

УДК 541.182.2/3

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ АЭРОЗОЛИ

Н. А. Фукс и А. Г. Сутугин

Описываются свойства, методы исследования и генерации высокодисперсных аэрозолей с размерами частиц $\leq 100 \text{ \AA}$. Этот класс аэрозолей, до сего времени систематически не исследовавшийся, представляет большой интерес для теории образования конденсационных аэрозолей, для проблемы атмосферных загрязнений и борьбы с ними, для ракетной техники и пр. Особое внимание уделено теории образования высокодисперсных аэрозолей, их коагуляции, диффузионному методу определения размера частиц, получению высокодисперсных материалов через аэрозольное состояние, т. е. волносам, которым уделялось особенное внимание в работах авторов обзора.
Библиография — 48 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1965
2. Образование высокодисперсных аэрозолей (ВДА)	1966
3. Определение концентрации и размера частиц ВДА	1972
4. Скорость коагуляции ВДА	1976

1. Введение

Под высокодисперсными аэрозолями (ВДА) в этой статье подразумеваются аэродисперсные системы с радиусом частиц порядка $10-100 \text{ \AA}$, т. е. с числом Кнудсена (отношением средней длины свободного пробега газовых молекул к радиусу частиц, $Kn = \lambda/r$) большими единицы при атмосферном давлении. Наиболее важным свойством ВДА следует считать то, что процессы переноса импульса, энергии и массы от частиц к среде и обратно описываются в этом случае газокинетическими формулами, т. е. частицы можно рассматривать просто как большие газовые молекулы. Поэтому сопротивление газообразной среды движению частиц, скорость их испарения и переноса тепла к ним, а также скорость термофореза частиц пропорциональны квадрату их радиуса. Так как средняя кажущаяся длина свободного пути λ' самих частиц с радиусом 10 \AA равна $660 V_{\rho \text{ \AA}}$, а с радиусом $100 \text{ \AA} - 220 V_{\rho \text{ \AA}}$, где ρ — плотность частиц 1 , то «аэрозольное число Кнудсена» λ'/r в ВДА также больше 1; поэтому скорость их коагуляции более или менее точно выражается известной формулой для числа столкновений между газовыми молекулами при $r \approx 10 \text{ \AA}$ и приближенно — при $r \approx 100 \text{ \AA}$, причем скорость коагуляции возрастает с ростом размера частиц.

Давление пара частиц ВДА заметно превышает нормальное давление пара вещества частиц (на несколько десятков процентов для $r \approx 100 \text{ \AA}$ и в несколько раз для $r \approx 10 \text{ \AA}$). Рассеяние света частицами точно подчиняется закону Релея, а интенсивность рассеянного света так мала, что определение размера и концентрации частиц макроскопическими методами невозможно, а в ультрамикроскопе частицы не видны.

Броуновское движение частиц ВДА настолько интенсивно, а их инерция и скорость седиментации под действием силы тяжести так малы, что осаждение ВДА на стенках, обтекаемых препятствиях и т. д. происходит исключительно за счет диффузии. Заряды, приобретаемые частицами в биполярно ионизированной атмосфере, не превышают 1 элементарного заряда, причем процент заряженных частиц падает с уменьшением их размера.

Во всех указанных здесь отношениях ВДА резко отличаются от аэрозолей с радиусом частиц $\geqslant 0,1 \text{ мк}$, которые были до настоящего времени основным объектом аэрозольных исследований. Заметим еще, что с учетом сказочного выше о зарядах частиц ВДА их электрическая подвижность превышает $10^{-3} \text{ V} \cdot \text{см}/\text{сек}^2$; таким образом, заряженная часть атмосферных ВДА принадлежит, по терминологии аэрофизиков, к «средним» атмосферным ионам.

2. Образование ВДА

Хотя аэрозоли, получаемые механическим или электростатическим измельчением или распылением жидких и твердых тел, нередко содержат наряду с крупными частицами и очень мелкие, однако последних образуется сравнительно мало и их присутствие мало отражается на свойствах таких аэрозолей. Настоящие ВДА, в которых все или большая доля частиц имеет указанные выше размеры, могут образоваться лишь путем конденсации. Обычно это — «физическкая» конденсация пересыщенного пара веществ *, имеющих очень низкое давление пара при комнатной температуре, причем пересыщение создается быстрым охлаждением пара. К этой категории относятся также аэрозоли, получаемые в искровом, коронном и дуговом разрядах и при взрывах проволочек. Если же пересыщенный пар образуется в результате газовой химической реакции, процесс конденсации пара осложняется тем, что реакция происходит как в объеме газа, так и на поверхности уже образовавшихся частиц, причем последний процесс нередко имеет каталитический характер и значительно преобладает над первым. Необходимо также упомянуть о «молекулярных» аэрозолях, образующихся при некоторых химических процессах. Как показал Коган², при фотохимическом разложении паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в известных условиях образуются аэрозоли, частицы которых состоят из отдельных молекул $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. По существу, это — пар $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, находящийся в состоянии колоссального пересыщения, но обладающий всеми типичными свойствами аэрозолей; его частицы могут, в частности, вызывать конденсацию пересыщенных паров высококипящих жидкостей, т. е. служить «молекулярными ядрами конденсации». Другой аналогичный пример — «атомные» аэрозоли, образующиеся при радиоактивном распаде эманаций³.

Размер частиц, образующихся при физической конденсации, зависит прежде всего от соотношения скоростей образования конденсационных зародышей и их роста за счет конденсации на них пара. Из современной теории спонтанной конденсации следует, что с ростом пересыщения пара первая из этих скоростей возрастает гораздо быстрее, чем вторая, т. е. с увеличением пересыщения должны получаться более мелкие частицы. Действительно, при одной и той же начальной концентрации пара и температуре парогазовой смеси при быстром ее охлаждении до комнатной температуры дисперсность образующегося аэрозоля тем

* Речь идет здесь, конечно, о спонтанной конденсации, так как концентрации образующихся при этом частиц на несколько порядков выше возможной концентрации посторонних ядер конденсации, в том числе газовых ионов.

выше, чем ниже летучесть вещества, т. е. чем выше пересыщение. Это особенно отчетливо проявляется при работе с веществами одного гомологического ряда; повышение молекулярного веса вызывает регулярное увеличение дисперсности аэрозоля.

Весьма большое значение имеет здесь, впрочем, и время, за которое создается пересыщение, например, скорость охлаждения парогазовой смеси. При медленном охлаждении фактическая степень пересыщения остается все время незначительной, так как пар непрерывно удаляется из системы, конденсируясь на уже образовавшихся частицах, посторонних ядрах конденсации и на стенках сосуда; поэтому образуются грубодисперсные аэрозоли. Чем быстрее охлаждается система, тем выше фактическое пересыщение и дисперсность образующегося аэрозоля.

Теоретическому выводу об уменьшении размеров частиц аэрозоля с ростом степени пересыщения как будто противоречит тот твердо установленный факт, что при увеличении исходной концентрации пара вещества и сохранении скорости охлаждения получаются более грубые аэрозоли. Некоторую роль здесь играет то обстоятельство, что при возрастании концентрации пара растет и выделяющаяся теплота конденсации, замедляющая охлаждение. Однако основная причина, по-видимому, связана с вторичным процессом коагуляции частиц. При огромных концентрациях частиц, возникающих при необходимых для образования ВДА весьма больших пересыщенных, скорость коагуляции чрезвычайно велика. Примем, что определение размера или числа частиц в конденсационных аэрозолях возможно через 0,1 сек. после их образования. Тогда из теории коагуляции следует, что при любой начальной концентрации частиц, превышающей 10^{12} см^3 , в момент исследования концентрация упадет примерно до одной и той же величины — $2 \cdot 10^{10}/\text{см}^3$. Понятно, что средняя масса частиц, образовавшихся в результате коагуляции, будет пропорциональна начальной концентрации пара. В частности, если давление пара вещества при температуре конденсации крайне мало, можно предположить, что все столкновения между молекулами пара, между ними и молекулярными агрегатами, а также между последними ведут к слипанию («лавинная» конденсация). В этом случае средняя масса частиц-агрегатов также повысится с ростом концентрации пара.

Помимо коагуляции, в частицах ВДА происходят также другие существенные процессы. Нередко частицы, первоначально обладающие сферической формой и аморфной структурой, постепенно превращаются в кристаллы даже при низкой температуре^{4, 5}. Гораздо быстрее этот процесс упорядочения происходит при высоких температурах, в частности при нагревании частиц электронным пучком в электронном микроскопе. Еще важнее изменения в структуре агрегатов. Вообще говоря, при коагуляции аэрозолей образуются весьма рыхлые агрегаты с ничтожной площадью контакта между частицами и, следовательно, весьма непрочны. Однако в первой стадии конденсации, когда температура системы еще высока, атомы (или ионы) в частицах обладают большой подвижностью, и в агрегатах происходит интенсивное спекание и рекристаллизация частиц. Известно, что грубые частицы спекаются при температурах выше «точки Таммана» (равной $\sim 0,6$ температуры плавления в абсолютной температурной шкале), однако в очень мелких частицах спекание возможно уже при значительно более низких температурах⁶. Что касается частиц, представляющих собой жидккие капельки (а очень мелкие капельки, как известно, способны чрезвычайно сильно переохлаждаться), то они сливаются при соприкосновении.

В большинстве случаев начавшаяся при высокой температуре коагуляция продолжается по мере охлаждения системы и в результате могут

образоваться как плотные, слившиеся, спекшиеся или рекристаллизованные «первичные» агрегаты, так и рыхлые «вторичные» агрегаты (такой структурой обладают, например, агрегаты в некоторых сажах).

Следует подчеркнуть существенное различие между аэрозолями, состоящими из индивидуальных частиц с радиусом порядка 10—100 Å, и аэрозолями, содержащими более или менее крупные агрегаты таких частиц. Лишь первые из этих аэрозолей обладают указанными в начале статьи характерными свойствами ВДА, однако при их осаждении агрегация частиц неизбежна, и получающиеся при этом из нескоагулированных и скоагулированных (но содержащих лишь рыхлые агрегаты) аэрозолей порошкообразные осадки практически неразличимы по своим свойствам. Ввиду большого практического значения таких высокодисперсных порошков скоагулированные ВДА также представляют интерес.

Охлаждение парогазовой смеси, приводящее к образованию конденсационных аэрозолей, может происходить равномерно по всему объему смеси (при адиабатическом ее расширении) или же в неравномерном режиме, когда температура и пересыщение в различных точках системы неодинаковы (при смешении парогазовой смеси с холодным газом или при ее внешнем охлаждении). Создание необходимых для образования ВДА высоких пересыщений в камере Вильсона весьма трудно осуществимо, гораздо легче это достигается в сверхзвуковых соплах^{7, 8}. К сожалению, образующиеся в них ВДА чрезвычайно быстро испаряются, и исследование их возможно лишь косвенными методами^{9, 10}.

Важнейшим способом получения ВДА является метод смешения. Проще всего это достигается накаливанием навески вещества в закрытом сосуде^{11, 12, 13}; в этом случае смешение осуществляется конвекционными токами, и процесс образования аэрозоля почти неуправляем. Кроме того, возникающее аэрозольное облако довольно медленно разбивается нейтральным газом, и в результате получается сильно скоагулированный весьма полидисперсный аэрозоль. В схвачном методе — получении ВДА взрывом проволочки^{14, 15} — смешение происходит гораздо скорее, однако и в этом случае процесс смешения неуправляем. Более совершенный способ, позволяющий получать более высокодисперсные и однородные по величине частиц аэрозоли, — смешение в потоке.

Такое смешение можно осуществить двумя способами — внутри смесителя и в свободном пространстве. В первом случае процессы смешения и конденсации происходят в самом смесителе, при этом значительная часть пара конденсируется на стенках смесителя. Это обстоятельство существенно снижает выход аэрозоля, с другой стороны, оно способствует поддержанию постоянной степени пересыщения в смесителе, а следовательно, и постоянной концентрации и дисперсности генерируемого аэрозоля, и уменьшает вредные эффекты флюктуаций температуры и концентрации пара в паровоздушной смеси. Это «буферное» действие смесителей особенно отчетливо проявляется при введении посторонних ядер конденсации в поток холодного газа с целью получения более монодисперсных аэрозолей: при небольших концентрациях ядер почти весь пар конденсируется на стенках, фактическая степень пересыщения в смесителе практически не зависит от склонности конденсации в объеме, и в результате размер образующихся частиц не зависит от их концентрации¹⁶.

При смешении газовых струй в свободном пространстве весь пар превращается в аэрозоль; при этом нет необходимости в двух струях: свободная турбулентная струя горячей парогазовой смеси, истекающая из сопла в неподвижный холодный газ, смешивается с ним достаточно быстро для образования ВДА. Для получения больших количеств ВДА этот метод предпочтителен, однако он менее изучен, чем предыдущий.

В лаборатории ФАС ин-та им. Л. Я. Карлова изучалось образование ВДА хлорида натрия методом смешения в тройнике¹⁷. При этом применялся изображенный на рис. 1 генератор. Кварцевую трубку диаметром 20 мм, наполненную керамиковыми кольцами, покрытыми слоем NaCl, помещали в обогреваемую электрическим током со стабилизированным напряжением печь. Узкая часть трубы, служившая перегревателем, обогревалась отдельной обмоткой. Температура трубы в стационарном режиме сохранялась постоянной с точностью 1°. Как показывает профиль

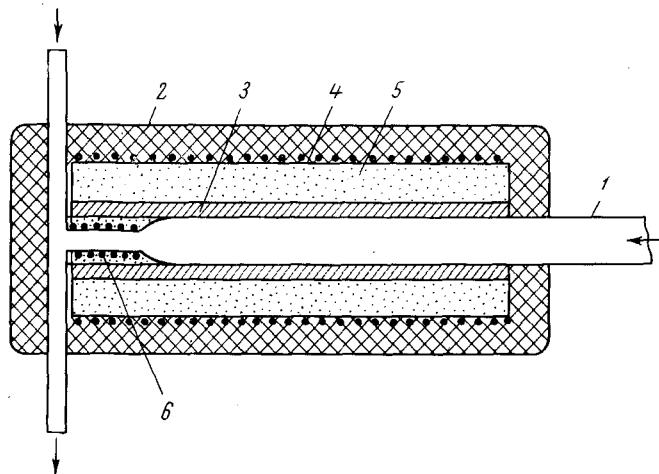


Рис. 1. Генератор ВДА: 1 — кварцевая трубка, 2 — термоизоляция, 3 — стальная труба, 4, 6 — нагревательные обмотки, 5 — керамическая труба

температур по оси трубы, испарение соли происходило в условиях почти полного насыщения протекавшего по трубке со скоростью 100—200 см³/мин азота парами NaCl. Это весьма существенно, так как в работах, в которых соль наносили тонким слоем на поверхность никромовой спирали, отмечалось постепенное падение концентрации пара в газовом потоке^{18, 19}; очевидно, в этом случае газ был далек от насыщения паром, и рекристаллизация соли при нагревании вызывала значительное уменьшение скорости испарения.

Выходящий из трубы азот с парами NaCl смешивался в тройнике с текущим со скоростью 10—20 л/мин холодным фильтрованным воздухом. В отсутствие перегревателя пары полностью конденсировались на стенах смесителя; при наличии перегревателя на стенах конденсировалось, в зависимости от экспериментальных условий, от 90 до 99,9% пара. Описаным на стр. 1974 методом было установлено, что полученные таким путем ВДА довольно монодисперсны; радиус частиц можно было изменять от 7 до 50 Å, а счетную концентрацию — от 10² до 10⁷/см³. При радиусе 50 Å заметно возрастила полидисперсность ВДА. При указанных концентрациях степень коагуляции ВДА была пренебрежимо малой. Как размер, так и концентрация частиц увеличивались с ростом температуры печи и со скоростью течения азота в ней, т. е. с ростом весовой концентрации ВДА. Аналогично были получены ВДА из ряда солей — галогенидов щелочных металлов.

Для получения ВДА диоктилсебацината²⁰ применяли сконструированный Коганом и Бурнашевой¹⁶ генератор «КУСТ», в котором смешение потоков происходит в смесителе форсуночного типа: здесь паровоздушная смесь вытекает из круглого отверстия, смешивается с потоком холода

ного воздуха, вытекающего из концентрической кольцеобразной щели, и поступает в диффузор. Для получения более монодисперсных аэрозолей применяли ядра конденсации — упомянутые выше ВДА NaCl с $r=17 \text{ \AA}$. Таким путем были получены аэрозоли диоктилсебацината с r от 30 до 300 \AA . Зависимость их дисперсности от режима работы генератора показана на рис. 2, из которого видно, что размер частиц возрастает с повышением температуры насыщения азота парами диоктилсебацината и с ростом скорости течения азота через насытитель, как и в рассмотренных выше ВДА хлорида натрия. Однако в данном случае можно было регулировать дисперсность ВДА

и путем изменения концентрации ядер конденсации: с увеличением последней выше определенного предела (см. выше) размер частиц, понятно, уменьшался.

Следует отметить, что путем смешения газовых потоков в смесителях очень удобно получать ВДА с регулируемыми свойствами и с довольно высокой степенью монодисперсности, однако этот метод мало пригоден для точного изучения процесса образования аэрозолей при физической конденсации, так как в данном случае этот процесс сильно осложняется конденсацией пара на стенках смесителя. От этого недостатка свободен метод смешения свободных струй, которым в лаборатории ФАС были по-

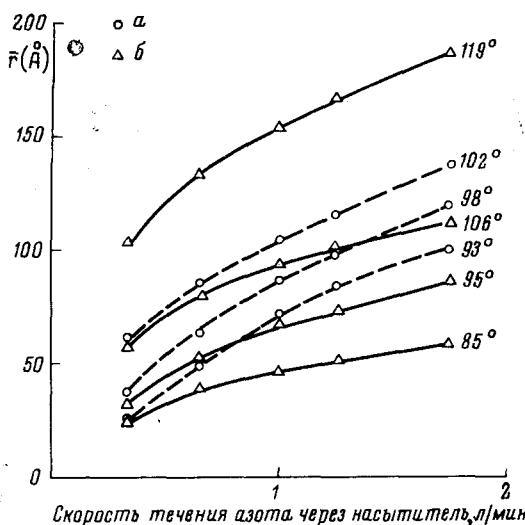


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц диоктилсебацината от режима работы прибора «КУСТ». Величина потока воздуха с ядрами конденсации 11,0 (a); 6,0 (b) л/мин. Концентрация ядер $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$. Числа у кривых — температура насыщика

лучены ВДА из ряда веществ. Так как в этом случае никаких потерь вещества нет, весовая концентрация генерируемых аэрозолей была значительно выше, чем в смесителях, и аэрозоли были сильно сконденсированы. Определение размера частиц в агрегатах производилось поэтому по удельной поверхности осажденных ВДА.

Наиболее подробно было изучено образование ВДА из трехокиси молибдена²¹ и серебра²². Для этого применяли генератор, отличавшийся от аппарата, изображенного на рис. 1, отсутствием тройника: суженная часть кварцевой трубки (перегреватель) заканчивалась круглым отверстием, из которого вытекала в холодный воздух струя горячей паровоздушной смеси, а трехокись молибдена помещалась в печь в лодочке. Здесь испарение происходило не в режиме насыщения, концентрация пара в смеси могла регулироваться и температурой лодочки и скоростью течения над ней. Образующийся в турбулентной струе аэрозоль засасывался без потерь в электропреципитатор и осаждался в нем. В осадке методом БЭТ определяли удельную поверхность и отсюда рассчитывали средний радиус частиц.

На рис. 3 по оси абсцисс отложено содержание MoO_3 в горячей паровоздушной смеси. Как видно из рис. 3, средний размер частиц в агрегатах повышается с ростом концентрации пара. Как уже указывалось выше,

это, по-видимому, объясняется коагуляцией аэрозоля при температурах, при которых происходит слияние или спекание частиц в агрегатах. При малых концентрациях пара влияние коагуляции ослабевает, и размер частиц почти не зависит от концентрации; чем выше последняя, тем сильнее влияние коагуляции. Убывание размера частиц с ростом скорости течения в струе, вероятно, вызвано тем, что при этом ускоряется разбавление аэрозоля и, следовательно, уменьшается степень его коагуляции. Понятно, что эффект скорости течения и в этом случае возрастает с концентрацией пара.

Расчет процесса образования аэрозоля серебра, электронномикроскопические снимки проб аэрозоля, отобранных на различных стадиях процесса образования и исследование влияния нагревания на удельную поверхность порошков, полученных осаждением аэрозолей серебра, показали, что при концентрациях пара 10^{14} — 10^{16} молекул/ см^3 коагуляция играет решающую роль в процессе формирования распределения аэрозоля по размерам²². При этом конечный результат определяется способностью частиц сливаться и спекаться при коагуляции. По мере охлаждения аэрозоля крупные частицы утрачивают способность сливаться при столкновениях и лишь спекаются. По-видимому, именно таким протеканием процесса объясняется сферическая форма первичных частиц в некоторых агрегированных аэрозолях конденсационного происхождения, например в сажевых аэрозолях. К выводу о решающей роли коагуляции, сопровождающейся слиянием частиц, при образовании концентрированных ВДА пришли и авторы работ^{13, 23}.

Способом, аналогичным описанному в работе²¹, были получены ВДА из молибдата висмута, хлорида никеля и металлического серебра. При истечении струй аргона, содержащих пары цинка, кадмия, висмута и моноокиси олова, в воздух были получены ВДА соответствующих окислов и двуокиси олова примерно с теми же размерами частиц, и с MoO_3 , а в случае SnO_2 с $r \sim 15 \text{ \AA}$.

К процессам образования аэрозолей при смешении разнотемпературных потоков следует отнести также получение ВДА при разложении в плазме некоторых соединений. Благодаря высоким температурам, достигающимся в плазменных аппаратах, образующийся при химической реакции пар, по-видимому, становится пересыщенным лишь в процессе охлаждения потока, и химическая реакция предшествует процессу конденсации. Примерами таких процессов могут служить описание Софроновым²⁴ получение сажи при разложении в плазме паров бензола и образование ВДА никеля²⁵ при разложении $\text{Ni}(\text{CO})_5$.

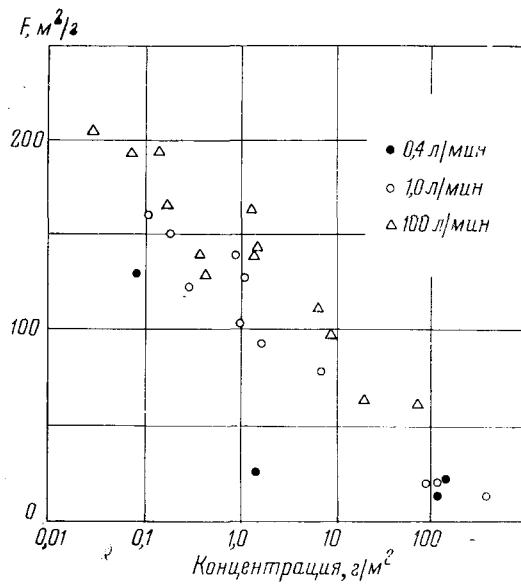


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности порошка MoO_3 от концентрации пара и расхода воздуха через генератор. Диаметр сопла 2 мм, температура на выходе из сопла — 820°

3. Определение концентрации и размера частиц в ВДА

Для определения числа частиц ВДА в единице объема практически применим лишь один метод — укрупнение частиц путем конденсации на них пара. Этот метод, предложенный Айткеном еще в прошлом веке, основан на том явлении, что конденсация пара на аэрозольных частицах возможна при пересыщении, еще недостаточных для спонтанной конденсации. Первоначально водяные капельки, образовавшиеся при адиабатическом расширении содержащего водяной пар аэрозоля, подсчитывались визуально, но эта методика слишком медленна и трудоемка. Поэтому в настоящее время метеорологи применяют для счета «атмосферных ядер конденсации» фотоэлектрические счетчики^{26, 27}, в которых измеряется ослабление или рассеяние света водяным туманом, образовавшимся при адиабатическом расширении увлажненного воздуха в камере счетчика. Предварительно счетчик калибруют с помощью аэrozолей с заранее известной концентрацией частиц.

Для лабораторных исследований ВДА значительно удобнее применять упомянутый выше аппарат «КУСТ»¹⁶. Испытуемый аэrozоль смешивают в форсуночном смесителе с содержащим пары высококипящей жидкости газовым потоком, после чего концентрацию капелек в образовавшемся довольно монодисперсном тумане измеряют визуально или с помощью фотоэлектрического счетчика частиц. Большим достоинством аппарата КУСТ является то, что при концентрации частиц, не превышающей $10^4/cm^3$, размер образующихся при конденсации капелек уже не зависит от концентрации частиц. Поэтому достаточно определить в нефелометре интенсивность рассеянного образовавшегося в аппарате тумана света при одной определенной концентрации частиц, чтобы получить весь калибровочный (прямолинейный) график. Для относительных же нефелометрических определений концентрации калибровка вообще не нужна, так как показания нефелометра пропорциональны концентрации частиц.

Для определения абсолютной концентрации частиц ВДА нам необходимо было выяснить полноту их «проявления» в КУСТ'е²⁸. Для этого частицы проявляли при возрастающей степени пересыщения паров проявляющей жидкости (дигидрофталата). Оказалось, что для каждого размера частиц существует в согласии с теорией определенное минимальное пересыщение, при котором проявляются все частицы, а дальнейшее увеличение пересыщения (до начала спонтанной конденсации) ведет лишь к укрупнению капелек тумана, не меняя их числа. Величина минимального необходимого пересыщения, понятно, возрастает с уменьшением размера частиц. Следует заметить, что, по предложению Когана, для проявления очень мелких частиц следует применять жидкости с крайне малой упругостью пара, например, диоктилсебацинат, с помощью которого ему удалось проявить «молекулярные» ядра².

С учетом весьма большого коэффициента диффузии частиц с радиусом порядка $10-30 \text{ \AA}$ следовало ожидать значительных потерь таких частиц в КУСТ'е за счет диффузии и термофореза к стенкам. Поэтому конструкция смесителя КУСТ'а была изменена, как показано на рис. 4: аэrozоль течет через центральное отверстие, а азот с перегретым паром дигидрофталата — через кольцеобразную щель (в КУСТ'е — наоборот). В этом смесителе термофорез частиц до зоны смешения направлен от стенок к оси и, таким образом, препятствует диффузионному осаждению частиц на стенках.

Действительно, потери при пропускании ВДА через «холостой» новый смеситель (т. е. в отсутствие паров) составили лишь 4% для $r=45 \text{ \AA}$ и 5,5% для $r=25 \text{ \AA}$. Так как эти потери вызваны диффузией частиц к стен-

кам диффузора, то при их конденсационном укрупнении потери должны быть еще меньше. То, что частицы успевали укрупниться до начала их осаждения в диффузоре, было установлено специальными опытами.

Для того чтобы можно было использовать специфическое указанное выше свойство КУСТа при концентрациях выше $10^4/cm^3$, необходимо точное разбавление ВДА. С этой целью был сконструирован аэрозольный разбавитель²⁸, диффузионное осаждение ВДА в котором было незначительным, благодаря чему коэффициент разбавления в таких разбавителях слабо зависел от размера частиц. Непосредственную калибровку разбавителя для каждого среднего размера частиц производили при малых концентрациях ВДА в режиме пропорциональности КУСТа, причем

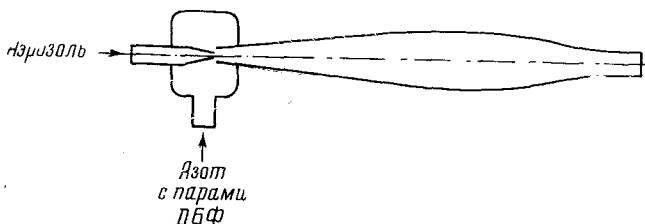


Рис. 4. Смеситель для проявления аэрозолей

непосредственно калибровались разбавители с коэффициентом разбавления порядка 10, а для более высоких разбавлений последовательно соединены несколько разбавителей. Концентрацию частиц в разбавленном проявленном ВДА с радиусом капелек $\sim 0,3 \mu\text{м}$ определяли классическим ультрамикроскопическим методом.

Определение размера частиц в ВДА принципиально возможно целым рядом методов. Однако на практике их применимость сильно ограничена. Можно упомянуть метод определения размера жидких частиц ВДА с помощью выращивания их в бинарных паровых смесях^{29, 30}, определение размера частиц NaCl фотометрированием вспышек, происходящих при введении частиц в водородное пламя³¹, и вычисление радиуса из измерений коэффициента захвата легких ионов³².

Хотя в современных электронных микроскопах достигнута разрешающая способность порядка 5 Å, однако по ряду причин никому еще не удалось определить этим методом размер частиц менее 20—30 Å, а для ряда веществ эта граница лежит еще значительно выше. В частности, Миро и Уиффен³³ нашли, что частицы платины и никеля размером $\sim 50 \text{ \AA}$ либо прозрачны для электронного луча, либо испаряются под его действием, а Янгу и Моррисону³⁴ не удалось получить снимков частиц NaCl размером менее 200 Å.

Рич³⁵ предложил следующий метод: поскольку стационарное распределение зарядов на аэрозольных частицах в биполярно ионизованной атмосфере приближенно выражается формулой Больцмана, причем, как уже указывалось во введении, частицы ВДА могут иметь не более одного элементарного заряда, то, измерив процент заряженных частиц, можно рассчитать их размер. Следует, однако, иметь в виду, что время установления стационарной зарядки ВДА в условиях естественной атмосферной ионизации — порядка многих часов, поэтому для применения этого метода следует подвергать аэрозоль действию весьма интенсивной искусственной ионизации, чего обычно не делают. Кроме того, с помощью этого метода невозможно получить даже грубое представление о степени полидисперсности аэрозоля.

Известный метод определения подвижности частиц («тяжелых» ионов) в электрическом поле³⁶ позволяет измерить распределение по размерам лишь заряженных частиц. Так как процент заряженных частиц возрастает с увеличением их величины, то в случае полидисперсного ВДА этот метод дает заведомо завышенные значения размеров частиц.

Так как способность частиц вызывать конденсацию пара зависит не только от их величины, но и от смачиваемости, наличия загрязнений на их поверхности и т. д., метод определения размеров частиц ВДА по критической степени пересыщения пара не может дать сколько-нибудь надежных результатов³⁷.

Чрезвычайно простой и удобный метод определения дисперсности аэрозолей основан на измерении удельной поверхности осажденного аэрозоля по изотермам адсорбции, однако метод этот не позволяет отличить индивидуальные частицы от агрегатов и дает средний размер первичных частиц и первичных (т. е. слившихся или спекшихся) агрегатов; с другой стороны,— в случае ВДА с высокой весовой концентрацией, в которых неизбежна большая степень агрегации, практически применимы лишь этот метод и электронная микроскопия.

В ряде случаев весьма полезным оказывается рентгенографический метод Дебая—Шеррера, основанный на расширении линий в дебаеграммах очень мелких кристаллических частиц. Следует лишь иметь в виду, что частицы могут состоять из нескольких кристаллитов, и данные метода Дебая—Шеррера относятся к размерам этих последних. С другой стороны, частицы ВДА нередко аморфны, а установить это можно лишь с помощью рентгенографии.

Наиболее удобным методом измерения величины частиц ВДА является, по-видимому, диффузионный метод, основанный на пропускании ВДА через круглый или плоскопараллельный канал (или «диффузионную батарею» из нескольких каналов) и измерении проскока (отношения концентрации ВДА на выходе и на входе в канал). При помощи выведенных Таунсендом и впоследствии уточненных формул³⁸ по величине проскока можно вычислить коэффициент диффузии частиц, а отсюда — их размер. При этом, как показывает расчет, заряд частиц ВДА практически не влияет на их проскок^{39,40}. В течение длительного времени этот метод применяли лишь к определению среднего размера частиц, однако в последние годы был сделан ряд попыток применения метода к определению распределения частиц по размерам. С теоретической точки зрения наибольший интерес представляет работа Туми⁴¹, в которой было показано, как с помощью обратного преобразования Лапласа можно по кривой зависимости проскока от длины канала или скорости течения найти кривую распределения. К сожалению, сравнительно небольшие неизбежные погрешности при измерении проскока приводят к весьма большим ошибкам в вычисленной этим способом функции распределения, и метод Туми, по-видимому, применим лишь к чрезвычайно полидисперсным, например, атмосферным аэрозолям. Предложенный Поллаком и Метниексом⁴² метод позволяет лишь разбить частицы аэрозоля на небольшое число фракций.

В лаборатории ФАС применяется метод, основанный на предположении, что распределение частиц по размерам в аэрозоле является логарифмически нормальным^{17, 43}. Следует заметить, что это распределение действительно соблюдается с большей или меньшей точностью в большинстве как конденсационных, так и диспергационных аэрозолей. С помощью вычислительной машины были рассчитаны кривые проскока через канал в функции параметра $\mu = \frac{Dl}{\bar{u}^2}$ (где \bar{u} — средняя скорость

течения в канале, l — его длина, D — коэффициент диффузии, h — радиус цилиндрического или полуширина плоскопараллельного канала), для ВДА с различным средним геометрическим радиусом r_g и квадратичным геометрическим отклонением β_g . Измерив проскок для ряда значений μ , выбирают кривую, лучше всего ложающуюся на экспериментальные точки, и отсюда находят r_g и β_g . Далее по формуле Эйнштейна — Милликена

$$D = kT[1 + A(\lambda/r) + (\lambda/r)\exp(-\gamma r/\lambda)]/6\pi\eta r \quad (1)$$

где η — вязкость газа; λ — средняя длина свободного пути газовых молекул; A , B , γ — коэффициенты, значения которых известны для ряда веществ, рассчитывают кривую распределения размеров частиц, считая их сферическими. Следует заметить, что уже для $r \leq 50 \text{ \AA}$ можно пользоваться более простой газокинетической формулой:

$$D = kTQ\lambda/6\pi r^2\eta \quad (2)$$

беря для Q значение 1,15.

Схема применявшейся в лаборатории ФАС установки для определения размера частиц ВДА диффузионным методом¹⁷, показана на рис. 5.

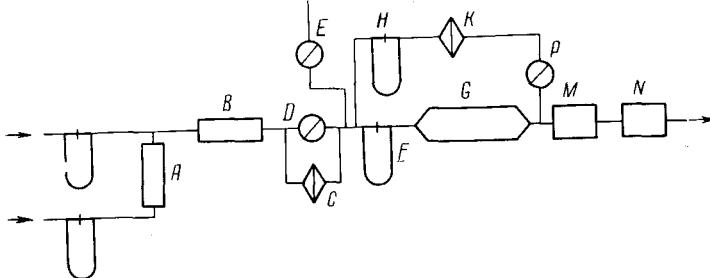


Рис. 5. Схема установки для исследования ВДА диффузионным методом

Выходящий из генератора A аэрозоль охлаждали до комнатной температуры в холодильнике B , пропускали через разбавитель D , где его концентрация доводилась до величины $\approx 10^4/\text{см}^3$. Для получения желаемой скорости течения через диффузионную батарею G (измеряемую реометром F), часть аэрозоля сбрасывалась через E . После батареи ВДА поступал в КУСТ (M) и нефелометр N . Если требовалось снизить концентрацию аэрозоля в батарее, часть его пропускали через фильтр K и смешивали с аэрозолем так, чтобы скорость течения в КУСТ'е оставалась постоянной. Для исследования ВДА со средним радиусом частиц 25 \AA применяли комплект диффузионных батарей различной длины, состоящих из 8 цилиндрических каналов. В диапазоне средних радиусов частиц (25 — 100 \AA) использовался комплект 60-канальных батарей. Для исследования аэрозолей меньшей дисперсности целесообразно использовать измерение осаждения в плоскопараллельных щелях.

Для ВДА с радиусом частиц $\sim 10 \text{ \AA}$ при работе диффузионным методом встречается следующая трудность. Все расчеты для диффузионного осаждения в каналах исходят из предположения о сформировавшемся параболическом профиле течения в них. В действительности в каналах имеется входной участок, осаждение в котором существенно больше, чем рассчитанное указанным образом. Теоретический расчет возникающей таким образом ошибки весьма труден, и соответствующая поправка была найдена экспериментальным путем.

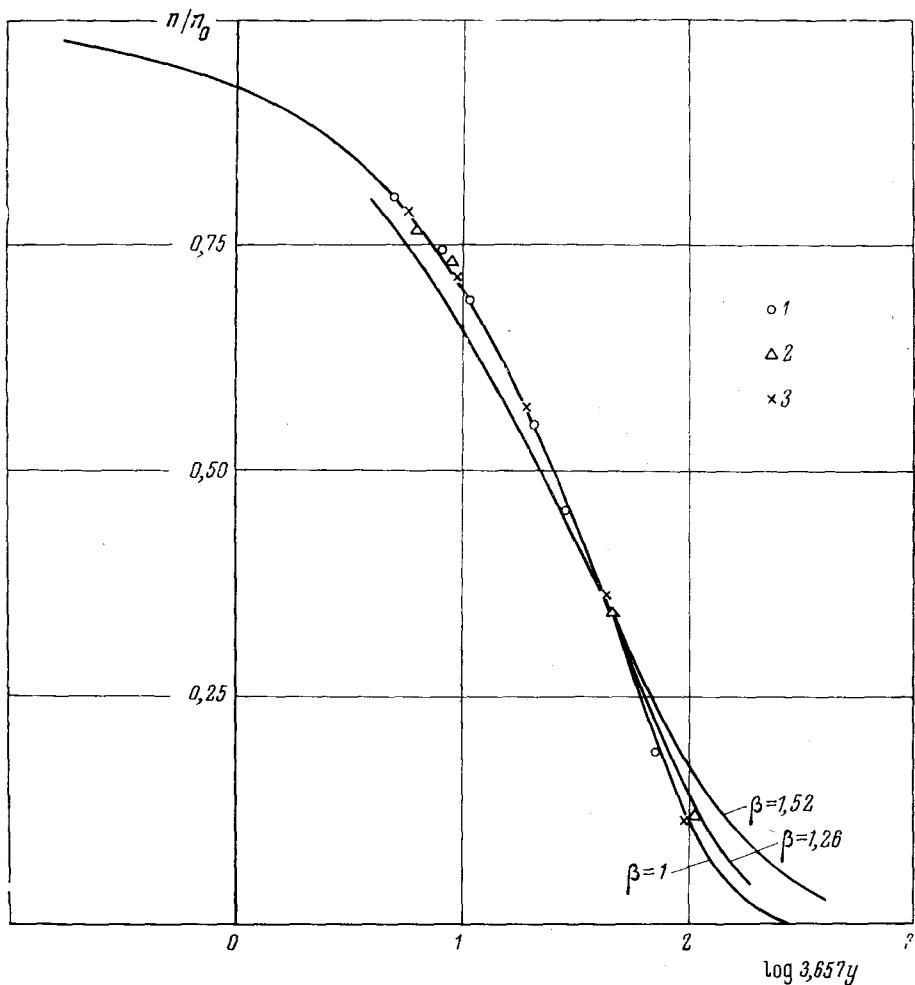


Рис. 6. Теоретические кривые и экспериментальные значения проскока аэрозоля NaCl через батареи с круглыми каналами. 1 — $r = 11,8 \text{ \AA}$; 2 — $r = 9,7 \text{ \AA}$; 3 — $r = 7,0 \text{ \AA}$

На рис. 6 показаны результаты измерений величины частиц в ВДА хлорида натрия, упомянутых в разд. 2. Сплошные линии рассчитаны для разных значений β_g (выше точки пересечения кривые для $\beta_g=1$ и 1,26 практически совпадают). Как видно из рис. 6, для исследованных аэрозолей β_g во всяком случае меньше 1,26. На рис. 7 приведены аналогичные данные для ВДА диоктилсебацината²⁰ со средним радиусом 100 Å.

Мы видим, таким образом, что диффузионным методом можно довольно точно определить средний размер частиц ВДА и менее точно — дисперсию размеров.

4. Скорость коагуляции ВДА

Как сказано во введении, коагуляция ВДА протекает по газокинетическому механизму, т. е. константа коагуляции K выражается формулой для числа столкновений между газовыми молекулами. Впрочем, для ча-

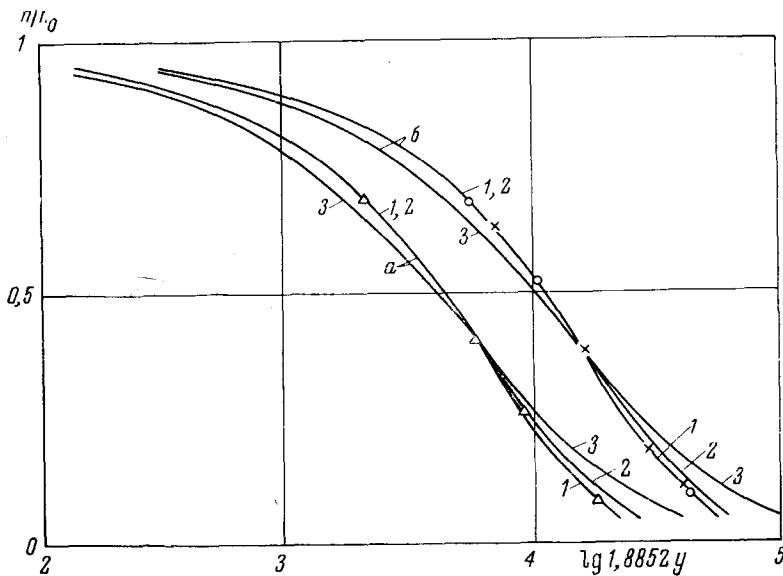


Рис. 7. Диффузионный проскок аэрозолей диоктилсебацината через кольцевую щель. $a - \bar{r} = 100 \text{ \AA}$; $b - \bar{r} = 160 \text{ \AA}$; $1 - \beta_g = 1,0$; $2 - \beta_g = 1,26$; $3 - \beta_g = 1,54$

стиц с радиусом 100 \AA , т. е. для верхней принятой нами границы размера частиц ВДА, в эту формулу следует вводить довольно существенную поправку. Надежных экспериментальных данных о величине константы коагуляции ВДА до последнего времени получено не было.

Основную трудность при измерении скорости коагуляции ВДА представляют значительные потери частиц на стенах аппаратуры и коммуникаций, обусловленные большим коэффициентом диффузии частиц ВДА и делающие неприменимым классический метод — определение концентрации частиц в периодически отбираемых из камеры пробах. Поэтому в лаборатории ФАС был применен поточный метод: аэрозоль с большой предварительно измеренной счетной концентрацией пропускали ламинарно через вертикальную трубу емкостью 2 л ²⁸. Нефелометрически измеряли отношение концентраций на входе и выходе в трубу и среднее время пребывания ВДА в трубе. В отдельном опыте через трубу пропускали сильно разбавленный некоагулирующий ВДА и определяли поправку на диффузионные потери частиц.

Скорость течения варьировалась от 10 до 17 л/мин , число Рейнольдса — от 300 до 500 . Для уменьшения диффузионных потерь из труб отбирали изокинетически центральную часть потока (около половины всего потока). Отсутствие поперечного конвекционного перемешивания в цилиндрической части труб было установлено специальными опытами. Тем не менее в трубах терялось за счет диффузии, в зависимости от размера частиц и скорости течения, от 6 до 14% частиц.

При визуализации течения с помощью оптически плотного аэрозоля в диффузорах наблюдалась заметная циркуляция, и основная часть потерь происходила несомненно в них. Так как их объем значительно меньше объема цилиндрической части труб, можно было считать, что эти потери предшествовали коагуляции аэрозолей. Поэтому степень коагуляции (отношение счетных концентраций до и после коагуляции) рассчитывали

по формуле $\epsilon = (n_1/n_2)/(n'_1/n'_2)$, где n'_1/n'_2 — отношение концентраций разбавленного (некоагулирующего) а n_1/n_2 — неразбавленного (коагулирующего) аэрозоля.

Для определения времени пребывания аэрозоля в трубе, практически совпадающего с временем коагуляции, через трубу продували сперва чистый воздух, а затем с известного момента грубодисперсный туман (или наоборот), и с помощью нефелометра определяли концентрацию выходящего из трубы тумана в функции времени. Из полученных выходных кривых рассчитывали среднее время пребывания ВДА в трубе.

Среднее значение K , найденное из этих опытов, составляет $13,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{сек}$ для $r=25 \text{ \AA}$, и $15,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ для $r=45 \text{ \AA}$ с квадратичным отклонением 11,5% в первом и 12,5% — во втором случае. Детальный анализ источников ошибок в этих измерениях показал, что суммарная квадратичная ошибка в величине K равна 11,0%.

При сравнении найденных из опытов и теоретически вычисленных значений K оказалось, что последние значительно меньше ($4,82$ и $6,45 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$). Такое большое расхождение, по-видимому, объясняется влиянием молекулярных сил на константу коагуляции. Как известно, «эффект запаздывания» молекулярных сил настолько уменьшает их величину на расстояниях $>200 \text{ \AA}$, что при коагуляции грубодисперсных аэрозолей эти силы не играют заметной роли. Напротив, для частиц с $r=25$ и 45 \AA эффектом запаздывания можно пренебречь и пользоваться для вычисления потенциала молекулярных сил между двумя сферическими частицами формулой Гамакера⁴³:

$$V(\rho) = \frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{\rho^2} + \frac{2r^2}{\rho^2 - 4r^2} + \ln \left(1 - \frac{4r^2}{\rho^2} \right) \right] \quad (3)$$

где ρ — расстояние между центрами частиц; $A = \pi q^2 \beta / 6$, q — число молекул в единице объема вещества; β — константа Лондона. Последняя была определена для хлорида натрия Майером из полос поглощения NaCl в УФ спектре⁴⁵, а именно: $\beta = 1,8 \cdot 10^{-56} \text{ эрг}/\text{\AA}^6$. Как показывает теория столкновений газовых молекул при наличии сил притяжения между ними, при таком значении β молекулярные силы увеличивают число столкновений, а следовательно, и константу коагуляции в 2,19 раз, независимо от величины частиц. Отсюда мы получаем для теоретической величины K значения $10,5$ и $14,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$, значительно лучше согласующиеся с экспериментальными данными. Остающееся расхождение, возможно, связано с некоторой полидисперсностью аэрозолей, заметно повышающей скорость их коагуляции.

Для аэрозолей диоктилсебацината с $r=100 \text{ \AA}$ было получено⁴⁶ значение константы коагуляции $13,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$. По газокинетической формуле без учета молекулярных сил получается $K=10,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$, однако в этом случае эта формула уже неприменима. По выведенной одним из авторов этой статьи формуле⁴⁷, применимой при небольших, но больших единицы значений аэрозольного числа Кнудсена, $K=12,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ (без учета молекулярных сил).

Следует отметить, как курьез, что многие авторы до сегодняшнего дня применяют для коагуляции ВДА формулу Смолуховского, вставляя в нее выражение (1) для константы диффузии, и получают для константы коагуляции непомерно большие значения⁴⁸. Не учитывая в должной мере диффузионных потерь, некоторые из этих авторов получают такие же непомерно большие экспериментальные значения константы коагуляции.

* * *

Систематическое изучение ВДА началось лишь в самое последнее время, и еще рано говорить об их применении в физике и технике, однако уже теперь можно указать ряд вопросов, при решении которых ВДА могут оказаться полезными. Для теории конденсации пара было бы весьма важно установление зависимости между критическим пересыщением и размерами частиц ВДА, для метеорологии — определение размера капелек растворов, образующихся в ВДА из гигроскопических веществ при данной влажности воздуха. Измеряя скорость испарения частиц ВДА (по возрастанию их коэффициента диффузии) из веществ с достаточно низким давлением пара, можно определить последнее для столь мелких частиц, к которым уравнение Кельвина уже неприменимо. При уточнении техники измерения константы коагуляции ВДА можно надеяться получить новый метод определения величины молекулярных сил.

Большой интерес представляют и получаемые осаждения ВДА высокодисперсные порошки. Ввиду их громадной удельной поверхности и неупорядоченности структуры частиц они, вероятно, обладают большой химической активностью и могут найти применение в качестве катализаторов. Интересные данные можно получить с помощью таких порошков при исследовании различных физических явлений, зависящих от размеров частиц — магнитных свойств, эффекта Мессбауера и пр. Определяя теплоту растворения высокодисперсных порошков некоторых солей, удалось измерить их удельную поверхностную энергию. Возможно, что путем спекания высокодисперсных металлических порошков удастся получить диффузионные перегородки высокого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Я. И. Коган, ДАН, 161, 388 (1962).
3. В. Кириченко, В. Корпусов, Б. Огородников, Атомная энергия, 17, 221 (1964).
4. М. Ген, И. Еремин, Ю. Петров, ЖТФ, 29, 1407 (1959).
5. J. Hargrave, H. Matthews, Disc. Faraday Soc., 30, 113 (1960).
6. J. Holmgren, J. Gibson, C. Sheer, J. Electrochem. Soc., 111, 362 (1964).
7. Основы газовой динамики, под ред. Эммонса, ИЛ, М., 1962, гл. 6.
8. J. Griffin, P. Sherman, AIAA J., 3, 1813 (1965).
9. H. Thomann, Medd. Flygtechnik försöksanst., 9, 897 (1966).
10. H. Thomann, Phys. Fluids, 9, 897 (1964).
11. М. Ген, М. Зискин, Ю. Петров, ДАН, 127, 366 (1959).
12. K. Kimoto, Y. Kamijia, H. Naoouma, Jap. J. Appl. Phys., 2, 702 (1963).
13. J. Turkewitch, Fundamental Phenom. Mater. Sci., 3, 195 (1966).
14. F. Karioris, B. Fish, J. Coll. Sci., 17, 155 (1962).
15. F. Karioris, J. Woyci, Adv. X-ray Studies, 7, 240 (1960).
16. Я. И. Коган, А. В. Бурнашева, ЖФХ, 34, 2630 (1960).
17. Н. Фукс, А. Сутугин, Колл. ж., 26, 110 (1964).
18. J. Lodge, J. Tufts, J. Coll. Sci., 10, 256 (1955).
19. G. Goyet, F. Pidgeon, Там же, 11, 697 (1956).
20. А. Сутугин, Колл. ж., 27, 785 (1965).
21. А. Сутугин, Н. Фукс, Ж. прикл. химии 34, 868 (1968).
22. А. Сутугин, Н. Фукс, ПМТФ, 10, 482 (1968).
23. J. Stockham, Microscope, 15, 106 (1966).
24. Н. Софронов, Колл. ж., 29, 385 (1967).
25. T. Selover, AIChE, J., 10, 79 (1964).
26. P. Nolan, J. Scott, Proc. Roy. Irish. Acad. Sci., 64A, 37 (1964).
27. G. Skala, Analyt. Chem., 35, 702 (1963).
28. Н. Фукс, А. Сутугин, Колл. ж., 28, 131 (1966).
29. V. La Mer, E. Ipp, J. Wilson, J. Coll. Sci., 5, 471 (1950).
30. V. I. La Mer U. S. At. Energy Comm. Rept. NYO—512 (1952).

31. B. Binek, Staub, **20**, 184 (1960).
32. P. Flanagan, Pure & appl. Geoph., **64**, № 2 (1966).
33. H. Megaw, F. Wiffen, Proc. 1st Nat. Conf. Aerosols, Prague, Lublice, 1965.
34. O. Young, J. Morrison, J. Sci. Instr., **32**, 324 (1955).
35. T. Rich, L. Pollak, A. Metnieks, Geof. Pura e Appl., **44**, 233 (1959).
36. A. Israel, Quart J. Roy. Meteorol. Soc., **35**, 341 (1932).
37. S. Twomey, S. Severince, J. rech. Atm., **1**, 81 (1964).
38. J. DeMarcus, J. Thomas, US At. Energy Comm. Rept. ORNL-1413 (1952).
39. Н. Фукс, Успехи механики аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1961.
40. E. Anderson, P. Nolan, T. O'Connoll, Proc. Roy. Irish. Acad. Sci., **66A**, 10 (1968).
41. S. Twomey, J. Franklin, Inst., **275**, 121 (1963).
42. L. Pollak, A. Metnieks, Geof. Pura e Appl., **37**, 183 (1957).
43. Н. Фукс, И. Стечкина, В. Старосельский, Инж.-физ. ж., **5**, 105 (1963).
44. Н. Намакег. Physica, **4**, 1058 (1957).
45. J. Mayerg, J. Chem. Phys., **1**, 270 (1933).
46. A. Сутугин, Колл. ж., **29**, 791 (1967).
47. Н. Фукс, Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1955, § 49.
48. J. Quon, Int. J. Air Water Pollution, **8**, 355 (1964).

Лаборатория физики аэродисперсных систем
Физико-химического института
им. Л. Я. Карапова, Москва
