CHEMIA CZASOPISMO TECHNICZNE TECHNICAL TRANSACTIONS CHEMISTRY

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

ALEKSANDER PABIŚ, IZABELA DEC, SZYMON WRÓBEL\*

# POMIAR WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI W PROCESIE ŁUGOWANIA OWOCÓW I WARZYW

## MEASUREMENT OF DIFFUSION COEFFICIENT IN LEACHING PROCESS OF FRUITS AND VEGETABLES

Streszczenie

W artykule dokonano krótkiego przeglądu metod wyznaczania współczynnika dyfuzji w procesie ekstrakcji w układzie ciało stałe–ciecz ekstrahowana–rozpuszczalnik. Przedstawiono w postaci graficznej wyniki własnych pomiarów współczynnika dyfuzji soku komórkowego w porach wybranych materiałów roślinnych. Pracę zakończono wnioskami.

Słowa kluczowe: współczynnik dyfuzji, ługowanie

Abstract

A short review of methods for determining diffusion coefficient in leaching process has been done. Some results of own measurements of diffusion coefficient of cell sap in pores of selected plant materials have been presented and discussed.

Keywords: diffusion coefficient, leaching

<sup>\*</sup> Dr inż. Aleksander Pabiś, Izabela Dec (studentka), Szymon Wróbel (student), Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

#### 1. Wstęp

Ekstrakcja ciekłych oraz stałych składników wypełniających pory nierozpuszczalnego szkieletu stałego jest procesem dość często stosowanym w takich dziedzinach przemysłu jak: chemiczny, metalurgiczny, spożywczo-rolny, kosmetyczny, farmaceutyczny i wydobywczy. Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, to proces ekstrakcji składników zawartych w ciele stałym nazywamy również ługowaniem. Szeroko wykorzystuje się ten proces w przemyśle rolno-spożywczym do pozyskiwania cukru z buraków i trzciny cukrowej oraz oleju z takich surowców roślinnych jak soja czy słonecznik [1]. Transport masy w porach ciał stałych odbywa się na drodze dyfuzji. Obszerny zasób informacji z zakresu wymiany masy w ciałach porowatych zawierają między innymi prace Aksielruda i współpracowników [1, 2, 3]. Współczynniki dyfuzji w porach różnią się wartościami od współczynników dyfuzji swobodnej charakterystycznych dla bezpośredniego kontaktu płynów. Dlatego też nosza nazwę efektywnych współczynników dyfuzji lub współczynników dyfuzji hamowanej. Znajomość współczynników dyfuzji hamowanej jest nieodzowna dla prowadzenia podstawowych obliczeń inżynierskich. Stąd też w literaturze można spotkać szereg informacji na temat metod pomiaru tej wielkości. Przykładowo w pracy [4] opisano sposób pomiaru współczynnika dyfuzji dla dwóch triazyn wchodzących w skład środków chwastobójczych. Środki te kumulując się w glebie, zanieczyszczają ją. Otrzymane w wyniku pomiarów współczynniki dyfuzji wahały się od  $1.5*10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s dla przypadku propazyna – ziemia piaszczysta do 3,1\*10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s dla penetracji prometryny w ziemi bogatej w składniki organiczne. E. Samson wraz ze współpracownikami [5] opracowali prostą metodę pomiaru współczynnika dyfuzji składników zjonizowanych, migrujących w porach różnych odmian cementu. Pomiar nateżenia pradu elektrycznego przepływającego przez próbki a następnie obliczenia z wykorzystaniem układu równań Nernst – Planck – Poisson, pozwalały na określenie wartości współczynników dyfuzji.

Współczynnik dyfuzji strontu 85 w czterech typach grafitu, w tym dwóch dodatkowo domieszkowanych strontem, badali Sandalls i Walford [6]. Otrzymane wartości współczynników dyfuzji wahały się od 8,9\*10<sup>-11</sup> do 8,9\*10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s. Stwierdzono że nawet niewielkie dodatki strontu wpływały znacząco na szybkość dyfuzji. W pracy [7] opisano pośrednią metodę określenia współczynnika dyfuzji płynów, w słabo przepuszczalnych glebach i skałach, przez pomiar przewodności elektrycznej i wykorzystanie do obliczeń równania Ernsta-Einsteina.

Z kolei Volancogne i Granier opisali metodę pośredniej oceny zmian zawartości wody w glebie terenów stepowych na podstawie pomiaru ilości soku drzew traconego do otoczenia w drodze dyfuzji termicznej [8].

Pomiar współczynnika dyfuzji metodą dzielenia na warstwy opisano w pracy [1]. By zrealizować pomiar tą metodą należy dążyć do tego, aby dwie płaskie próbki posiadające różne stężenia początkowe mogły być oddzielnie ogrzane do zadanej temperatury, następnie doprowadzone do kontaktu powierzchniami czołowymi. Po zakończeniu procesu należy niezwłocznie obie próbki pociąć na cienkie plastry i określić w każdym z nich stężenia składnika ekstrahowanego. Schemat komórki dyfuzyjnej do pomiaru współczynnika dyfuzji tą metodą przedstawia rys. 1. Powyższa metoda oceny współczynnika dyfuzji przez podział na warstwy po zmodyfikowaniu i uproszczeniu została wykorzystana w niniejszej pracy. Natomiast rys. 2 przedstawia schemat aparatury do pomiaru współczynnika dyfuzji w cząstkach ciała stałego wprowadzanego w stan fluidalny. Pomiary tą techniką były wykonywane

między innymi przez W.N. Sanowa. Opis urządzenia i metodyki pomiarów można znaleźć w pracy [1].



- Rys. 1. Schemat komórki dyfuzyjnej wg [1]: 1 komórka cylindryczna, 2 – śruba, 3 – naczyńka dyfuzyjne, 4 – tłok, 5, 6 – zestaw próbek, 7 – podkładka, 8 – pokrywka
- Fig. 1. Scheme of diffusion cell according to [1]: 1 cylinder cell, 2 – screw, 3 – diffusion vessels, 4 – piston, 5,6 – set of samples, 7 – washer, 8 – cover





Fig. 2. Apparatus for diffusion coefficient measurement In fluidized bed

Różnice w intensywności dyfuzyjnego ruchu masy realizowanego w kapilarach ciała stałego i w przypadku dyfuzji swobodnej zaobserwowano już z początkiem XX w. (prace Friedmana i Dumanskiego). Analizując dyfuzję w kapilarach, należy możliwie dokładnie określić ich strukturę. W literaturze spotyka się dwa podstawowe modele ciał porowatych:

- ciała porowate będące zespołem kul,
- ciała porowate zawierające w swej strukturze kapilary.

246

Najprostszy model kapilarny zakłada, że wszystkie kapilary mają kształt cylindryczny o jednakowych średnicach i promieniach. Model ten dość dobrze opisuje strukturę kapilar w materiale roślinnym natomiast nie nadaje się do stosowania w odniesieniu do minerałów.

Zgodnie z tym modelem relacja między współczynnikiem dyfuzji swobodnej D i efektywnej (hamowanej)  $D_e$  ma postać:  $D = \varepsilon \cdot D_e$ , gdzie  $\varepsilon = n \cdot \pi \cdot r^2 / A$ .

- *n* liczba kapilar na powierzchni *A*,
- *r* promień kapilary,
- D, D, współczynniki: dyfuzji swobodnej i efektywnej.

Michaels [9] w swoim modelu przedstawionym na rys. 3, przyjął że każda kapilara zbudowana jest z cylindrów o dwóch różnych średnicach ułożonych naprzemiennie. Opierając się na przyjętym modelu wyprowadził zależność (1)

$$\frac{D_e}{D} = \left[1 + \frac{\beta \cdot (\alpha^2 - 1)^2}{\alpha^2 \cdot (6 + \beta^2)}\right]^{-1}$$
(1)

gdzie:  $\alpha = R/r_0$  oraz  $\beta = L/l$ .

Dobór parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  możliwy jest dopiero po pomiarach mikroskopowych kapilar. Jeśli jest to niemożliwe to można stosować prostszy model zakładający że proporcje długości i promieni obu części kapilar są takie same. Opisuje go wzór (2).

$$\frac{D_e}{D} = \left[1 + \frac{\left(\alpha - 1\right)^2}{\alpha}\right]^{-1}$$
(2)



Rys. 3. Model kapilary wg Michaelsa [9]





Rys. 4. Model kapilary wg Petersena [10]

Fig. 4

Kolejny model zaproponowany przez Petersena [10, 1] i przedstawiony na rys. 4, zakładał że poszczególne odcinki kapilar zmieniają płynnie swoją średnicę, a ich powierzchnia uformowana jest przez obracające się hiperbole.

## 2. Stanowisko badawcze

W skład stanowiska do pomiaru współczynnika dyfuzji soków komórkowych badanych materiałów roślinnych w procesie ługowania wchodziły następujące elementy:

- przyrząd do formowania próbki i poddawania jej procesowi ługowania (rys. 5),
- zbiornik termostatowany, wypełniony wodą destylowaną o zadanej temperaturze (rys. 6),
- termometr do sprawdzania temperatury wody w zbiorniku,
- waga analityczna,
- refraktometr,
- urządzenie do wyciskania soku z badanych próbek,
- cylindry miarowe, naczyńka wagowe, pipety,
- skalpel lub ostry nóż z cienkim ostrzem.



- Rys. 5. Przyrząd do formowania próbki i poddawania jej procesowi ługowania: 1 – tulejka, 2 – trzonek, 3 – nagwintowana zaślepka
- Fig. 5. Device for forming and leaching sample: 1 sleeve, 2 handle, 3 threaded stopper



- Rys. 6. Schemat urządzenia do prowadzenia procesu ługowania: 1 – tulejka z próbką, 2 – zbiornik termostatowany, 3 – woda destylowana o zadanej temperaturze, 4 – korek, 5 – zaślepka, 6 – termometr
- Fig. 6. Scheme of device for leaching process: 1 sleeve with sample, 2 – thermostated tank, 3 – distilled water, 4 – plug, 5 – stopper, 6 – thermometer

## 3. Metodyka pomiarów

Badania obejmowały następujące etapy:

– Określenie zależności między stężeniem soku komórkowego C [kg soku/m<sup>3</sup> roztworu] badanego materiału roślinnego, a współczynnikiem załamania światła  $n_D^{20}$ . W tym celu przygotowywano 24 próbki roztworów; sok komórkowy – woda destylowana. Ważono kolejno; puste naczyńka, naczyńka z roztworem przy zadanych stosunkach objętości wody i czystego soku a następnie określano masy ważonych roztworów. W efekcie, dla znanych stężeń odczytywano, za pośrednictwem refraktometru, wartości współczynnika załamania światła  $n_D^{20}$  i sporządzano krzywe cechowania refraktometru dla soków badanych materiałów roślinnych. Przykład takiego wykresu dla buraka pastewnego przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Przykładowa krzywa cechowania refraktometru dla soku z buraka pastewnego  $C_A = f(n_D^{20})$ 

Fig. 7. Exemplary refractometre calibration curie for mangel sap  $C_A = f(n_D^{20})$ 

- Następnie wycinano plaster badanego obiektu o grubości 20 mm, z którego pozyskiwano próbkę w kształcie cylindra o średnicy 20 mm i długości również 20 mm, wbijając w przygotowany plaster tulejkę przyrządu przedstawionego na rys. 5. Tulejkę z próbką zamykano z jednej strony nagwintowaną zaślepką i umieszczano w wodzie destylowanej o zadanej temperaturze w termostatowanym naczyniu na ściśle określony czas.
- Po upływie zadanego czasu (15, 30, 45 lub 60 minut) wyjmowano próbkę z wody, odkręcano zaślepkę i sukcesywnie wysuwając próbkę o 1 do 2 mm, cięto ją na kolejne plasterki.
- Plasterki wyciskano, a otrzymany sok z każdego z nich rozprowadzano na powierzchni pryzmatu refraktometru. Dla soku uzyskanego z każdego plasterka określano współczynnik załamania światła a następnie wykorzystując krzywą cechowania refraktometru  $C_A = f(n_D^{-20})$  ustalano odpowiadające mu wartości stężenia  $C_a$ .

 Następnie sporządzano wykresy rozkładu stężenia dla kolejnych plasterków próbki w funkcji ich odległości od powierzchni próbki, która kontaktowała się bezpośrednio z wodą (rozpuszczalnikiem). Wykresy te stanowiły podstawę do wyznaczenia poszukiwanych wartości współczynnika dyfuzji w kanalikach kolejnych plasterków próbki.

#### 4. Opis matematyczny przyjętej metody badawczej

W rozważaniach przyjęto, że objętość rozpuszczalnika (wody), w której zanurzona jest próbka, jest tak duża, że niewielka ilość soku komórkowego z badanego materiału roślinnego nie wpływa znacząco na zmianę jego stężenia. Założono również, zgodnie z rzeczywistością, brak wymuszonego ruchu rozpuszczalnika, co najwyżej zakładano występowanie niewielkich ruchów przy powierzchni ciała stałego wywołanych różnicą stężeń.

Kontakt próbki z nieruchomym rozpuszczalnikiem tylko na jej powierzchni czołowej powoduje że mamy do czynienia z dyfuzją nieustaloną tylko w jednym kierunku x.

W tym przypadku, II prawo Ficka przyjmuje postać przedstawioną równaniem (3)

$$\frac{\partial C_{\lambda}(x,\tau)}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,\tau)}{\partial x^2}$$
(3)

gdzie:

x -odległość od czoła próbki do środka kolejnych plasterków, [m],

τ – czas w jakim zachodzi dyfuzja, [s].

Rozwiązanie tego równania wymaga sprecyzowania warunków brzegowych i początkowych. Ciało półnieskończone, rozciąga się od powierzchni w miejscu x = 0 do nieskończoności, w której występuje niezmienna w całej objętości koncentracja  $C_p$  składnika A. Jeśli w chwili  $\tau = 0$  koncentracja tego składnika na powierzchni (x = 0) wynosi  $C_p$  a stężenie rozpuszczalnika  $C_c$ , to wywoła to dyfuzję nieustaloną składnika A (soku komórkowego). Warunki początkowe dla równania (3) mają zatem postać:  $C_4(x, 0) = C_p$  oraz  $C_c = 0$  (woda).

Natomiast warunek brzegowy trzeciego rodzaju przyjmuje postać

$$D \cdot \frac{\partial C_{A}(0,\tau)}{\partial x} + k \cdot \left[ C_{A}(0,\tau) - C_{c} \right] = 0$$
<sup>(4)</sup>

Warunek ten można przedstawić również następująco

$$-\frac{\partial C_{A}(0,\tau)}{\partial x} = \frac{C_{A}(0,\tau) - C_{c}}{D/k} = \operatorname{tg}\alpha$$
(5)

Graficzna interpretacja ostatniego równania to tangens kąta nachylenia stycznej do krzywej  $C_A = f(x)$  wyprowadzonej z powierzchni próbki do przecięcia z osią odciętych *x* zgodnie z rys. 8. Styczna przecina oś *x* w odległości  $\Delta x = D/k$ , gdzie *D* jest współczynnikiem dyfuzji w m<sup>2</sup>/s, natomiast *k* współczynnikiem wnikania masy od powierzchni próbki do rozpuszczalnika w m/s. Stosunek D/k jest wielkością stałą jeśli przyjmie się niezmienność obu składowych tego ilorazu. Zmieniając czas ekstrakcji otrzymamy różne przebiegi krzywych  $C_A = f(x, \tau_i)$ , ale styczne do tych krzywych przetną oś *x* w tej samej odległości D/k.



Rys. 8. Przykładowy wykres zmian stężenia soku komórkowego w funkcji długości próbki wraz ze styczną której tg kąta nachylenia wynosi  $(C_4(0, \tau) - C_c)/(D/k)$ 

Fig. 8. Exemplary concentration distribution of cell sap vs. sample length

Gdyby nie uwzględniać zewnętrznego oporu dyfuzyjnego to na powierzchni próbki koncentracja byłaby równa koncentracji rozpuszczalnika (wody).

Zwiększenie długości cylindrycznej próbki o wielkość  $\Delta x = D/k$  pozwala przejść do warunków brzegowych pierwszego rodzaju. Zastępując w równaniu (3) x przez  $h = x + \Delta x$  otrzymamy

$$\frac{\partial C(h,\tau)}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C(h,\tau)}{\partial h^2}$$
(6)

 $C_A(h, 0) = C_p$  – koncentracja początkowa soku komórkowego w próbce przed rozpoczęciem procesu ługowania, [kg/m<sup>3</sup>],

$$\frac{\partial C_{A}(h,\tau)}{\partial h} = 0 \qquad C_{A}(0,\tau) = C_{C} = 0$$

gdzie:

 $h = x + \Delta x$ , x - droga jaką przebywa dyfundujący sok, [m],

 $\Delta x = D/k$ , [m].

Rozwiązanie ma postać

$$\frac{C_{A}(h,\tau)}{C_{p}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{0}^{u} e^{-u^{2}} du = erf(u)$$

$$\tag{7}$$

gdzie:

$$u = \frac{h}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \tag{8}$$

Po przekształceniu możemy wyznaczyć  $D_i$  dla kolejnych *i* plasterków badanych próbek z zależności (9)

$$D_i = \frac{h_i^2}{4 \cdot u_i^2 \cdot \tau} \tag{9}$$

Aby obliczyć wartość erf(u), korzystamy ze wzoru (10)

$$\operatorname{erf}\left(u\right) = \frac{C_{A}(h,\tau)}{C_{p}} \tag{10}$$

Z tablic dla otrzymanej wartości funkcji erf(u) odczytujemy odpowiadającą jej wielkość u, a następnie obliczamy wartość współczynnika dyfuzji D.

#### 5. Zakres przeprowadzonych badań

Wstępnie, do badań wyselekcjonowano sześć surowców roślinnych. Były to: buraki ćwikłowe, buraki pastewne, marchew, seler, ziemniaki i jabłka. Po wstępnych próbach do dalszych badań wykorzystano buraki pastewne oraz jabłka. Pozostałe z uwagi na ciemną barwę soku (burak ćwikłowy), strukturę włóknistą (seler) lub niejednorodną (marchew), utrudniające wycięcie próbki dokładnie przylegającej do ścianek tulejki pomiarowej nie nadawały się do wykorzystania przy zastosowanej metodzie.

W przypadku buraka pastewnego wykonano pomiary w dwóch temperaturach; 63 i 70°C dla czterech okresów kontaktowania próbek z wodą: 15, 30, 45 i 60 minut. Każdą z serii pomiarowych powtarzano trzykrotnie. Współczynnik dyfuzji soku komórkowego jabłka określano w temperaturze 45°C przetrzymując badane próbki w wodzie kolejno przez: 15, 30, 45 i 60 minut.

W sumie dla obu surowców zrealizowano 36 serii pomiarowych.

## 6. Wyniki badań

Uzyskane wyniki pomiarów zestawiono w postaci tabelarycznej oraz graficznej. Wykresy zmiany stężenia soku komórkowego badanych materiałów w funkcji odległości od czoła próbki C = f(x) uzupełnione o styczne poprowadzone od wartości stężenia w pierwszym plastrze do przecięcia z osią odciętych pozwalały na określenie wartości *h* we wzorze, z którego obliczano współczynnik dyfuzji *D*. Przykłady takich wykresów dla soku z buraka pastewnego i dla soku z jabłka przedstawiono na rysunkach 9 i 10.

Wykresy rozkładu stężeń w badanych materiałach roślinnych pozwoliły na określenie wartości współczynnika dyfuzji w porach badanych materiałów roślinnych.

Uzyskany materiał doświadczalny pozwolił również na graficzne przedstawienie charakteru zmian współczynnika dyfuzji w zależności od czasu prowadzenia procesu ługowania, odległości od powierzchni kontaktu próbek z rozpuszczalnikiem i od temperatury.



Rys. 9. Koncentracja soku komórkowego buraka pastewnego w funkcji odległości od czoła próbki dla czterech czasów prowadzenia ekstrakcji

Fig. 9. Concentration of mangel cell sap In function of sample front distance for four leaching times



Rys. 10. Koncentracja soku komórkowego jabłka w funkcji odległości od czoła próbki; temperatura wody 45°C, czas ekstrakcji 15 min

Fig. 10. Concentration of apple cell sap In function of sample front distance; water temperature 45°C, leaching time 15 min



Rys. 11. Wykres zmian współczynnika dyfuzji soku komórkowego buraka pastewnego w funkcji odległości od czoła próbki; temperatura 63°C, czas pomiaru 60 min

Fig. 11. Diagram of diffusion coefficient distribution In function of sample front distance; temperature 63°C, measurement time 60 min

Rysunek 11 przedstawia zależność współczynnika dyfuzji w funkcji odległości od czoła próbki buraka pastewnego po jednogodzinnym ługowaniu w temperaturze 63°C.

Na rysunku 12 przedstawiono dla trzech wybranych plastrów z próbki buraka przebieg zależności współczynnika dyfuzji w funkcji czasu, którego wyraźnie wpływa na obniżenie wartości *D*.



Rys. 12. Wykres zmian współczynnika dyfuzji w funkcji czasu dla kolejnych plastrów (warstw) IV, V i VI Fig. 12. Diagram of diffusion coefficient distribution in function of time for successive layers (IV, V, VI)



Rys. 13. Wykres zmian współczynnika dyfuzji w funkcji czasu i temperatury w plastrze IV, 7 cm od powierzchni kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem

Fig. 13. Diagram of diffusion coefficient distribution in functions of time and temperature in layer IV (7 cm distance from sample- dissolver contact surface)

Z kolei wykres na rysunku 13 obrazuje wpływ wzrostu temperatury w której prowadzony jest proces ługowania na wzrost wartości współczynnika dyfuzji, oczywiście w granicach dopuszczalnych dla danego materiału roślinnego.



## 7. Wnioski

Zastosowana metodyka pomiaru współczynnika dyfuzji w procesie ługowania soku komórkowego wybranych warzyw i owoców została zweryfikowana doświadczalnie. Uzyskane wartości współczynnika dyfuzji dla buraka pastewnego i jabłka, jak również charakter zmian jego wartości w funkcji odległości od powierzchni kontaktu z rozpuszczalnikiem, w funkcji czasu i temperatury wykazują podobieństwo do nielicznych danych przedstawionych w literaturze.

Spadek wartości współczynnika dyfuzji ze wzrostem czasu ługowania w danym miejscu próbki uwidoczniony na rys. 12. odpowiada wynikom literaturowym (rysunki: 5.5, 5.8 i 5.9 w pracy [1]).

Z kolei wzrost odległości od powierzchni kontaktu ciała stałego z rozpuszczalnikiem wpływa na zwiększenie wartości współczynnika dyfuzji, co obrazuje rys. 11. W literaturze ta prawidłowość jest przedstawiona między innymi na wykresie sporządzonym przez L.A. Sirotę dla przypadku ekstrakcji oleju z nasion soi (rys. 5.7 w pracy [1]).

Wzrost współczynnika dyfuzji ze wzrostem temperatury w określonym (bezpiecznym) dla danego materiału przedziale, widoczny na rysunku 13 pozostaje w zgodzie z tabelarycznym zestawieniem rosnących temperatur prowadzenia procesu ługowania buraka cukrowego od 61 do 72°C i odpowiednio rosnących wartości współczynnika dyfuzji, zawartym w pracy [11].

Prostota metody, niski koszt realizacji badań oraz bogaty zakres uzyskanych informacji stanowią argumenty przemawiające za dalszym udoskonalaniem tej metodyki miedzy innymi przez zmianę rozmiarów próbnika, wprowadzenie intensywnego mieszania rozpuszczalnika, zastosowanie innych metod oceny stężenia w badanych próbkach oraz przebadania większej ilości owoców i warzyw w celu opracowania uogólnionych zależności pozwalających na określanie współczynnika dyfuzji dla tego typu materiałów porowatych, bez konieczności dokonywania pomiarów. Stosowana metodyka określania współczynnika dyfuzji materiałów roślinnych może być również wykorzystana w procesie dydaktycznym.

#### Literatura

- Aksielrud G.A, Łysianski W.M., Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz, WNT, Warszawa 1978.
- [2] Aksielrud G.A., Altszuler M.A., Ruch masy w ciałach porowatych, WNT, Warszawa 1987.
- [3] Petrus R., Aksielrud G., Gumnicki J., Piątkowski W., *Wymiana masy w układzie ciało stałe-ciecz*, Ofic. Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
- [4] Walker A., Crowford D.V., Diffusion coefficients for two triazine herbicides in six soils, http://www3.interscience.wiley.com (odczytano 6.04.2010).
- [5] Samson E., Marchand J., Synder K.A., Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migrationtest results, Materials and Structures, Vol. 36, No. 3, 156-165, april 2003, http://www.springerlink.com (odczytano 6.04.2010).
- [6] S an d alls F.J., Walford M.R., Laboratory determinations of strontium diffusion coefficients in graphite, Joyurnal of Nuclear Materials, Vol. 62, Issues 2–3, 265-272, November 1976, http://www.sciencedirect.com, (odczytano 25.03.2010).

- [7] http://www.ufaventures.com.
- [8] Valancogne C., Granier A., Intérét des methodes thermiques de mesure du flux de seve pour l'etude du bilan hydriquedes savanes, Soil Water Balance in the Sudane-Sahelian Zone, Niamey Workshop, Februery 1991.
- [9] Michaels A.S., Amer. Inst. Chem. Eng., Vol. 5, No. 2, 1959, 270-271.
- [10] Petersem E.E., Amer. Inst. Chem. Eng., Vol. 4, No. 3, 1958, 343-345.
- [11] Nikiel S., Cukrownictwo, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Bydgoszcz 1983.