

УДК 541.182.2/3

МОНОДИСПЕРСНЫЕ АЭРОЗОЛИ

Н. А. Фукс и А. Г. Сутугин

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	276
II. Получение монодисперсных аэрозолей конденсационными методами	280
1. Получение монодисперсных аэрозолей адиабатическим расширением парогазовой смеси	281
2. Получение монодисперсных конденсационных аэрозолей в генераторах теплообменного типа	282
3. Получение монодисперсных конденсационных аэрозолей в генераторах смесительного типа	286
4. Образование монодисперсных конденсационных аэрозолей в результате химического процесса	287
III. Получение монодисперсных аэрозолей дисперсионными методами	288
1. Получение монодисперсных аэрозолей распылением жидкостей	288
2. Получение монодисперсных аэрозолей распылением суспензий	293
3. Получение монодисперсных аэрозолей распылением порошков	295
IV. Применения монодисперсных аэрозолей	296

I. ВВЕДЕНИЕ

Почти все свойства аэрозолей в значительной степени зависят от размера частиц, и установление этих зависимостей представляет основную задачу значительной части аэрозольных исследований. Так как все реальные аэрозоли более или менее полидисперсны, то при экспериментальном изучении указанных зависимостей приходится принимать, что определяемая величина в полидисперсном аэрозоле со средним радиусом частиц r совпадает с соответствующей величиной в монодисперсном аэрозоле с тем же радиусом частиц. Допускаемая при этом ошибка возрастает с ростом полидисперсности аэрозоля, поэтому за последние 20 лет в аэрозольных исследованиях наблюдается все усиливающаяся тенденция к применению возможно более монодисперсных аэрозолей.

Следует оговориться, что в одном весьма важном случае — при исследовании различных процессов осаждения аэрозолей (например, в фильтрах, в дыхательной системе и т. д.) можно использовать и полидисперсные аэрозоли. Для этого определяют общую концентрацию частиц и распределение их по размерам в исходном и в прошедшем через фильтр (или осевшем на нем) аэрозоле и рассчитывают эффективность фильтра для всех содержащихся в аэрозоле размеров частиц. Однако точное определение как общей концентрации частиц, так и их распределения по размерам (при этом в достаточно узких интервалах последних) представляет собой сложную и чрезвычайно трудоемкую задачу. Поэтому такой метод можно рекомендовать лишь для ориентировочных измерений, точные же исследования в большинстве случаев целесообразно проводить с аэрозолями с той степенью монодисперсности, какая достижима при современной технике их получения. Такие аэрозоли можно назвать «практически монодисперсными», и о них будет идти речь в обзоре.

Степень монодисперсности удобно характеризовать величиной коэффициента изменчивости α , т. е. отношения среднего квадратичного отклонения радиусов частиц σ к среднему радиусу r

$$\alpha = \frac{\sigma}{r} = \left[\frac{\sum_i^N (r_i - \bar{r})^2}{N} \right]^{1/2} / \bar{r} \quad (1)$$

Так как распределение частиц по размерам в аэрозолях обычно заметно отличается от нормального (гауссова) распределения и приближается к логарифмически-нормальному, то при не очень малых значениях α целесообразно выражать степень монодисперсности величиной логарифма среднего квадратичного геометрического отклонения

$$\sigma_g = \left[\frac{\sum_i^N \left(\ln \frac{r_i}{r_g} \right)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (2)$$

где $r_g = \left[\prod_i^N r_i \right]^{1/N}$ — средний геометрический радиус частиц.

Для малых значений α , когда $r \approx r_g$,
 $\ln(r_i/r_g) \approx (r_i - r_g)/r_g$ и

$$\sigma_g \approx \left\{ \frac{\sum_i^N [(r_i - r_g)/r_g]^2}{N} \right\}^{1/2} \approx \alpha \quad (3)$$

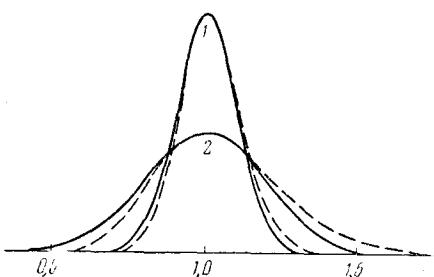


Рис. 1. Кривые нормального (сплошная линия) и логарифмически-нормального (пунктир) распределений

На рис. 1 изображены кривые логарифмически-нормального распределения для $\sigma_g = 0,1$ и $0,2$, а также кривые нормального распределения для $\alpha = 0,1$ и $0,2$. Выбор критерия для «практической монодисперсности», конечно, условен. В настоящем обзоре рассмотрены аэрозоли с $\alpha \leq 0,2$ или $\sigma_g \leq 0,2$. Следует заметить, что далеко не во всех работах авторы вычисляли α в полученных ими аэрозолях. Иногда приведены лишь кривые распределения или гистограммы, иногда — только интервал радиусов, внутри которого содержится определенный процент частиц. В этих случаях мы рассчитывали α с той точностью, какую допускали приведенные в работе данные.

Здесь необходимо остановиться на методах определения степени монодисперсности аэрозолей. Наиболее надежны, конечно, прямые методы определения размера большого числа индивидуальных частиц при помощи оптического или электронного микроскопа, ультрамикроскопа (по скорости оседания частиц), фотоэлектрического счетчика или другими путями с последующей статистической обработкой результатов измерений.

К сожалению, эти методы не всегда применимы: в первую очередь это относится к аэрозолям из летучих жидкостей, частицы которых заметно испаряются при отборе пробы и при самих измерениях; устранить испарение весьма трудно. При измерении жидких капель оптическим микроскопом приходится, кроме того, считаться с их растеканием по подложке, а в электронномикроскопическом измерении капелек сделаны лишь первые шаги. Ультрамикроскопическое измерение скон-

рости оседания частиц или их движения в электрическом поле практически возможно¹ лишь при радиусе, превышающем $0,15 \mu$, причем ошибки в определении размеров отдельных частиц, вызванные броуновским движением, неизбежно приводят к завышенным значениям a .

Из других методов оценки монодисперсности аэрозолей большое распространение приобрел оптический метод, основанный на том, что при рассеянии белого света в более или менее монодисперсных системах сферических частиц наблюдаются спектральные цвета, тем более чистые, чем выше степень монодисперсности. Если наблюдатель смотрит сквозь аэрозоль навстречу световым лучам, он видит окружающий источник света «венец», состоящий из цветных колец, угловой диаметр которых связан простым соотношением с размером частиц и с длиной соответствующих световых волн. Метод «венцов» применим при $r > 1 \mu$, его используют при исследовании туманов, образующихся при адиабатическом расширении воздуха, содержащего пары воды или других летучих жидкостей, а также природных облаков и туманов. В последнем случае источником света служит солнце или луна.

При $r < 1 \mu$ аэрозоль вводят в вертикально расположенный цилиндрический сосуд с прозрачными стенками и пропускают перпендикулярно оси цилиндра узкий пучок белого света. В случае монодисперсности и достаточной концентрации аэрозоля в сосуде видны спектральные цвета, периодически меняющиеся с изменением угла наблюдения. Эти дифракционные спектры, впервые наблюдавшиеся в монодисперсных золях серы Рем², и подробно исследованные Ламером и его сотрудниками³⁻⁵, получили название «спектров Тиндаля высших порядков». При помощи горизонтальной зрительной трубы, наведенной на ось сосуда и способной вращаться вокруг нее, измеряют угол θ отклонения красных лучей, так как для них θ определяется наиболее точно. Отчетливость спектров возрастает при применении поляроидной пластиинки, пропускающей лишь поляризованную в вертикальной плоскости составляющую рассеянного света. Число спектров увеличивается с размером частиц и равно, примерно, числу десятых долей μ , содержащихся в радиусе частиц. При помощи специальных таблиц, рассчитанных на основе теории Ми, можно по величинам θ , соответствующим спектрам различных порядков, определять r , причем положение спектров сравнительно мало зависит от показателя преломления частиц. Этот метод применим примерно при $0,15 \mu < r < 1,2 \mu$. При меньших значениях r становится невозможным измерение θ из-за размытости спектра, а при больших r — из-за скученности спектров разных порядков⁶. Описанный выше прибор получил название Owl (сова).

На основной вопрос — при какой степени монодисперсности появляются отчетливые спектры Тиндаля, нельзя дать точного ответа. Прежде всего, из теории явления следует, что по мере возрастания монодисперсности спектры должны появляться не сразу, а постепенно, и поэтому вопрос о наличии или отсутствии спектров может решаться различно разными наблюдениями. Далее, на отчетливость спектров влияет ряд факторов: оптическая плотность системы⁷, средний размер частиц и их показатель преломления, условия наблюдения — толщина освещающего пучка⁸, паразитарный свет в приборе, затемнение в лаборатории, особенности зрения наблюдателя и т. д. Большое влияние на четкость спектров оказывает применение поляроидной пластиинки при наблюдении. При одной и той же величине σ и r возможность появления спектров зависит и от характера кривой распределения, так

как рассеяние света быстро увеличивается с ростом размера частиц. Исследуя ультрамикроскопическим методом распределение по размерам капелек разных нелетучих жидкостей в туманах, полученных в генераторе Синклера — Ламера (см. ниже), с $r = 0,3\text{--}0,9 \mu$ Китани⁹⁻¹¹ установил, что определение θ для красной полосы возможно лишь при $\sigma \ll 0,12 \mu$. По Бернеру¹², определявшему размеры капелек в туманах диоктилфталата (в том же интервале значений r) с помощью Аэрозоллоскопа Гетца¹³, первую красную полосу можно наблюдать уже при $\sigma \ll 0,14 \mu$, а весь спектр — лишь при $\sigma \geq 0,10 \mu$. Из данных, приведенных Гойером и Пидженом¹⁴, следует, что в водном тумане с $r = 0,45 \mu$ спектры Тиндаля появляются лишь при $\sigma \ll 0,09 \mu$. В других работах граничная величина σ не определялась, но приведенные в них значения σ , при которых спектры Тиндаля наблюдались или не наблюдались, согласуются с изложенными выше данными. Исключениями являются лишь две следующие работы.

Сообщение Ламера⁵ об исчезновении спектров при смешении равных объемов двух монодисперсных гидрозолей серы с $r = 0,467$ и $0,476 \mu$, несомненно, основано на какой-то грубой ошибке, так как при указанном смешении σ могло возрасти лишь на $0,004 \mu$. Действительно, по наблюдениям Марона и Эльдера⁷, при смешении монодисперсных латексов полистирола с $r = 0,164$ и $0,196 \mu$ спектры Тиндаля сохраняются, хотя при этом σ достигает по расчету величины $0,016 \mu$. Аналогичный результат получен Петро¹⁵ при смешении монодисперсных гидрозолей серы с $r = 0,310$ и $0,385 \mu$.

По Мартиусу¹⁶ в полученных им конденсационных аэрозолях диоктилфталата с $r = 0,34\text{--}0,67 \mu$ спектры Тиндаля наблюдались лишь при $\sigma \ll 0,003\text{--}0,006 \mu$. Но таких монодисперсных аэрозолей вообще не удается получить конденсационным методом, и этот результат — следствие элементарной ошибки автора при учете влияния броуновского движения на разброс найденных ультрамикроскопическим методом значений радиусов частиц.

Таким образом, появление спектров Тиндаля связано с величиной не относительного (α), а абсолютного (σ) квадратичного отклонения. Это объясняется, по-видимому, тем, что возрастание монодисперсности с ростом r при постоянном σ компенсируется происходящим при этом скучиванием спектров разных порядков.

Качественный метод оценки монодисперсности по спектрам Тиндаля может быть разработан и как количественный. Более точен метод «поляризационного отношения», основанный на измерении отношения k интенсивностей поляризованных в горизонтальной (параллельной плоскости рассеяния) и в вертикальной плоскостях составляющих рассеянного аэрозолем света. При этом можно освещать аэрозоль монохроматическим светом с постоянной длиной волны λ и измерять k в функции угла θ рассеяния (Керкер и др.¹⁷⁻¹⁹) или же вести измерения при постоянном θ (обычно 90°) и изменять λ (Хеллер и др.^{20, 21}). При этом получаются кривые синусоидальной формы, причем по мере возрастания монодисперсности кривые делаются более плоскими (максимальные и минимальные значения k сближаются). Задаваясь определенным законом распределения частиц по размерам, например, логарифмически-нормальным, рассчитывают эти кривые на основе теории Ми с помощью вычислительных машин для различных значений r_g и σ_g и сравнивают с экспериментальными кривыми. Таким путем удается с удовлетворительной точностью определять параметры распределения. При постоянной величине произведения $r_g \sigma_g$ [близкого к σ , согласно фор-

муле (3)] характер кривых мало изменяется с ростом σ_g ¹⁷. Это согла-суется с упомянутым выше условием появления спектров Тиндаля.

Для применения метода спектров Тиндаля к частицам с $\bar{r} < 0,2 \mu$ Ламер^{5,22,23} предложил укрупнить их в парах растворителя, находя-щихся в равновесии с раствором вещества аэрозоля в этом раствори-теле. Степень укрупнения определяется концентрацией раствора. Та-же концентрация быстро устанавливается и в капельках аэрозоля (если пренебречь эффектом Кельвина, см. ниже). Таким образом Ламеру удалось укрупнить частицы в 5—10 раз и получать спектры Тиндаля в аэрозолях с первоначальной величиной $\bar{r} \geq 0,02 \mu$. При таком «вы-ращивании» аэрозолей величина a в первом приближении не должна меняться, однако, вследствие эффекта Кельвина, в более мелких ка-пельках для сохранения равновесия концентрация должна быть не-сколько выше, чем в более крупных, т. е. последние вырастают боль-ше, чем первые, и a должно не-сколько возрастать при выращивании²⁴. В то же время величина $\sigma = ar$ увеличивается значительно при выра-щивании и, возможно, этим объясняется сделанное Ламером наблюде-ние²⁵, что полученные в его генераторе туманы серной кислоты с $\bar{r} \geq 0,20 \mu$ дают спектры Тиндаля, тогда как высокодисперсные тума-ны с $\bar{r} < 0,1 \mu$ при выращивании не дают этих спектров.

II. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ КОНДЕНСАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Для получения монодисперсных аэрозолей конденсационными ме-тодами необходимо соблюдение ряда условий. Так как монодисперс-ность снижается при коагуляции, то при получении монодисперсных аэрозолей необходимо по возможности ее устраниить. Отсюда следует, что счетная концентрация (число частиц в единице объема) генери-руемых аэрозолей не должна быть слишком высокой, или же их сле-дует сильно разбавлять немедленно по их образовании. Максимальная допустимая счетная концентрация зависит, конечно, от времени, в течение которого в условиях опыта исследуемый аэрозоль должен оставаться неизменным. Так как константа коагуляции аэрозолей в обычных условиях имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, то для того, чтобы счетная концентрация уменьшалась за время t опыта не более, чем на 5%, она не должна превышать $1,7 \cdot 10^8 / \text{см}^3$ при $t = 1$ сек., $0,85 \cdot 10^7 / \text{см}^3$ при $t = 20$ сек. и $3 \cdot 10^5 / \text{см}^3$ при $t = 10$ мин.

Сложнее вопрос об условиях образования монодисперсных «первичных», т. е. нескоагулировавших аэрозолей при объемной конденса-ции пара. Очевидно для этого необходимо, чтобы образование всех ча-стиц аэрозоля происходило в совершенно одинаковых условиях, в ча-стности, чтобы пересыщение было одинаковым во всем объеме про-странства, в котором происходит конденсация. Это условие практиче-ски выполнимо лишь при создании пересыщения путем адиабатического расширения парогазовой смеси в достаточно большой камере (в ко-торой можно пренебречь понижением пересыщения вблизи стенок) или в ре-зультате гомогенной химической газовой реакции. При обычных же ме-тодах генерации конденсационных аэрозолей — охлаждением па-рогазовой смеси в теплообменнике или смешением ее с холо-дным газом, неизбежны колебания степени пересыщения в раз-ных точках газового потока и, как следствие, флюктуации в величине образую-щихся ча-стиц.

При спонтанной конденсации пара появляется другой неблагопри-ятный фактор — неодновременность образования зародышей даже при

постоянстве пересыщения по объему. Согласно общей теории образования новой фазы, скорость спонтанного образования зародышей весьма быстро возрастает с ростом пересыщения. Поэтому, если бы пересыщение создавалось мгновенно, скорость возникновения новых зародышей чрезвычайно быстро падала бы по мере иссякания пересыщения, т. е. все частицы имели бы практически одинаковый возраст. Однако в реальных условиях пересыщение создается с конечной скоростью и продолжает расти некоторое время после начала образования зародышей, переходя через максимум. Чем медленнее поднимается пересыщение, тем более размыт этот максимум и тем больше интервал времени, в течение которого могут возникать новые зародыши. Поэтому при спонтанной конденсации образуются, как правило, более или менее полидисперсные аэрозоли.

Как и в случае коллоидных растворов, значительно более монодисперсные аэрозоли получаются по «зародышевому» методу, т. е. при конденсации на готовых (посторонних) ядрах конденсации, которыми могут быть газовые ионы или высокодисперсные аэрозоли из нелетучих веществ. Если эти ядра обладают более или менее одинаковой активностью, т. е. конденсация пара на них начинается примерно при одинаковом пересыщении, то должен образоваться весьма монодисперсный аэрозоль.

Наряду с указанными выше неблагоприятными для монодисперсности факторами при конденсационном образовании аэрозолей имеется одно обстоятельство, весьма способствующее повышению монодисперсности, а именно — выравнивание размеров частиц при конденсационном их росте. Скорость роста (увеличения размера) частиц с радиусом, значительно меньшим средней длины свободного пути молекул пара l , не зависит от r , в случае же $r \gg l$ скорость роста²⁶ обратно пропорциональна r . Поэтому в начальной стадии роста зародышей разного возраста абсолютная разность их размеров остается постоянной, а затем начинает даже уменьшаться. В результате относительное различие в размерах частиц значительно убывает по мере их роста. Отсюда следует, между прочим, что степень монодисперсности конденсационных аэрозолей, вообще говоря, должна возрастать с ростом величины частиц, как это и наблюдается на опыте. Мы пренебрегли в этом рассуждении повышением упругости пара над очень мелкими частицами, однако в начальной стадии роста частиц пересыщение обычно довольно велико и указанное обстоятельство не имеет поэтому существенного значения.

1. Получение монодисперсных аэрозолей адиабатическим расширением парогазовой смеси

Из сказанного выше следует, что наиболее благоприятные условия для образования монодисперсных аэрозолей осуществляются при конденсации пара на готовых ядрах при адиабатическом расширении парогазовой смеси. К сожалению, до сего времени таким путем получались лишь туманы из летучих жидкостей, главным образом воды, а определение степени монодисперсности полученных туманов непосредственным измерением капелек весьма затруднительно. Для этого можно воспользоваться лишь описанными выше оптическими методами.

При адиабатическом расширении влажного атмосферного воздуха, содержащего большое количество весьма сильно различающихся по активности ядер конденсации, образуется весьма полидисперсный туман. Однако, если дать этому туману исчезнуть частично за счет

оседания капелек, частично за счет испарения, то самые крупные и активные (гигроскопические) ядра будут удалены, общее число ядер значительно уменьшится и при повторном расширении образуется более грубый и, согласно сказанному выше, более монодисперсный туман. После нескольких расширений получается, как можно судить по чистоте окраски венцов, весьма монодисперсные туманы²⁷.

2. Получение монодисперсных конденсационных аэрозолей в генераторах теплообменного типа

Зародышевый метод получения монодисперсных аэрозолей из высококипящих веществ был впервые осуществлен Синклером и Ламером²⁸⁻³¹. Сконструированный ими в 1941 г. генератор вскоре получил очень широкое применение в аэрозольных исследованиях. В этом генераторе (рис. 2) жидкость находится в испарителе *A* — двухлитровой колбе из стекла Пирекс, помещенной в воздушный термостат. Фильтрованный воздух (или азот) поступает в испаритель со скоростью не более 4 л/мин частью через генератор ядер конденсации *B*, частью через погруженную в жидкость трубку. Газ, содержащий пар жидкости, брызги и ядра конденсации, поступает через два узких сопла в перегреватель *C* — такую же, но пустую колбу, помещенную в другой термостат с несколько более высокой температурой. В перегревателе брызги испаряются, содержимое колбы перемешивается и газовая смесь поступает в холодильник *D* длиной 50 см и диаметром 2 см с воздушной рубашкой. Здесь происходит медленное охлаждение газа, пар частью конденсируется на стенках, частью в объеме, образуя аэрозоль. По выходе из холодильника аэрозоль разбавляется в смесителе *E* 10—100-кратным объемом фильтро-

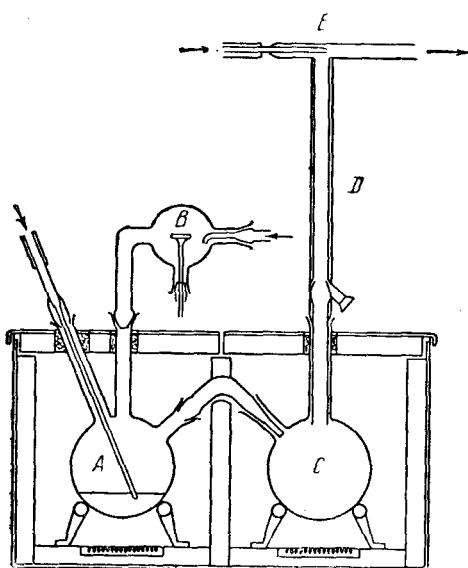


Рис. 2. Генератор Синклера — Ламера

ванного воздуха для устранения коагуляции.

Рассмотрим явления, происходящие в холодильнике генератора. В поступающей в него парогазовой смеси пар ненасыщен; поэтому в нижней части холодильника происходит лишь постепенное охлаждение газа в условиях ламинарного течения, так что температура газа у оси холодильника выше, чем у стенок. На определенной высоте у стенок достигается точка росы и начинается конденсация пара на них; концентрация пара у стенок делается ниже, чем у оси. В отсутствие ядер конденсации (или при слишком малой скорости течения) нередко почти весь пар конденсируется на стенках, так как пересыщение недостаточно для спонтанной конденсации в объеме. С ростом концентрации ядер *n* соотношение между количеством пара, сконденсировавшимся в объеме и на стенках, возрастает. Поэтому, хотя средний объем *v* образовавшихся капелек при этом убывает, но так, что произведение *nv* увеличивается. Далее размер капелек возрастает с ростом концент-

рации пара (при постоянной n), т. е. с ростом температуры испарителя. Это позволяет регулировать в известных пределах размер частиц. Температура же перегревателя сравнительно мало влияет на r .

Для получения грубодисперсных аэрозолей с $r > 1-2 \mu$ требуется, таким образом, малая концентрация ядер и высокая концентрация пара. Так как повышение температуры в испаряющейся жидкости может привести к ее разложению, то рекомендуется увеличивать степень насыщения газа паром, барботируя его через пористую пластинку и уменьшая скорость подачи газа через генератор ядер³²⁻³⁴. Кроме того, при получении крупных капель необходимо увеличить время их роста, т. е. применять более длинный холодильник и направлять его не вверх, а вниз для того, чтобы быстро оседающие крупные капли могли бы выпасть из него. Таким путем удалось получить монодисперсные туманы тетралина с r до 27μ ³³. С другой стороны, Ламер получал в генераторе аэрозоли с $r = 0,006 \mu$ ³⁵. Правда, проверить степень их монодисперсности (методом выращивания) ему удалось лишь при $r > 0,02 \mu$.

Для получения монодисперсных аэрозолей с постоянным по времени средним размером частиц в генераторе Синклера — Ламера требуется соблюдение ряда условий. Температура испарителя должна быть постоянной (с точностью $0,2^\circ$); в противном случае, как мы видели выше, размер частиц аэрозоля будет все время меняться. Ввиду большой теплоемкости генератора для установления постоянного режима работы генератора требуется около 6 часов.

Весьма важна чистота испаряющейся жидкости — особенно вредны летучие примеси, так как по мере их удаления из жидкости размер частиц непрерывно уменьшается. Так как жидкость подвергается продолжительному нагреву в генераторе, она постепенно разлагается, в особенности при продувании воздуха; стеки испарителя и перегревателя покрываются налетом из продуктов разложения и монодисперсность аэрозоля нарушается²⁴. Поэтому необходимо периодически менять жидкость и промывать генератор. В атмосфере нейтральных газов разложение значительно замедляется.

Согласно сказанному выше, монодисперсность аэрозолей, вообще говоря, повышается с ростом r , однако, иногда, начиная с определенной величины r , она резко падает³⁶. Вероятно, это вызвано тем, что из-за слишком малой концентрации ядер начинается спонтанная конденсация пара. То же самое наблюдается при слишком быстром охлаждении парогазовой смеси в холодильнике, например, при слишком большой скорости течения в нем³¹.

Большое значение имеет также постоянство концентрации ядер конденсации. Поэтому при обычном способе их генерации возгонкой хлорида натрия или других веществ, необходимо соблюдать постоянство температуры возгонки, а также постоянство скорости течения газа через генератор, влияющей на условия как испарения, так и конденсации.

В согласии с теорией почти все авторы отмечают полидисперсность аэрозолей, полученных в отсутствие ядер (за исключением аэрозолей серной кислоты, см. ниже). Наблюдения Матиевича и др.³⁷, согласно которым при получении аэрозолей AgCl введение ядер из AgCl или NaCl не влияет на полидисперсность аэрозолей ($\alpha=0,20-0,25$), объясняется просто тем, что эти ядра успевали испариться до того, как на них начиналась конденсация пара.

В большинстве случаев в качестве ядер используют высокодисперс-

ные аэрозоли хлорида натрия, полученные возгонкой соли, или реже, распылением разбавленного раствора NaCl и высушиванием образовавшегося тумана^{35,38}. Иногда возгоняют другие соли (например, AgCl ³⁹) или металлы¹⁰, в последнем случае нередко применяют искровой или дуговой разряд между металлическими электродами^{10,35,36}. В широко применяемом способе — возгонке NaCl , нанесенной на поверхность накаливаемой никромовой проволочки, следует считаться с тем, что с течением времени соль рекристаллизуется и скорость ее испарения, а следовательно, концентрация ядер и их размер значительно уменьшаются⁴⁰. Поэтому следует или длительное время «тренировать» осадок NaCl или возгонять соль в условиях насыщения газа ее паром⁴¹.

Следует избегать применения в качестве ядер полидисперсных аэрозолей, содержащих крупные частицы. Как показано в работе³⁹, при применении такого рода аэрозоля AgCl получаются полидисперсные туманы линоленовой кислоты, при переходе же к аэрозолям, не содержащим крупных частиц AgCl , монодисперсность туманов значительно повышается. Особенно неблагоприятен тот случай, когда ядра конденсации растворяются в капельках генерируемого тумана, понижая давление пара над ними. В работе¹⁵ туман из водного раствора NaCl получался путем пропускания аэрозоля NaCl через испаритель генератора Синклера — Ламера, наполненный водой, при комнатной температуре. Так как стенки холодильника были обильно смочены водой, то рост капелек раствора происходил в насыщенной водяным паром атмосфере. Поэтому в случае полидисперсных аэрозолей NaCl , содержащих крупные частицы, получался довольно полидисперсный туман, однако при применении аэрозоля NaCl , в котором радиусы всех частиц были меньше $0,1 \mu$, удалось получить туманы, дававшие спектры Тиндаля.

Не для всех паров удалось найти ядра конденсации. Так, на обычно применяемых ядрах пары ртути не конденсируются⁴². Некоторые газы, например NO_2 , способствуют конденсации паров ртути, но монодисперсных аэрозолей ртути так и не удалось получить. Аналогично ведут себя пары индиго⁴³.

Напротив, пары H_2SO_4 , полученные из 98—99%-ной кислоты, не только не требуют для конденсации наличия зародышей, но конденсируются спонтанно даже в присутствии ядер конденсации²⁵. При спонтанной конденсации этих паров удается получить аэрозоли с $r = 0,1—0,4 \mu$, дающие спектры Тиндаля^{25,44}.

До последнего времени в генераторе Синклера — Ламера получались монодисперсные аэрозоли лишь из органических веществ, серы и серной кислоты. Недавно Мовилла³⁶ получил в несколько измененном генераторе аэрозоль кадмия с $r = 0,28 \mu$ и $a < 0,17$.

Значительно упрощенный генератор применяется в лаборатории Керкера^{27,45}. Испаряемое вещество помещается в лодочке в длинную трубчатую печь, через которую продувается гелий. Выходящий из печи насыщенный парами вещества газ проходит через трубку, по-видимому, играющую роль воздушного холодильника, в камеру для исследования. Так как ядра конденсации при этом не применяются, получаются довольно полидисперсные аэрозоли.

Существенно другую конструкцию теплособменного генератора разработали Рапапорт и Вейншток⁴⁶ (см. рис. 3). Фильтрованный воздух поступает со скоростью $\sim 4 \text{ л/мин}$ в пневматический распылитель A , дающий весьма полидисперсный туман. Крупные капли осаждаются, впрочем, на стенке распылителя, играющей роль экрана. При прохож-

дении тумана через колонку *B* происходит дальнейшее осаждение крупных капелек, в тумане остаются лишь капельки с $r \leq 1 \mu$. В случае необходимости туман разбавляется воздухом, подаваемым через патрубок *C*. Далее туман поступает в испаритель *D* диаметром 2,0 и длиной 25 см, обогреваемый никромовой спиралью, и нагревается до такой температуры, чтобы все капли успели испариться. Это проверяется по отсутствию конуса Тиндаля в точке *E*. Затем парогазовая смесь поступает в холодильник *F* диаметром 2,5 и длиной 120 см и здесь происходит конденсация пара на ядрах, оставшихся при испарении капелек и состоящих из нелетучих загрязнений, содержащихся в жидкости. Неиспарившаяся жидкость стекает по стенкам вниз в желобок *G* и вытекает из генератора.

Этот генератор дает такую же степень монодисперсности как и аппарат Синклера — Ламера, но имеет ряд серьезных преимуществ: стационарный режим работы достигается за время порядка десятка минут вместо нескольких часов; стоимость генератора значительно ниже; разложение вещества не сказывается, так как отработанная жидкость удаляется, а в генератор все время подается свежая жидкость; расход жидкости очень мал.

Особенность этого генератора состоит еще в том, что в нем не требуется строгого постоянства температуры испарителя, так как при условии полного испарения первичных капель концентрация пара уже не зависит от температуры. Далее, так как концентрация и пара и ядер конденсации пропорциональна концентрации первичных капель, то изменение последней также не сказывается заметно на размере частиц генерируемого аэрозоля. Для уменьшения r в генератор вводят через патрубок *C* разбавляющий воздух, однако таким путем удается изменять r в сравнительно узких пределах.

Как показал Лассен⁴⁷, варьируя расстояние от распылителя до специального экрана, можно значительно изменять размер и число первичных капель, а следовательно, и r . Таким путем Лассену удалось при постоянной температуре испарителя и скорости течения воздуха изменять r в аэрозоле диоктилфталата от 0,15 до 0,7 μ .

По опытам Бернера⁴² при получении монодисперсных аэрозолей в генераторе Рапапорта и Вейнштока большое значение имеет степень чистоты применяемой жидкости. Очень чистая и сильно загрязненная высококипящими примесями жидкость дает более полидисперсные туманы, чем жидкость с небольшим содержанием таких примесей: в первом случае после испарения первичных капелек остаются столь мелкие ядра, что для укрупнения требуются большие пересыщения, при которых возможно наступление спонтанной конденсации. Во втором случае образуются крупные полидисперсные ядра.

Генератор Мартиуса⁴⁸, занимающий промежуточное положение между двумя описанными выше аппаратами, состоит из стеклянной трубы диаметром 30 мм и длиной около 2 м, расположенной под углом в 30° к горизонтали. Нижняя половина трубы обогревается никромовой спиралью, верхняя снабжена рубашкой и служит холодильником. В трубку вдувается со скоростью 0,3—3 л/мин сухой фильтро-

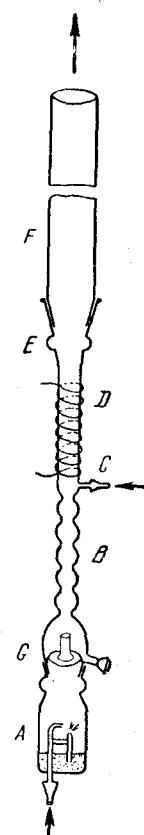


Рис. 3. Генератор Рапапорта и Вейнштока

ванный воздух. В середине нагреваемой части трубки имеется боковой отросток, в котором помещен шприц, работающий от сервомоторчика и подающий на нижнюю стенку трубки жидкость — туманообразователь с регулируемой в пределах 10^{-3} — 10^{-2} мл/мин скоростью. Далее смесь воздуха и пара перегревается и поступает в холодильник, в рубашке которого циркулирует вода с регулируемой температурой (для диоктилфталата автор рекомендует 17°).

В этом генераторе продукты термического разложения испаряемой жидкости не удаляются из нагретой зоны. Поэтому вряд ли в нем можно поддерживать стационарный режим генерирования в течение более или менее продолжительного времени. Сам автор об этом не упоминает, а из приведенных им данных¹⁶ трудно судить о монодисперсности генерируемого тумана.

Генератор Фукса и Сутугина⁴⁹ представляет собой несколько переделанный смесительный генератор Когана и Бурнашевой⁵⁰ (см. ниже). Газ, содержащий ядра конденсации, перед смешением с горячим, содержащим пар жидкости газом, подогревается до температуры последнего; затем смесь поступает в холодильник. При ультрамикроскопическом исследовании полученных в этом генераторе туманов дибутилфталата с $r=0,61$ — $1,3$ μ и $a=0,02$ — $0,12$ оказалось, что распределение капелек по размерам более или менее удовлетворительно аппроксимируется нормальным распределением. Далее выяснилось, что с убыванием концентрации ядер n средний радиус частиц возрастает лишь до определенного предела и далее не меняется. Так, при температуре испарителя 95° и скорости течения газа 2,8 л/мин максимальное значение r равно 0,9 μ (при $n=1,5 \cdot 10^3/cm^3$). Как показал расчет, при такой величине n лишь $\sim 2\%$ всего пара конденсировалось на ядрах, а остальное — на стенках холодильника. Таким образом, в этих условиях пересыщение пара внутри холодильника практически определяется лишь скоростью конденсации пара на стенках и не зависит от концентрации ядер.

3. Получение монодисперсных конденсационных аэрозолей в генераторах смесительного типа

Генератор смесительного типа был сконструирован Коганом и Бурнашевой⁵⁰. В нем фильтрованный газ проходит со скоростью ~ 1 л/мин через терmostатированный испаритель A (рис. 4), наполненный крупнопористым силикагелем, пропитанный испаряемой жидкостью, и выходит узкой струей в коническое сопло B смесителя. Холодный газ, содержащий ядра конденсации, поступает со скоростью ~ 4 л/мин через трубку C и узкий кольцеобразный зазор (ширина которого можно изменять) в то же сопло. Степень пересыщения в смесителе, зависящая от природы жидкости, скорости обоих газовых потоков, температуры смесителя, концентрации ядер и ширины кольцеобразного зазора, регулируется так, чтобы избежать как слишком большого пересыщения, при котором начинается спонтанная конденсация, так и слишком малого, при котором весь пар конденсируется на стенах смесителя. Для жидкостей с высокой температурой кипения (диоктилсебацината) оказалось возможным применение газовых ионов в качестве ядер конденсации. В этом генераторе средний размер частиц перестает зависеть от концентрации ядер n при более высоких n порядка $10^4/cm^3$, вероятно потому, что в нем отношение количества конденсирующегося на ядрах и на стенах пара еще ниже, чем в теплообменных генераторах. При еще более высокой концентрации ядер

$(n > 10^6/\text{см}^3)$ объем частиц приблизительно обратно пропорционален n . Изменение r достигается теми же способами, как и в генераторе Синклера — Ламера. Степень монодисперсности и вид кривых распределения частиц по размеру в аэрозолях, полученных в этом генераторе и в генераторе Фукса и Сутугина, примерно одинаковы.

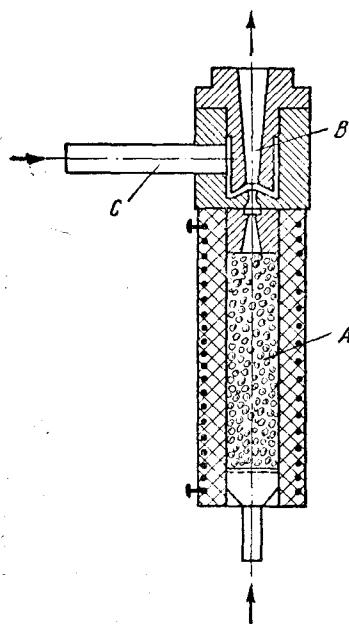


Рис. 4. Генератор Когана и Бурнашевой

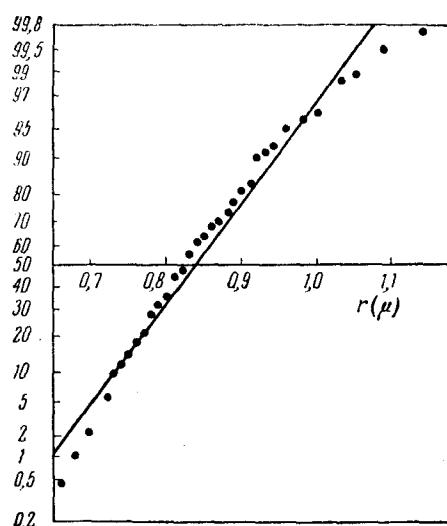


Рис. 5. Кривая распределения частиц по размерам в тумане дибутилфталата

На рис. 5 представлено типичное распределение капелек по размерам (в вероятностной сетке) в туманах дибутилфталата, полученных нами в генераторе Когана и Бурнашевой⁴⁹. Как видно из графика, распределение приближается к нормальному, выражаемому прямой линией.

В некоторых случаях в смесительных генераторах получаются довольно монодисперсные аэрозоли, например из серной кислоты (см. выше) и без посторонних ядер конденсации. В некоторых работах, по-видимому, использовались атмосферные ядра конденсации, хотя авторы и не упоминают об этом. Вероятно, благодаря этим ядрам удалось получить в смесительных генераторах аэрозоли диоктилфталата с $r=0,1-0,2 \mu$, дававшие спектры Тиндаля^{51, 52}.

4. Образование монодисперсных конденсационных аэрозолей в результате химического процесса

По этому вопросу данных очень мало. Весьма перспективно получение монодисперсных аэрозолей в результате фотохимических или радиационно-химических газовых реакций. При пропускании азота, содержащего пар метакрилата или метилметакрилата и не содержащего ядер конденсации, через кварцевую трубку, освещенную ультрафиолетовыми лучами, были получены аэрозоли полимеров с $r=0,05-1 \mu$, дававшие спектры Тиндаля⁵³. При введении достаточно мелких ядер

конденсации таким путем можно было бы получить аэрозоли с весьма высокой степенью монодисперсности, так как здесь возможно создание постоянного пересыщения пара полимера в течение всего процесса роста частиц.

Путем смешивания в длинной вертикальной трубке насыщенного водяным паром, освобожденного от ядер конденсации газовых ионов воздуха с NH_3 и HCl были получены туманы из водного раствора хлорида аммония с $r=0,15-0,40 \text{ } \mu$ и $a \approx 0,10$ ⁵⁴.

В заключение этой главы отметим, что частицы конденсационных аэрозолей, полученных при невысоких температурах, при которых отсутствует термоэлектронная эмиссия, не заряжены или очень слабо заряжены (за счет захвата атмосферных ионов).

III. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ДИСПЕРСИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Весьма разнообразные дисперсионные методы получения монодисперсных аэрозолей можно разбить на три группы: 1) распыление жидкостей; 2) распыление монодисперсных суспензий; 3) распыление монодисперсных порошков.

1. Получение монодисперсных аэрозолей распылением жидкостей

Механическое распыление жидкостей в форсунках, соплах и т. д., применяющееся в очень многих областях техники, приводит, как правило, к образованию весьма полидисперсных туманов. Механизм распыления состоит во всех случаях в том, что под действием гидравлического давления, центробежной или аэродинамической силы жидкость вытягивается в узкие струйки (нити) или пленки⁵⁵, которые затем распадаются на капли под действием поверхностного натяжения. Чем тоньше жидккая нить или пленка, тем мельче образующиеся капли, однако степень полидисперсности остается всегда большой.

С другой стороны, известно, что при медленном выкачивании жидкости из капиллярного кончика образуются капли весьма постоянного размера, сопровождаемые, правда, очень мелкими капельками — спутниками. Последние образуются из тонкой жидккой нити, связывающей каплю с остальной жидкостью перед самым отрывом. Радиус r основных капель определяется из условия равенства силы тяжести капли G и капиллярной силы H в момент начала утоньшения шейки капли

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma g = H = 2\pi \rho s k \quad (4)$$

где s — поверхностное натяжение, γ — плотность жидкости, ρ — радиус шейки в начале ее утоньшения, приблизительно равный радиусу капилляра, из которого вытекает жидкость, а k — численный коэффициент порядка 1. Как легко убедиться, даже из очень узких капилляров таким путем можно получать лишь капли порядка 1 м.м.

Для получения более мелких капель следует значительно увеличить отрывающую каплю силу. Лейн⁵⁶ предложил для этого обдувание капилляра (иглы от шприца с внутренним диаметром 0,45 м.м) узкой направленной вниз струей воздуха. При точной установке иглы по оси короткой трубы диаметром 2,5 м.м, через которую продувался воздух, удавалось получить, в зависимости от скорости обдувки и скорости подачи жидкости V , водяные капли с r от 0,15 до 0,50 м.м. а убы-

вало с ростом \bar{r} от 0,012 до 0,005, т. е. степень монодисперсности была очень высока. Беря более тонкие иглы или вставляя в них проволочки и уменьшая V , можно было получать более мелкие капли.

В работе⁵⁷ жидкость подавалась в иглу не самотеком, как у Лейна, а микроплунжером, двигавшимся с заданной скоростью. Несмотря на это, степень монодисперсности была несколько ниже, чем у Лейна: при \bar{r} от 22 до 220 μ α изменялось в пределах 0,11—0,05.

Генератор Лейна имеет очень низкую производительность. При попытке повысить ее с помощью батареи из 169 игол с внутренним диаметром 0,22 $мм$ степень монодисперсности резко снизилась, причем тем больше, чем меньше были капли⁵⁸. При $\bar{r}=0,45$ $мм$ $\alpha=0,22$. Причиной полидисперсности были небольшие различия во внутреннем и внешнем диаметре игол (от последнего зависит профиль скорости течения в обдувающей струе); кроме того, в середине батареи получались более крупные капли, чем по краям. Производительность батареи — 200 $г$ воды в минуту при $\bar{r}=0,5$ $мм$ и 20 $г/мин$ при $\bar{r}=0,1$ $мм$. При более прецизионном изготовлении батареи монодисперсность генерируемого в ней тумана, вероятно, можно значительно повысить.

Значительно более мелкие капли можно получать при помощи центробежной силы в так называемых дисковых распылителях, состоящих из горизонтально расположенного диска, вращающегося вокруг вертикальной оси, проходящей через его центр. Подаваемая на диск жидкость стекает к его заостренным краям. При большой скорости подачи жидкости она образует у края диска толстый валик, из которого вытягиваются нити или пленки, дающие, как уже говорилось, полидисперсный туман.

Однако, как было обнаружено Уолтоном и Пруеттом⁵⁹, при достаточно малой скорости подачи жидкости, когда она образует на поверхности диска очень тонкий слой, а у краев — узкий валик, от последнего отрываются отдельные капли. Если жидкость подается точно в центр диска и поверхность его хорошо смачивается жидкостью, толщина валика постоянна по всей окружности и из него образуются капли одинаковой величины (вместе со значительно более мелкими спутниками).

Из теории отрыва капель от смачиваемой ими стенки следует, что в этом случае следует заменить в уравнении (4) ρ на величину, близкую к радиусу \bar{r} самой капли. Заменяя далее g на $\omega^2 D/2$ (ω — угловая скорость, D — диаметр диска) и r на $d/2$ (d — диаметр капель), мы получим уравнение

$$d\omega (D\gamma/s)^{1/2} = C \quad (5)$$

Величина константы C равна $\sqrt{12}=3,47$.

Фактически в опытах Уолтона и Пруетта при небольших скоростях вращения C было близко к 3,47 для органических жидкостей, хорошо смачивающих поверхность диска, и несколько ниже — для плохо смачивающей воды. При очень больших ω (несколько сот об/сек.) жидкость не успевает принять тангенциальную скорость диска, размер капель больше теоретического и значения C достигают 5.

На диске, вращавшемся со скоростью 10—50 об/сек., были получены капли воды с $\bar{r}=0,1—1,5$ $мм$, при скорости 1500 об/сек. — капельки нелетучих жидкостей вплоть до $\bar{r}=8$ μ . При диаметре диска 4 $см$ и 15 об/сек. получаются капли метилсалицилата с $\bar{r}=0,9$ $мм$. При скорости подачи жидкости $V \ll 0,4$ $мл/сек$ масса основных капель на не-

сколько порядков больше массы спутников, но по мере увеличения V растет как относительное число, так и размер спутников, и уже при $V=2,8$ мл/сек образуется явно полидисперсный туман. Чем больше скорость вращения и чем меньше диаметр диска, тем ниже должна быть V для получения монодисперсного тумана. Так как капли тем дальше отлетают от диска, чем они крупнее, то в том случае, когда спутники заметно меньше основных капель, от них легко освободиться, окружая диск кожухом с прорезями для основных капель.

В опытах Мея⁶⁰ скорость подачи жидкости была очень низкой $\ll 1$ мл/мин), обращалось большое внимание на точное нанесение жидкости в центр диска и на определение степени монодисперсности генерируемого тумана. Для тумана дигидрофталата с $r=32$ μ найдено $\alpha=0,014$, для водного тумана с $r=22$ μ $\alpha=0,031$, т. е. во втором случае монодисперсность была несколько хуже в согласии со сказанным выше. Величина α мало изменяется со средним размером капелек, однако при приближении r к высоте неровностей на поверхности диска α заметно возрастает. Поэтому диск рекомендуется полировать и для улучшения смачиваемости водой обрабатывать гидрофилизирующими веществами.

В работе Босхофа⁶¹, проведенной с большим диском. ($D=35$ см) при 2,7—27 об/сек., было найдено, что монодисперсные туманы с $r=0,35$ —1,15 мм образуются лишь при $6 < V < 22$ мл/сек. Несомненно, что существование нижнего предела для V связано с прорывом очень тонкого слоя жидкости (какой именно — не указано) на поверхности диска. В работе Райли⁶² при $D=5$ см, $V=0,4$ —0,8 мл/сек и 1000 об/сек. получены капли воды с $r=11$ μ , но данных о степени монодисперсности не приводится. Монодисперсные туманы можно получать и на конических чашах, вращающихся вокруг горизонтальной оси и имеющих острые края⁵⁵.

Производительность дисковых распылителей выше, чем у других генераторов монодисперсных туманов; некоторое неудобство в работе с ними состоит в том, что капли разлетаются во все стороны.

Не вполне ясен механизм работы генератора с вибрирующим капилляром, предложенного Диммоком⁶³. Стеклянная трубка вытягивается с одной стороны в капилляр длиной 20 см и внешним диаметром 0,6 мм. В 2—5 см от основания капилляра на него насаживается кусочек стальной иглы от шприца. Под действием электромагнита, питаемого переменным током, капилляр вибрирует и подаваемая в него жидкость распыляется на капли одинаковой величины. Размеры капилляра подбирают так, чтобы привести его в резонанс с вынужденными колебаниями. Из приведенного в статье рисунка видно, что жидкость выбрасывалась не из кончика капилляра, как указано в тексте, а из бокового отверстия, при чем отрывались отдельные капли. Так как из капилляра вылетало 100 капель/сек., то частота колебаний, по-видимому, была 50 герц. Максимальное ускорение кончика капилляра равно $(2\pi\nu)^2 a$, где a — амплитуда колебаний с порядком величины во всяком случае не более 1 см. Таким образом, согласно уравнению (4) в этих опытах могли получаться водяные капли лишь с $r=0,5$ мм. В действительности Диммок получал капли с r от 5 до 150 μ , что весьма трудно объяснить. Все другие авторы^{64—66}, работавшие с генератором этого типа, получали капли с $r \geq 150$ μ . При этом, как показал Райли⁶², возможен совершенно иной механизм образования капель. Задавляя колебаться с частотой 200—3000 герц иглу шприца с внутрен-

ним диаметром 0,14—0,61 мм и с сошлифованным под прямым углом к оси кончиком, Райли получил узкую синусоидальную струйку жидкости, распадающуюся на капли на некотором расстоянии от капилляра. Для получения монодисперсного тумана с $r=0,15$ —0,68 мм оказалось необходимым, чтобы струйка распадалась на членки с длиной, равной полному периоду синусоиды λ . В согласии с теорией Релея такому распадению благоприятствует величина отношения λ к толщине струйки, равная 4,5 или небольшим кратным этого числа. При этом объем образующихся капель строго пропорционален линейной скорости струйки. Вибрацию капилляра можно осуществить весьма простым способом, направляя на капилляр узкую струю сжатого воздуха⁶⁷.

В лаборатории Мейсона⁶⁸ при применении иглы с внутренним диаметром 0,1 мм и частоты колебаний 1000 герц удалось получить капельки воды с $r=15 \mu$. В той же лаборатории было использовано явление отражения водяных капель, падающих на поверхность воды с определенной скоростью и под определенным углом. При наложении электрического потенциала на вибрирующую иглу отрывающиеся капельки заряжаются и при отражении от воды теряют часть своей массы, тем большую, чем выше потенциал. Таким образом, от воды отлетают одинаковые капли меньшего размера, чем первичные капли, и размер их можно регулировать в известных пределах. Так как при достаточно высоком потенциале падающие на поверхность воды капли полностью поглощаются, то, налагая на иглу дополнительное пульсирующее напряжение, можно по желанию изменять частоту образования вторичных капелек и расстояние между ними, что представляет большое удобство при некоторых исследованиях⁶⁹.

В рассмотренных работах применялись поперечные колебания капилляра; аналогичные результаты можно получать и при продольных колебаниях. Если в жидкости, находящейся в сосуде с узкой боковой трубкой, создать пульсации давления, то из трубы вылетают крупные капли с высокой степенью монодисперсности⁶⁶, причем, в отличие от генераторов с вибрирующим капилляром, не образуется спутников. Таким путем были получены капли с $r=1$ —4 мм, причем с ростом r α убывало от 0,005 до 0,002.

Сходен с предыдущим метод, основанный на следующем принципе. При быстром погружении в жидкость и вытягивании из нее какого-либо острия между ним и поверхностью жидкости образуется перемычка, растягивающаяся в тонкую нить. Нить эта отрывается сперва от жидкости, потом от острия и стягивается в капельку, отлетающую в направлении движения острия. При помощи вибрирующего острия этот процесс повторяется периодически. Величина капель, помимо природы жидкости, определяется формой и размерами острия, частотой и амплитудой вибраций, смачиваемостью острия, и, особенно, глубиной его погружения в жидкость. Весьма удобно работать с медленно вытекающей из капилляра жидкостью: при этом по мере роста висящей на капилляре капли глубина погружения острия и размер генерируемых капелек увеличиваются. В результате автоматически устанавливается равенство скорости вытекания и распыления (мл/сек) и размер капелек определяется лишь скоростью вытекания. Таким путем, при 100 колебаниях/сек. можно получать капли с r от 25 до 200 μ ^{70, 71}.

В работе Вольфа⁷² острие (стерженек диаметром 10—50 μ) погружалось не в висячую каплю, а в мениск жидкости, заполнившей горизонтальную щель, вырезанную в куске пористого стекла, через который пропускалась жидкость. При частоте 120 герц были получены капли

воды и водных растворов с $r = 5-100 \mu$ и капли расплавленного воска и парафина с $r = 2-20 \mu$. В последнем случае стерженек погружался вертикально в свободную поверхность расплавов, точно поддерживающую на постоянном уровне.

В работе⁷³ вместо вибрирующего острия применялась вращавшаяся со скоростью 10—20 об/сек., пластинка шириной 3 мм и толщиной 0,5 мм с заостренным кончиком, вырезанная из лезвия для безопасной бритвы. Из водных растворов и дизельного топлива, вытекавших из капилляра, получались таким путем капли с $r = 40-350 \mu$. Для монодисперсности капель очень важна хорошая смачиваемость капилляра и лезвия. В отличие от работ с вибрирующим острием, в которых монодисперсность оценивалась визуально по внешнему виду микроснимков капель, в данной работе приведены и численные данные: при $r = 50-60 \mu$, $\alpha = 0,012-0,22$.

Электростатическое распыление жидкостей, получившее в настоящее время применение для электроокраски изделий, основано на существовании сил отталкивания между электрическими зарядами, находящимися на поверхности жидкости. Эти силы уменьшают поверхностное натяжение жидкости и при достаточной их величине поверхность жидкости делается неустойчивой. В случайно образовавшемся на поверхности маленькому бугорку плотность заряда повышается, силы отталкивания становятся больше поверхностного натяжения и бугорок вытягивается в нить, при разрыве которой образуются капли.

В согласии со сказанным, при погружении электрода в сосуд с жидкостью, вытекающей через капилляр, и наложении на электрод постоянного по знаку и возрастающего по величине напряжения, поверхностное натяжение уменьшается, размер капелек, согласно уравнению (4), убывает, а частота их образования возрастает. Таким путем можно получать несколько сот капель (сопровождаемых спутниками) одновременно в секунду с r от 50 до нескольких сот μ ^{74, 75}.

При некотором критическом напряжении характер процесса резко меняется: наряду с потоком сравнительно крупных капель начинается образование широкого факела высокодисперсного тумана, дающего спектры Гнидаля. Очевидно, при критическом напряжении начинается упомянутый выше процесс образования жидких нитей. Почему из них образуется монодисперсный туман, сказать с уверенностью пока невозможно.

В большинстве работ по этому методу применялась стеклянная аппаратура, и было найдено, что получение высокодисперсного тумана удается лишь при положительном знаке напряжения на электроде и при удельной проводимости жидкости, лежащей в пределах от 10^{-13} до $10^{-5}-10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В этом интервале находятся дистилированная вода, спирты и прочие полярные жидкости⁷⁶. При очень низкой проводимости (анополярные жидкости), очевидно, слишком медленно накапливаются заряды на поверхности жидкости. При высокой проводимости (растворы электролитов), по-видимому, одновременно с распылением начинается коронный разряд с участков поверхности с большой кривизной, препятствующий образованию нитей.

При переходе к металлическому капилляру — соединенной с источником напряжения игле от шприца с сошлифованным под прямым углом кончиком^{77, 78} и при установке параллельно игле на близком расстоянии от нее заземленной металлической пластинки, распыление значительно облегчилось: независимо от знака напряжения удалось

получить довольно высокодисперсные туманы из любых жидкостей как аполярных, так и разбавленных растворов электролитов. Размер капелек уменьшался с ростом напряжения и удалось получить капельки с $r \approx 1 \mu$.

К сожалению, данные о степени монодисперсности полученных с помощью электрического поля тумана весьма скучны: известно лишь, что в высокодисперсных туманах, полученных таким путем, наблюдаются спектры Тиндаля; для более крупных капель не имеется никаких данных. Капли имеют высокие заряды того же знака, что и электрод, и это ограничивает в ряде случаев их применение.

Остается упомянуть о нескольких методах, имеющих меньшее значение. При барботировании воздуха из узких капилляров через дистиллированную или морскую воду из лопающихся пузырей образуется полидисперсный туман, однако в восходящем токе воздуха происходит сегрегация капелек по размеру и при заборе на определенной высоте можно получить монодисперсные капельки с r от 1 до 250μ ⁷⁹.

Ультразвуковое распыление, по-видимому, приводит к довольно полидисперсным туманам⁸⁰.

2. Получение монодисперсных аэрозолей распылением супензий

При распылении неагрегированных монодисперсных супензий в воде или в другом летучем растворителе в таких условиях, чтобы в каждой капле содержалось не более одной частицы, и высушивании образовавшегося тумана должны, очевидно, получаться монодисперсные аэрозоли. Впервые этот метод генерации аэрозолей был применен микробиологами, получавшими таким путем бактериальные аэрозоли. Практическое значение как метод генерации монодисперсных аэрозолей, распыление супензий приобрело с появлением монодисперсных полистироловых латексов с точно сферической формой частиц, выпускаемых фирмой Дау. В этих латексах α равно $\sim 0,09$ при $r = 0,044 \mu$, $\sim 0,04$ при $r = 0,07-0,09 \mu$, $0,015-0,023$ при $r = 0,13-0,28 \mu$ и $\sim 0,012$ при $r = 0,4-0,6 \mu$ ⁸¹.

Латексы содержат $\sim 7\%$ полимера и перед распылением сильно разбавляются дистиллированной водой. Полученный туман высушивается путем смешения с сухим фильтрованным воздухом. Однако уже в первых опытах по получению монодисперсных аэрозолей с $r = 0,17-0,49 \mu$ этим методом выяснилось, что степень монодисперсности в них значительно ниже, чем в самих латексах⁸² — в большинстве опытов α варьировало от 0,11 до 0,16 (определение размеров частиц производилось при помощи фотоэлектрического счетчика). Причинами этого явления могут быть: агрегация частиц, наличие более одной частицы в капельках, ведущее при их высыхании к образованию двойников и т. д., и присутствие водорасторимого нелетучего эмульгатора в латексах ($\sim 30\%$ от веса полимера). Благодаря эмульгатору частицы латекса не агрегируют даже при сильном разбавлении супензий, но при полном удалении эмульгатора коагуляция супензий неизбежна. Вероятность содержания более одной частицы в капельке зависит от концентрации супензии и размера капелек и частиц. Если считать допустимым содержание 5% двойников в аэрозоле (при этом число тройников и т. д. будет ничтожным), то, согласно формуле Пуассона, при практически достижимом с помощью специальных распылителей

среднем радиусе капелек $\sim 1 \mu$ и при радиусе частиц $\bar{r} = 0,5 \mu$ концентрация суспензии не должна превышать 1%, при $\bar{r} = 0,25 \mu \sim 0,1\%$ и при $\bar{r} = 0,1 \mu \sim 0,01\%$. В большинстве работ эти условия соблюдались.

Самая большая трудность обусловлена содержанием в суспензии эмульгатора, полностью избавиться от которого, как уже говорилось, невозможно. Эмульгатор, по-видимому, весьма гигроскопичен и при высыпывании указанным выше способом капель, содержащих частицы полимера, на последних остаются оболочки из концентрированного раствора эмульгатора; при испарении же капель, не содержащих частиц, остаются «пустышки» из этого же раствора. Далее, как следует из формулы Пуассона, при соблюдении условия о малом содержании двойников число пустышек должно быть гораздо больше числа капелек с частицами полимера.

Это обстоятельство особенно отчетливо выяснено в работе Лангера и Либермана⁸³. При распылении суспензии, приготовленной 10-кратным разведением латекса с $r = 0,407 \mu$, в камеру с влажностью воздуха 4%, и при исследовании образовавшегося аэрозоля фотоэлектрическим счетчиком оказалось, что концентрация частиц за счет наличия пустышек в 25 раз больше расчитанной. Радиус пустышек варьировал от предела чувствительности счетчика ($r \approx 0,25 \mu$) до 1,5 μ , средний радиус частиц аэрозоля равнялся 0,7 μ , а $\alpha = 0,39$.

При нагревании тумана до 165° число зарегистрированных счетчиком частиц уменьшилось в несколько десятков раз; очевидно, радиус большинства пустышек при их полном высыхании делался меньше 0,25 μ и счетчик их не регистрировал. Максимальный радиус частиц уменьшился примерно до 0,5 μ , приблизившись к истинному радиусу полимерных гранул. Аналогичный эффект наблюдался при 100-кратном разведении латекса: в высушенном при комнатной температуре аэрозоле r упал до 0,55 μ , а α до 0,22; число зарегистрированных пустышек значительно уменьшилось вследствие их меньшего размера.

Необходимо подчеркнуть то обстоятельство, что при микроскопическом измерении частиц раствор эмульгатора, хорошо смачивающий подложку, растекается по ней очень тонким слоем и делается незаметным. Поэтому авторы, исследовавшие эти аэрозоли только микроскопическим методом, приходили к выводу об их высокой монодисперсности^{84,85}. Впрочем, наличие большого числа пустышек удалось обнаружить и под микроскопом в осадке аэрозоля с $r = 0,407 \mu$, полученному в электростатическом классификаторе, в котором размер частиц определяется по положению их в осадке⁸⁶. В другой работе⁸⁷, проведенной с аэрозолем, полученным из такого же латекса и осажденном в центробежном классификаторе (конифиге), в котором размер частиц определяется аналогичным образом, было, впрочем, найдено значение r , соответствующее размеру частиц в латексе, а влияние эмульгатора проявилось лишь в возрастании α от $\sim 0,012$ до 0,11. Вероятно, во второй работе степень разведения была больше, а величина капелек меньше, чем в первой.

В работе⁸⁸ аэрозоли получались распылением весьма монодисперсных суспензий AgI. Так как при очистке суспензий от содержащихся в них солей происходила коагуляция, то монодисперсность этих аэрозолей была, вероятно, невысока.

Монодисперсный аэрозоль с очень мелкими частицами был получен распылением чрезвычайно тщательно очищенных от всех примесей

сусpenзий бактериофага Т3. *E. coli* с $r=17,5 \text{ } \mu$ и $a=0,07$. Электронномикроскопическое исследование самой сусpenзии и полученного из нее аэрозоля показало, что распределение частиц по размерам в них одинаково⁸⁹.

3. Получение монодисперсных аэрозолей распылением порошков

Основной недостаток только что рассмотренного метода генерирования монодисперсных аэрозолей, связанный с содержанием растворенных веществ в сусpenзиях, очевидно, исключается при распылении сухих монодисперсных порошков, однако здесь возникает другая трудность. Порошки с $r > 5 \text{ } \mu$ сравнительно легко распыляются сжатым воздухом с образованием аэрозолей с полностью дезагрегированными частицами, однако, по мере уменьшения частиц, распыление идет все труднее и для порошков с $r < 0,5 \text{ } \mu$ полное распыление до

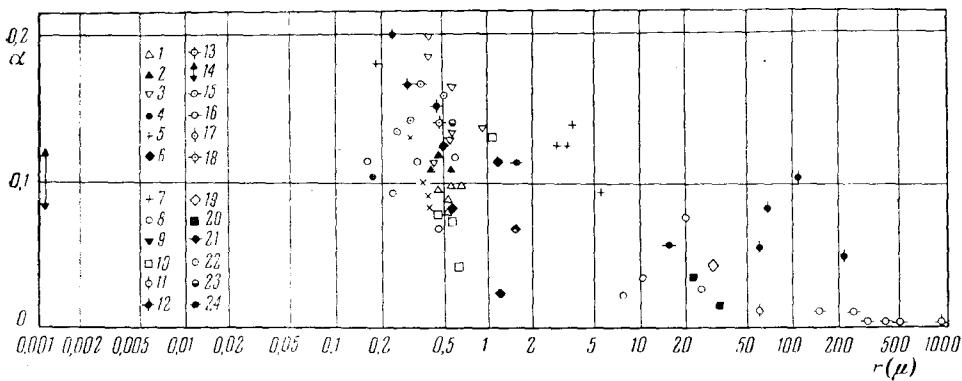


Рис. 6. Характеристики монодисперсных аэрозолей, полученных различными методами, взятые из литературных источников. Конденсационный метод; аэрозоли из диоктилфталата 1⁴⁶, 2¹²⁰, 3^{10, 11}, 4¹³⁸, 5¹¹⁹; дибутилфталата 6⁴⁹; глицерина 7¹²⁵; тетралина 8³³; стеариновой кислоты 9³⁶, 10¹⁴³; линоленовой кислоты 11³⁹, 12¹⁹; хлорида натрия 13⁴⁵, 14⁴¹; кадмия 15³⁶.

Распыление жидкостей: обдуваемый капилляр, вода 16⁵⁶; вращающееся лезвие, минеральное масло 17⁷³; пульсирующее давление, вода 18⁶⁶; вращающийся диск, вода 19¹²⁶; дибутилфталат 20⁶⁰; электростатическое распыление, бутилбензоат 21⁷⁸.

Распыление сусpenзий: латекс 22⁸²; споры *B. globulis* 23¹⁴⁴. Распыление порошков: никоподий 24¹⁰⁵.

сего времени не достигнуто. Помимо размера частиц большое значение имеет их форма, упругие свойства и влажность. Пластиначатые или игольчатые частицы распыляются труднее, чем сферические; порошки из жесткого материала — легче, чем из мягких; увлажнение порошков резко ухудшает распыляемость, однако пересушенные порошки также плохо распыляются из-за высоких трибоэлектрических зарядов.

Путем отмучивания под действием силы тяжести или в центрифуге можно получить, правда с большой затратой времени, порошки с любой степенью монодисперсности. Весьма удобны хорошо расфракционированные стеклянные порошки со сферическими частицами, выпускаемые некоторыми зарубежными фирмами. Кроме того, весьма монодисперсные порошки можно найти и в живой природе. Так, в спо-

рах ликопердона $r = 2,09 \mu$, $a = 0,08$ ⁹⁰; в спорах кукурузной ржавчины $r = 3,9 \mu$, $a = 0,038$ ⁹¹; в пыльце клевера $r = 26 \mu$, $a = 0,04$ ⁹². Наиболее широкое применение получили из-за их доступности споры ликоподия, $r = 15 \mu$, $a = 0,10$ ⁹³.

В заключение этой главы заметим, что во всех аэрозолях, полученных дисперсионными методами, за исключением туманов из аполярных жидкостей, частицы имеют довольно высокие заряды обоих знаков. В некоторых исследованиях это свойство весьма нежелательно.

На рис. 6 приведены данные о величине частиц и степени монодисперсности аэрозолей, полученных в ряде работ как конденсационными, так и дисперсионными методами.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В заголовках большинства работ, в которых для той или иной цели применялись монодисперсные аэрозоли, это обстоятельство не отмечается. Нередко и в тексте статьи об этом упоминается лишь в нескольких строках. Кроме того, монодисперсные аэрозоли используются при решении весьма разнообразных задач, и соответствующие статьи можно встретить в журналах самого различного направления. Все это чрезвычайно затрудняет отыскание литературы по этому вопросу, что не могло не отразиться на полноте его освещения в обзоре.

Монодисперсные аэрозоли нашли применение при изучении различных оптических свойств аэрозолей (конденсационные аэрозоли^{24, 31, 39, 94-96}, полученные из латексов^{85, 97}, из ликоподия⁹⁸); поглощения звука в аэрозолях (ликопердон⁹⁹); колебаний частиц в звуковом поле (конденс.¹⁰⁰); осаждения аэрозолей на препятствиях из потока (конденс.¹⁰¹⁻¹⁰³, латекс¹⁰⁴, ликоподий¹⁰⁵), на стенках труб из турбулентного потока (ликоподий¹⁰⁶), в импакторах (конденс.¹⁰¹, ликоподий¹⁰⁷, латекс¹⁴²), в термопреципитаторах (конденс.¹⁰⁸, дисковый распылитель¹⁰⁹), в электропреципитаторах (латекс⁸⁴), в дыхательной системе (конденс.¹¹⁰, распыление бактериальных супензий¹¹¹); методов отбора проб аэрозолей (конденс.¹¹², фракционированные порошки¹¹³); диффузионного осаждения при течении в узких каналах (конденс.¹¹⁴); седиментации и диффузии в кювете (конденс.¹¹⁵); фильтрации аэрозолей через волокнистые (конденс.^{24, 31, 115-122}, латекс¹²³, бактериальные и вирусные супензии^{124, 144}) и гранульные (конденс.¹²¹) фильтры; эффективности столкновений капель с твердыми стенками (конденс.¹²⁵, вибрационный распылитель⁷⁰), с поверхностью жидкости и друг с другом (вибрационный^{64, 65} и дисковый¹²⁶ распылители); зарядов частиц в конденсационных аэрозолях при их образовании¹²⁷ и при зарядке ионным потоком^{119, 128}; вымывания аэрозолей дождем (ликоподий¹²⁹); зависимости эффективности инсектицидов и гербицидов от размера капелек (конденс.³², дисковый распылитель^{130, 131}); переохлаждения капелек¹³² и их давления пара (конденс.³⁸); льдообразующей способности частиц AgI (распыление супензии⁸⁸); движения грубой пыли в трубах (стеклянные шарики¹³³); активации аэрозолей радиоактивными газами (конденс.¹³⁴, латекс¹³⁴); химической реакции аэрозолей с газами (конденс.⁴⁴); смазки подшипников масляными туманами (дисковый распылитель¹³⁵). Далее для проверки законов Стокса (ликопердон⁹⁰) и Кельвина (конденс.^{22, 23}); для получения монодисперсных эмульсий (конденс.¹³⁶, электростатическое распыление⁷⁸); для калибровки приборов, служащих для дисперсионного анализа аэрозолей — фотометров (латекс¹³⁷); фотографических¹³⁸, фотоэлектрических (кон-

денс.¹³⁹) и термоэлектрических (вибрационный распылитель⁶⁷) счетчиков — классификаторов, электростатических (конденс.¹²⁸) и центробежных (конденс.¹⁴⁰, латекс^{87,141}) классификаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Гладкова, Г. Натансон, ЖФХ, **32**, 1160 (1958).
2. B. Ray, Indian Assoc. Cultiv. Sci., **7**, 1 (1921).
3. V. LaMer, M. Vagnes, J. Coll. Sci., **1**, 71 (1946).
4. I. Johnson, V. LaMer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1184 (1947).
5. V. LaMer, J. Phys. Chem., **52**, 65 (1948).
6. L. Lassen, Ztschr. Aerosolforsch. u. Therap., **4**, № 5 (1955).
7. S. Maron, M. Elder, J. Coll. Sci., **18**, 199 (1963).
8. O. Telle, Ztschr. Aerosolforsch. u. Therap., **4**, № 5 (1955).
9. S. Kitani, J. Coll. Sci., **14**, 74 (1955).
10. S. Kitani, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 16 (1958).
11. S. Kitani, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **77**, 1181, 1621 (1956).
12. A. Bergler, Über die Kondensation von Dämpfen hochsiedender Flüssigkeiten zu monodispersen Aerosolen, Diss., Wien, 1964.
13. A. Goetz, J. Air Pollut. Control Assoc., **10**, 378 (1960).
14. G. Goyer, F. Pidgeon, J. Coll. Sci., **11**, 697 (1956).
15. A. Petro, J. Phys. Chem., **64**, 1508 (1960).
16. C. Martius, Naturforsch., **15b**, 642 (1960).
17. M. Kerker и др. J. Phys. Chem., **67**, 2577 (1963).
18. M. Kerker и др. J. Coll. Sci., **19**, 213 (1964).
19. E. Matijevic, S. Kitani, M. Kerker, Там же, **19**, 223 (1964).
20. W. Heller, M. Wallach, J. Phys. Chem., **67**, 2577 (1963).
21. W. Heller, M. Wallach, Там же, **68**, 931 (1964).
22. V. LaMer, S. Cotson, Science, **118**, 516 (1953).
23. V. LaMer, R. Gruen, Trans. Faraday Soc., **48**, 410 (1952).
24. V. LaMer, U. S. Atomic Energy Comm. NYO-514 (1952).
25. V. LaMer, E. Inn, I. Wilson, J. Coll. Sci., **5**, 471 (1950).
26. Н. Фукс, Испарение и рост капелек в газообразной среде. Глава I, изд. АН СССР, 1958.
27. E. Barkow, Annal. Physik, **23**, 317 (1906).
28. D. Sinclair, V. LaMer, U. S. Atomic Energy Comm., NDRC, Rep. 57, 1941.
29. D. Sinclair, V. LaMer, Chem. Revs., **44**, 245 (1949).
30. V. LaMer, Air Pollution, New York, 1952, стр. 607.
31. V. LaMer, U. S. Atomic Energy Comm., NYO-512, 1951.
32. V. LaMer, S. Hochberg, Chem. Revs., **44**, 341 (1949).
33. L. Burgoyn, L. Cohen, J. Coll. Sci., **8**, 364 (1953).
34. D. Sinclair, Handbook on Aerosols, Washington, 1950, стр. 77.
35. V. LaMer, Air Pollution, New York, 1952, стр. 167.
36. P. Movillat, Annal. Occupat. Hygiene, **4**, 275 (1962).
37. E. Matijevic, K. Schulz, M. Kerker, Faraday Discuss., **30**, 179 (1960).
38. G. Ford, V. LaMer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1959 (1950).
39. E. Matijevic, K. Schulz, M. Kerker, J. Coll. Sci., **17**, 26 (1962).
40. J. Lodge, B. Tufts, Там же, **10**, 256 (1955).
41. Н. Фукс, А. Сутугин, Коллоидн. ж., **26**, 110 (1964).
42. M. Kerker, A. Cox, M. Schoenberg, J. Coll. Sci., **10**, 413 (1955).
43. A. Avy, M. Beinari, Staub, **22**, 490 (1962).
44. R. Robbins, R. Cadle, J. Phys. Chem., **62**, 469 (1958).
45. E. Matijevic, W. Espenscheid, M. Kerker, J. Coll. Sci., **18**, 91 (1963).
46. E. Rapaport, S. Weinstock, Experientia, **11**, 363 (1955).
47. L. Lassen, Ztschr. angew. Phys., **12**, 157 (1960).
48. C. Martius, Zeiss Mitteil., **1**, 226 (1958).
49. Н. Фукс, А. Сутугин, Коллоидн. ж., **25**, 487 (1963).
50. Я. Коган, З. Бурнашева, ЖФХ, **34**, 2630 (1960).
51. R. Bradshaw, U. S. Atomic Energy Comm., ORNL-1660, 1954.
52. P. Schaefer, Ind. Eng. Chem., **43**, 1532 (1951).
53. R. Pearson, G. Langer, Nature, **187**, 235 (1960).
54. G. Goyer, G. Handler, J. Meteor., **12**, 569 (1955).
55. J. Hinze, H. Milborn, J. Appl. Mech., **17**, 145 (1950).
56. W. Lane, J. Scient. Instrum., **24**, 98 (1947).
57. F. Buckholz, M. McPhail, Rev. Scient. Instrum., **31**, 132 (1960).
58. D. Rasbach, J. Scient. Instrum., **30**, 189 (1953).
59. W. Walton, W. Prewett, Proc. Phys. Soc., **62B**, 341 (1949).

60. K. May, J. Appl. Phys., **20**, 932 (1949).
61. W. Boshoff, Proc. Inst. Mech. Eng., **166**, 443 (1952).
62. D. Ryley, Brit. J. Appl. Phys., **10**, 93 (1959).
63. N. Dimmock, Nature, **166**, 686 (1950).
64. D. Ryley, M. Wood, J. Scient. Instrum., **40**, 303 (1963).
65. R. Schotland, Faraday Discuss., **30**, 76 (1960).
66. R. Margarvey, B. Taylor, Rev. Scient. Instrum., **27**, 944 (1956).
67. B. Vonnegut, R. Neubauer, Analyt. Chem., **24**, 1000 (1952).
68. B. Mason, O. Jagarate, J. Woods, J. Scient. Instrum., **40**, 247 (1963).
69. B. Mason, L. Brownscombe, Там же, **41**, 258 (1964).
70. G. Hartley, R. Brunskill, Surface Phenomena in Chemistry and Biology, Pergamon, 1958, стр. 214.
71. A. Rayner, H. Hurtig, Science, **120**, 672 (1954).
72. W. Wolf, Rev. Scient. Instrum., **32**, 1124 (1961).
73. A. Rayner, W. Haliburton, Там же, **26**, 1124 (1955).
74. B. Vonnegut, R. Neubauer, J. Coll. Sci., **7**, 616 (1952).
75. R. Neubauer, B. Vonnegut, Там же, **8**, 551 (1953).
76. V. Drozin, Там же, **10**, 158 (1955).
77. C. Johnson, Nature, **197**, 1092 (1963).
78. M. Nawab, S. Mason, J. Coll. Sci., **13**, 179 (1958).
79. D. Blanchard, Там же, **9**, 321 (1954).
80. T. McCubbin, J. Acoust. Soc. Amer., **25**, 1013 (1953).
81. E. Bradford, J. Vanderhoff, J. Appl. Phys., **26**, 864 (1955).
82. C. O'Konski, C. Doyle, Analyt. Chem., **27**, 694 (1955).
83. G. Langer, A. Lieberman, J. Coll. Sci., **15**, 357 (1960).
84. M. Robinson, Analyt. Chem., **33**, 109 (1961).
85. C. Graint, J. Boggst, D. Thorut, IRE Trans., Instrum., **6**, 246 (1957).
86. G. Langer, J. Pierrard, J. Coll. Sci., **18**, 95 (1963).
87. C. Keith, J. Derrick, Там же, **15**, 340 (1960).
88. C. Edwards, L. Evans, C. La Mer, Там же, **17**, 749 (1962).
89. S. Stern, J. Baumstark, A. Schekman, R. Olson, J. Appl. Phys., **30**, 952 (1959).
90. J. Zeleny, L. McKeehan, Physik. Ztschr., **11**, 78 (1910).
91. N. Farlow, F. French, J. Coll. Sci., **116**, 177 (1956).
92. Н. Фигуровский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, ОНТИ, **7**, 9 (1949).
93. H. Cassel, H. Schultz, Air Pollution, New York, 1952, стр. 634.
94. O. Werner, Annal. Physik, **70**, 480 (1923).
95. D. Sinclair, Handbook on Aerosols, Washington, 1950, стр. 110.
96. E. Inn, J. Coll. Sci., **6**, 368 (1951).
97. P. Mueller, R. Givens, J. Air Pollut. Contr. Assoc., **11**, 576 (1961).
98. D. Sinclair, J. Optic. Soc. Amer., **37**, 475 (1947).
99. T. Laidler, E. Richardson, J. Acoust. Soc. Amer., **9**, 217 (1938).
100. F. Gucker, G. Doyle, J. Phys. Chem., **10**, 989 (1956).
101. W. Ranz, J. Wong, Ind. Eng. Chem., **44**, 1371 (1952).
102. J. Wong, W. Ranz, H. Johnstone, J. Appl. Phys., **26**, 244 (1955).
103. H. Kraemer, H. Johnstone, Ind. Eng. Chem., **47**, 2426 (1955).
104. S. Stern, H. Zeller, A. Schekman, Ind. Eng. Chem. Fundament., **1**, 273 (1962).
105. P. Gregory, Annal. Appl. Biol., **38**, 357 (1951).
106. S. Friedlander, H. Johnstone, Ind. Eng. Chem., **49**, 1151 (1957).
107. R. Röber, Staub, **1957**, № 49, 273.
108. C. Shadt, R. Cadle, J. Coll. Sci., **12**, 356 (1957).
109. W. Prewett, W. Walton, Цит. по H. Watson, Brit. J. Appl. Phys. **9**, 78 (1958).
110. J. Wilson, V. La Mer, J. Ind. Tox., **30**, 265 (1948).
111. F. Buckland, G. Harper, J. Morton, Nature, **166**, 354 (1950).
112. C. Shadt, R. Cadle, Analyt. Chem., **29**, 864 (1957).
113. S. Badzioch, Brit. J. Appl. Phys., **10**, 26 (1959).
114. J. Thomas, J. Coll. Sci., **10**, 246 (1955).
115. J. Richardson, E. Wooding, Chem. Eng. Sci., **7**, 51 (1957).
116. I. Gallily, J. Coll. Sci., **10**, 558 (1955).
117. I. Gallily, Там же, **12**, 161 (1957).
118. E. Ramskill, W. Anderson, Там же, **6**, 416 (1951).
119. G. Goyer, R. Gruen, V. La Mer, J. Phys. Chem., **58**, 137 (1954).
120. Y. Oyama, Repts Sci. Res. Inst. (Japan), **34**, 330 (1958).
121. J. Thomas, R. Yoder, Arch. Ind. Health, **13**, 545, 550 (1956).
122. J. Wong, W. Ranz, H. Johnstone, J. Appl. Phys., **27**, 161 (1956).
123. S. Stern, H. Zeller, A. Schekman, J. Coll. Sci., **15**, 546 (1960).
124. H. Sadoff, J. Almlöf, Ind. Eng. Chem., **48**, 2199 (1956).

125. I. Gallily, V. LaMer, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1295 (1958).
126. J. Telford, N. Thorndike, E. Bowen, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **81**, 241 (1955).
127. J. Dallavalle, C. Orr, B. Hinkle, *Brit. J. Appl. Phys.*, Suppl. № 3, 198 (1954).
128. V. Drozin, V. LaMer, *J. Coll. Sci.*, **14**, 74 (1959).
129. F. May, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **84**, 451 (1958).
130. G. Roth, G. Reins, *Weeds*, **5**, 197 (1957).
131. C. Johnson, W. Walton, *Bull. Entom. Res.*, **38**, 405 (1947).
132. G. Pound, V. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2323 (1952).
133. N. Mehta, J. Smith, E. Comming, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 986 (1957).
134. L. Lassen, G. Rau, *Ztschr. Physik*, **160**, 504 (1960).
135. D. Ryley, *J. Scient. Instrum.*, **35**, 237 (1958).
136. R. Wachtel, V. LaMer, *J. Coll. Sci.*, **17**, 531 (1962).
137. A. Hosey, H. Jones, H. Ayer, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **21**, 491 (1960).
138. Pui-Kum Lee, V. LaMer, *Rev. Scient. Instrum.*, **25**, 1004 (1954).
139. F. Gucker, C. O'Konski, *Chem. Revs.*, **44**, 373 (1949).
140. O. Preining, *Staub*, **22**, 456 (1962).
141. A. Goetz, *Geofis. pura e appl.*, **36**, 49 (1957).
142. R. Mitchell, J. Pilcher, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1039 (1959).
143. H. Green, W. Lane, *Particulate Clouds, Dusts, Smokes and Mists*, London, 1957, стр. 21.
144. A. Humphrey, E. Gaden, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 924 (1955).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. Л. Я. Карпова