jest podobna do przypadku analizy powierzchni fraktalnej przy zastosowaniu metody 3.1. Użycie w tamtej metodzie zbyt dużych cząsteczek adsorbatów eliminuje możliwość wykrycia mniejszych nieregularności powierzchni.

Idea wyznaczania wymiaru fraktalnego za pomocą równania (11) jest analogiczna do metod opisanych w rozdziałach 3.1 i 3.2: aproksymujemy dane $\ln Q$ od $\ln t$ linią prostą. Metoda ta jest natomiast dużo trudniejsza do doświadczalnego wykonania, bowiem precyzyjne wyznaczenie zależności Q od t jest skomplikowane.

W przypadku reakcji, których przebiegu nie kontroluje proces dyfuzji, ich szybkość, w przeciwieństwie do procesów ograniczonych przez dyfuzję, nie dąży do zera dla t dążących do zera. Jeżeli reakcja taka zachodzi na wszystkich powierzchniowych centrach aktywnych,

wówczas jej szybkość v jest proporcjonalna do pola powierzchni adsorbentu, wyznaczonego za pomocą badania adsorpcji cząsteczek podobnych do cząsteczek reagentu. Można wykazać, że dla takich reakcji zachodzących na granulach adsorbentu o promieniu R [17,43,48,69] zachodzi:

$$v \propto R^{D-3} \quad (12)$$

Wyznaczanie wymiaru fraktalnego polega wówczas na aproksymacji danych doświadczalnych $\ln v - \ln R$ linią prostą. Metodę tę zastosowano [17,43] do wyznaczania wymiaru fraktalnego kwarcu, badając szybkość jego rozpuszczania w kwasie fluorowodorowym [17,43]. Otrzymano wynik $D = 2.21$, pozostający w pełnej zgodności z wynikami uzyskanymi innymi metodami.

Dla wielu reakcji, w których bierze udział powierzchnia (bądź jako reagent, bądź jako katalizator) zazwyczaj nie wszystkie, a tylko niektóre położenia adsorpcyjne decydują o szybkości procesu. Dlatego też w takich wypadkach wymiar fraktalny wyznaczony z równania (11) lub (12) nie będzie charakteryzować całej powierzchni, a tylko podzbiór położenia aktywnych [17,43].

Oprócz metod wyznaczania wymiaru fraktalnego przedstawionych w tym rozdziale, proponowano również inne metody. W szczególności były to metody dyfrakcyjne [11,33,46] i metody oparte na badaniu efektu Forstera [4,5,9,10,23,32,40,45] (tzw. single step electronic energy transfer). Ze względu jednak na ograniczone zastosowanie nie przedstawiono ich tutaj.

4. SYMULACJE NUMERYCZNE ADSORPCJI NA POWIERZCHNIACH FRAKTALNYCH

Metody symulacyjne stosowane są obecnie szeroko w badaniach

adsorpcyjnych. Najkrócej mówiąc, polegają one na przeprowadzeniu, w miejsce doświadczenia rzeczywistego, doświadczenia numerycznego, w trakcie którego modeluje się zachodzący proces adsorpcyjny. Metody te pozwalają na śledzenie mechanizmu cząsteczkowego zjawiska, a przez porównanie wyników otrzymanych z symulacji z wynikami doświadczalnymi umożliwiają najbardziej rzetelną ocenę przyjętego modelu. Metody symulacyjne pozwalają również na wyznaczenie wielkości, których nie można wyznaczyć doświadczalnie, np. rozkładu gęstości gazu w pobliżu ciała stałego. Dokładny opis algorytmów metod symulacyjnych oraz wskazówki metodyczne do ich realizacji podano w książce Nicholsona i Parsonage [37].

Teorie fraktalne adsorpcji zajmują się głównie aspektem geometrycznym procesu, zaniebując w zasadzie problemy związane z istnieniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Dlatego też symulowanie zjawiska adsorpcji za pomocą teorii fraktalnych jest szczególnie proste [17,18,20,66,67].

Ponieważ nie jest możliwa dokładna znajomość rzeczywistego kształtu powierzchni badanego adsorbentu, tworzony podczas symulacji jej model jest mikroskopowo różny od rzeczywistości. Jedynie wymiar fraktalny dla obu powierzchni winien być identyczny. Sposoby "tworzenia" maszynie cyfrowej matematycznych powierzchni fraktalnych o określonym można znaleźć w literaturze [29,30], w rozdziale 2 podano prosty przykład takiej powierzchni. Symulacje można więc przeprowadzać stosując wyżej wspomniane modele matematycznych powierzchni fraktalnych lub też można stosować algorytmy tworzenia tzw. statystycznych powierzchni fraktalnych [17,18]. Jeden z najprostszych polega na wygenerowaniu statystycznej linii fraktalnej w sposób następujący:

(1) wybiera się początek linii i długość segmentów, z których składać będzie się linia,

(ii) losuje się położenie końca pierwszego segmentu linii wg. schematu:

5 4 3

6 + 2

7 0 1

(Znak plus oznacza tutaj położenie początku segmentu, wylosowanie jakiegokolwiek z cyfr 0,1,...,7 oznacza, że koniec generowanego odcinka krzywej fraktalnej znajduje się w środku określonego cyfrą kwadratu),

(iii) wylosowany koniec staje się początkiem następnego odcinka i operację (ii) przeprowadza się od początku, aż do wyczerpania się założonej liczby segmentów.

(iv) początek i koniec utworzonej linii przesuwają się o odcinek jednostkowy, w trakcie przesunięcia linia zakreśla powierzchnię fraktalną.

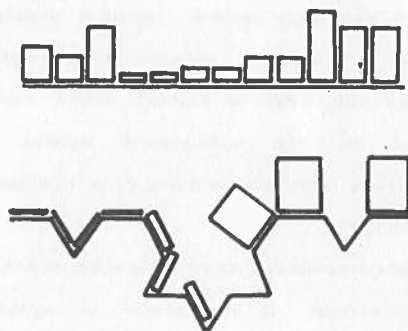
Mając utworzoną powierzchnię fraktalną symuluje się proces powstawania na niej monowarstwy, rozmieszczając w sposób jak najbardziej gęsty cząsteczki adsorbentu o założonym kształcie i rozmiarach. Zmieniając geometrię i rozmiary rozmieszczanych cząsteczek generuje się "wyniki", za pomocą których możemy testować, np. równania (1-8).

Matematycznie wymiar fraktalny definiowany jest równaniem (1), które wymaga przeprowadzenia obliczeń w granicy $r \rightarrow 0$. Doświadczalne metody pomiaru natomiast, omówione w rozdziale 3, opierają się na wynikach uzyskanych dla cząsteczek o polach z pewnego skończonego przedziału $(\sigma_{\min}, \sigma_{\max})$ lub za pomocą badania adsorpcji na granulach adsorbentu o promieniach z przedziału $(R_{\min}, R_{\max})$. W przypadku stosowania metody 3.1 uzyskany wymiar fraktalny jest więc zasadniczo słuszny jedynie dla cząsteczek o polach z tego przedziału, a w przypadku metody 3.2 o polach z przedziału $(\sigma_o [R/R_{\min}]^D, \sigma_o [R/R_{\max}]^D)$, gdzie σ_o jest polem

powierzchni cząsteczek adsorbentu użytych podczas wyznaczania wymiaru fraktalnego, a R jest promieniem granul badanego adsorbentu [17]. Na temat rozszerzenia tych zakresów możemy jedynie spekulować i możliwe jest to tylko w przypadku, kiedy charakter geometrycznej niejednorodności powierzchni jest w każdej skali rozmiarów podobny. Powstaje więc problem, na ile wyznaczony wymiar fraktalny jest wielkością charakteryzującą samą powierzchnię, a nie badane układy (tj. adsorbenty plus powierzchnia).

Dalsze różnice pomiędzy matematycznym wymiarem fraktalnym a wymiarem uzyskanym metodami opisanymi w rozdziale 3 wynikają z pewnych podstawowych właściwości układów adsorpcyjnych. Nie jest możliwe, aby środki zaadsorbowanych cząsteczek leżały dokładnie na powierzchni adsorbentu. Przy zbliżaniu się cząsteczki adsorbentu do powierzchni, na niewielkich odległościach od ciała stałego występują bardzo silne oddziaływania odpychające. W konsekwencji, z danych doświadczalnych nie wyznaczamy wymiaru fraktalnego powierzchni geometrycznej adsorbentu Σ lecz wymiar fraktalny pewnej powierzchni Σ' , leżącej bardzo blisko Σ . Powierzchnia Σ' może być identyfikowana z powierzchnią rozdziału gaz-ciało stałe (tzw. powierzchnią Gibbsa) [55].

Stosowanie metody opisanej w rozdziale 3.1 wiąże się z koniecznością użycia szeregu homologicznego adsorbatów. W przypadku adsorpcji na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych, efekt "wykluczania objętości" przez cząsteczki adsorbentu zależy bardzo silnie od kształtów cząsteczek. Ilustruje to rys. 4. Użycie niewłaściwego szeregu adsorbatów może więc prowadzić do błędnych wyników. W rzeczywistości praktycznie niemożliwe jest dobranie takiego szeregu substancji, aby warunek homologiczności był ściśle spełniony, zawsze obserwować będziemy pewne odchylenia, które rzutować będą na dokładność uzyskiwanych wyników.

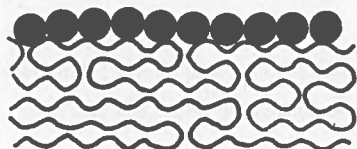


Rys. 4. Ilustracja efektu "wykluczania objętości" dla powierzchni płaskiej i powierzchni geometrycznie niejednorodnej. W tym ostatnim przypadku "wysokie" cząsteczki "przeszkadzają" sobie nawzajem w "dotarciu" do wszystkich położen adsorpcyjnych na powierzchni. Efekt ten nie występuje na powierzchni płaskiej

Za pomocą metod symulacyjnych możliwe jest sprawdzenie, na ile wymiary fraktalne obu powierzchni Σ i Σ' różnią się między sobą. W trakcie doświadczenia numerycznego możemy umieszczać cząsteczki na z góry określonych odległościach od powierzchni. Możemy też zbadać, zmieniając w określony sposób kształt cząsteczek adsorbatów, na ile odchylenia od homologiczności wpływają na dokładność uzyskiwanych wyników. Niżej zebrano w punktach ważniejsze wnioski uzyskane na podstawie badań symulacyjnych [17,18,20,66,67]:

1) W przypadku adsorpcji cząsteczek idealnie sferycznych wymiar fraktalny powierzchni Σ' zgadza się dobrze z matematycznym wymiarem fraktalnym powierzchni Σ , o ile tylko $D \leq 2.5$. Dla $D > 2.5$ różnice między wymiarami fraktalnymi Σ i Σ' rosną, i w pewnych przypadkach mogą być bardzo duże. Ilustruje to rysunek 5, na którym przedstawiono

monowarstwę cząsteczek uformowaną na powierzchni powstałej przez równoległe przesunięcie krzywej Peano [66].



Rys. 5. Adsorpcja cząsteczek na powierzchni powstałej przez przesunięcie krzywej Peano

Matematyczny wymiar powierzchni Σ jest równy 3. Na skutek istnienia pola odpychającego adsorbentu, wnętrza "porów" są tutaj praktycznie niedostępne, powierzchnia Σ' jest "gładka" i ma wymiar fraktalny $D = 2$.

2) Badania podobne jak w punkcie 1), przeprowadzone dla cząsteczek niesferycznych, wykazują, że w tym przypadku odchylenia pomiędzy matematyczną definicją (1) a obliczonym z doświadczeń wymiarem fraktalnym powierzchni Σ' są większe, zwłaszcza w przypadku adsorpcji cząsteczek liniowych.

3) Nawet niewielkie odchylenia od założeń homologiczności szeregu stosowanych adsorbatów (definicję homologiczności podano w rozdziale 2) mogą wpływać na dokładność wyników. Dlatego też przy wyborze tego szeregu niezbędne są dodatkowe informacje na temat możliwości istnienia różnych konformacji cząsteczek adsorbentu przy powierzchni.

4) Formułując najbardziej ogólny wniosek można stwierdzić, że dla wymiarów fraktalnych mniejszych od 2.5, wyznaczona wartość D jest w

istocie wartością charakteryzującą samą powierzchnię. Dla $D > 2.5$ wielkość ta charakteryzuje raczej układ (szereg układów), niż powierzchnię "czystego" adsorbentu.

Metody symulacyjne okazały się również pomocne przy wyprowadzaniu równań adsorpcji wielowarstwowej na powierzchniach fraktalnych [20]. Wyniki te przedstawione zostaną w rozdziale następnym. Nadmienić też należy, że za pomocą symulacji numerycznych badano również dynamikę procesu adsorpcji na powierzchniach fraktalnych [67].

5. RÓWNANIA IZOTERM ADSORPCJI NA POWIERZCHNIACH FRAKTALNYCH

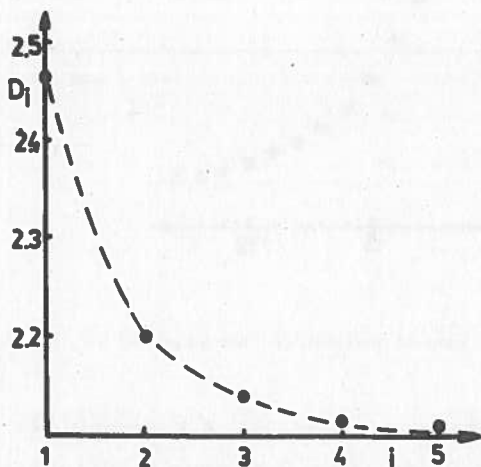
Jak już wspomniano we wstępie, szeroko stosowana przy interpretacji danych adsorpcji gazów na glebach i minerałach ilastych teoria BET (por. [14,63,68]) i teorie pochodne, zakładające istnienie na powierzchni adsorbentu szeregu centrów adsorpcyjnych o różnych energiach adsorpcji [25,27,53,59], są słuszne dla powierzchni o wymiarze fraktalnym $D = 2$. Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie równań izoterm adsorpcji gazów wyprowadzonych dla powierzchni niejednorodnych geometrycznie, o wymiarze $2 \leq D \leq 3$.

Założmy, że adsorpcja na powierzchni fraktalnej D zachodzi zgodnie z mechanizmem analogicznym do postulowanego przez teorię BET [13]: jedno położenie adsorpcyjne zajęte być może przez co najwyżej jedną cząsteczkę, adsorpcja w warstwach wyższych może zachodzić jedynie na położeniach zajętych uprzednio w warstwach niższych, energie adsorpcji dla cząsteczek w warstwie pierwszej ϵ są identyczne dla wszystkich położeniach adsorpcyjnych (powierzchnia jest energetycznie jednorodna), energie adsorpcji cząsteczek w warstwie drugiej i następnych są równe energii kondensacji adsorbentu ϵ_c oraz cząsteczki adsorbentu nie oddziałują ze sobą. Jeżeli traktować się będzie całkowicie zapełnioną warstwę pierwszą (i analogicznie każdą z następnych) jako "nowy

adsorbent", to spodziewać się można, że wymiary fraktalne D_i kolejnych warstw i będą różne, i że

$$2 \leq D_{i+1} \leq D_i \quad (13)$$

Innymi słowy, oczekiwać można, że wymiar fraktalny maleje wraz ze wzrostem numeru warstwy. Kolejne warstwy adsorpcyjne stają się coraz bardziej bliższe dwuwymiarowym. Symulacje numeryczne potwierdzają takie zachowanie się wymiaru fraktalnego D_i [20] - por. rys. 6.

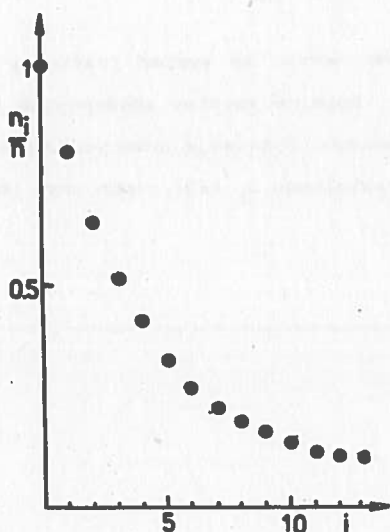


Rys. 6. Zależność wymiaru fraktalnego D od numeru warstwy

Uzyskane wyniki dowodzą, że wymiar fraktalny maleje wykładniczo wraz z numerem warstwy adsorpcyjnej, zależność ta przedstawiona została na rys. 7. Zatem również pojemność kolejnych warstw n_i maleje wykładniczo:

$$n_i = n_1 K i^{-\beta}, \quad \text{dla } i > 1. \quad (14)$$

gdzie K i β są stałymi, charakterystycznymi dla danej powierzchni



Rys. 7. Zależność pojemności warstwy od jej numeru

Można wykazać, że stała proporcjonalności K w równaniu (14) jest bardzo bliska 1, a wykładnik β jest równy $D-2$, gdzie D ($D' = D_1$) jest wymiarem fraktalnym powierzchni [17,20]. Wówczas (dowód podano w pracy [20]) analog równania BET dla powierzchni fraktalnej o wymiarze D ma postać:

$$N/n = c \sum_{i=1}^{\infty} i^{2-D} \sum_{j=1}^{\infty} x^j / (1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i), \quad (15)$$

gdzie N jest ilością zaadsorbowaną, n jest (jak poprzednio) pokryciem monowarstwy, c jest stałą BET, $c = \exp(-(\epsilon - \epsilon_c)/kT)$, k jest stałą gazową, T jest temperaturą, $x = p/p_s$ jest ciśnieniem względnym a p_s

prężnością pary nasyconej.

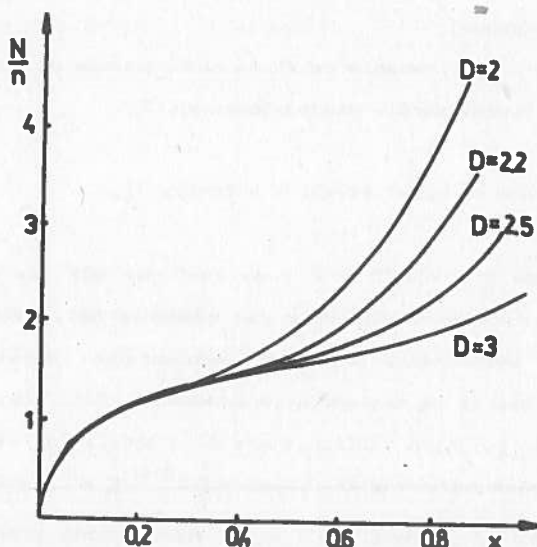
Dla $I = \infty$ i dla $D = 2$ równanie ostatnie redukuje się do izotermy BET dla nieskończonej liczby warstw zaadsorbowanych

$$N/n = cx / ((1-x) [1 + (c-1)x]), \quad (16)$$

zaś dla skończonego I i dla $D = 2$ - do izotermy BET dla skończonej liczby warstw adsorpcyjnych. Podobnie jak równanie BET, izoterma (15) może być użyta do wyznaczania pojemności monowarstwy. Najwygodniejszą wydaje się metoda oparta na następującym schemacie [52]. Przy założonej liczbie warstw adsorpcyjnych tablicuje się dane doświadczalne w postaci zależności $z = f(x)/N$ od $y = g(x)$ ($f(x) = \sum_{i=1}^I i^{2-D} \sum_{j=1}^I x^j$, $g(x) = \sum_{i=1}^I x^i$) i aproksymuje się je linią prostą $z = a_0 + a_1 y$. Współczynnik kierunkowy tej prostej jest równy $a_1 = 1/n$, a wyraz wolny - $a_0 = 1/cn$. Przy takim postępowaniu liczba warstw adsorpcyjnych I jest traktowana jako parametr regresji liniowej. Dla $D = 2$ metoda ta sprowadza się do znanej metody opartej na równaniu BET. Podkreślić też należy, że w przypadku adsorpcji monowarstwowej ($I = 1$), bez względu na wymiar fraktalny powierzchni, równanie (15) sprowadza się do izotermy Langmuira:

$$N/n = cx / (1+cx) \quad (17)$$

Na rys.8 przedstawiono wpływ wymiaru fraktalnego D na obliczone izotermy adsorpcji wielowarstwowej gazu. Obliczenia te przeprowadzone zostały przyjmując $c = 100$ i $I = 10$. Widoczny jest spadek adsorpcji wraz ze wzrostem wymiaru D . Dla D dążącego do 3 i przy ciśnieniu względnym równym jedności, N/n dąży do skończonej wartości. Następuje wówczas pochłanianie objętościowe w przestrzeni adsorpcyjnej o skończonej objętości (por.[16]).



Rys.8. Porównanie izoterm adsorpcji wielowarstwowej na powierzchniach o różnym wymiarze fraktalnym

Powszechnie przyjęta (jako standardowa) metoda wyznaczania pojemności monowarstwy, a w konsekwencji pola powierzchni właściwej, oparta jest na zastosowaniu liniowej postaci izotermy BET [13,14,61-63,68]. Ponieważ w zdecydowanej większości przypadków dla naturalnych adsorbentów glebowych wymiar fraktalny jest większy od 2, pojawia się pytanie, na ile zastosowanie do badania powierzchni geometrycznie niejednorodnych równań wyprowadzonych dla powierzchni płaskich ($D = 2$) jest uzasadnione i jakie to może powodować błędy w oznaczeniu pola powierzchni właściwej.

Przy obecnym stanie technik doświadczalnych możliwe jest wyznaczenie pola powierzchni właściwej z dokładnością większą niż 10% [14,16]. Przeprowadzając test oparty na schemacie:

a) dla wartości c z przedziału 1-500 (c więc najbardziej typowych) i

przy założonych pokryciach monowarstwy, opowiadających polom powierzchni z przedziału od $10 \text{ m}^2/\text{g}$ do $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ oblicza się dla azotu ($\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$) izotermy adsorpcji z równania (15),

b) do tak otrzymanych danych stosuje się metodę BET wyznaczania pola powierzchni, a następnie porównuje się uzyskany wynik z wielkością założoną, wykazano, że dla wymiarów fraktalnych $D \leq 2.5$ różnice między dwiema wartościami pola powierzchni: założoną i obliczoną nie przekraczają 10%. Dla $D > 2.5$ różnica ta szybko rośnie, i w takich przypadkach zastosowanie metody BET do wyznaczania pola powierzchni prowadzi do znacznych błędów.

Bez względu na wymiar fraktalny powierzchni D , izoterma adsorpcji monowarstwowej cząsteczek oddziałujących między sobą jedynie siłami odpychającymi, opisana jest równaniem Langmuira. Równanie to zakłada, że wszystkie położenia adsorpcyjne są energetycznie równocenne. Dlatego też dla monowarstwowej adsorpcji na powierzchniach o zróżnicowanych energetycznie położeniach, możemy równanie (17) uogólnić zapisując:

$$N/n = \int d\epsilon \chi(\epsilon) c(\epsilon) x / [1 + c(\epsilon) x], \quad (18)$$

gdzie funkcja $\chi(\epsilon)$ określa ułamek centrów adsorpcyjnych o energiach adsorpcji równych ϵ [25-27, 53, 59]. Równanie adsorpcji monowarstwowej (18) pozostaje siuszne bez względu na wymiar fraktalny powierzchni D . Funkcja rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$, podobnie jak wymiar fraktalny D , jest globalną charakterystyką powierzchni, nie jest zaś wielkością lokalną. Źródłem niejednorodności energetycznej mogą być zarówno powierzchniowe centra energetyczne o różnym charakterze chemicznym, położone na powierzchni płaskiej, jak też niejednorodności geometryczne (obliczania potencjałów adsorpcyjnych w porach o różnej geometrii i rozmiarach przedstawione zostały w pracy [2]). Na podstawie znajomości funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ uzyskuje się informacje na temat liczby

poszczególnych centrów adsorpcyjnych o energiach ε , nie uzyskuje się natomiast żadnych informacji o źródle tej niejednorodności, o rozkładzie centrów na powierzchni, ani też o charakterze geometrycznym powierzchni. Wymiar fraktalny D natomiast (łącznie z funkcją rozkładu porów, por. rozdział 6) charakteryzuja geometrię adsorbentu.

Równania izoterm adsorpcji monowarstwowej, wyprowadzone przez całkowanie równania (18) z różnymi postaciami analitycznymi funkcji $\chi(\varepsilon)$ zestawione zostały w pracach [25-27]. Pozostają one nadal słuszne dla powierzchni fraktalnych o dowolnym wymiarze D , o ile tylko adsorpcja na poszczególnych rodzajach centrów zachodzi zgodnie z równaniem Langmuira, bowiem, jak stwierdzono wyżej, równanie to jest spełnione dla powierzchni o dowolnym D . Spośród wielu wyprowadzonych postaci analitycznych tych równań podano niżej jedynie tzw. wykładniczą izotermę adsorpcji:

$$N/n = \exp \left(\sum_{i=1}^M B_i \ln^i x \right), \quad (19)$$

która odpowiada funkcji rozkładu w postaci [27]

$$\chi(\varepsilon) = \left(\sum_{i=1}^M B_i (\varepsilon - \varepsilon_c)^{i-1} \right) \exp \left(\sum_{i=1}^M B_i (\varepsilon - \varepsilon_c)^i \right). \quad (20)$$

Wyżej B_i są współczynnikami funkcji rozkładu i mogą być one określone, aproksymując doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji równaniem (19) [27, 53, 59]. Równanie (19) okazało się bardzo przydatne do opisu adsorpcji pary wodnej na glebach i minerałach ilastych [53, 59]. W obszarze adsorpcji monowarstwowej pozostaje ono słuszne bez względu na wymiar fraktalny powierzchni D .

W przypadku adsorpcji wielowarstwowej na powierzchniach energetycznie niejednorodnych sytuacja jest bardziej skomplikowana.

Wszystkie dotychczas wyprowadzone równania [25,26] zakładają, że adsorpcja na homogenicznych centrach opisana jest równaniem BET, a więc równaniem słusznym dla $D = 2$. Całkując to równanie z funkcją rozkładu $\chi(\epsilon)$ daną określonym równaniem analitycznym, możemy wyliczyć izotermę adsorpcji na powierzchni o wymiarze fraktalnym równym 2 i energetycznie niejednorodnej:

$$N/n = \int d\epsilon \chi(\epsilon) c(\epsilon) x / (1 - x) [1 + c(\epsilon)x + x]. \quad (21)$$

Oczywiście, formalnie można również w podobny sposób uogólnić równanie (15) na przypadek powierzchni geometrycznie i energetycznie niejednorodnej zapisując:

$$N/n = \int d\epsilon \chi(\epsilon) c(\epsilon) \left(\sum_{i=1}^I i^{2-D} \sum_{j=1}^I x^j \right) / \left(1 + c(\epsilon) \sum_{i=1}^I x^i \right). \quad (22)$$

Równanie ostatnie zakłada, że wymiar fraktalny poszczególnych homogenicznych płatów na powierzchni jest taki sam (lub bardzo zbliżony) i równy wymiarowi fraktalnemu całej powierzchni. Jest to oczywiste przybliżenie, lecz nie jest możliwe wyznaczenie wymiaru fraktalnego poszczególnych "części" powierzchni. Autorzy niniejszego przeglądu pracują obecnie nad zastosowaniem równania (22) do opisu adsorpcji gazów na minerałach glebowych.

Zagadnienie wyprowadzenia nowych równań izoterm adsorpcji na powierzchniach fraktalnych wymaga niewątpliwie dalszych badań. Szczególnie ważne wydaje się opracowanie teorii przejść fazowych w monowarstwach na powierzchniach fraktalnych. Wyprowadzenie takich teorii pozwoliłoby na dokładniejsze poznanie mechanizmu kondensacji adsorbentu w monowarstwie zaadsorbowanej na powierzchni geometrycznie niejednorodnej.

6. ZWIĄZEK POMIĘDZY WYMIAREM FRAKTALNYM POWIERZCHNI A JEJ POROWATOŚCIĄ

Wspomniano poprzednio, że powierzchnie fraktalne o wysokim wymiarze fraktalnym D winny charakteryzować się bardzo rozwiniętą strukturą porowatą. Z drugiej strony, liczne pomiary doświadczalne wykazały, że tak typowe materiały porowate, jakimi są zeolity mogą mieć wymiar fraktalny bliski 2, a jeden z zeolitów (mordenit) - mniejszy niż dwa [4,5,8,9,17,18,52,61]. Podobnie adsorbenty, takie jak mika montmorylonit, itp., które posiadają strukturę porowatą o porach utworzonych przez równoległe płaszczyzny, mają wymiar fraktalny zbliżony do 2 [52,61]. Wszystkie te adsorbenty, jakkolwiek porowate charakteryzują się funkcją rozkładu porów obejmującą wąski zakres ich rozmiarów. Tak więc wymiar fraktalny charakteryzuje nie samą porowatość (lub jej brak), ale jednorodność istniejącej struktury.

Rozważmy adsorbent porowaty o cylindrycznych porach o różnym promieniu ρ i o różnej długości $h(\rho)$. Każdy z istniejących porów może być połączony z innymi porami. Metody badań porozymetrycznych [47] pozwalają na wyznaczenie kumulacyjnej funkcji rozkładu $V(\rho)$, tj. zależności między objętością porów o promieniach większych lub równych ρ a ich rozmiarem ρ . Wielkość

$$f(\rho) = - \frac{dV(\rho)}{d\rho} \left[\pi \rho^2 h(\rho) \right]^{-1} \quad (23)$$

jest różniczkowym rozkładem porów: $f(\rho)d\rho$ jest liczbą porów o promieniach między ρ a $\rho+d\rho$.

Jeżeli w przypadku adsorpcji na rozważanym adsorbencie powstają monowarstwa cząsteczek sferycznych o promieniach r , to wówczas każdy porów o określonym promieniu ρ zawiera w przybliżeniu $2\pi\rho h(\rho)/\pi r^2$ cząsteczek. Zatem dla wszystkich porów o $\rho \geq r$ liczba cząsteczek

adsorbentu jest proporcjonalna do:

$$n \propto \int_r^{\infty} \left[-\frac{dV(\rho)}{d\rho} \left[\rho^2 h(\rho) / r^2 \right] \right] d\rho. \quad (24)$$

Aby równanie (24) w granicy małych r sprowadzało się do równania (3) konieczne jest, żeby dla małych ρ spełniona była proporcjonalność [42]:

$$-\frac{dV(\rho)}{d\rho} \propto \rho^{2-D} \quad (25)$$

Oznacza to, że powierzchnia porowata ma wymiar fraktalny D , jeżeli dla porów o małych promieniach ich liczba jest proporcjonalna do $h(\rho)\rho^{-D}$. W matematycznej granicy $\rho \rightarrow 0$ jest ona nieskończona.

W rzeczywistości liczba porów o małych promieniach nie może wzrastać do nieskończoności. Precyzyjnie wyznaczone doświadczalnie funkcje rozkładu porów dla adsorbentów mikroporowatych wykazują zawsze ostry spadek do zera w zakresie najmniejszych porów. Tak więc równanie (25) spełnione jest jedynie dla $\rho > \rho_0$. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń natomiast nic w zasadzie nie możemy powiedzieć na temat zachowania się krzywej rozkładu porów dla $\rho < \rho_0$ - obszar ten jest po prostu niedostępny pomiarom doświadczalnym.

Wyznaczenie wymiaru fraktalnego adsorbentów o bardzo rozwiniętej strukturze porowatej może czasem sprawiać znaczne trudności [17]. Ostatnio Fripiat i Van Damme [21] skrytykowali stosowanie przez Avnira i współpracowników [8] równania (3) do wyznaczenia wymiaru D materiałów porowatych. Argumenty ich były następujące. Jeżeli badamy mikroporowaty adsorbent i jeżeli interesuje nas tylko struktura wnętrza porów, wejścia do których rozdzielone są szerokimi przestrzeniami - "oknami" (może to być również przestrzeń międzyziarnowa), to powinno się stosować zależność:

$$n \propto r^{-D} - \rho_m^{-D} \quad (26)$$

w której ρ_m jest statystycznym promieniem "okien". Innymi słowy, w badaniach tego rodzaju należy uwzględnić jedynie tą część zaadsorbowanych cząsteczek, która znajduje się wewnątrz struktury mikroporowatej. Kiedy ostatni wyraz w równaniu (26) jest mały w porównaniu do wyrazu pierwszego, równanie to redukuje się do zależności (3). W przypadku pewnych układów (np. adsorpcji n-alkanów na zeolicie NaX) ostatniego członu w równaniu (26) nie można zaniedbać. W takim wypadku wyznaczone wielkości D z równań (3) i (26) są różne. I tak, w przypadku adsorpcji propanu, butanu, pentanu i heksanu na zeolicie NaX zastosowanie równania (3) prowadzi do $D = 2.1$, a równania (26) - do $D = 2.5$ [7,21].

Równanie (26) zakłada, że stałe proporcjonalności przy r^{-D} i ρ_m^{-D} są takie same, co jest oczywistym przybliżeniem, ponieważ cząsteczki w różnych częściach przestrzeni adsorpcyjnej mają zazwyczaj różną konfigurację. Ponadto zastosowanie równania (26) jest utrudnione brakiem dokładnej znajomości statystycznego promienia ρ_m [52].

7. ANALIZA STRUKTURY WARSTWY ZAADSORBOWANEJ

Na konformację cząsteczek wieloatomowych w warstwie zaadsorbowanej ma wpływ wiele czynników, z których charakter geometryczny i chemiczny (tj. oddziaływania adsorbent - adsorbat) powierzchni są jednymi z najważniejszych. Oczywiście jest (i potwierdzają to liczne dane doświadczalne [1,3,8,14,19,31,34,37,80,63]), że konformacje cząsteczek zaadsorbowanych są różne od konformacji cząsteczek w fazie objętościowej. W przypadku adsorpcji gazów na powierzchniach kryształów strukturę monowarstwy możemy określić stosując takie techniki

doświadczalne, jak LEED, dyfrakcję promieni rentgenowskich, rozpraszanie neutronów, mikroskopię elektronową [1,60,61,62]. Nie mniej przydatne są tu specjalne metody symulacji numerycznych (różne od tych opisanych wyżej) [37]. Pozwalają one na bezpośrednie obliczanie współrzędnych atomów tworzących zaadsorbowaną cząsteczkę wieloatomową. Niestety, jak dotychczas, zastosowanie tych metod ogranicza się do układów o dobrze zdefiniowanych, regularnych powierzchniach.

Znajomość struktury warstwy zaadsorbowanej jest niezbędna do poprawnego wyznaczenia pola "siadania" cząsteczki adsorbatu [31]. W dotychczasowej literaturze dotyczącej adsorpcji gazów i cieczy na powierzchniach niejednorodnych wnioski na temat sposobu ułożenia cząsteczek zaadsorbowanych wyciąga się pośrednio z wyników innych pomiarów [1,60,63,68]. I tak np. badania spektroskopowe w podczerwieni pozwalają na określenie sposobu oddziaływania cząsteczki adsorbatu z powierzchnią: cząsteczki alkoholi alifatycznych na powierzchniach krzemionki, kaolinitu i montmorylonitu tworzą wiązania wodorowe z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, lub też ulegają adsorpcji w wyniku oddziaływania grup -OH z jonami metali [63]. Ich łańcuch węglowodorowy natomiast pozostaje luźno związany z powierzchnią. Przy założeniu, że wiązania w cząsteczkach adsorbatu są sztywne, poprzez rzutowanie cząsteczki na powierzchnię możemy wyznaczyć wielkość σ . Inna, często stosowana (i nawet zalecana jako standard [14,63,68]) metoda wyznaczania σ polega na jednoczesnym wyznaczeniu pojemności monowarstwy dla substancji badanej (n_x) i azotu (n_{N_2}). Przyjmując dla azotu $\sigma_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$ [68], wylicza się pole "siadania" substancji badanej z równania

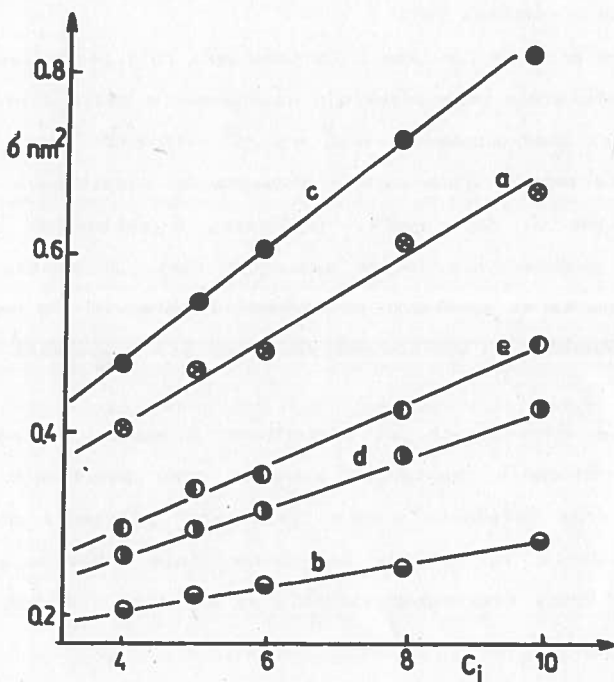
$$\sigma_x = \sigma_{N_2} n_x / n_{N_2} \quad (27)$$

Porównanie tak wyznaczonej wielkości σ z przekrojem cząsteczek adsorbatu w fazie ciekłej [31] pozwala na bezpośrednie wnioskowanie o sposobie ułożenia cząsteczki w fazie zaadsorbowanej. Przytoczone wyżej metody mogą jednak prowadzić do błędnych wyników. Założenie sztywności cząsteczek, stosowane w "metodzie rzutowania" nie jest często spełnione, z drugiej strony równanie (27) jest słuszne jedynie dla powierzchni płaskiej, o wymiarze fraktalnym równym lub bardzo bliskim 2.

Zastosowanie teorii fraktalnej do analizy konformacji cząsteczek zaadsorbowanych zaproponowane zostało przez Avnira i współpracowników [5,6,8,17,19,34,42]. Metoda analizy wyprowadzona przez tych autorów wymaga znajomości wymiaru fraktalnego powierzchni D . Badanie przeprowadza się dla całego szeregu homologicznych substancji. Jeżeli dla któregośkolwiek składnika szeregu homologicznego (oznaczonego tu indeksem i) znana jest dokładna wartość pola siadania σ_i , to wyznaczając dla wszystkich składników szeregu pojemności monowarstwy $n_1, n_2, n_3, \dots$ i kreśląc w układzie współrzędnych $\ln n - \ln \sigma$ prostą przechodzącą przez punkt o współrzędnych $(\ln n_i, \ln \sigma_i)$ i mającą współczynnik kierunkowy $-D/2$ (por. równanie (3)), można z tego wykresu odczytać kolejne wartości $\ln \sigma_j$, odpowiadające kolejnym zmierzonym wartościom $\ln n_j$ dla kolejnych cząsteczek z rozważanego szeregu homologicznego.

Dla przykładu, rozważmy adsorpcję na silica gelu o wymiarze fraktalnym $D = 2.97$ szeregu pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych: metanolu, butanolu, heksanolu, okatanolu, dekanolu i dodekanolu z roztworów z toluenem [19]. Wiedząc, że dla metanolu $\ln \sigma = 1.25$ (σ jest tutaj w $\text{\AA}^2$) oraz wyznaczając na podstawie równania Langmuira pojemności monowarstw kolejnych zaadsorbowanych alkoholi, znajduje się następująca zależność liniowa pomiędzy polem σ a liczbą atomów węgla C_1 w cząsteczce alkoholu [19]:

$$\sigma/A^2 = (1.46 \pm 0.08)C_1 + 21.6 \quad \text{dla } C_1 = 4, 5, \dots, 12. \quad (28)$$



Rys. 9. Porównanie pól σ alkoholi na porowatym żelu krzemionkowym.
Litery a - e oznaczają tu kolejne metody wyznaczania σ przedstawione w tekście

Na rys.9 porównano pola powierzchni σ dla podanego wyżej szeregu alkoholi zaadsorbowanych na silica gelu :

a) obliczone z równania (28),

b) wyznaczone "metodą rzutowania", przy założeniu, że wiązanie

powierzchnią następuje poprzez wiązanie wodorowe grup -OH alkoholu z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, a łańcuchy alifatyczne tych alkoholi mogą się swobodnie poruszać [19].

c) wyznaczone z objętości molowych ciekłych alkoholi [31],

d) wyliczone z równania (27)

e) otrzymane przez McClellana i Harnsbergera [31] przez zastosowanie ich równania wiążącego pole przekroju cząsteczek w fazie ciekłej σ_c z polem cząsteczki zaadsorbowanej: $\sigma/A^2 = \sigma_c/A^2 - 10.335$.

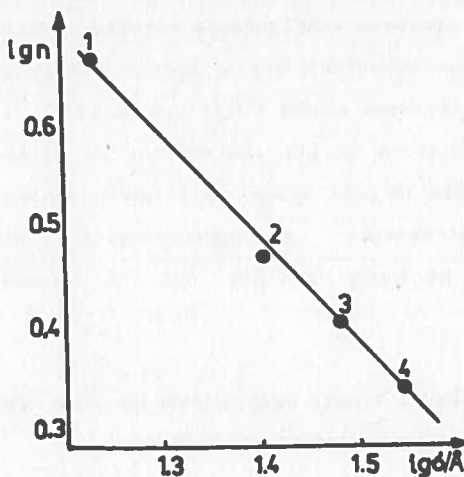
Wszystkie te metody wyznaczania σ prowadzą do rozbieżnych wyników, przy czym metoda c) daje wyniki najwyższe, a metoda b) - wyniki najniższe. Na podkreślenie jednak zasługuje fakt, że metoda analizy numerycznej, oparta na symulacji pojedynczej cząsteczki nad położeniem adsorpcyjnym prowadzi do wyników pokrywających się z wynikami równania (28) [19].

Na podstawie wyznaczonych pól powierzchni σ można wnioskować na temat sposobu ułożenia cząsteczek alkoholi przy powierzchni silica gelu: tylko przy założeniu prawie "płaskiego" położenia cząsteczek alkoholi obliczenia ich rzutów na powierzchnię odtwarzają wyniki równania (28). Rzuty cząsteczek alkoholi są elipsami, których wymiary zestawiono w tabeli 2:

Tabela 2. Dane dotyczące konformacji cząsteczek alkoholi na powierzchni silica gelu o wymiarze fraktalnym $D = 2.97$ [19]

alkohol	σ (nm ²)	osie elipsy (w nm)	
		a	b
butanol	0.272	0.58	0.71
heksanol	0.305	0.62	0.96
oktanol	0.338	0.64	1.21
dekanol	0.356	0.68	1.46
dodekanol	0.393	0.70	1.71

Podobna metoda zastosowana została do analizy izoterm adsorpcji alkoholi alifatycznych z roztworów z benzenem na powierzchni montmorylonitu nasyconego jonami heksadecylpirydyny w ilości równej 0.22 całkowitego obciążenia [15,52] (całkowita pojemność wymienna tego adsorbentu wynosiła 90.3 meq/100g). Wymiar fraktalny powierzchni rozważanego adsorbentu jest równy 2.22. Na rys.10 przedstawiono wykresy zależności $\ln n$ - $\ln v$ otrzymane z danych adsorpcyjnych dla metanolu, butanolu, heksanolu i oktanolu, tabela 3 zestawia natomiast pojemności monowarstw i wielkości pól powierzchni cząsteczek alkoholi otrzymane w wyniku tej analizy.



Rys. 10. Zależność $\ln n$ od $\ln v$ dla szeregu alkoholi (1 - metanolu, 2 - butanolu, 3 - heksanolu i 4 - oktanolu) na montmorylonicie wysyconym jonami heksadecylpirydyny [52]

Tabela 3. Pojemności monowarstw i wielkości pól powierzchni σ alkoholi alifatycznych zaadsorbowanych na montmorylonicie wysyconym jonami heksadecylopirydyny

adsorbat	n (mmol/g)	σ (nm ²)
metanol	4.72	0.17
butanol	3.08	0.25
heksanol	2.50	0.30
oktanol	2.12	0.35

Powyższe wyniki wskazują, że pole σ butanolu jest nieco mniejsze od wartości otrzymanej dla żelu krzemionkowego, co sugeruje, że cząsteczki butanolu mogą tutaj przybierać konfigurację bardziej "pionową". Wyższe alkohole natomiast "nie mieszczą" się w porach między płaszczyznami. Codległość międzypłaszczyznowa wynosi tutaj 1.4 nm [14]), i dlatego ich pola powierzchni są zbliżone do pól powierzchni na silica gelu, a w przypadku oktanolu - pole to jest wyższe. A zatem orientacja cząsteczki oktanolu w przestrzeniach międzypakietowych modyfikowanego montmorylonitu jest bardziej pozioma niż na powierzchni żelu krzemionkowego.

8. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA TEORII FRAKTALNYCH DO OPISU ADSORPCJI NA GLEBACH I MINERAŁACH GLEBOWYCH

W dotychczas opublikowanych pracach przedstawiono wyniki analizy fraktalnej powierzchni ponad 200 adsorbentów. Spośród nich znaczną liczbę stanowią gleby, minerały glebowe i skały. W tabeli 4 zestawiono w miarę kompletne dane literaturowe na ten temat, podając wyznaczone wymiary fraktalne adsorbentów, metodę ich wyznaczenia oraz źródło literaturowe, z którego zaczerpnięto przedstawione dane.

Tabela 4. Wyniki analizy fraktalnej gleb i minerałów

lp.	adsorbent	D	metoda	literatura
1	montmorylonit wysyczony jonami organicznymi: CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$, $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_3)_2^+$, $(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)_2^+$	2.03 ± 0.1	3.3	[65]
2	hektoryt nasycony jonami organicznymi podanymi w pkt. 1	1.98 ± 0.1	3.3	[65]
3	montmorylonit nasynony jonami heksadecylopiirydyny	2.22 ± 0.05	3.3	[52]
4	Ca-montmorylonit	2.18 ± 0.05	3.1	[52]
5	Na-montmorylonit	2.25 ± 0.05	3.1	[52]
6	skała węglanowa z Idabel, Oklahoma	2.97 ± 0.01	3.2	[7]
7	dolomit z Bellevue, Ohio	2.91 ± 0.02	3.2	[7,17]
8	dolomit z Bellevue, Ohio	2.15 ± 0.10	3.5	[8,17]
9	skała węglanowa (osadowa) z Newady	2.90 ± 0.10	3.2	[7]
10	skała węglanowa z poligonu nuklearnego Shoal w Newadzie	2.88 ± 0.02	3.2	[7]
11	skała wulkaniczna z poligonu nuklearnego Shoal w Newadzie	2.73 ± 0.05	3.2	[8]
12	wapień ze Stephens City, Virginia	2.63 ± 0.03	3.2	[17]
13	dolomit z Woodville, Ohio	2.58 ± 0.01	3.2	[8]
14	dolomit z Woodville, Ohio	2.97 ± 0.06	3.5	[17]
15	szpat, Chihuahua, Meksyk	2.16 ± 0.04	3.2	[7,17]
16	szpat, Chihuahua, Meksyk	2.04 ± 0.01	3.5	[17]
17	marmur z Georgii	2.09 ± 0.01	3.2	[7,17]
18	wapień z Fredonia Valley, Ohio	2.17 ± 0.02	3.2	[7,8,17]
19	wapień z Fredonia Valley, Ohio	2.18 ± 0.06	3.5	[8,17]
20	snowit, kwarc belgijski	2.15 ± 0.06	3.2	[5,10]
21	kwarcyt z Madagaskaru	2.14 ± 0.06	3.2	[5,10]
22	zeszklona gleba z poligonu nuklearnego Rainier w Newadzie	2.46 ± 0.11	3.2	[5,8]
23	skałek z poligonu nuklearnego Shoal w Newadzie	2.36 ± 0.02	3.2	[5,8]
24	skałek z poligonu nuklearnego Shoal w Newadzie po trawieniu HCl	2.08 ± 0.01	3.2	[5,8]
25	pumeks z poligonu nuklearnego Shoal w Newadzie	2.89 ± 0.02	3.2	[5,8]
26	gleby ilaste z Rahama, Indie, frakcje o ziarnach < 40 μm (główne składniki mineralne: kaolinit i halloizyt)	od 2.99 do 2.59	3.2	[5,8]
27	gleba ilasta z Rahama, Indie, frakcje o ziarnach > 40 μm	2.29 ± 0.06	3.2	[5,8]

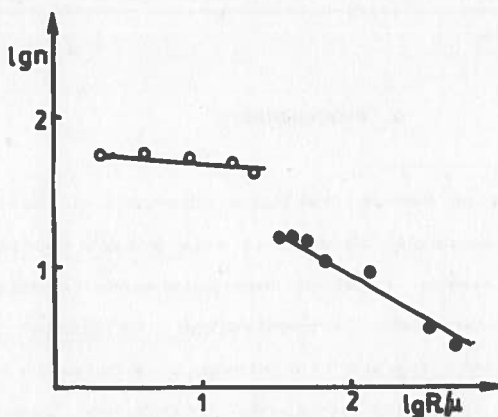
W tabeli 4. podano jedynie najniezbędniejsze informacje. Pełny opis badanych układów (np. jakie cząsteczki adsorbatów zastosowane zostały w doświadczeniach, czy też badaniem jakiego procesu chemicznego zajmowano się stosując metodę 3.5) można znaleźć w cytowanych pracach.

W kilku wypadkach wymiar fraktalny powierzchni adsorbentów wyznaczono za pomocą dwu różnych metod. Jak już wspomniano poprzednio, metody opisane w podrozdziałach 3.1-3.3 prowadzą do zbliżonych wyników. Inaczej może być w przypadku porównania, np. metod 3.2 i 3.5. W tabeli 4 można znaleźć następujące pary wyników oznaczeń wymiaru fraktalnego D uzyskanych za pomocą tych metod: 7 i 8, 13 i 14, 15 i 16 oraz 18 i 19. Jedynie w tym ostatnim przypadku wymiar fraktalny wapienia z Fredonia Valley oznaczony metodą 3.2 z użyciem azotu jako adsorbentu oraz metodą 3.5 na podstawie badania szybkości reakcji kalcynacji, praktycznie się pokrywają. W pozostałych wypadkach wymiar fraktalny wyznaczony metodą 3.5 jest różny od wymiaru fraktalnego otrzymanego z zastosowania metody 3.2. Źródłem tych różnic jest, że w badaniach reaktywności chemicznej powierzchni "wykrywa się" jedynie niejednorodności geometryczne pewnej jej części, biorącej udział w reakcji [43].

Dane zebrane w tabeli 4 wskazują, że najczęściej stosowaną metodą wyznaczania wymiaru fraktalnego różnych adsorbentów naturalnych jest metoda podana w rozdziale 3.2. Właściwe jej zastosowanie wymaga, aby granule adsorbentu o różnych promieniach R były geometrycznie podobne i aby ich natura chemiczna była identyczna. W przypadku gleb i minerałów glebowych założenia te nie zawsze mogą być spełnione, bowiem kolejne frakcje granul o różnej wielkości odpowiadają zazwyczaj różnym chemicznie składnikom układu. W takich przypadkach zależność $\ln n$ od $\ln R$ może nie być linią prostą, lecz może składać się z kilku liniowych segmentów.

Dla ilustracji, przedstawiono (rys. 11) wynik analizy fraktalnej

gleby lessowej z Rahama (Indie), [8] przeprowadzonej metodą 3.2 z zielenią malachitową jako adsorbentem. Obserwuje się tutaj dwa prostoliniowe odcinki. Dla granul od 20 μm do 40 μm wymiar fraktalny wynosi 2.89, a głównymi składnikami mineralnymi tych granul są kaolinit, halloizyt i hydroklaz. Dla frakcji większych od 40 μm $D = 2.30$, a skład mineralny tych frakcji to głównie kwarc, skałen i limonit. Ponadto ponieważ zielen malachitowa nie wnika w przestrzenie międzypakietowe minerałów, dla frakcji mniejszych od 40 μm wymiar fraktalny jest wymiarem powierzchni zewnętrznej.



Rys. 11. Przykład wyznaczenia wymiaru fraktalnego dla gleby. Widoczne są dwa zakresy fraktalności, związane z różnym składem chemicznym różnych frakcji gleby

Wynik przedstawiony na rysunku 11 dowodzi, że analiza fraktalna może być wygodną metodą oceny sposobu zmian składu poszczególnych frakcji glebowych. W przypadku układu analizowanego na rys. 11 zmiana

ta jest gwałtowna, dla stopniowych zmian w składzie chemicznym poszczególnych frakcji wykres zależności $\ln n$ od $\ln R$ nie daje się aproksymować linią prostą ani też kilkoma segmentami liniowymi.

W przypadku wielu minerałów ilastych, w związku z niemożliwością wnikanie niektórych cząsteczek w przestrzenie międzypakietowe obserwuje się podwójny wymiar fraktalny: dla powierzchni zewnętrznych i dla powierzchni całkowitych (zewnętrznych i wewnętrznych). Dla powierzchni zewnętrznych wymiar ten jest zazwyczaj wysoki, dla powierzchni całkowitych natomiast jest on bliski 2 [8,17,52,65]. Pole powierzchni wewnętrznej jest dużo większe od pola powierzchni zewnętrznej [63], dlatego też powierzchnie zewnętrzne wnoszą niewielki wkład do statystycznego obrazu całkowitej niejednorodności geometrycznej powierzchni adsorbentu.

9. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono teorie fraktalne adsorpcji na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych. Szczególną rolę w tych teoriach odgrywa pojęcie wymiaru fraktalnego, tematowi temu poświęcono rozdział drugi. W rozdziale trzecim natomiast przedstawiono najważniejsze metody doświadczalne wyznaczania wymiaru fraktalnego D . W dalszych rozdziałach dyskutowano związki pomiędzy wymiarem fraktalnym powierzchni a porowatością oraz przedstawiono zastosowanie teorii fraktalnych do badania struktury warstwy zaadsorbowanej. Za szczególnie ważny należy uznać rozdział 5, w którym omówiono równania izoterm adsorpcji gazów na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych. Zwrócono też uwagę na możliwości jakie stwarzają metody symulacji numerycznych w modelowych badaniach adsorpcji na powierzchniach fraktalnych. Algorytmy tych symulacji są na tyle szybkie i wymagają tak małej pamięci operacyjnej, że mogą być one zrealizowane nawet na bardzo prostych

maszynach.

Przedstawiony przegląd nie wyczerpuje całej opublikowanej literatury na temat powierzchni fraktalnych. Autorzy pominęli tutaj prace nie mające bezpośredniego związku z adsorpcją, a poświęcone takim zagadnieniom, jak na przykład krystalizacją, czy też rozpuszczanie się ciał stałych. Również nie przedstawiono prac dotyczących dynamiki zjawisk powierzchniowych, np. zjawiska dyfuzji cząsteczek w warstwie zaadsorbowanej. Teorie fraktalne tych zjawisk są w początkowym stadium badań.

Pomimo znacznej liczby publikacji dotyczących zastosowania teorii fraktalnych do badania zjawisk powierzchniowych, temat ten wymaga dalszych intensywnych badań. Należy tu zwrócić uwagę na podstawowy brak teorii fraktalnych: nieuwzględnienie *explicite* oddziaływań długiego zasięgu zarówno pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami, jak i też pomiędzy cząsteczkami i powierzchnią. Wiadomo jest, że pewne zjawiska fizyczne (typowym przykładem jest tutaj proces krystalizacji) mają naturę "geometryczną", tj. o ich przebiegu decydują głównie efekty wykluczania objętości. W przypadku adsorpcji takie "geometryczne" traktowanie zachodzącego procesu wydaje się właściwe w niskich temperaturach, przy czym przez niską temperaturę rozumie się temperaturę, w której stosunek energii adsorpcji do iloczynu temperatury i stałej gazowej jest rzędu 10 lub wyższy. Poza tym zakresem temperatur adsorpcja zazwyczaj nie jest zlokalizowana, a utworzona monowarstwa jest "rozmywana" poprzez ruchy termiczne cząsteczek. Pomimo tych wszystkich ograniczeń, teorie fraktalne mogą znaleźć coraz szersze zastosowanie do interpretacji zjawisk adsorpcyjnych zachodzących na glebach i minerałach glebowych.

LITERATURA

1. A d a m s o n A . W . : Physical Chemistry of Surfaces. Willey. New York 1976.
2. A s h S. G. , E v e r e t t D. H. , R a d k e C. : Thermodynamics of the effect of adsorption on interparticle forces. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1973, 69, 1256-1277.
3. A h a r o n y A. : Dynamics on Fractal Structures. Physica Scripta, 1986, T13, 43-45.
4. A v n i r D. : Fractal analysis of silica surfaces and of their interactions with ground state and excited state adsorbates. Proc. Eurochem. Conf. "Silica from Preparation to Applications", Strassburg, 1986.
5. A v n i r D. : Fractal aspects of surface science, w Proc. Material Sci. Soc. (ed. C. J. Brinker, D. E. Clark., D. E. Ulrich), 1986, 73, 21-36.
6. A v n i r D. , F a r i n D. , P f e i f e r P. : Chemistry in noninteger dimension between two and three: II. Fractal surfaces of adsorbents. J. Chem. Phys., 1983, 79, 3566-3571.
7. A v n i r D. , F r a i n D. , P f e i f e r P. : Molecular fractal surfaces. Nature, 1984, 308, 261-263.
8. A v n i r D. , F a r i n D. , P f e i f e r P. : Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach. J. Coll. Interface Sci., 1985, 103, 112-123.
9. A v n i r D. , G r a u e r Z. , Y a r i v S. , H u p p e r t D. , R o j a n s k i D. : Electronic energy transfer on clay surfaces: Rhodamine 6G to cationic dye acceptors. Nouv. J. Chem., 1986, 10, 153-157.
10. A v n i r D. , L e v y D. , R e i s f e l d R. : The nature of silica cages as reflected by spectral changes and enhanced

- photostability of trapped rhodamine 6G. J. Phys. Chem., 1984, 88, 5956-5959.
11. B a l e H. D., S c h m i d t P. W.: New methods fractal analysis of surfaces. Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 596-599.
 12. B a r b y D.: Basic Characteristics and Applications of Areosils, Degusa, Boston 1983.
 13. B r u n a u e r S., E m m e t P. H., T e l l e r E. J.: Multilayer adsorption of gases on solids. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-314.
 14. C o r t e s J.: Gas-solid adsorption isotherms. The art and science of determining monolayer capacity. Adv. Coll. Interface Sci., 1985, 22, 151-176.
 15. D e k a n y I., S z a n t' o F., W e i s s A., L a g a l y G.: Interlamellar liquid sorption on hydrophobic silicates. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1985, 89, 62-67.
 16. D u b i n i n M. M.: Physical adsorption of gases and vapors in micropores, w: Surface and Membrane Science (ed. D. A. Cadenhead, J. F. Danielli, H. D. Rosenberg), 1977, 9, 1-70.
 17. F a r i n D.: The fractal theory of heterogeneous surfaces. The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 1986.
 18. F a r i n D., P e l e g S., Y a r i n D., A v n i r D.: Applications and limitations of boundary - line fractal analysis of irregular surfaces: proteins, aggregates and porous materials. Langmuir, 1985, 1, 399-407.
 19. F a r i n D., V o l p e r t A., A v n i r D.: Determination of adsorption conformation from surface resolution analysis. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3368-3371.
 20. F r i p i a t J. J., G a t i n e a u L., V a n D a m m e H.: Multilayer physical adsorption on fractal surfaces. Langmuir, 1986, 2, 562-567.

21. Fripiat J. J., Van Damme H.: Fractal dimension and exclusion volume in microporous solids. Bull. Soc. Chim. Belg., 1985, 94, 825-830.
22. Furuyama S., Inoue H.: Preferential physisorption of orthohydrogen over parahydrogen by sodium mordenite at 77 and 90 K. The role of molecular quadrupole-field gradient interaction for the hindered rotation of sorbed hydrogen. J. Phys. Chem., 1983, 87, 1529-1534.
23. Grauber Z., Avnir D., Yariv S.: Adsorption characteristics of rhodamine 6G from electronic absorption and emission spectra. Can. J. Chem., 1984, 62, 1889-1894.
24. Haigazima S., Stanley H. E.: Intersection of two fractal objects: useful method of estimating the fractal dimension. Phys. Rev. B., 1987, 35, 8888-8894.
25. Jaroniec M.: Physical adsorption on heterogeneous solids. Adv. Coll. Interface Sci., 1983, 18, 149-225.
26. Jaroniec M., Brauer P.: Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. Surface Sci. Reports, 1986, 6, 65-117.
27. Jaroniec M., Rudziński W., Sokołowski S., Smarzewski R.: Determination of energy distribution function from observed adsorption isotherm. J. Coll. Polymer Sci., 1975, 253, 164-166.
28. Mack H., Reisfeld R., Avnir D.: Fluorescence of rare earth ions adsorbed on porous vycor glass. Chem. Phys. Lett., 1983, 99, 238-239.
29. Mandelbrot B.: Fractals - form, chance and dimension. Freeman, San Francisco, 1977.
30. Mandelbrot B.: The fractal geometry of nature. Freeman, San Francisco, 1982.

31. McClellan A. L., Harnsberg H.: Cross sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, 23, 577-599.
32. Matsushita M M., Hayakawa Y., Saito S.; Hoida K.: Scaling properties for the unscreened surfaces fractal patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59, 86-90.
33. Mehaute A. L., Crepy G., Huir d A., Schoef e D., Wilcoxon J., Spooner S.: Comparative studies of fractal dimensions of carbons obtained via small angle X-ray scattering and electrochemical characterization. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, serie II*, 1987, 304, 491-484.
34. Meyer A. Y., Farin D., Avnir D.: Cross-sectional areas of alkanolic acids. A comparative study applying fractal theory of adsorption and considerations of molecular shape. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 86, 3443-3448.
35. Nakanishi N., Meir Y., Gefer Y., Aharony A., Schofield P.: Superuniversality of acceleration correlations for random walks on fractals. *J. Phys.*, 1987, 20, L153-L158.
36. Ng S. H., Fairbridge C., Kaye B. H.: Fractal description of the surface structure of coke particles. *Langmuir*, 1987, 3, 340-345.
37. Nicholson D. N., Parsonage N. G.: Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. Academic Press, New York, 1982.
38. Panda C. S., Richards L. R., Smith S.: Fractal characteristics of fractured structures. *J. Material Sci. Lett.*, 1987, 6, 295-297.
39. Patrykiewicz A., Sokołowski S.: Phase transitions in adsorbed films: Evaluation of phase diagrams for

- monolayers of Ar, Kr and Xe adsorbed on graphite. Thin Solid Films., 1987, 150, 105-114.
40. Peley S., Naor J., Hartley R.: Multiple resolution texture analysis and classification. PAMI-6, 1984, 518-523.
 41. Pierotti R. A.: Physical Adsorption: The Interaction of Gases with Solid Surfaces. J. Wiley, New York 1971.
 42. Pfeifer P., Avnir D., Chemistry in noninteger dimension between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. J. Chem. Phys., 1983, 79, 3558-3565.
 43. Pfeifer P., Avnir D., Frain D.: Scaling behaviour of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption to fractal catalysts. J. Stat. Phys., 1984, 36, 699-714.
 44. Pfeifer P., Stella A. L., Toigo F.: Scaling of the dynamic structure factor of an adsorbate on a fractal surface. Europhysics Letters, 1987, 3, 717-722.
 45. Pines - Rojanski D., Huppert D., Avnir D.: Full-range fractal dimensions in porous silicas as determined by one step electronic transfer. Phys. Rev. Lett., 1986, 78, 1167-1170.
 46. Rojanski D., Huppert D., Bale H. D., Dacai X., Schmidt P. W., Farin D., Seri-Levy A., Avnir D.: An Integrated fractal analysis of silica: electronic energy transfer, small angle X-ray scattering and adsorption. Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 2505-2508.
 47. Shields J. E., Lovell S.: A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. Powder Technology, 1983, 36, 1-4.
 48. Silverberg M., Farin D., Ben-Shoul A.: Chemically active fractals - the dissolution of fractal objects. Ann. Israel Phys. Soc., 1986, 3, 451-553.

49. S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w s k i S.: Monolayer physical adsorption of linear molecules on solid surfaces. J. Coll. Interface Sci., 1988, w druku.
50. S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w s k i S.: Deviations from two-dimensionality in submonolayer adsorbed films. Phys. Lett.A, 1987, 124, 241-244.
51. S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w s k i S.: A note on Van der Waals theory of mobile monolayers of linear molecules on flat surfaces. Phys. Lett. A, 1987, 125, 137-141.
52. S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w s k i S.: Adsorption on energetically and geometrically heterogeneous solid surfaces. Z. Phys. Chem., 1988, w druku.
53. S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w s k i S., P a t r y k i e - j e w A.: Surface heterogeneity effects in water vapour adsorption on clays and clay minerals. J. Soil Sci., 1988, w druku.
54. S o k o ł o w s k i S.: Deviations from two-dimensionality in classical adsorbed films composed of linear molecules. Thin Solid Films, 1987, 147, 223-229.
55. S o k o ł o w s k i S.: High temperature adsorption of gases on solids: A comparison of two- and three-dimensional treatments. Adv. Coll. Interface Sci., 1981, 15, 71-98.
56. S o k o ł o w s k i S., P a t r y k i e j e w A.: Thermodynamics and distribution functions of two-dimensional nonuniform fluids: an application to gas adsorption on crystalline surfaces. Z. phys. Chem. 1987, 268, 583-594.
57. S o k o ł o w s k i S., S t e e l e W. A.: Theory of monolayer physical adsorption: density functional theory of two-dimensional nonuniform fluids and the theory of freezing. J. Chem. Phys., 1985, 82, 2499-2506.
58. S t a w i Ń s k i J., S o k o ł o w s k a Z., S o k o ł o w -

- s k i S.: Adsorption de vapeur d'eau les consituants du sol chaisis et l'heterogeneite energetique le leur surface. Z. prob podst. nauk. roln., 1986, 312, 124-133.
59. Steele W. A., Monson P. A., Henderson D.: Theory of monolayer physical adsorption. II. Fluid phases on a periodic surface. J. Chem. Phys., 1981, 74, 6431-6440.
 - 60., Steele W. A.: The interactions of gases with solid surfaces. Pergamon Press, Oxford 1974.
 61. Somorjai G. A.: Chemistry in two dimensions : surfaces. Cornell University, Ithaca 1981.
 62. Somorjai G. A., Van Hove M. A.: Adsorbed monolayers on solid surfaces. Springer, Berlin 1979.
 63. Taraschevich J. I., Ovcscharenko F. D.: Adsorpcja na glinistych minerałach. Naukowa Dumka, Kijev 1975.
 64. Unger K. K.: Porous silica. Elsevier, Amsterdam 1979.
 65. Van Damme H., Fripiat J. J.: A fractal analysis of adsorption process by pillared swelling clays. J. Chem. Phys., 1985, 82, 2785-2789.
 66. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Altcover J. F., Gattineau L., Fripiat J.: Monolayer adsorption on fractal surfaces: a simple two-dimensional simulations. J. Chem. Phys., 1986, 85, 616-624.
 67. Van Damme H., Levitz P., Gattineau L.: Energetical and geometrical constraints on adsorption and reaction kinetics on clay surfaces. w Chemical Reactions in Organic and Inorganic Systems, ed. R. Felton, Reidel Publishing Company, Londyn 1986, str. 283-304.
 68. Van Olphen H.: Determination of surface areas of clays - evaluation of methods. w Surface Area Determination (ed. D. H. Everett, R. H. Ottewill), Butterwords, Londyn 1970.

69. Villiermaux J., Schweich D., Authelin J.R.: Mass-transfer and chemical reactions at a fractal interface modelled by the "Devil's Comb ". Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, serie II, 1987, 304, 99-405.

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty

PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych. 1972.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjałów wody glebowej. 1972.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach. 1972.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych. 1972.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych. 1972.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych gleb. 1973.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb. 1973.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż. 1973.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych. 1973.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa. 1973.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. 1974.
12. Zestawienie zastosowań analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa. 1974.

13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie. 1974.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. 1975.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagrożenia mechaniki gleb. 1975.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych. 1975.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięźłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin. 1975.
18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych. 1975.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby. 1975.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin. 1976.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku. 1976.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno-porowatych i metody ich pomiaru. 1976.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystanie syntetycznych środków do ulepszania gleb. 1977.
24. Ludomir Pavel, Stanisław Uziak - Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodispersyjnych składników gleb. 1977.
25. Małgorzata Dąbek-Szreniawska, Maria Drażkiewicz - Zagadnienie sorpcji mikroorganizmów w glebach. 1977.
26. Ryszard Turski, Henryk Domżał, Anna Słotwińska-Jurkiewicz, Jan Hondra - Metody badania i wskaźniki oceny agrofizycznego efektu

działania narzędzi uprawowych na glebę. 1977.

27. Jan Kossowski, Ewa Sikora - Ciepłne właściwości gleb i metody ich wyznaczania. 1978.
28. Edmund Ślusarczyk, Ewa Kośmider - Potencjał wody w glebie i roślinie oraz metody jego oznaczania. 1978.
29. Bogusław Szot, Jerzy Tys - Przyczyny osypywania się nasion roślin oleistych i strączkowych oraz metody oceny tego zjawiska. 1979.
30. Jolanta Kaniewska, Piotr Kowalik - Numeryczne równania przepływu wody w glebie. 1979.
31. Marek Malicki - Przegląd metod pomiaru wilgotności gleb i oceny ich przydatności w badaniach polowych. 1979.
32. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Przewodnictwo wodne gleby w strefie nienasyconej i metody jego pomiaru. 1980.
33. Bogusław Szot, Józef Horabik - Zagadnienia mechaniki ośrodków sypkich pochodzenia roślinnego. 1980.
34. Jerzy Szczypa, Jerzy Czjkowski - Stabilność układów zdyspergowanych w procesach flokulacji i aglomeracji. 1980.
35. Stanisław Dąbrowski, Józef. Grochowicz, Wiktor Pietrzyk - Elektryczne właściwości nasion i ich praktyczne wykorzystanie. 1981.
36. Słownik agrofizyczny. Praca zbiorowa. 1981.
37. Piotr Staszczuk, Andrzej Waksmundzki - Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych. 1981.
38. Grażyna Skubisz - Zagadnienie sprężystości źdźbła zbóż. 1982.
39. Jan Gliński, Witold Stępniewski, Stanisław Łabuda - Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. 1983.
40. Jerzy Lipiec - Możliwości oceny przewodnictwa wodnego gleb na podstawie ich niektórych właściwości. 1983.
41. Ryszard Walczak - Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. 1983.
42. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Procesy transportu gazów w

- glebie i skład powietrza glebowego. 1983.
43. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Proces przemieszczania ziarna w przenośnikach śrubowych i zabierakowych. 1984.
 44. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od jej stanu natlenienia. 1984.
 45. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Reakcja roślin na stan areacji gleby. 1984.
 46. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Metody pomiaru wskaźników areacji gleb. 1984.
 47. Krystyna Konstankiewicz - Porowatość gleby, definicje i metody. 1985.
 48. Józef Horabik - Opis początkowej fazy grawitacyjnego wpływu roślinnego ośrodka ziarnistego ze zbiorniką. 1985.
 49. Tadeusz Wolski, Jan Gliński - Odpady przemysłowe i ich przetwarzanie na sole techniczne oraz preparaty do nawożenia gleb i żywienia zwierząt. 1985.
 50. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Problemy strat i uszkodzeń ziarna podczas kombajnowego zbioru. 1985.
 51. Krystyna Konstankiewicz - Wpływ prędkości odkształceń na charakterystyki mechaniczne gleb. 1987.
 52. Stanisław Łabuda - Wpływ stresów tlenowych na zawartość składników mineralnych w roślinach. 1987..
 53. Janusz Stawiński, Edmund Kozak, Mieczysław Hajnos - Elektrofiltracja - metoda i jej zastosowania w analizie glebowej. 1987.
 54. Stanisław Grundas - Metodyczne aspekty podatności ziarna pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* L.) na uszkodzenia mechaniczne. 1987.