

H. GREEN, W. LANE

**PARTICULATE CLOUDS:
DUSTS, SMOKES AND MISTS**

Second Edition

**LONDON
1964**

Х. ГРИН, В. ЛЕЙН

АЭРОЗОЛИ—ПЫЛИ, ДЫМЫ И ТУМАНЫ

Перевод с английского
под редакцией докт. хим. наук *Н. А. Фукса*

Издание второе, стереотипное

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение
1972**

Х. Грин, В. Лейн
АЭРОЗОЛИ — ПЫЛИ, ДЫМЫ И ТУМАНЫ

с. 428

*Издательство «Химия», Ленинградское отделение
Невский пр., 28*

*Редактор Н. Р. Либерман
Технический редактор Ф. Т. Черкасская
«Корректор В. Б. Генгут
Переплет художника В. А. Евтихеева*

подписано к печати 14/XII 1971 г.
Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага тип. № 2.
Печ. л. 26,75. Уч.-изд. л. 31,69. Тираж 3800 экз. Цена 3 р. 33 к. Заказ 1451.

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, С - 144, ул. Моисеенко, 10

Х. Грин, В. Лейн, Аэрозоли — пыли, дымы и туманы.
Изд. 2-е, стер. Изд-во «Химия», 1972, стр. 428, рис. 116,
табл. 42.

Книга является переводом монографии, подготовленной специалистами в области изучения аэродисперсных систем — работниками Британской военно-химической службы. Монография состоит из двух частей: первая посвящена физическим и физико-химическим свойствам аэрозолей, вторая — образованию, применению и разрушению их.

Книга представляет большой интерес для научных работников, инженеров-технологов, физиков, физико-химиков, агрохимиков, метеорологов, геофизиков, медиков службы санитарии и военных специалистов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Книжная литература по аэрозолям весьма ограничена, причем большую ее часть составляют монографии, посвященные специальным вопросам или отдельным типам аэрозолей (например, механике аэрозолей, образованию туманов, атмосферным и радиоактивным аэрозолям, атмосферной пыли и пр.). Книг же общего характера, которые могли бы служить учебником или введением в эту область, совсем мало.

Первая по времени появления книга такого рода «Clouds and Smokes» В. Гиббса, изданная на русском языке в 1926 г., давно уже устарела. Монография «Smoke» Уайтлоу-Грея и Паттерсона, вышедшая в русском переводе в 1933 г., посвящена почти исключительно работам самих авторов, сыгравшим, правда, большую роль в развитии науки об аэрозолях. «Schwebstoffe in Gasen» Винкеля и Яндера (1934) и «Les Aérosols» Ави (1956)—небольшие по объему книжки, в которых освещается сравнительно ограниченный круг вопросов. Отдельным аэрозольным проблемам посвящен и изданный Американской комиссией по атомной энергии сборник «Handbook on Aerosols» (1950). Более полный охват материала в очень сжатом элементарном изложении можно найти в книге К. Спурного и др. «Aerosoly», изданной в русском переводе в 1964 г. К сожалению, в ней пропущены такие важные вопросы, как природные облака и образование атмосферных осадков.

Наиболее полное изложение учения об аэрозолях почти во всех его аспектах содержится в предлагаемой вниманию читателей книге Грина и Лейна. Авторы ее — руководящие работники физического отдела Британской военно-химической экспериментальной станции, помимо своей основной работы по военной тематике (отравляющие дымы, дымовые завесы, аэрозольные фильтры к противогазам) много времени уделяли также инсектицидным аэрозолям для борьбы с саранчой и комарами и разработке новых методов исследования аэрозолей, и имеют, таким образом, весьма богатый и разнообразный

опыт в этой области. О хорошем знакомстве авторов с аэрозольной литературой свидетельствует обилие в книге ссылок (более 1300). С некоторыми оговорками можно сказать, что в ней довольно полно отражены и советские работы по аэрозолям.

На всем протяжении книги материал излагается в доступной для широкого круга читателей форме. Авторы предпочитают не углубляться в математический анализ различных теоретических вопросов и в большинстве случаев приводят лишь окончательные формулы без их вывода. Распределение материала по трем основным разделам — теории свойств аэрозолей и происходящих в них процессов, экспериментальным методам исследования и практическому значению аэрозолей, вполне согласуется с назначением книги — дать читателю полное представление об аэрозолях в целом, служить введением в эту область знания и, в известной мере, справочной книгой.

1-е издание книги вышло в 1957 г., а в 1964 г. потребовалось выпустить 2-е издание, в которое было добавлено много нового материала. Заметим, что это единственный до сего времени случай переиздания книги по аэрозолям.

Книга Грина и Лейна не свободна и от недостатков. Местами авторы относятся недостаточно критически к сообщаемому материалу: некоторые работы излагаются незаслуженно подробно, другие — незаслуженно кратко. Язык книги — тяжелый; изложение, формулировки нередко небрежны, встречается много ошибок и неясных мест. Поэтому при переводе книги пришлось делать много мелких исправлений и местами довольно далеко отходить от оригинала. В тех случаях, когда необходимость в этих исправлениях не вызывала сомнений, они вносились нами без всяких оговорок. Когда же речь шла о принципиальных разногласиях между редактором перевода и авторами книги, это указывалось в подстрочных примечаниях. Последние использовались также для разъяснения некоторых вопросов, недостаточно освещенных в книге, и для дополнений, в которых указаны важнейшие работы, пропущенные авторами или опубликованные после окончания работы над книгой. Для того чтобы не увеличивать чрезмерно объема книги, дополнительный материал пришлось излагать чрезвычайно сжато. Так как многие работы, указанные в основном тексте и в дополнениях, мало доступны для советских читателей, мы стремились по возможности давать дополнительные ссылки на русские книги и обзоры, в которых излагаются результаты этих работ.

Несмотря на отмеченные недостатки, книга Грина и Лейна, несомненно, принесет большую пользу широкому кругу читателей различных специальностей, которым приходится иметь дело с аэрозолями. Ввиду доступности книги она особенно полезна для первоначального ознакомления с предметом, и, если, как мы надеемся, в некоторых высших учебных заведениях СССР будут организованы кафедры по аэрозолям или по пылеулавливанию, труд Грина и Лейна послужит прекрасным учебным пособием. Впрочем, благодаря обильному материалу, приведенному в книге и в определенной части, вероятно, неизвестному советским специалистам по аэрозолям, она представляет несомненный интерес и для этой категории читателей.

Книга издается на русском языке с некоторыми сокращениями: опущено изложение некоторых ошибочных или малозначительных работ; материала, не представляющего интереса для советского читателя, например по загрязнению атмосферы в некоторых районах Англии и США; сокращены описания некоторых приборов и пр.

Главы 3, 8, 12, 13 и первая половина 5 переведены Л. В. Стрельцовым, главы 6, 7, 9 и вторая половина 2 и 5 — Е. П. Медниковым, главы 4, 10, 11 и первая половина 2-й — Б. И. Огородниковым и глава 1 — Н. А. Фуксом.

ПОЛНЫЕ НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В КНИГЕ ЗАРУБЕЖНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЙ

A. E. C.	Atomic Energy Commission
A. M. A. Arch. Industr. Hyg. (Hlth)	American Medical Association Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine (Health since 1955)
A. S. T. M.	American Society for Testing Materials
B. P.	British Patent Specification
C. R. E.	Central Research Establishment, National Coal Board
G. E. C.	General Electric Company. Schenectady
G. R. D., A. F. C. R. C.	Geophysical Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center. U. S. A.
H. M. S. O.	Her Majesty's Stationery Office
N. A. C. A.	National Advisory Committee on Aeronautics. Washington, D. C.
O. S. R. D.	Office of Scientific Research and Development, Washington, D. C.
Proc. Verb. de l'U. G. G. I. Lisbon	Procès verbaux de l'Union géodesique et géophysiques internationale. Lisbon
Schr. Deutsch. Akad. Luft.	Schriften der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung
S. M. R. E.	Safety in Mines Research Establishment. Sheffield
U. S. Bur. Min. I. C.	U. S. Bureau of Mines, Information Circular

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

**ФИЗИЧЕСКИЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ**

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

КЛАССИФИКАЦИЯ АЭРОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В прошлом был сделан ряд попыток классификации аэрозолей на основе их природы, происхождения и величины частиц. Эти попытки оказались не вполне успешными из-за неопределенного характера многих аэрозолей и различия между научными и принятыми в обыденной жизни обозначениями различных типов аэрозолей. Мы решили ограничиться в этой книге системами, содержащими лишь медленно оседающие частицы, а именно со скоростью седиментации не больше, чем у капелек воды диаметром 100 мк, и попытались классифицировать аэрозоли отчасти по их природе, отчасти по способу образования дисперсной фазы. На первый взгляд может показаться, что, разделив аэрозоли на три больших класса — пыли, дымы и туманы, можно охватить все случаи, однако при более внимательном рассмотрении оказывается, что многие аэродисперсные системы можно с одинаковым правом отнести к двум классам, а некоторые системы не принадлежат ни к одному из этих классов. Несмотря на существование таких исключений, указанную классификацию целесообразно сохранить.

Пыли (dusts) состоят из твердых частиц, диспергированных в газообразной среде в результате механического измельчения твердых тел (как, например, пыль, образующаяся при дроблении и тонком измельчении горных пород и минералов, при бурении и взрывных работах) или под действием аэродинамических сил (например, воздушной струи) на порошкообразные материалы. В обыденной жизни пылью нередко называют осадок пыли на различных поверхностях, легко переходящий обратно в взвешенное состояние. В большинстве случаев пыли — весьма полидисперсные малостойчивые системы; они содержат больше крупных частиц, чем дымы и туманы, хотя кривые распределения частиц пыли по размеру нередко заходят и в субмикроскопическую область. Счетная концентрация (число частиц в 1 см³) в пылях обычно мала по сравнению с дымами и туманами.

К *дымам (smokes)* мы причисляем весьма разнообразную группу аэродисперсных систем, состоящих из частиц с малой упругостью пара и с малой скоростью седиментации под дейст-

нием силы тяжести.* Весьма важным признаком дымов является способ их образования. Раньше дымами называли лишь аэрозоли, образующиеся при горении и деструктивной перегонке, однако в настоящее время термин «дым» включает многие другие аэродисперсные системы, которые нельзя отнести ни к пылям, ни к туманам, как, например, аэрозоли, образующиеся при возгонке и конденсации паров, а также в результате химических и фотохимических реакций. К типичным представителям дымов следует отнести аэрозоли, образующиеся при конденсации паров стеариновой кислоты, при взаимодействии газообразных аммиака и хлористого водорода, при фотохимическом разложении паров пентакарбонила железа с образованием дыма окиси железа и при окислении паров металлов в электрической дуге. Важным критерием является размер частиц, поэтому даже аэрозоль, образующийся при распылении какого-нибудь раствора и высыхании капелек, следует называть дымом, если образующиеся частицы достаточно малы. Вообще говоря, величина частиц в дымах лежит в пределах от 5 мк до субмикроскопических размеров, т. е. менее 0,1 мк. Если при образовании дыма одновременно образуется какой-нибудь едкий газ или пар, например при обжиге сернистых руд, когда вместе с аэрозолем окиси металла выделяется сернистый ангидрид, такой дым обозначается на английском языке термином *fume*.

Туманы (mists) состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации пара или распылении жидкости. При этом в капельках могут содержаться растворенные вещества или суспендированные твердые частицы. Туманы, в особенности природные, состоят из сравнительно крупных капелек диаметром до 10 мк и выше, и счетная концентрация их обычно невелика. Характерным признаком, отличающим туманы от дымов, служит размер частиц. Тонкодисперсные аэрозоли, например образующиеся при взаимодействии паров серного ангидрида и воды, иногда называют туманами, однако, согласно нашей классификации, их лучше причислить к дымам. Если концентрация тумана настолько велика, что он заметно снижает видимость, его называют по-английски *fog*, хотя граница между понятиями *fog* и *mist* весьма расплывчата. Капельки и частицы различных атмосферных загрязнений и пыли образуют в атмосфере *дымку (haze)*, представляющую собой комбинацию из всех трех основных классов аэрозолей, а не особый класс. Термином *смог (smog = smoke + fog)* называют систему, образующуюся в результате взаимодействия природного тумана с газовыми выбросами из заводских и печных труб. Это обозначение стали применять также к любым раздражающим и вредным аэрозолям в атмосфере. Так, Лос-Анжелосский смог представляет собой сложную смесь едких газов и мелких аэрозольных частиц, не связанную с природным водяным туманом.

* В нашей технической литературе скорость седиментации обычно называют «скоростью витания». Но слово «витание» означает «пребывание, нахождение» и им нельзя, по нашему мнению, обозначить какую-либо скорость. (Прим. ред.)

Газы, содержащие ионы и ядра, обладающие нередко размерами молекулярных агрегатов, также можно отнести к аэродисперсным системам. Их можно назвать ионными и ядерными аэрозолями; они содержат центры конденсации, на которых происходит образование видимых аэрозолей. Некоторые аэрозоли, которые трудно отнести к одному из упомянутых выше классов, можно называть облаками, например облако из ледяных кристаллов.

Общий термин *аэрозоль* был предложен проф. Доннаном в конце первой мировой войны для обозначения тонких аэродисперсных систем, таких как ядовитые дымы фенилхлорарсина, которые начали применять в то время. Независимо от Доннана этим термином начал пользоваться Шмаусс, которому принадлежит и первая статья, где было упомянуто слово аэрозоль*.

Указанные авторы считали аэрозоли аналогами систем с жидкой средой — гидрозолей, однако вскоре стало ясно, что эти два класса дисперсных систем существенно различны вследствие присущей аэрозолям неустойчивости. К сожалению, термин аэрозоль в последние годы начали применять к системам, для которых он никогда не предназначался, и стали называть аэрозолями любые аэросуспензии. В этой книге термин аэрозоль употребляется лишь в его первоначальном смысле, т. е. в применении к системам с достаточно мелкими частицами и обладающим поэтому некоторой степенью устойчивости, по крайней мере по отношению к седиментации. К этой категории принадлежат пыли с мелкими частицами, дымы и некоторые туманы. Кроме того, принято считать, что аэрозоли могут быть легко обнаружены по рассеянию ими видимого света. Поэтому вряд ли можно причислить к настоящим аэрозолям ионные облака**.

ПРИРОДА АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Пыли обычно состоят из частиц неправильной формы — единичных или образующих агрегаты. Иногда эти частицы обладают от-

* Schmauss A., Umschau, 24, 61 (1920).

** Хотя авторы и правы, говоря о больших трудностях при классификации аэрозолей, все же предложенная ими классификация не может не вызвать серьезных возражений вследствие ее расплывчатости. Не вызывает сомнения лишь определение пылей, как систем с твердыми частицами диспергационного происхождения. Что касается остальных классов, нам представляется более целесообразным называть туманами все системы с жидкими частицами, а дымами — конденсационные аэрозоли с твердыми частицами. То, что, например, табачный дым придется при этом называть туманом, не должно нас смущать. Нельзя разделить и мнения авторов о пределах размеров частиц в системах, которые можно называть аэрозолями. В последнее время началось исследование высокодисперсных аэрозолей с размерами частиц порядка нескольких миллимикронов. Их невозможно обнаружить оптическими методами, и все же это настоящие, весьма интересные по своим свойствам аэрозоли.

С другой стороны, авторы устанавливают верхний предел размеров частиц в аэрозолях порядка 100 мк, между тем в грозовых и градовых облаках содержится много значительно более крупных капель. (Прим. ред.)

четливой кристаллической формой, но и в этом случае исследование пылей осложняется тем, что их свойства зависят от «факторов формы» и поддаются строгому анализу гораздо труднее, чем в аэрозолях со сферическими частицами. Аналогично обстоит дело и во многих дымах. Даже в том случае, когда аэрозоль состоит первоначально из твердых сферических частиц, в нем в процессе коагуляции образуются агрегаты неправильной формы. Вполне шарообразные частицы в течение всей жизни аэрозоля наблюдаются лишь в туманах. Во всех этих системах частицы могут обладать положительными или отрицательными зарядами различной величины.

КРАТКИЙ ОБЗОР СВОЙСТВ АЭРОЗОЛЕЙ

Одной из задач исследования пылей, дымов и туманов является выяснение свойств отдельных частиц, другой задачей — изучение свойств аэрозолей как систем. Исследование свойств индивидуальных частиц дало много ценных данных, особенно для понимания процессов образования аэрозолей, их движения, диффузии, оптических и электрических свойств. Однако нередко аэрозоли приходится рассматривать как системы, аналогичные газам, особенно при изучении атмосферных аэрозолей и турбулентной диффузии аэрозолей (иногда с учетом их седиментации под действием силы тяжести). Объектами исследования некоторых оптических свойств аэрозолей, например при маскировке предметов дымовыми завесами, также служат не отдельные частицы, а системы частиц.

Образование дымов и туманов при конденсации паров и в результате газовых химических реакций — примеры процессов, к которым были успешно применены основные физико-химические законы. Это относится и к испарению капель и к росту гигроскопических частиц за счет поглощения ими пара; для достаточно мелких частиц нужно также учитывать эффекты кривизны поверхности частиц и их заряда.

Необходимо подчеркнуть отличительное свойство аэрозолей — их неустойчивость. Происходящие в них изменения вызываются рядом причин. Частицы могут исчезать из аэрозоля благодаря седиментации или диффузии к стенкам сосуда, в котором они находятся, или благодаря испарению. Размер капелек растворов может уменьшаться за счет испарения, пока не будет достигнуто равновесие между капельками и окружающей средой. Крупные капельки могут расти за счет более мелких. Броуновское движение и столкновения между частицами, обусловленные различной скоростью седиментации, приводят к образованию агрегатов или более крупных капель, выпадающих из аэрозоля вследствие седиментации. В этом отношении между аэрозолями и гидрозолями существует глубокое принципиальное различие. В аэрозолях нет ничего, аналогичного стабилизирующему двойному электрическому слою или явлению пептизации гидрозолей. Одно время полагали,

что аэрозоли могут стабилизироваться адсорбированной на поверхности частиц газовой оболочкой, однако никому не удалось доказать ни существования такой оболочки, ни ее стабилизирующего действия. Заряды на аэрозольных частицах изменяют свойства и устойчивость аэрозолей, и некоторые авторы полагали, что униполярная зарядка аэрозолей в отсутствие стенок, например в атмосферных облаках, может значительно повысить их устойчивость и приблизить их к гидрозоллям.

В некоторых аэрозолях наблюдаются характерные оптические явления, красивые цветовые эффекты, объясняемые на основе теории рассеяния электромагнитных волн сферическими частицами. Хотя эта теория создана давно, лишь сравнительно недавно были составлены основанные на ней таблицы, позволяющие сопоставить экспериментальные результаты с теорией.

Несмотря на то, что аэрозоли широко распространены в природе и непрерывно образуются в результате человеческой деятельности, научное их исследование началось сравнительно недавно. Во второй половине XIX века несколько крупных физиков и математиков, заинтересовавшихся специфическими свойствами аэродисперсных систем, занялись их изучением. Вывод Стоксом формулы для сопротивления вязкой среды движению частиц, качественное исследование рассеяния света дисперсными системами, предпринятое Тиндалем, и количественное исследование того же явления, принадлежащее Релею, изучение атмосферных ядер конденсации Айткеном — примеры исследований, послуживших фундаментом для дальнейшего развития физики аэрозолей. Однако в начале XX века работа в этом направлении замедлилась в связи с возникновением новой физики и, может быть, прекратилась бы совсем, если бы не интерес к аэрозолям, появившийся у работников в других отраслях науки и техники. Нужды промышленности, медицины (профилактики и терапии), сельского хозяйства и метеорологии действительно требовали изучения различных аспектов аэродисперсных систем. Во время первой и, особенно, второй мировой войны были предприняты обширные исследования химии и физики аэрозолей, в особенности дымовых завес; в результате, за сравнительно короткий срок в этой области были достигнуты большие успехи.

Дымы и пыли в городах и промышленных центрах в некоторых случаях просто неприятны для обитателей, в других же представляют серьезную угрозу здоровью населения. Поэтому возникла потребность в разработке новых методов, необходимых для основательного научного исследования промышленных аэрозолей. В атомной промышленности приобрели большое значение радиоактивные аэрозоли, по своим общим свойствам не отличающиеся от обычных (неактивных) аэрозолей. Состоящие из радиоактивных частиц аэрозольные облака, образующиеся при атомных взрывах, могут служить примером создания гигантских аэрозольных масс руками человека.

В метеорологии больших успехов за последнее десятилетие достигла микрофизика облаков, и наши знания в этой области значительно расширились благодаря успехам в смежных отраслях науки. Изучение атмосферных ядер коиденсации и конденсационного роста водяных капелек в атмосфере, а также исследования динамики столкновений и слияния капелек привели к лучшему пониманию процессов образования атмосферных осадков и к возбуждавшим огромный интерес попыткам искусственного вызывания осадков, к сожалению еще не оправдавшим возлагавшихся на них надежд.

Физика аэрозолей приобрела в настоящее время значение и в изучении космоса. В этой книге лишь вскользь упомянуто о метеоритной пыли, что же касается межпланетарной и галактической пыли, мы ограничимся ссылкой на книгу*. О значении недавно опубликованных исследований рассеяния света аэрозолями с помощью лазеров судить еще рано.

* Ultrafine Particles, Ed. by W. E. Kuhn, New York, 1963.

Глава 2

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Согласно классификации, применяемой ко всем дисперсным системам, рассмотрим два основных способа образования аэрозолей: конденсационный, в котором частицы коллоидных размеров образуются путем агрегации молекул, и дисперсионный, в котором мелкие частицы образуются путем дробления вещества.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ

Конденсация паров — наиболее распространенный способ образования аэрозолей. Пар высокой концентрации, находящийся в воздухе или инертном газе, охлаждается при разбавлении его холодным воздухом или быстром расширении до тех пор, пока не станет пересыщенным и не начнет конденсироваться, образуя аэрозоль из жидких или твердых частиц. Примером образования конденсационных аэрозолей может служить возникновение облаков при подъеме теплого влажного воздуха в холодные верхние слои атмосферы. В лаборатории получают конденсационные аэрозоли путем возгонки многих неорганических и органических веществ. В большинстве случаев процесс, приводящий к пересыщению, например, смешение холодного и теплого воздуха в атмосфере или расширение и охлаждение газообразных продуктов горения, происходит одновременно с конденсацией, и степень пересыщения в различных точках системы в любой момент неодинакова. Пар может конденсироваться на стенках сосуда, на частицах пыли или атмосферных ядрах конденсации, на ионах, содержащихся в паре или нейтральном газе, на полярных молекулах, например серной кислоты *, а при очень большом пересыщении — на молекулах или молекулярных агрегатах самого пара. Для конденсации на каждом типе этих ядер требуется различная степень пересыщения.

* Молекулы серной кислоты благодаря сильному сродству к воде образуют агрегаты с несколькими молекулами воды уже в ненасыщенном водяном паром воздухе. Поэтому их нельзя считать настоящими молекулярными ядрами конденсации. С другой стороны, как показал Я. И. Коган¹⁴⁶, молекулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ могут служить ядрами конденсации для паров высококипящих жидкостей. (Прим. ред.)

Коагуляция, непрерывно происходящая в аэрозоле с самого начала конденсации (если не принять особых мер для ее подавления), значительно усложняет процесс. Поэтому нет ничего удивительного в том, что прямых данных о самых ранних стадиях образования частиц очень мало. Для точного определения условий конденсации пересыщенного пара необходимо наличие определенной степени пересыщения, одинаковой во всем объеме системы. При этом пересыщение не должно уменьшаться за счет диффузии пара к стенкам сосуда. Такие условия недостижимы на практике, но в камере Вильсона¹, сконструированной в 1897 г. специально для этой цели, они выполняются достаточно хорошо. Многие исследователи вслед за Вильсоном определили визуальным методом степень пересыщения, необходимую для начала спонтанной конденсации различных паров, а также для конденсации на ядрах различных типов.

СПОНТАННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА *

Рассмотрим каплю радиуса r из жидкости с молекулярным весом M , плотностью ρ и поверхностным натяжением γ . Предположим, что капля окружена паром с парциальным давлением p , а равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости равно p_∞ . Отношение p/p_∞ называется пересыщением. Согласно известному уравнению Томсона — Гиббса, капля находится в равновесии с паром, если

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad (2.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Ла Мер и Грин² экспериментально подтвердили применимость этого уравнения для капель радиусом 0,08—1,0 мк. На рис. 2.1 представлена зависимость $\ln(p/p_\infty)$ от радиуса капель воды и диоктилфталата. Диоктилфталат, обладающий большим молекулярным весом и очень низкой упругостью пара, часто используют для получения стабильных аэрозолей и проведения с ними различных исследований. На рис. 2.1 видно, что интервал размеров капель, для которых становится существенным увеличение давления пара за счет кривизны поверхности, значительно меньше для воды, чем для диоктилфталата. Различия между двумя кривыми определяются значениями фактора $\gamma M/\rho$, которые для данных веществ относятся как 9,1/1.

Для каждой степени пересыщения существует определенный критический радиус $r_{кр}$. Более мелкие капли испаряются, а более крупные — растут. Конденсация может происходить только тогда, когда в паре присутствуют ядра, радиус которых больше

* Современное изложение вопроса о спонтанной конденсации пара и о конденсации на ядрах можно найти в книгах Мейсона¹⁴⁶ и Хирса и Паунда¹⁴⁷.

определяемого уравнением (2.1). Казалось бы, в отсутствие ионов или пыли конденсация не должна начинаться до тех пор, пока не будет достигнуто очень высокое пересыщение, например, для паров воды (радиус молекул которой равен $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ см) оно должно быть порядка нескольких сотен. Однако из опыта известно, что даже в отсутствие ионов или пыли конденсация происходит при значительно меньших пересыщениях, например, для водяного пара в камере Вильсона — уже при восьмикратном пересыщении. Отсюда был сделан вывод, что в данном случае ядрами конденсации яв-

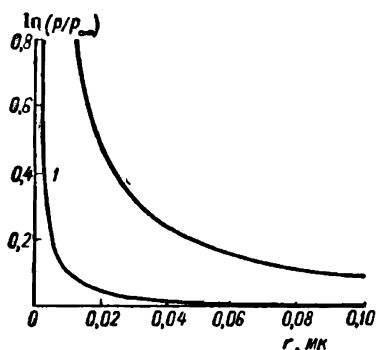


Рис. 2.1. Зависимость критического радиуса капелек от величины пересыщения:

1 — вода; 2 — диоктилфталат.

ляются зародыши определяемого уравнением (2.1) размера, представляющие собой молекулярные агрегаты, образующиеся при флуктуациях концентрации пара.

Большинство этих агрегатов снова распадается, но некоторые продолжают расти и превращаются в ядра конденсации критической величины. Как было показано Фольмером, вероятность образования агрегатов критического размера пропорциональна $\exp(-W_{кр}/kT)$, где $W_{кр} = 4/3\pi r_{кр}^2 \gamma$ — работа образования зародыша и k — постоянная Больцмана. На этой основе был выполнен целый ряд теоретических исследований скорости образования

капель в пересыщенном паре³⁻⁸. Всем интересующимся современным развитием идей о спонтанной конденсации рекомендуется изучить эти работы. Имеются также хорошие обзоры по этому вопросу⁹⁻¹⁴. Мы же приведем лишь краткие сведения.

Фольмер и Флуд¹⁵ вывели следующее выражение для числа ядер конденсации $Z(r)$ в 1 см^3 , достигающих радиуса r в течение 1 сек:

$$Z(r) = C(\beta p) \frac{M}{N_p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \gamma}{3kT}\right) \quad (2.2)$$

где C — константа; βp — среднее число молекул, ударяющихся об 1 см^2 поверхности за 1 сек; N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана.

Чтобы установить величину пересыщения, при которой образуется заметное число ядер конденсации, продолжающих затем расти, необходимо выбрать определенное значение для $Z(r)$. Фольмер и Вебер³, как и многие другие исследователи, приняли за условие начала конденсации $Z(r)=1$; это значение намного меньше принятого Вильсоном. Шаррер¹⁶ принял за критерий начала конденсации в камере Вильсона наличие от 1 до 5 капель в 1 см^3 . Принимая $Z(r)=1$, можно рассчитать критическое пересыщение,

если значение r , определенное по уравнению (2.2), подставить в уравнение (2.1). Тогда получим:

$$\frac{pRT}{M} \ln \left(\frac{p}{p_{\infty}} \right)_{\text{кр}} = \frac{2\gamma}{r}$$

а

$$\frac{4\pi r^2 \gamma}{3kT} = \ln \left[C (\beta p) \frac{M}{N\rho} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \right]$$

так что

$$\ln \left(\frac{p}{p_{\infty}} \right)_{\text{кр}} = \frac{4\pi M}{RT\rho} \left(\frac{\pi \gamma}{3kT} \right)^{1/2} \left\{ \ln \left[C (\beta p) \cdot \frac{M}{N\rho} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \right] \right\}^{-1,2} \quad (2.3)$$

или

$$\ln \left(\frac{p}{p_{\infty}} \right)_{\text{кр}} \approx K \left(\frac{\gamma}{T} \right)^{3/2} \frac{M}{\rho} \quad (2.4)$$

Как показали Фольмер и Флуд¹⁵, соотношения (2.3) и (2.4) применимы к воде и некоторым органическим жидкостям за исключением метилового спирта. Полученные ими результаты приведены в табл. 2.1, причем экспериментальные значения $(p/p_{\infty})_{\text{кр}}$ ниже полученных Вильсоном и другими ранними исследователями, но, как было сказано выше, они относятся к значительно меньшим концентрациям сконденсированных капелек*.

Таблица 2.1

Расчетные и экспериментальные значения критических пересыщений для различных паров¹⁵

Вещество	T, °C	M	ρ , г/см ³	γ , дин/см	$(p/p_{\infty})_{\text{кр}}$	
					теория	эксперимент
Вода	264	18	1,00	77,0	(4,85)	4,85
Метилловый спирт	270	32	0,81	24,8	1,84	3,20
Этиловый спирт	273	46	0,81	24,0	2,30	2,34
Пропиловый спирт	270	60	0,82	25,4	3,20	3,05
Изопропиловый спирт	265	60	0,81	23,1	2,90	2,80
Бутиловый спирт	270	74	0,83	26,1	4,50	4,60
Нитрометан	252	61	1,20	40,6	6,25	6,05
Этилацетат	240	88	0,94	30,8	11,0	12,3

Величина неопределенной константы C в уравнении (2.2) рассчитывалась различными путями^{5, 8}.

Следует заметить, что эти расчеты чрезвычайно сложны: в момент установления пересыщения статистическое равновесие между

* Мы видим, таким образом, что критическое пересыщение — величина несколько неопределенная. Поэтому в настоящее время при исследовании спонтанной конденсации пара измеряют число капелек, образовавшихся в 1 см³ при данном пересыщении. Так, по опытам Шустера и Гуда¹⁴, при начальной комнатной температуре и пересыщениях водяного пара 4,5; 5,0; 5,5; 6 и 7 число капелек в 1 см³ равнялось соответственно 5, 30, 80, 200 и 600. (Прим. ред.)

мелкими молекулярными агрегатами и молекулами пара, существовавшее в насыщенном паре, переходит в метастабильное равновесие, весьма близкое к истинному равновесному распределению. Крупные агрегаты не принимают участия в равновесии, быстро выходят из игры и вырастают в капельки. Поведение же промежуточных агрегатов с размерами близкими к критическим установить однозначно невозможно¹⁰.

Выражение, выведенное Беккером и Дёрингом для скорости образования капель, может быть записано в виде:

$$I = \frac{\alpha \sqrt{2} N^{3/2}}{\sqrt{\pi} R^2} \left(\frac{p_\infty}{T} \right)^2 \frac{\sqrt{\gamma M}}{\rho} \left(\frac{p}{p_\infty} \right)^2 \exp \left[- \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 kT (RT \ln p/p_\infty)^2} \right] \quad (2.5)$$

где I — скорость образования капель в 1 см³ за 1 сек; N — число Авогадро и α — коэффициент аккомодации на поверхности капелек.

Если значения $\ln I$, рассчитанные по уравнению (2.5) для некоторого вещества, представить как функцию $\ln(p/p_\infty)$, то полу-

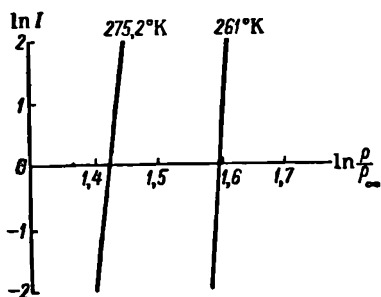


Рис. 2.2. Зависимость скорости образования капелек от величины пересыщения (расчеты сделаны для паров воды по уравнению Беккера — Дёринга).

чатся графики, подобные представленным на рис. 2.2. Из них следует, что скорость образования капелек при пересыщениях ниже определенной величины (для паров воды в воздухе при 260°K это примерно 5-кратное пересыщение) ничтожно мала, но выше этой величины растет так быстро, что можно говорить о критическом пересыщении, при котором конденсация становится заметной. Это согласуется с результатами, полученными в камере Вильсона, где водяной пар, очищенный насколько это возможно, от загрязнений и ионов, подвергался быст-

рому адиабатическому расширению. Беккер и Дёринг вывели также уравнение для скорости образования кристаллов непосредственно из пара.

Имеются некоторые сомнения в возможности применения уравнения Томсона — Гиббса к ядрам конденсации, состоящим из нескольких молекул. Как это ни удивительно, значения поверхностного натяжения, измеренные для макроскопических объемов жидкой фазы и подставленные в уравнение Беккера — Дёринга, согласуются с опытом. Впрочем, по замечанию Бредли¹⁷, критические ядра нередко содержат ~100 молекул и уменьшение удельной поверхностной энергии для них, вероятно, порядка 10%.

Упомянутые теории образования капель из пересыщенного пара позволили удовлетворительно объяснить явления, происходящие при адиабатическом расширении пара в камере Вильсона, однако их не так легко применить к процессу образования аэрозолей при

конденсации пара в нейтральном газе. Уравнения Беккера — Дёринга и Френкеля описывают стационарное состояние, в котором капли, достигнув определенных размеров, удаляются из системы, а потеря вещества компенсируется притоком новых молекул пара. Более реальны системы, из которых капли не удаляются, а продолжают расти за счет молекул и небольших молекулярных агрегатов; при этом пересыщение постепенно падает. Таков обычный механизм образования конденсационных аэрозолей.

Корнер¹⁸ теоретически исследовал образование аэрозолей при охлаждении смеси пара и газа и дал приближенное решение, из которого видна зависимость среднего размера частиц от скорости охлаждения. Он предположил, что посторонние ядра отсутствуют и что аэрозоль на всех стадиях образования разбавлен настолько, что коагуляцией можно пренебречь. При этом модель настолько идеализировалась, что становилась далекой от практических условий получения аэрозолей. Однако использованный Корнером метод анализа может быть распространен и на физически более сложные системы.

Формула Туницкого¹⁹ для зависимости числа капель, образующихся при конденсации, от пересыщения находится в хорошем согласии с данными, полученными в камере Вильсона, и с результатами опытов Быкова и Теверовского²⁰, получавших аэрозоли глицерина, анилина и тетралина путем смешения потока горячих паров этих веществ с холодным воздухом, свободным от ионов и пыли.

Новые экспериментальные методы изучения кинетики спонтанной конденсации рассматриваются в интересной работе Хигучи и О'Конского²¹. Используя охлаждение в турбулентной струе (см. стр. 33) и фотоэлектрический счетчик для определения числа образующихся аэрозольных частиц, эти авторы измерили скорость возникновения частиц из нескольких веществ при различных пересыщениях. Для дибутилфталата было получено хорошее согласие с теорией Беккера — Дёринга. Большие отклонения для триэтиленгликоля, по-видимому, можно объяснить действием водородных связей на структуру ядер критического размера*.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ НА ПОСТОРОННИХ ЧАСТИЦАХ

Нерастворимые ядра

Если в паре присутствуют твердые посторонние частицы, поверхность которых смачивается конденсирующейся жидкостью, это

* В последнее время в связи с развитием ракетной техники большое внимание стало уделяться конденсации паров в сверхзвуковых соплах¹⁴⁹, в которых были достигнуты очень большие пересыщения — 430 для водяного и 10^{12} для ртутного пара¹⁵⁰. В таких соплах удалось получить помимо водяных¹⁵¹ и высокодисперсных ледяных¹⁵² аэрозолей также аэрозоли углекислоты и азота^{153, 154}. Эти аэрозоли быстро испаряются, и размер частиц в них определялся расчетным путем. Вводя в сопло горячие пары хлоридов ртути и алюминия¹⁵⁵, а также ртутные пары¹⁵⁶ и давая им расширяться в вакуумную камеру, удалось получить устойчивые высокодисперсные аэрозоли этих веществ. (Прим. ред.)

облегчает конденсацию. Проще всего объяснить это явление тем, что на поверхности частиц адсорбируется тонкая пленка пара. Поэтому в дальнейшем частицы ведут себя как капельки той же величины, и критическое пересыщение зависит от размеров частиц согласно уравнению Томсона — Гиббса. Но это объяснение правильно лишь отчасти: если бы размер посторонних частиц был единственным фактором, определяющим их свойства в качестве ядер конденсации, то пар мог бы конденсироваться и без таких частиц, и в отсутствие заметного пересыщения на стенках сосуда, поскольку стенки можно считать практически плоскими ($r = \infty$). Из фольмеровской теории конденсации на плоской поверхности⁶ следует, что критическое пересыщение (для определенной скорости образования капелек) должно возрастать с увеличением краевого угла, образуемого жидкостью на данной поверхности. В своих опытах, проведенных в диффузионной камере, Туми²², используя стеклянные пластинки, покрытые пленками веществ с различной гидрофобностью, показал, что критические пересыщения во всей исследованной области значений краевого угла хорошо согласуются с теорией Фольмера. Дальнейшее развитие теории было сделано Флетчером^{23, 24}, который представил свойства ядер конденсации, состоящих из нерастворимых частиц, в функции их размеров и образуемых на них жидкостью краевых углов. Ясно, что частицы могут быть эффективными ядрами конденсации лишь в том случае, если они не только достаточно велики, но и в достаточной степени смачиваемы.

Важна также структура поверхности. Крупные ямки и выступы на гладкой поверхности будут снижать критическое пересыщение, а очень мелкомасштабные неоднородности, такие как сдвиги решеток на поверхностях кристаллов, могут служить местами предпочтительной конденсации, но, вероятно, не могут заметно изменить величину критического пересыщения.

В том случае, когда посторонние частицы изоморфны с конденсирующимся веществом, последнее может образовывать твердую фазу, хотя в отсутствие частиц получились бы жидкие капли. Это было наглядно продемонстрировано в опытах Воннегата²⁵ по образованию кристаллов льда на частицах дыма иодида серебра. Лед осаждался из переохлажденного водяного тумана при значительно более высоких температурах, чем в отсутствие иодида. Воннегат предположил, что удивительная активность иодида серебра в этом процессе объясняется тем, что он имеет гексагональную кристаллическую структуру и параметры его кристаллической решетки близки к параметрам льда.

Это объяснение существовало в течение нескольких лет, но в настоящее время оно не может считаться полным. В недавно опубликованной работе Эдвардса и Эванса²⁶ высказано предположение, что вещество с хорошими льдообразующими свойствами должно, кроме того, обладать незначительным поверхностным зарядом и небольшой гидрофобностью, т. е. вода должна давать умеренный

краевой угол на веществе. Многие из хороших льдообразователей (AgI , PbI_2 , CuS и холестерин) действительно обладают слабой гидрофобностью. Из измерений краевых углов водных растворов на иодиде серебра следует, что гидрофобность и льдообразующая способность изменяются примерно одинаково при изменении поверхностного заряда. Эдвардс и Эванс предположили поэтому, что вещество, имеющее близкую ко льду структуру и низкий суммарный поверхностный заряд, может все же не обладать достаточной льдообразующей способностью, если индивидуальные поверхностные его атомы не несут малых зарядов. Гидрофобность же поверхности как раз и указывает на слабую зарядку поверхностных атомов.

Применение искусственных льдообразующих ядер к вызыванию дождя из облаков рассмотрено в главе 12.

Растворимые ядра

Если ядра состоят из вещества, растворяющегося в конденсирующейся жидкости, то давление пара этой жидкости понижается, а следовательно, уменьшается и пересыщение, необходимое для начала конденсации. Если раствор и чистый растворитель имеют одинаковую кривизну поверхности, то давление пара над раствором меньше на величину δp , которая определяется по уравнению:

$$\frac{\delta p}{p} = CN \quad (2.6)$$

где N — число молей растворенного вещества на 1000 г раствора, а C — величина, зависящая от природы растворяемого вещества и почти не зависящая от его концентрации.

Если в капле радиусом r и плотностью ρ содержится m граммов растворенного вещества с молекулярным весом M , то

$$N = 1000 \frac{m}{M} / \frac{4}{3} \pi r^3 \rho = 750 \frac{m}{\pi r^3 \rho M}$$

и следовательно,

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{750mC}{\pi r^3 \rho M} \quad (2.7)$$

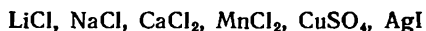
Тогда условие равновесия давления пара над поверхностью капли может быть записано в виде²⁷:

$$\frac{p}{p_\infty} = \exp \left(\frac{2\gamma M}{RT\rho r} \right) - \frac{750mC}{\pi r^3 \rho M} \quad (2.8)$$

Как показано в гл. 12, это уравнение является основным для конденсации паров воды на ядрах конденсации в атмосфере. Более сложное уравнение, применимое для ядер конденсации, но приводящее к незначительным отличиям в числовых результатах, было получено Мейсоном²⁸.

Способность различных неорганических ядер вызывать конденсацию пересыщенных паров воды в диффузионной камере была

исследована Шиффом, Шиффом и Гендроном²⁹. Они нашли, что эффективность ядер возрастает в следующем порядке:



При этом не наблюдается никакой связи между способностью ядер вызывать конденсацию и их физическими или химическими свойствами. Потребуется исследовать очень широкий ряд соединений, прежде чем появится возможность установить зависимость эффективности ядер от их растворимости, гигроскопичности или кристаллической структуры.

Роль ионов при конденсации пара

Хорошо известно, что ионы могут выполнять роль ядер конденсации. В присутствии ионов образование капель в камере Вильсона происходит при более низких пересыщениях. Объясняя это явление, Дж. Дж. Томсон³⁰ рассматривал каждую каплю как заряженный проводник с электрическим зарядом q , равномерно распределенным по всей поверхности. Заряд стремится разъединить молекулы в капле, увеличить ее поверхность и понизить давление пара, в то время как действие поверхностного натяжения противоположно. Совместное действие поверхностного натяжения и электрического заряда на давление пара может быть представлено в виде уравнения:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\gamma}{r} - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_1 r^4} \quad (2.9)$$

где ϵ_1 — диэлектрическая постоянная газообразной среды, окружающей каплю.

Однако иногда капли несут лишь по одному элементарному заряду, вызывающему их поляризацию. При этом эффективный заряд будет зависеть теперь и от ϵ_2 — диэлектрической постоянной конденсирующейся жидкости, и в этом случае:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\gamma}{r} - \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \cdot \frac{q^2}{8\pi r^4} \quad (2.10)$$

Как показали Томфер и Фольмер³¹ и Глозиос³², величины ϵ_1 и ϵ_2 могут намного отличаться от нормальных значений, свойственных большим объемам жидкостей и газов.

Если предположить, что поверхностное натяжение γ не зависит от размеров капель, то равновесные пересыщения p/p_∞ для капель различного радиуса могут быть представлены кривой 1 на рис. 2.3, где $\ln p/p_\infty$ имеет максимум при

$$r_{\text{кр}} = \left[\frac{q^2}{4\pi\gamma} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \right]^{1/3} \quad (2.11)$$

Отсюда следует, что p/p_∞ не может превысить значения, соответствующего $r_{\text{кр}}$, без образования тумана. В противоположность

этому, при отсутствии зарядов (кривая 2) отношение p/p_∞ с уменьшением r увеличивается до бесконечности.

На рис. 2.3 все точки, лежащие на кривых, характеризуют равновесные состояния. Точки, лежащие ниже кривой 1, соответствуют условиям испарения капель. Капли, соответствующие точкам выше кривой, будут расти одним из двух путей: если конденсация происходит на заряженной капле, представленной точкой А, то она приведет к точке А' на левой ветви кривой 1; здесь рост капли остановится. Если же конденсация не приводит к какой-либо точке на кривой 1, как например, из точки В, то заряженная капля будет расти бесконечно до тех пор, пока внешние факторы не снимут пересыщения.

По уравнению (2.11), для капель воды с одним элементарным зарядом при 0°C $r_{\text{кр}} = 6 \cdot 10^{-8}$ см и $p/p_\infty = 4,2$. Эта величина очень близка к критическому пересыщению, определенному экспериментально (см. ниже).

Хотя по уравнению (2.10) эффективность положительных и отрицательных ионов одинакова, экспериментально было найдено, что для начала роста капель на ионах разных знаков, требуется различное пересыщение. В табл. 2.2 представлены критические пересыщения, найденные Шаррером¹⁶ для конденсации паров некоторых жидкостей на ионах. Величины $(p/p_\infty)_{\text{теор}}$ рассчитаны по уравнению (2.9), а $(p/p_\infty)_{\text{эксп}}$ приведены для того знака ионов, при котором конденсация происходит легче. Там, где приведены оба знака, заметных различий не наблюдалось.

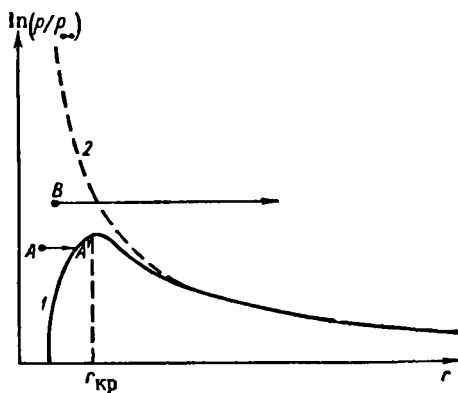


Рис. 2.3. Равновесное давление пара заряженных (1) и незаряженных (2) капелек.

Таблица 2.2

Критические пересыщения паров на ионах

Вещество	M	ρ , г/см ³	γ , дин/см	p/p_∞		Знак иона
				теория	эксперимент	
Вода	18	1,00	76,5	4,46	4,14	—
Этиловый спирт	46	0,81	23,1	2,52	1,94	+
Метиловый спирт	32	0,81	24,7	2,07	2,95	+
Бензол	78	0,92	33,3	11,40	4,94	+—
Четыреххлористый углерод	154	1,63	31,1	12,70	6,0	+—
Хлороформ	119	1,50	30,3	7,4	3,45	+
Хлорбензол	112	1,15	38,0	30,0	8,9	—

Дж. Дж. Томсон объяснял большую эффективность отрицательных ионов наличием на незаряженной капле воды естественного поверхностного двойного электрического слоя с отрицательными зарядами на внешней стороне. Как нашли однако Леб, Кип и Эйнарсон³³ из опытов в камере Вильсона, пары анилина, этилиодида, хлорбензола и толуола легче конденсируются на отрицательных ионах, пары этилового и метилового спирта, уксусной кислоты и бутилбромиды — на положительных, а пары бензола, нитробензола, хлороформа и ацетона индифферентны к заряду. При этом авторы считают, что зародышевые капельки псевдокристалличны с направленными межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами сцепления. Если приближающийся к зародышу молекулярный диполь ориентируется под действием заряда так, что входит в решетку псевдокристалла в благоприятном положении, то будет наблюдаться зависимость от знака иона.

Леб считает, что у воды атомы кислорода направлены наружу поверхности псевдокристалла, поэтому отрицательный заряд зародышевой капли ориентирует приходящие из пара молекулы воды таким образом, что они могут легко конденсироваться. У спиртов, по мнению Леба, внешней является углеродная цепь и предпочтительнее будут иметь положительные ионы. Леб считает также, что зародышевые ядра не образуются вокруг ионов, а последние захватываются капельками и могут влиять на их рост. Эта точка зрения до некоторой степени отличается от взглядов Зандера и Дамкёлера³⁴; тот факт, что для конденсации водяного пара при температурах ниже -62°C знак иона не имеет значения, объясняется, по мнению этих авторов, тем, что вокруг иона в кристалле льда затруднено образование дипольной атмосферы¹⁷.

ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ АЭРОЗОЛИ

Аэрозоли многих неорганических и органических веществ часто получают, либо пропуская слабый поток воздуха, создаваемый вентилятором, над нагреваемым в чашке веществом, либо продувая очищенный от пыли воздух над веществом, нагретым в маленькой лодочке. В первом случае условия конденсации и разбавления пара практически не контролируются, и поэтому не удивительно, что образующиеся при этом аэрозоли заметно полидисперсны и даже в самой ранней стадии образования имеют широкий интервал размеров частиц. Применяя второй способ и тщательно контролируя условия, Уайтлоу-Грей и Паттерсон³⁵ смогли получить воспроизводимые аэрозоли, особенно стеариновой кислоты. Хотя эти аэрозоли и уступают по монодисперсности аэрозольям, полученным в генераторе Ла Мера (см. ниже), тем не менее они содержат частицы сравнительно близкого размера. По этому способу лодочка, содержащая навеску испаряемого вещества, помещается в длинную нагреваемую трубку. Через трубку непрерывно продувается с определенной скоростью воздух, который

вместе с паром вещества поступает в камеру, где быстро охлаждается. Для создания равномерной концентрации аэрозоля воздух в камере перемешивается вентилятором. Для того, чтобы сильным потоком воздуха не сдуло вещество из лодочки, его следует предварительно расплавить или, если это по каким-либо причинам невозможно, прикрыть экраном *.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ПУТЕМ МЕДЛЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРА НА ЯДРАХ КОНДЕНСАЦИИ

Свойства аэрозолей, проявляющиеся при седиментации, осаждении на препятствиях, фильтрации, поглощении света, задержке их в дыхательных путях, токсичность их для насекомых и т. д. в сильной степени зависят от размеров частиц. Изучение этих свойств намного упрощается при работе с аэрозолями, частицы которых имеют одинаковые размеры. Впервые монодисперсные аэрозоли, с размером частиц, отличавшимся не больше, чем на $\pm 10\%$ от среднего значения, были получены Синклером и Ла Мером³⁶ путем тщательно регулируемой конденсации пара на соответствующих ядрах конденсации **. На рис. 2.4 представлена схема одного из служащих для этой цели генераторов.

Вещество, из которого хотят получить аэрозоль, нагревают в стеклянном кипятильнике 1 до $100-200^\circ\text{C}$ (в зависимости от точки кипения вещества и желаемого размера частиц). Сухой воздух или азот, очищенный от взвешенных частиц, пропускают над жидкостью (или расплавом) или барботируют через нее и смешивают затем с другим потоком чистого сухого воздуха или азота, содержащего регулируемое количество ядер конденсации, полученных в колбе 2. Смесь газа, пара и ядер конденсации проходит через два небольших сопла в перегреватель 3, где при $\sim 300^\circ\text{C}$ случайные брызги и капельки, образовавшиеся при барботаже испаряются, а ядра конденсации перемешиваются с паром. После этого газовая смесь проходит по длинному воздушному холодильнику с двойными стенками, где медленно и равномерно охлаждается. Пар становится пересыщенным и равномерно конденсируется на ядрах конденсации, образуя мелкие аэрозольные частицы. Кипятильник 1 и перегреватель 3

* Конденсационные аэрозоли можно получать из любых твердых и жидких материалов, но в случае летучих веществ для этого необходимо очень сильное охлаждение их пара (см. стр. 43), а высококипящие вещества следует нагревать настолько, чтобы давление их пара достигло порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ мм рт. ст. При таких низких давлениях образуются весьма высокодисперсные аэрозоли с ничтожной весовой концентрацией. При повышении температуры и давления пара возрастают размер и концентрация частиц и степень их агрегации.

При накаливании высококипящих твердых материалов наряду с испарением и последующей конденсацией их пара в виде аэрозоля улетучиваются и конденсируются также содержащиеся в этих материалах загрязнения. Однако при длительном накаливании концентрация аэрозолей из загрязнений постепенно падает и в конце концов остается лишь аэрозоль из чистого вещества¹⁵⁷. Его концентрация обычно также медленно падает с течением времени вследствие рекристаллизации, ведущей к снижению скорости испарения вещества. (Прим. ред.)

** Методы получения монодисперсных аэрозолей рассмотрены в обзоре Н. А. Фукса и А. Г. Сутугина¹⁵⁸. (Прим. ред.)

помещены в изолированных боксах, нагреваемых электрическим током и имеющих терморегуляторы для уменьшения температурных флуктуаций, способных нарушить монодисперсность получаемых аэрозолей.

Экспериментатор по своему усмотрению может выбрать тип ядер конденсации. Вполне пригодны ионы, получающиеся в электрической дуге или искровом разряде. Однако лучшие результаты для многих веществ дают очень мелкие частицы хлорида натрия, легко получаемые при искровом разряде между электродами, пропитанными раствором NaCl , или при испарении NaCl с проволоки 4, нагреваемой до невысокой температуры электрическим током. Во втором случае

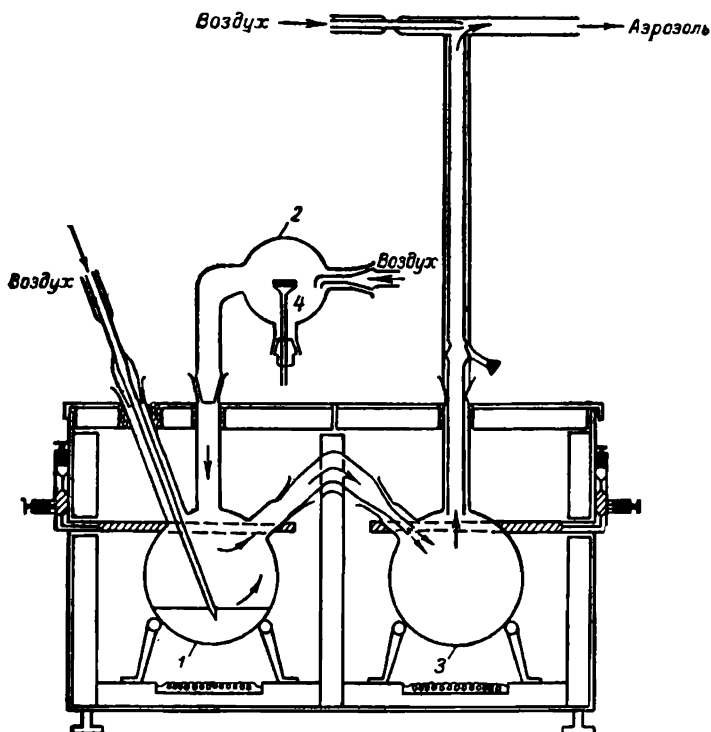


Рис. 2.4. Генератор монодисперсных аэрозолей по Синклеру—Ла Меру.

количество ядер легко регулируется изменением температуры проволоочки. С успехом можно также использовать мелкие частицы хлорида натрия, получающиеся распылением разбавленных водных растворов соли и последующим высушиванием капелек при пропускании над концентрированной серной кислотой³⁷. Кроме того, пары, выделяющиеся при комнатной температуре из серной кислоты умеренной концентрации, сами являются отличным источником ядер конденсации для получения аэрозолей серы, стеариновой кислоты, диоктилфталата и других паров^{38, 39}.

Размер частиц, выходящих из холодильника, в некоторой степени можно регулировать, изменяя концентрацию ядер конденсации. Однако более надежным способом является изменение температуры кипятильника, которая вместе с количеством газа, идущего на разбавление, определяет степень пересыщения пара, охлаждаемого в холодильнике до определенной температуры. Равномер-

ность роста частиц достигается путем медленного равномерного охлаждения, обеспечивающего однородность условий конденсации и роста капель на ядрах. Для уменьшения коагуляции при выходе из холодильника аэрозоль немедленно разбавляется большим объемом чистого сухого воздуха. Примечательно, что весьма монодисперсные аэрозоли получают из ядер конденсации, неодинаковых по величине. Это происходит вследствие того, что рост капелек происходит за счет диффузии по закону:

$$\frac{dz^2}{dt} = \text{const}$$

так что $r^2 = r_0^2 + kt$, где r_0 — первоначальный радиус капелек (т. е. радиус ядер), t — время и k — константа. Величина $kt \gg r_0^2$ и практически одна и та же для всех частиц. Поэтому и конечный размер частиц почти один и тот же, независимо от r_0 . Рассмотрим два ядра конденсации, имеющих радиусы 0,01 и 0,02 мк. Предположим, что за время t радиус первого увеличился до 0,11 мк, тогда $kt = 0,012 \text{ мк}^2$, и за то же время радиус второго ядра увеличился до 0,111 мк. Таким образом, если радиусы ядер, на которых выросли капли, различались на 100%, для самих капель разница составляет только 1%. Строго говоря, этот простой вывод относится только к изолированным индивидуальным капелюкам, однако Рейс⁴⁰, Фриш и Коллииз^{41, 42} обобщили его и применили к системам конкурирующих частиц, растущих за счет диффузии.

Этот метод получения аэрозолей применим ко многим чистым жидкостям и твердым веществам, имеющим температуру кипения между 300 и 500°С и испаряющимся без заметного разложения (например, олеиновой и стеариновой кислотам, дибутилфталату, трифенил- и трикрезилфосфатам; канифоли, ментолу, хлориду аммония, сере и т. д.). Из веществ твердых при комнатной температуре, например серы, часто получают аэрозоли, состоящие из переохлажденных жидких капелек⁴³. Этим методом не могут быть получены монодисперсные аэрозоли из загрязненных веществ или жидкостей, имеющих широкий интервал температур кипения.

В генераторе, описанном выше, легко получают монодисперсные аэрозоли с частицами диаметром до 5 мк. Чтобы получить более крупные частицы, необходимо увеличить концентрацию пара, барботируя газ через пористый диск, погруженный в жидкость в кипятыльнике, и направить вниз холодильник — тогда быстро седиментирующие частицы смогут выйти из него.

Таблица 2.3

Распределение по размерам частиц, полученных в генераторе Ла Мера

Температура кипятиль- ника, °С	Число измеренных частиц	Средний диаметр, мк	Квадратичное отклонение, мк	Интервал диаметров, мк	Максималь- ные отклоне- ния, % от среднего
110	15	0,94	0,06	0,84—1,04	±11
110	39	0,94	0,07	0,84—1,06	±11
112	8	0,95	0,06	0,88—1,02	±8
113	7	1,16	0,08	1,04—1,26	±11
113	8	1,04	0,07	0,96—1,16	±11
114	12	1,23	0,05	1,16—1,32	±6
118	25	1,92	0,09	1,76—2,10	±10
120	13	2,20	0,13	2,00—2,40	±9

В табл. 2.3 представлены результаты серий измерений⁴⁴ по определению степеней монодисперсности и распределению размеров частиц в аэрозолях стеа-

риновой кислоты, полученных в генераторе Ла Мера. В чистом генераторе, заправленном свежей стеариновой кислотой, при определенной температуре термостатов, кипятильника и перегревателя и определенной скорости течения

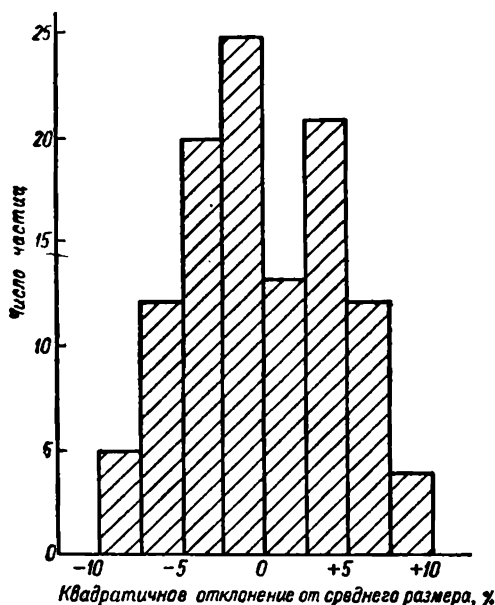


Рис. 2.5. Распределение частиц по размеру в аэрозоле, полученном в генераторе Ла Мера ⁴⁴.

который пригоден для получения частиц со средним диаметром около 1 мк. Генератор, модифицированный Лассеном ⁴⁷, позволяет получать аэрозоли со средним размером частиц от 0,3 до 1,4 мк.

УЛЬТРАТОНКИЕ МОНОДИСПЕРСНЫЕ АЭРОЗОЛИ

Ла Мер, Инн и Вильсон ⁴⁸ применили генератор аэрозолей для получения из некоторых веществ монодисперсных аэрозолей с частицами размером 0,01 мк и меньше. Нижний предел размеров частиц в этих аэрозолях, по-видимому, определяется большой скоростью испарения очень мелких капелек или же критическим размером конденсационных зародышей, близким к 0,002 мк. Подходящими веществами для этой цели являются серная кислота (99%-ная), олеиновая кислота, дибутил- и диоктилфталат. Серная кислота интересна тем, что ей не нужны посторонние ядра конденсации: ее пар конденсируется спонтанно, образуя довольно монодисперсные аэрозоли. Для получения аэрозолей из других веществ необходимы ядра конденсации из хлорида натрия, однако при этом получают более монодисперсные аэрозоли. Ультратонкие аэрозоли генерируются, как правило, при сравнительно низких температурах; чрезвычайно высокая степень дисперсности достигается при температуре кипятильника $\sim 50^\circ\text{C}$.

азота и воздуха, идущего на разбавление, интервал размеров частиц лежал в пределах $\pm 11\%$ от среднего.

На рис. 2.5 эти результаты усреднены и сведены в одну гистограмму, причем на оси абсцисс отложены отклонения, выраженные в % от среднего размера частиц.

Измерения, сделанные перед тем, как возникла необходимость перезарядить аппаратуру свежей стеариновой кислотой, показали, что максимальное отклонение размеров частиц от среднего значения возросло до 20% и на кривой распределения частиц по размерам появилось плато. Таким образом, накопление в генераторе продуктов разложения приводит к увеличению интервала размеров частиц. Если аэрозоли получают из жидкого вещества, то это явление можно уменьшить, подавая в кипятильник столько тонко распыленной жидкости, сколько ее уносится из генератора в виде пара и аэрозольных частиц ⁴⁵. Раппопорт и Вейншток ⁴⁶ описали упрощенный генератор, в котором равновесие достигается быстрее и

Прямое определение размеров частиц в таких аэрозолях крайне трудно. Электронная микроскопия мало пригодна из-за растекания капелек на сеточке и быстрого их испарения. Измерение поляризации рассеянного света возможно лишь для капелек диаметром больше 0,16 мк. Однако, как показали Ла Мер, Инн и Вильсон⁴⁸, эти трудности можно преодолеть, «выращивая» частицы до размеров, при которых могут быть использованы методы светорассеяния.

С этой целью порция ультратонкого аэрозоля вводится в сосуд, дно и стенки которого смочены «задающим» (имеющим заданную концентрацию) раствором вещества аэрозоля в летучем растворителе. Например, для аэрозоля серной кислоты используется ее водный раствор, для аэрозолей дибутил- и диоктилфталата — их растворы в толуоле или ксилоле, а для олеиновой кислоты — ее раствор в хлороформе. Пары растворителя диффундируют к капелькам аэрозоля, которые начинают очень быстро расти до тех пор, пока парциальное давление пара над ними не сравняется с давлением пара задающего раствора. Равновесное состояние достигается почти мгновенно и, судя по неизменному положению красной линии в спектре Тиндаля высшего порядка (см. главу 4), сохраняется в течение долгого времени. Согласно закону Рауля, капли и задающий раствор должны иметь один и тот же состав. Таким образом, рост капельки от начального радиуса r до конечного r_g будет определяться предельным фактором роста k :

$$k = \frac{r_g}{r} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{1/3} \quad (2.12)$$

где V_1 и V_2 — объемы растворителя и растворенного вещества в задающем растворе. Таким образом, для того чтобы частицы аэрозоля диоктилфталата выросли по радиусу в 4 раза, задающий раствор должен содержать 63 части толуола на 1 часть диоктилфталата. Размер частиц укрупненного аэрозоля может быть определен любым подходящим способом, а исходный размер рассчитан по уравнению (2.12). Если укрупненный аэрозоль перенести в другой сосуд, стенки которого смочены раствором, содержащим меньшее количество толуола, то можно наблюдать процесс «усушки» капель⁴⁹. При этом размеры новых частиц определяются составом задающего раствора во втором сосуде.

Выше предполагалось, что при равновесии состав выросших капелек идентичен составу задающего раствора. Однако для очень мелких капелек, для которых становится заметным увеличение давления пара вследствие кривизны поверхности, это допущение уже не верно. Для того чтобы находиться в равновесии с задающим раствором, эти капельки должны содержать меньшее количество растворителя. Ла Мер и Грин² показали, что благодаря этому эффекту, описываемому уравнением Томсона — Гиббса, капельки не достигают размеров, рассчитанных по уравнению (2.12). В действительности фактор роста k' меньше k . Его величина может быть выражена так:

$$k' = \left[1 + \left(\frac{N_1'}{N_2'} \right) \left(\frac{V_1^0}{V_2^0} \right) \right]^{1/3} \quad (2.13)$$

Здесь V_1^0 и V_2^0 — молярные объемы чистого растворителя и растворенного вещества; N_1' и N_2' — фактические молярные фракции растворителя и растворенного вещества в выросшей капле. Таким образом, фактор k' зависит как от состава задающего раствора, так и от начального размера капелек. Поправка становится значительной для капелек радиусом меньше 1 мк, если в качестве летучего растворителя используется толуол или хлороформ.

Тот же принцип выращивания капелек используется в укрупнителе частиц, описанном Коганом и Бурнашевой⁵⁰. Поток укрупняемого аэрозоля быстро

смешивается с потоком горячего азота, содержащего пары высококипящей жидкости (например, дибутилфталата). При выполнении некоторых условий, пар конденсируется только на аэрозольных частицах и получается довольно мономодисперсный туман. При этом средний размер капелек не зависит от концентрации аэрозоля, если она не превышает 10^6 частиц/см³.

Фукс и Сутугин⁵¹ предложили способ получения воспроизводимых ультратонких аэрозолей путем пропускания фильтрованного азота над нагретым хлоридом натрия с последующим быстрым разбавлением фильтрованным воздухом. Соль наносится на керамические колечки, находящиеся в кварцевой трубке и равномерно нагреваемые в электропечи до $\sim 600^\circ\text{C}$. Измерения, проведенные в диффузионной батарее (см. стр. 179), показали, что аэрозоль довольно мономодисперсен. Радиус частиц можно варьировать в пределах от 0,7 мкм до нескольких микрон. Концентрация и размер частиц могут регулироваться и поддерживаться постоянными в течение многих часов.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ СМЕШЕНИИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАРЫ И ИМЕЮЩИХ РАЗНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ

Аэрозоли нередко образуются в природе, в лабораториях и в промышленности путем смешения двух потоков газа, содержащих пар вещества и настолько различающихся по температуре, что при их смешении создается пересыщение. В простом случае полного смешения данных объемов двух газов температура и концентрация пара в образующейся смеси и степень пересыщения могут быть рассчитаны по уравнениям теплового и материального балансов. Если p_1 и p_2 — парциальные давления пара в обоих газах, n — отношение молярных концентраций обоих газов в смеси, а p и T — парциальное давление пара в смеси и ее абсолютная температура, то степень пересыщения S может быть рассчитана по уравнению:

$$S = \frac{p}{p_{\text{нас}}} = \frac{p_1 + p_2 n}{(1 + n) p_{\text{нас}}} = \frac{p_1 + p_2 n}{(1 + n) \exp\left(A - \frac{B}{T}\right)} \quad (2.14)$$

где $\exp\left(A - \frac{B}{T}\right)$ — выражение Клаузиуса для давления насыщенного пара $p_{\text{нас}}$. Значение T определяется из аналогичного уравнения:

$$T = \frac{T_1 + T_2 b n}{1 + b n} \quad (2.15)$$

где b — отношение молярных удельных теплоемкостей обоих газов.

Однако следует иметь в виду, что при смешении газов в известные моменты могут возникнуть локальные более высокие пересыщения, особенно в случае турбулентного смешения двух свободных газовых потоков, например при впускании струи горячего пара в холодный атмосферный воздух. Температура и парциальное давление в каждой точке зоны смешения определяются с помощью тех же уравнений. Однако, как показал Амелин⁵², значение n изменяется от $n=0$ на границе между зоной смешения и одним газом до $n=\infty$ на границе между зоной смешения и другим газом. Поэтому для некоторого значения $n=n_{\text{max}}$, которое мо-

жет быть рассчитано из уравнений (2.14) и (2.15), пересыщение S достигает максимально возможной в данных условиях величины. Точки, в которых $n = n_{\max}$, образуют в зоне смешения непрерывную поверхность максимального пересыщения. Если $S_{\max}$ превышает критическое пересыщение в данных условиях, то в слое, примыкающем к этой поверхности, происходит конденсация пара.

На рис. 2.6 представлена схема смешения горячего влажного воздуха, выходящего из отверстия, с атмосферным воздухом. Начало зоны турбулентного смешения представляет собой кольцообразное пространство, окружающее конусообразное ядро, внутри которого сохраняются начальные условия выходящего потока ($n=0$). На небольшом расстоянии от отверстия ядро потока исчезает, и зона турбулентного смешения занимает все сечение струи.

Свои расчеты конденсации в свободных газовых потоках Амелин подтвердил серией опытов.

Струя теплого влажного воздуха, выходящая из небольшой насадки, смешивалась в большом цилиндре с внешним потоком чистого холодного воздуха,двигающимся в том же направлении. Расстояние от отверстия насадки, на котором появлялся туман в зоне смешения и где $S_{\max}$ достигало значения критического пересыщения, определяли, осматриваясь на постепенном изменении температуры внешнего потока, а также с помощью конуса Тиндаля. Соответствующие значения $n_{\max}$ были рассчитаны по уравнениям (2.14) и (2.15) для известных значений T_1 , T_2 , p_1 , p_2 и b . Таким образом были рассчитаны величины $S_{\max}$ при начинающейся конденсации и сопоставлены с величинами критического пересыщения, найденными другими авторами с помощью камеры Вильсона. Совпадение получилось хорошим, но оно могло быть и случайным.

С помощью полуэмпирической модели строения свободной турбулентной струи Хигучи и О'Конски²¹ вывели уравнение для скорости образования тумана в различных точках струи в функции пересыщения, температуры и координат точки. Оно может быть использовано для расчетов образования тумана во всей струе.

Метод Амелина для расчета пересыщения при смешении газов применим для определения условий образования конденсационных аэрозолей в метеорологии и химической промышленности*.

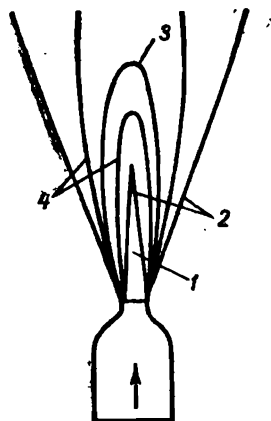


Рис. 2.6. Образование аэрозолей в свободной струе пара (по Амелину⁵²):

1 — пар; 2 — границы зоны смешения; 3 — поверхность максимального пересыщения; 4 — границы зоны конденсации.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПУТЕМ СМЕШЕНИЯ В СТРУЕ

Вещество с точкой кипения выше 250°C имеет настолько низкое давление пара при комнатной температуре, что может насытить

* Работы А. Г. Амелина изложены в его книге¹⁵⁹. (Прим. ред.)

газ, в котором оно диспергировано, без заметной потери массы и образовать сравнительно устойчивый аэрозоль. При температуре, при которой вещество должно испаряться, чтобы образовать пар достаточно быстро, концентрация пара намного превышает требуемую концентрацию, и он должен охлаждаться и разбавляться большим объемом газа. Если пар немедленно смешивается с холодным газом, то конденсация может произойти при столь высокой концентрации пара, что чрезвычайно быстрая коагуляция и образование грубодисперсного аэрозоля будут неизбежны. Если же газ, идущий на разбавление, ненамного холоднее пара, то пересыщение будет невелико. Конденсация задержится до более поздней стадии, а именно до смешения газа, содержащего пар, с атмосферным воздухом. Таким образом, чтобы избежать преждевременной конденсации, целесообразно использовать для разбавления горячий газ, а для того, чтобы конечная стадия разбавления протекала как можно быстрее, необходима высокая скорость течения газа. В опытах по получению тумана из скоростной струи горячих паров минерального масла Ленгмюр⁵³ показал, что, смешивая струю горячего пара с атмосферным воздухом, можно точно и удобно регулировать охлаждение и разбавление пара. Когда такая струя выпускается в холодный воздух, в нее втягиваются большие объемы воздуха и благодаря интенсивной турбулизации пар, смешанный с воздухом, вновь втягивается в струю. При этом образуется огромное количество капелек различной величины. Пока туман еще не остыл, мельчайшие капельки благодаря повышенному давлению их паров весьма быстро испаряются, а пар конденсируется на более крупных каплях. В результате мельчайшие капельки непрерывно исчезают, а крупные растут. Если упругость пара вещества сравнительно велика, то процесс изотермической перегонки происходит с колоссальной скоростью, так как первичные капельки имеют ничтожные размеры. Скорость процесса пропорциональна упругости насыщенных паров при температуре струи.

При испарении высококипящих углеводородных масел время жизни капелек радиусом $0,3 \text{ мк}$ в насыщенном паре равно, по уравнению Ленгмюра (глава 3), $10,6 \text{ мсек}$ при 200°C и 300 сек при 20°C . Таким образом, при высоких температурах перенос вещества от небольших капелек к большим происходит крайне быстро. По мере удаления пара от сопла и разбавления его холодным воздухом давление пара уменьшается и процесс роста капель замедляется. Произвольно выбрав первоначальное распределение капелек, Ленгмюр⁵³ получил следующее уравнение для расчета среднего конечного размера капелек (вывода этого уравнения Ленгмюр не привел):

$$r^3 = \frac{4,8 Z q^{1/2}}{(1 + m_0)^{3/2} v^{3/2}} \quad (2.16)$$

где r — радиус образующихся капелек, см ; q — скорость испарения вещества, г/сек , m_0 — масса воздуха, подаваемая на разбавление

l — пара, g ; v — скорость газов на выходе из сопла, *см/сек*; Z — функция удельного теплосодержания газа, выходящего из сопла (рассчитывается из давления пара, поверхностного натяжения, удельной теплоемкости и теплоты конденсации вещества).

В табл. 2.4 приведены рассчитанные Ленгмюром размеры капелек. В первой графе приведена средняя температура струи на расстоянии x от отверстия; t — время, за которое пар проходит это расстояние. В четвертой графе приведена доля масла, еще находящегося в виде пара f ; r — радиус капелек.

Таблица 2.4

Рост капелек в струе паров масла

Диаметр сопла 0,425 *см*, избыточное давление 0,66 *кг/см²*, расход масла 10 *г/сек*, скорость пара на выходе 143 *м/сек*.

Температура, °C	<i>x. см</i>	<i>t. мсек</i>	<i>f</i>	<i>r, мк</i>
275	9,4	1,1	0,944	0,121
250	11,9	1,7	0,620	0,227
225	14,7	2,6	0,364	0,265
200	17,8	3,8	0,229	0,285
175	21,3	5,4	0,091	0,296
150	25,6	7,9	0,039	0,301
125	31,6	12,0	0,0147	0,304
100	40,6	19,7	0,0050	0,306
75	56,1	37,6	0,0015	0,307
50	90,5	98,0	0,0004	0,308

Мы видим, что практически капельки достигают своего конечного размера на расстоянии 31,6 *см*, где температура убывает до 125° С. Половины своего конечного объема они достигают на расстоянии 13 *см*, т. е. через 2 *мсек* после выхода пара из сопла. Таким образом, в такой высокоскоростной струе пара время, в течение которого может происходить коагуляция, составляет всего несколько миллисекунд.

Преимущества генерации аэрозолей методом смешения в струе привели к постановке ряда теоретических и экспериментальных работ. Среди них следует выделить, как наиболее систематичные работы ^{21, 54, 55}, в которых было изучено влияние различных факторов на образование аэрозолей при истечении горячих паров глицерина из сопла в холодную атмосферу. В соответствии с теорией, эти исследования показали, что изменяя скорость смешения потоков, можно в известных пределах регулировать размер частиц, получаемых при конденсации. Если скорость смешения мала, то конденсация происходит на посторонних ядрах, присутствующих в газах. При этом пересыщение никогда не достигает большой величины, и получающийся аэрозоль состоит из крупных частиц. При быстром же смешении система может достичь такого высокого пересыщения, при котором путем спонтанной конденсации

произойдет быстрое образование очень мелких частиц. Из теоретических исследований следует указать на работу⁵⁶ по моделированию конденсации при смешении в струе. В работе⁵⁷ описаны наблюдения за условиями конденсации в струе.

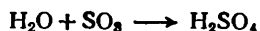
ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Некоторые газы и пары взаимодействуют друг с другом с образованием продуктов, имеющих при обычных температурах низкое давление пара. Так образуется дым NH_4Cl при взаимодействии HCl и NH_3 или туман H_2SO_4 при взаимодействии паров SO_3 и воды. Поскольку газы состоят из свободных молекул, то и реакция должна происходить между последними, и только что возникший продукт реакции также должен находиться в виде свободных молекул. Из них путем агрегации и конденсации образуются очень мелкие жидкие или твердые первичные частицы, скорость возникновения которых определяется степенью пересыщения продукта реакции. Таким образом, образование тумана или дыма при химическом взаимодействии газообразных веществ является по существу конденсационным процессом.

При получении гигроскопичных аэрозолей конденсация начинается с взаимодействия пара вещества с атмосферной влагой. При этом образуются гигроскопичные ядра, на которых вода продолжает конденсироваться до тех пор, пока давление пара образованного таким образом раствора не придет в равновесие с парциальным давлением водяного пара в атмосфере. Тепло, выделяющееся в ходе экзотермичных реакций и разбавления растворов, рассеивается, а благодаря весьма малой величине первичных частиц быстро устанавливается химическое и физическое равновесие. На самой ранней стадии процесса увеличение весовой концентрации аэрозолей, например при возрастании относительной влажности воздуха, приводит не к укрупнению отдельных частиц, а к увеличению их числа. Однако спустя очень короткое время основным фактором, определяющим размер частиц, становится коагуляция, скорость которой пропорциональна квадрату числа частиц в единице объема (см. главу 5) и поэтому тем больше, чем выше весовая концентрация аэрозоля. Аксфорд, Соьер и Сагден⁵⁸ изучили самые ранние стадии возникновения гигроскопических дымов, образующихся при распылении тетраоксида титана и других веществ, используемых для получения дымовых завес. Они показали, что частицы дыма поглощают в среднем одинаковое количество воды, независимо от влажности воздуха. На этой стадии размер частиц дыма практически не зависит от относительной влажности и любые изменения в количестве сконденсированной воды компенсируются изменением числа образующихся частиц.

Гудив с сотрудниками⁵⁹ исследовал кинетику взаимодействия паров серного ангидрида с парами воды и описал механизм обра-

зования тумана серной кислоты при смешении воздушных потоков, содержащих эти вещества. Молекулы серной кислоты, получающиеся по реакции



находятся в состоянии пересыщения и конденсируются, образуя агломераты или ядра H_2SO_4 . Когда они попадают в область, где имеется избыток одного из реагентов, он адсорбируется до тех пор, пока не установится равновесие. В результате возникают сильно рассеивающие свет частицы, образующие хорошо известный туман серной кислоты.

Свойства аэрозолей, образующихся при химическом взаимодействии, зависят от того, насколько быстро газообразные реагенты смешиваются перед реакцией и в какой степени устранена коагуляция путем немедленного разбавления только что полученного аэрозоля. Например, если два реагирующих газа просто вводятся в камеру и реакция идет в результате случайного перемешивания компонентов конвективными токами, то получается полидисперсный, быстро коагулирующий аэрозоль. Напротив, по наблюдениям Фукса и Ошмана⁶⁰, при очень быстром смешении двух потоков, содержащих пары воды и серного ангидрида при парциальных давлениях 1 мм рт. ст., образующиеся капельки тумана серной кислоты более монодисперсны, чем частицы, получаемые обычными химическими методами. Крайне быструю коагуляцию такого тумана с концентрацией $\sim 10^{11}$ частиц/см³ удалось почти полностью предотвратить путем очень быстрого разбавления большим количеством воздуха.

Джиллеспи и Джонстоун⁶¹ измерили величину капелек в аэрозолях, образующихся при смешении паров гигроскопических веществ с влажным воздухом. Изучалось влияние следующих факторов на размер капелек: а) относительной влажности воздуха; б) присутствия посторонних ядер; в) концентрации аэрозольных частиц и г) времени жизни аэрозоля после образования. Установлено, что капельки достигают равновесия с влажным воздухом за доли секунды. Например, когда сухой воздух, содержащий SO_3 , смешивался с влажным воздухом, образуя аэрозоль, содержащий 0,56 мг H_2SO_4 на 1 л, то через 0,5 сек после смешения 50% массы аэрозоля превратилось в капельки мельче 0,45 мк; через 5 мин средний средний диаметр капелек был 1,01 мк. Влияние посторонних ядер на размер капелек, образующихся из гигроскопических паров, по-видимому, определяется количеством энергии, выделяющейся при взаимодействии этого пара с влагой. Если эта энергия велика, как в случае взаимодействия серного ангидрида с парами воды, то происходит спонтанная конденсация, и влияние посторонних ядер невелико. В случае аэрозоля хлористого водорода спонтанной конденсации не наблюдается; она не происходит даже в присутствии солевых ядер, пока в системе нет достаточного количества паров воды, чтобы растворить эти ядра.

Образование смолистых азотсодержащих частиц в светильном газе — еще один пример образования аэрозолей при химическом взаимодействии в газовой фазе. Взаимодействие небольших количеств окиси азота с некоторыми ненасыщенными углеводородами в присутствии кислорода приводит к образованию вязкой жидкости с очень низким давлением пара. Ее можно наблюдать в виде тумана в газгольдере, содержащем газовую смесь. Окись азота реагирует не сразу, а только после некоторого индукционного периода, зависящего от концентрации углеводорода и кислорода, но не окиси азота. Баджер и Драйден⁶² показали, что в статических условиях первоначально образовавшиеся амикроскопические частицы продолжают расти главным образом за счет конденсации паров смолы из газовой фазы. Спустя значительное время после окончания индукционного периода размер частиц будет зависеть от числа частиц, образовавшихся в начальный период спонтанной конденсации, и от концентрации окиси азота.

Из некоторых интересных наблюдений Туми⁶³ следует, что для количественного объяснения образования твердых частиц при взаимодействии в газовой фазе может быть использована классическая теория конденсации. Частицы хлорида аммония из паров аммиака и хлористого водорода в воздухе практически не образуются до тех пор, пока парциальное давление не достигнет вполне определенного значения, после чего даже небольшое его увеличение приводит к образованию густого дыма.

Химическое взаимодействие азота, кислорода и паров воды, содержащихся в воздухе, со следами некоторых газов, например сернистого ангидрида, хлора, аммиака, озона и окислов азота, является важнейшим источником атмосферных ядер конденсации. Твердые частицы могут играть важную роль, адсорбируя газы и пары воды и таким образом увеличивая концентрацию указанных загрязнений, возможно, в растворенном состоянии. Вот некоторые примеры: образование NH_4Cl в присутствии газообразных NH_3 и HCl ; окисление SO_2 в SO_3 и превращение последнего в H_2SO_4 в присутствии паров воды; еще более важное окисление под действием солнечного света SO_2 , растворенного в капельках облаков и туманов, до H_2SO_4 ; взаимодействие серной кислоты и аммиака с образованием сульфата аммония; образование высших окислов азота при воздействии тепла, озона и ультрафиолетового излучения.

Исследования, начатые Хаген-Смитом^{64, 65} и проведенные в течение последних 10 лет, привлекли внимание к химическим реакциям олефинов, содержащихся в атмосфере в ничтожных количествах. В присутствии окислов азота ультрафиолетовый или видимый свет вызывает образование перекисей и озонидов олефинов, разлагающихся затем с выделением озона. Одновременно происходит конденсация водяного пара и образование голубой дымки. В странах с теплым климатом частичное окисление некоторых летучих органических веществ, например терпенов, выделяющихся из растений⁶⁶, сопровождается конденсацией с образованием ма-

кромомолекулярных агрегатов и субмикронных частиц. Обзор по химии атмосферы, в том числе по реакциям образования атмосферных аэрозолей, был недавно опубликован Юнге⁶⁷.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ГОРЕНИИ

Основной механизм образования дыма при горении также заключается в конденсации пара, хотя вследствие высоких температур и быстрого протекания процесса проанализировать его детально невозможно. В зоне реакции молекулы сталкиваются между собой, образуя ядра, из которых путем захвата других молекул вырастают первичные частицы. Можно различить два типа таких частиц: а) кристаллические первичные частицы, образующиеся в том случае, когда отношение энергии активации диффузии молекул к фактору kT достаточно мало и возможна перегруппировка молекул в кристаллическую форму, и б) аморфные первичные частицы, образующиеся в условиях, когда это отношение слишком велико, чтобы допустить такую перегруппировку. Первичные частицы, возникающие при сжигании полоски магния на воздухе, имеют почти идеальную кубическую форму кристаллов окиси магния. В оптическом микроскопе они не видны, но легко различимы в электронном микроскопе (глава 3). С другой стороны, первичные частицы сажи, как показывает электронная микрофотография, имеют почти сферическую форму и аморфное строение. Но в любом случае, после того как частицы покинут зону реакции, начинается коагуляция и образование агрегатов. Например, частицы сажи, получающиеся при неполном сгорании, образуют длинные цепочки.

При сжигании различных видов топлив возникают сложные аэрозоли. Некоторые из них представляют большой теоретический интерес и имеют практическое значение. В сравнительно простом случае горения газов аэрозоли могут образоваться в отсутствие необходимого избытка воздуха, что приводит к появлению коптящего пламени. Хорошо известна также способность некоторых органических веществ дымить при свободном горении на воздухе. Этому вопросу посвящена работа Кларка, Хантера и Гарнера⁶⁹. Авторы нашли, что для углеводородов это зависит не только от соотношения углерода и водорода в молекуле, большое значение при образовании дыма имеют другие факторы, связанные со строением молекул. По мнению Паркера и Вольфхарда⁷⁰, образование свободного углерода в пламени может происходить следующим образом. При пиролизе возникают высшие углеводороды, молекулярный вес и концентрация которых увеличиваются до тех пор, пока в каком-нибудь месте не возникнет пересыщение паров и не начнется конденсация. Образующиеся при этом мельчайшие капельки содержат кристаллические графитовые ядра, непрерывно растущие до тех пор, пока капельки не превратятся целиком в углерод; водород при этом почти полностью улетучивается.

В последние годы при изучении работы двигателей внутреннего сгорания интенсивно исследовалась детонация, возникающая при горении под высоким давлением. Противодетонационный эффект некоторых соединений свинца ряд авторов объясняет поверхностным действием его окиси в аэрозольной форме. Так, Чемберлен и Вальш⁷¹ пришли к выводу, что пары тетраэтилсвинца, нагретые в присутствии кислорода выше 180°C , окисляются до окиси свинца и образуют твердые аэрозольные частицы. Чтобы продемонстрировать это, пары тетраэтилсвинца, полученные при барботаже кислорода или азота через жидкость, налитую в небольшой сатуратор, пропускали через кювету, нагреваемую до высокой температуры. При температуре ниже 165°C в кювете не было даже признаков тумана, но при более высокой температуре появился еле заметный конус Тиндаля, его яркость увеличивалась с повышением температуры, и при 180° он стал очень отчетливым. В этом случае образование аэрозолей объясняется не простым пиролизом, а скорее процессом окисления. В условиях этих опытов маловероятно, чтобы в образовании аэрозолей важную роль играла световая энергия. Тот факт, что температура, при которой появлялся конус Тиндаля, не зависела от применявшегося газа (кислорода или азота), можно объяснить тем, что балонный азот всегда содержит кислород. Как показал Уайтлоу-Грей, при использовании балонного азота возможно даже образование дыма окиси железа из пентакарбонила. Иногда горение в потоке газа используется в лаборатории как способ получения аэрозолей. Например, высокодисперсные аэрозоли окиси железа получают при горении на воздухе струи окиси углерода, содержащей пары пентакарбонила железа. В приборе, использованном Швекендиком⁷², текущая с регулируемой скоростью окись углерода барботировала через склянки с пентакарбонилем и проходила по внутренней трубке горелки, по внешней трубке которой подавался отдельный поток окиси углерода. На выходе из горелки оба потока сгорали на воздухе, и степень дисперсности получаемого аэрозоля могла отчасти регулироваться изменением температуры жидкости в склянках и скоростью потока разбавляющего газа.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ

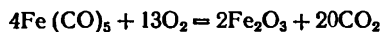
Если электрическая дуга возникает между металлическими электродами при продувании между ними воздуха, то пары металла, выделяющиеся при очень высокой температуре, при охлаждении в воздушном потоке конденсируются в виде дыма. Легко окисляющиеся металлы, например кадмий, свинец, медь, марганец, хром, магний и алюминий, образуют дымы, состоящие из их окислов, в то время как из платины, серебра и золота получают металлические дымы. Дымы, получаемые из меди и железа состоят из смеси различных окислов. При получении дымов этим способом конденсация пара облегчается благодаря присутствию

огромного количества ионов вблизи дуги. По-видимому, большинство первичных частиц образуется путем конденсации на ионах, а не за счет спонтанной конденсации. Поскольку первичные частицы, несомненно, заряжены, начальная их концентрация высока и при разбавлении воздухом снижается сравнительно медленно, следует ожидать, что в таких дымах будут присутствовать агрегаты, сильно различающиеся по числу содержащихся в них первичных частиц, электрическому заряду и размеру. Микроскопические исследования показывают, что это действительно так; агрегаты состоят из длинных цепочек, нередко содержащих многие сотни мельчайших частиц, большинство из которых настолько мало, что они неразличимы в оптическом микроскопе. Для определения структуры и формы агрегатов необходимо использовать электронный микроскоп. Заметим, что для определения химического состава и природы поверхностного слоя частиц предпочтительно применять не рентгенограммы, а электронограммы⁷³ (см. также стр. 74)*.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ФОТОЛИЗА

В фотохимическом конденсационном методе пары вещества, освещенные надлежащим образом, образуют аэрозоль из продукта реакции, обладающего исчезающе малым давлением пара. Фотохимическое образование аэрозолей было обнаружено Тиндалем⁷⁴ много лет тому назад. Направляя пучок света через трубку, содержащую смесь воздуха, паров бутылнитрата и хлористого водорода, он заметил, что свет вызывает химическую реакцию, приводящую к образованию аэрозоля. По мере медленного увеличения размера частиц аэрозоль начинал рассеивать свет. Хорошо известный конус Тиндаля был впервые описан в этой работе.

Позднее оригинальный метод получения дымов окиси железа при фотохимическом разложении разбавленных паров пентакарбонила железа был разработан Яндером и Винкелем⁷⁵. В ультрафиолетовом свете пары карбонила взаимодействуют с атмосферным кислородом по уравнению:



Используя простой способ, описанный авторами, можно легко получить в большом сосуде дым окиси железа с концентрацией 10—100 мг/м³. Для точной дозировки небольшое потребное количество карбонила сначала растворяют в чистом эфире. Определенное количество раствора помещают в колбу и энергично встряхивают до полного испарения раствора. Затем помещают колбу на вращающийся столик и в течение нескольких минут медленно вращают, освещая дуговой лампой. В этих условиях окись железа является единственным твердым конечным продуктом реакции между газообразными компонентами.

* Большой практический интерес представляет получение высокодисперсных материалов возгонкой в плазме^{160, 161}. (Прим. ред.)

Воспроизводимость аэрозолей окиси железа, полученных этим методом, очень хорошая как по весовой концентрации, так и по размеру частиц. В работах^{75, 76} этот метод был использован для получения воспроизводимых дымов с целью изучения коагуляции при различных давлениях. Под микроскопом было замечено, что частицы этих дымов состоят из рыхлых цепочечных агрегатов.

Диметилртуть при освещении ультрафиолетовым светом образует мельчайшие частицы аэрозоля (ртути). При комнатной температуре она имеет заметное давление пара и, кроме того, обладает устойчивостью по отношению к действию кислорода, влаги и видимого света. Поэтому непрореагировавший при облучении остаток паров диметилртути не влияет на свойства аэрозоля. Как показано Хармсом и Яндером⁷⁷, подбирая концентрацию паров диметилртути и время облучения, можно получать репродуцируемые аэрозоли с определенной счетной концентрацией и размером частиц. Нагель, Яндер и Шольц⁷⁸ улучшили методику получения аэрозолей ртути, уменьшив поверхностное окисление капелек ртути, и исключив термическое разложение диметилртути. Эти же авторы тем же способом получили аэрозоль окиси свинца при освещении паров тетраметилсвинца.

Фотохимический метод получения аэрозолей имеет несколько важных преимуществ перед обычными конденсационными методами. Пар, из которого образуется при фотолизе аэрозоль, равномерно распределен по всему объему сосуда, поэтому и образование аэрозоля происходит равномерно во всем сосуде. Кроме того, в этом методе не требуется перемешивания, которое ускоряет коагуляцию, но необходимо для равномерного распределения аэрозолей в других методах. Поэтому нет ничего удивительного в том, что по фотохимическому методу получают хорошо воспроизводимые тонкодисперсные аэрозоли.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Три новых метода получения аэрозолей заслуживают краткого упоминания, хотя систематических работ по ним сделано еще мало. По первому вещество с очень низкой летучестью переводится в пар при нагревании его концентрированного раствора в подходящем растворителе в запаянной трубке до температуры выше критической температуры растворителя. После исчезновения мениска пары растворителя и растворенного вещества равномерно распределяются по трубке. Как показали Уолтон и Томс⁷⁹, если дать смеси паров быстро расшириться и одновременно разбавлять их воздухом, то таким способом можно получать аэрозоли из веществ, имеющих очень низкое давление пара. Нагревая концентрированный водный раствор хромата калия выше критической температуры воды до тех пор, пока трубка не взорвалась, авторы получили аэрозоль хромата калия, в котором большинство частиц имело размер порядка 1 мк. Этот метод, пригодный для получения

аэрозолей из очень низколетучих термически устойчивых веществ, заслуживает дальнейшего изучения.

Во втором методе получения аэрозолей, описанном Смирновым⁸⁰, используется интенсивное локальное охлаждение жидкости с помощью жидкого воздуха (или азота), вылитого на ее поверхность. Жидкий воздух мгновенно разбивается на капли, находящиеся в сфероидальном состоянии, и в зазорах между ними и поверхностью жидкости насыщенный пар жидкости охлаждается до температуры кипения жидкого азота (-194°C). В результате этого даже для жидкостей с довольно низким давлением пара достигается чрезвычайно высокая степень пересыщения, приводящая к обильному образованию тумана, который непрерывно разбавляется испаряющимся воздухом. Этот метод особенно пригоден для получения аэрозолей из жидкостей, которые нежелательно нагревать. Он применим также для получения аэрозолей из жидкостей с высоким давлением пара, например для пентана, к которому обычные конденсационные методы неприменимы.

Для получения металлических или окисных частиц Кариорис и Фиш⁸¹ применили методику взрыва проволочки, при которой большое количество электрической энергии (например, 4000 Дж), накопленной в конденсаторе, разряжается через тонкую проволочку из диспергируемого металла. При этом металл проволочки почти мгновенно нагревается до температуры, превышающей точку кипения. Этим способом можно получать аэрозоли с массовой дисперсной фазы от 5 до 50 мг и выходом (в случае урана) около 85%. Аэрозоли представляют собой типичные металлические или окисные дымы с высокой счетной концентрацией и заметной тенденцией к агрегации, которая может быть уменьшена быстрым разбавлением аэрозоля после взрыва. Некоторая часть проволочки иногда сплавляется с образованием металлических глобул, сплошных или полых⁸².

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ШУТЕМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

В описанных выше конденсационных методах получения аэрозолей коллоидно-дисперсная фаза возникала из молекулярно-дисперсной (газообразной) фазы. В диспергационных же методах происходит разделение сравнительно больших объемов твердых или жидких тел на частицы коллоидных размеров. Сообщаемая жидкости энергия заставляет ее принять неустойчивую форму и распасться на капли; твердое тело диспергируется на мелкие частицы. Процесс распыления жидкостей интенсивно исследовался в связи с конструированием и эксплуатацией форсунок, широко используемых в промышленности, однако физические его основы еще не вполне выяснены и механизм распыления еще не поддается количественному теоретическому анализу. Это прискорбно, поскольку точное знание физики распыления имело бы не только научное, но и практическое значение, так как определило бы пути

дальнейшего применения аэрозолей в промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

При распылении жидкостей энергия главным образом затрачивается на: а) образование новой поверхности, б) преодоление сил вязкости при изменении формы жидкости и в) потери, обусловленные неэффективной передачей энергии жидкости. Энергия, необходимая для образования новой поверхности при разделении жидкости на капли радиусом r , равна $3\gamma/r$ на 1 г. Для капель воды диаметром 1 мк это составляет 0,43 дж (или 0,1 кал). Кроме того, требуется еще некоторое (вероятно, небольшое) добавочное количество энергии, обусловленное тем обстоятельством, что создаваемая в процессе распыления жидкости поверхность больше конечной поверхности образовавшихся капель. Процесс образования капель протекает очень быстро, порой в течение нескольких микросекунд. При этом скорость деформации жидкости очень велика и количество энергии, затрачиваемой на преодоление сил вязкости, должно быть значительным. Если предположить, что вязкая жидкость вытягивается в тонкую нитку или пленку, которая распадается затем под действием поверхностного натяжения, образуя капли со средним диаметром равным толщине нити, то можно рассчитать минимальную работу, необходимую для изменения формы жидкости. По Монку⁸³, это можно сделать, приняв, что жидкость входит в широкий конец конической переходной области, равномерно ускоряется в ней и покидает ее в виде нити. Минимальная энергия, рассеиваемая в единице объема жидкости, равна

$$W = \frac{8\eta d_1^2 R}{3\pi d_2^2 L}$$

Здесь d_1 и d_2 — диаметры начала и конца конической переходной области; L — ее длина; R — объемная скорость течения жидкости; η — вязкость. Принимая $L=1$ см, $d_1=1$ см, $R=1$ см³/сек и $\eta=1$ спз, мы получим приведенные в табл. 2.5 значения энергии, необходимые для преодоления сил вязкости при распылении 1 см³ воды в секунду. Монк считает, что значения, стоящие под пунк-

Таблица 2.5

Минимальная энергия (в калориях), затрачиваемая на распыление 1 см³ воды со скоростью 1 см³/сек

Диаметр нити d_2 , мк	Предполагаемое число нитей		
	1	10	100
1	2 000 000	200 000	20 000
5	3 200	320	32
10	200	20	2,0
20	13	1,3	0,13

тирными линиями в табл. 2.5, соответствуют условиям, в которых потери энергии на преодоление сил вязкости не являются определяющим фактором при распылении. Расчет этот очень груб и может в лучшем случае лишь иллюстрировать влияние вязкости на образование капелек из жидкости.

Величина потерь, происходящих при передаче энергии жидкости, может быть оценена только для специальных систем, однако несомненно, что при распылении сжатым газом передача энергии от газовой струи к жидкости малоэффективна. С другой стороны, сжатые газы гораздо более энергоемки, чем несжимаемые жидкости, и позволяют получить более тонкий распыл.

МЕТОДЫ РАСПЫЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ*

Применяемые при получении туманов диспергационными методами распылители жидкостей можно разделить на три основные группы.

К первой, имеющей особенное значение для тонкого распыления жидкостей, относятся пневматические или аэродинамические распылители, в которых вытекающая из сопла жидкость дробится движущимся с большой скоростью воздухом или иным газом. С этим методом распыления мы встречаемся в обычных краскораспылительных пистолетах, форсунках Вентури и многочисленных распылителях, служащих для получения инсектицидных, дезинфицирующих и лекарственных туманов. Для этих распылителей характерен очень широкий диапазон размеров капель, который в некоторых случаях можно сузить, улавливая более крупные капли в самом распылителе.

В распылителях второй группы жидкость подается на центр вращающегося диска или опрокинутого конуса и сбрасывается в распыленном состоянии с его краев под действием центробежных сил. Получаемый при этом туман характеризуется значительно большей монодисперсностью, чем при других методах распыления жидкостей.

В третьем, гидравлическом или гидродинамическом, методе жидкость продавливается под большим давлением через сопло. Здесь дисперсность получаемых капелек в большей степени зависит от физических свойств жидкости и условий ее течения через сопло, чем от взаимодействия между жидкостью и окружающим газом. По-видимому, наиболее удачным распылителем гидравлического типа и, пожалуй, единственным, нашедшим применение для тонкого распыления жидкостей, является центробежная форсунка с вихревой камерой, применяющаяся в сельскохозяйственных опрыскивателях, при распылении жидкого топлива и в двигателях внутреннего сгорания. Здесь жидкость вводится в камеру тангенциально, закручивается в ней и выпускается через небольшое центральное отверстие.

Помимо этих трех главных типов имеются еще два менее известных типа распылителей специального назначения. Это — распылители, диспергирующие жидкость при помощи электростатических сил, и акустические распылители, в которых распыление происходит под действием высокочастотных звуковых или ультразвуковых колебаний.

МЕХАНИЗМ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Процесс пневматического распыления жидкостей весьма сложен, и его механизм еще полностью не исследован, однако нет

* Этот вопрос весьма обстоятельно изложен в книге Л. А. Витман, Б. Д. Кацнельсона и И. И. Палеева¹⁶². (Прим. ред.)

сомнения в том, что в ходе дробления жидкой струи под действием газового потока можно различить по крайней мере три стадии. Вначале на поверхности жидкости возникают небольшие возмущения в виде местных пульсаций, то есть утолщений и сужений струи. Под действием аэродинамических сил эти поверхностные возмущения развиваются дальше таким образом, что из поверхности жидкости начинают вытягиваться жидкие нити. Последние распадаются затем под действием поверхностного натяжения на отдельные капельки. По теории Каствльмена⁸⁴, с повышением скорости воздуха диаметр жидких нитей и время их жизни сокращаются и образуются более мелкие капельки. При некоторой скорости воздуха диаметр нитей достигает предела, при котором они распадаются практически уже в момент их образования. Для вычисления скорости распада жидких нитей под действием поверхностных возмущений можно, следуя Каствльмену, воспользоваться полученным еще Релеем⁸⁵ выражением:

$$\alpha = \alpha_0 e^{qt} \quad (2.17)$$

где α_0 и α — амплитуды пульсаций в начальный момент и в момент t . Наивысшая скорость разрыва нитей достигается при максимальной величине параметра

$$q = \left(\frac{8\gamma}{\rho D^3} \right)^{1/2} F \quad (2.18)$$

Здесь γ — поверхностное натяжение; ρ — плотность жидкости; D — диаметр нити; F — безразмерная функция отношения длины нити к ее диаметру, которое мы обозначим буквой z .

$F_{\max} = 0,343$ достигается при $z = 4,5$, и если из нити диаметром D образуется капля с диаметром d , то $D = \left(\frac{2}{3z} \right)^{1/3} d = 0,53d$. Так, при $d = 10 \text{ мк}$ $D = 5,3 \text{ мк}$, и для воды при 20°С $q = 6,8 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$. Если учесть, что нить распадается при амплитуде $\alpha \approx 26,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, а α_0 , очевидно, не может быть существенно меньше 10^{-7} см , то из формулы (2.17) следует, что верхний предел времени распада водяной нити составляет $t = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$.

Таким образом, время образования водяных капелек диаметром 10 мк из нитей имеет порядок 10^{-5} сек . Этим объясняется тот факт, что при импульсной фотосъемке процесса распада струи жидкости в воздушном потоке нити видны лишь при относительно малой скорости воздуха (60 м/сек) и исчезают при скорости свыше 100 м/сек — в этом случае кажется, что мелкие капли отрываются непосредственно от основной массы жидкости.

Теория Каствльмена описывает лишь один из действующих при пневматическом распылении жидкостей механизмов; она не дает полной картины процесса, так как при распылении образуется много капелек значительно мельче 10 мк и, как видно на некоторых высокоскоростных снимках, капли образуются не только из нитей, но и из растягивающихся и лопающихся тонких жидких

пленок. Это явление очень отчетливо наблюдается в простейшем заснятом Лейном⁸⁶ случае распада отдельной капли в воздушном потоке. Капля, обдуваемая стационарным потоком воздуха со скоростью, в точности необходимой для ее разрыва, сплющивается аэродинамическим давлением и принимает сперва форму блюдца, а затем раздувается в мешочек. Последний лопается, и образуется

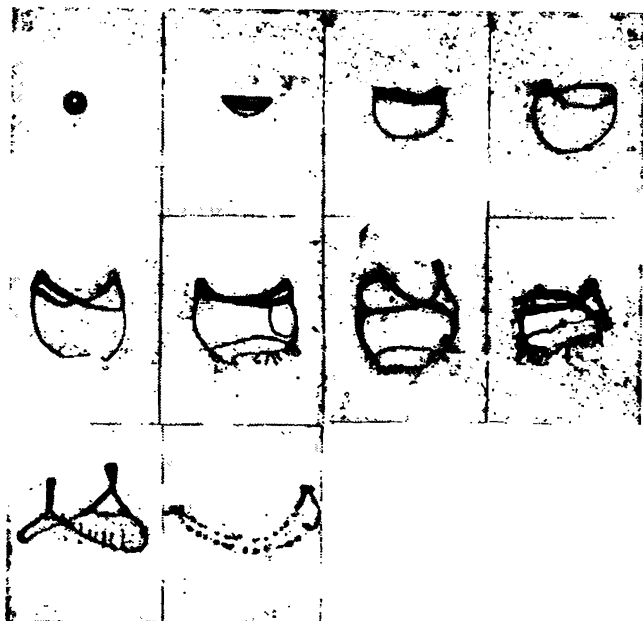


Рис. 2.7. Разрушение водяной капли в установившемся воздушном потоке.

Капля (диаметр — 2,6 мм) падает в небольшом вертикальном воздухо-воде с постоянной скоростью воздуха. При критической скорости 22,5 м/сек капля становится почти плоской, а затем превращается в полный мешочек, прикрепленный к ободку, близкому по форме к кольцу. После разрыва мешочка образуются очень мелкие капельки, а ободок разрушается несколько позже и из него образуются немного более крупные капельки.

ливень из очень мелких капелек. Оставшаяся жидкая пленка распадается затем на значительно более крупные капли (рис. 2.7). Если капля внезапно попадает в воздушный поток, скорость которого значительно больше критической, то мешочка не образуется; вместо этого с поверхности сплюсненной капли сдувается тонкий слой, распадающийся на очень мелкие капельки (рис. 2.8). Подобного рода процессы распада несомненно происходят и при пневматическом распылении жидкостей.

Возможно, что капли, образовавшиеся описанным выше путем, в свою очередь, разбиваются воздушным потоком на более мелкие.

Если влиянием вязкости можно пренебречь, то необходимую для распада капли критическую скорость воздуха можно определить, приравнявая аэродинамическое давление в точке застоя капли давлению, вызванному поверхностным натяжением:

$$k \cdot \frac{1}{2} \rho_v (u - v)^2 = \frac{4\gamma}{d} \quad (2.19)$$

где u — скорость воздуха; v — скорость увлекаемой им капли в момент распада; ρ_v — плотность воздуха; d — диаметр капли, γ — поверхностное натяжение жидкости; k — константа, определяемая



Рис. 2.8. Разрушение водяной капли в неустановившемся воздушном потоке.

На одном и том же, дважды экспонированном рентгеновском снимке показано: а) еще целая капля, уравновешенная направленным вверх воздушным потоком и б) та же капля, превратившаяся в облако из мелких капелек (темное облачко в правой стороне рисунка) под действием воздушного потока, вытекающего из сопла (наружный диаметр 3,0 см), расположенного в левой стороне рисунка. Капля деформируется, принимая форму блюдца, и распыляется действием воздушного потока на мелкие капельки.

экспериментально, так как коэффициент лобового сопротивления для деформированной капли в момент ее распада неизвестен. Сходное уравнение было предложено Литтеем⁸⁷ и Хинце⁸⁸. Последний ввел в качестве критерия, определяющего условия распада, безразмерное число Вебера $We = \rho_v (u - v)^2 d / 2\gamma$.

Исследуя распад крупных капель воды в стационарном воздушном потоке, Лейн⁸⁸ нашел следующее условие распада: $(u - v)^2 d = 6,12 \cdot 10^3$. Если эта зависимость справедлива в широком диапазоне размеров капель, то при относительной скорости капель и воздуха, равной скорости звука, будут распадаться лишь капли диаметром ≥ 5 мк. Впрочем, вторичный распад капель при пневмати-

ческом распылении жидкостей, по-видимому, не имеет большого значения.

Одновременно с процессом распада капле может иметь место обратный процесс их слияния при столкновениях. Результаты некоторых расчетов и экспериментов наводят на мысль, что это явление может играть видную роль в пневматическом распылении жидкостей⁸⁹, однако здесь необходимы дальнейшие исследования.

Учитывая сложный характер процесса распада жидкой струи, мы вправе ожидать, что в туманах, получаемых распылением жидкостей в высокоскоростном потоке газа, должны содержаться капли самых различных размеров. Это и наблюдается в действительности, как видно из рис. 2.9.

Как показали Нукияма и Танасава⁹⁰, распределение капелек по размерам в туманах, генерируемых небольшими пневматическими распылителями, описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dx} = ax^p e^{-bx^q} \quad (2.20)$$

где dn — число капелек с диаметром от $(x - \frac{dx}{2})$ до $(x + \frac{dx}{2})$;

a , b , p и q — постоянные, определяемые для каждого распылителя экспериментально. Если объем воздуха, приходящийся на единицу объема распыленной жидкости, велик ($Q_v/Q_{ж} > 5000$), а скорость воздуха высока [$(u - v) > 180$ м/сек], то $p=2$. По данным упомянутых авторов, при этих условиях $q=1$, однако надежнее определять величину q в каждом конкретном случае, находя методом последовательных приближений такое значение q , при котором зависимость $\lg\left(\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dn}{dx}\right)$ от x^q имеет линейный характер. Из угла наклона прямой можно затем определить значение коэффициента b .

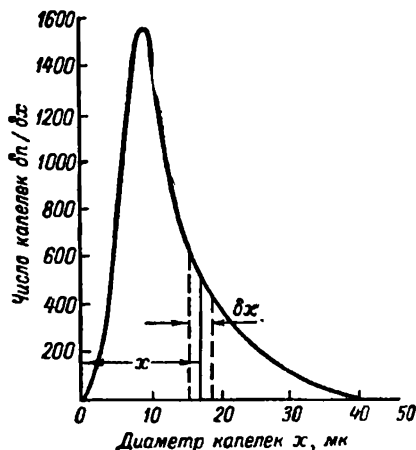


Рис. 2.9. Типичная кривая распределения по размерам капелек тумана, полученного распылением жидкости.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАЗМЕР КАПЕЛЬ

Нукияма и Танасава⁹⁰ исследовали также зависимость дисперсности генерируемого небольшими пневматическими распылителями тумана от условий их работы и физических свойств жидкости. На основании результатов нескольких сотен опытов, проведенных при различных условиях, авторы получили следующую, весьма полезную

эмпирическую формулу для среднего диаметра капелек тумана:

$$d_0 = \frac{585}{u-v} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0,5} + 597 \left(\frac{\eta}{V\rho} \right)^{0,45} \left(1000 \frac{Q_{\text{ж}}}{Q_{\text{в}}} \right)^{1,5} \quad (2.21)$$

Здесь $d_0 = \Sigma x^3 \delta n / \Sigma x^2 \delta n$ — средний объемно-поверхностный диаметр капелек (см. стр. 223), мк ; u и v — скорость воздуха и жидкости, м/сек ; γ , ρ и η — поверхностное натяжение, плотность и вязкость жидкости в единицах CGS; $Q_{\text{ж}}/Q_{\text{в}}$ — отношение объемных

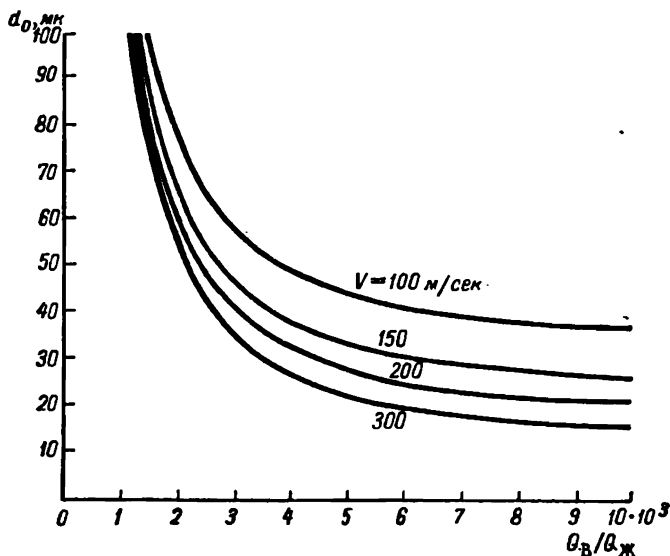


Рис. 2.10. Средний диаметр распыленных капелек дибутылфталата, вычисленный по уравнению Нукиямы — Танасавы.

скоростей жидкости и воздуха. Весовой медианный диаметр капель, представляющий в некоторых случаях больший интерес, чем средний объемно-поверхностный диаметр d_0 , можно рассчитать из данных, полученных Льюисом и др.⁹¹ путем обработки результатов опытов Нукиямы и Танасавы.

В уравнении (2.21) все члены имеют разную размерность; однако оно применимо к пневматическому распылению очень широкого класса жидкостей, с $\gamma = 19 \div 73 \text{ дин/см}$, $\rho = 0,7 \div 1,2 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,05 \div 0,5 \text{ пз}$ при скорости воздуха, не превышающей скорости звука. Из него следует, что при больших значениях $Q_{\text{в}}/Q_{\text{ж}}$ средний диаметр капель определяется главным образом первым членом уравнения (2.21), и вязкость жидкости в этих условиях не имеет большого значения. При малых $Q_{\text{в}}/Q_{\text{ж}}$ средний размер капель определяется в основном вторым членом уравнения (2.21), и в этом случае второстепенную роль играет уже поверхностное натяжение жидкости. На рис. 2.10 приведены вычисленные по уравне-

нию (2.21) кривые для сравнительно малолетучей жидкости — дибутилфталата ($\rho = 1,05$; $\gamma = 34$; $\eta = 0,20$) при нескольких значениях относительной скорости воздуха ($u - v$).

Для конструирования небольших пневматических распылителей представляют интерес опыты Хрубецкого⁹², который установил, что при прочих равных условиях наиболее тонкое распыление достигается в том случае, когда жидкость впрыскивается параллельно воздушному потоку в зону максимальной скорости воздуха. При $v > 140$ м/сек и $Q_v/Q_{ж} > 10^4$ Хрубецкий получил для воды более низкие значения d_0 , чем вычисленные по уравнению (2.21), что можно объяснить лучшими условиями ввода жидкости в воздушную струю.

Опыты Нукиямы и Танасавы проводились при дозвуковой скорости воздуха. Позднее Битрон⁹³ исследовал работу пневматических распылителей с расширяющимися воздушными каналами, в которых скорость вытекающей воздушной струи превышала скорость звука. Опыты Битрона показали, что уравнение (2.21) остается справедливым в охваченном автором диапазоне сверхзвуковых скоростей с числом Маха от 1 до 2, и привели к заключению, что описанный выше механизм распыления в общем применим как к дозвуковому, так и сверхзвуковому режиму течения воздуха в распылителях. В связи с этим представляют также интерес выполненное Лейном⁹⁶ исследование разрыва одиночных капель в нестационарном сверхзвуковом воздушном потоке и составленный Лейном и Грином⁹⁴ обзор работ по механике жидких капель и пузырьков.

ДЕЙСТВИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕГОРОДОК В РАСПЫЛИТЕЛЯХ

Уже давно известно, что, устанавливая на пути образующегося в обычном пневматическом распылителе тумана отражательную перегородку, можно удалить большую часть более крупных капель. Поэтому большинство так называемых туманообразователей («*nebulizers*»), генерирующих тонкодисперсные туманы для медицинских целей или для уничтожения насекомых, содержат такие перегородки. Так, распылитель Коллисона⁹⁵, снабженный цилиндрическим отражателем, окружающим форсунку (рис. 2.11), генерирует из нелетучих жидкостей туман с очень небольшим содержанием капелек крупнее 10 мк. Для иллюстрации на рис. 2.12 приведена кривая распределения по размерам капелек тумана дибутилфталата, образующегося в распылителе Коллисона при избыточном давлении сжатого воздуха 2,1 ат. Иногда считают, что более высокая дисперсность туманов, генерируемых распылителями с отражателем, достигается в результате вторичного дробления капель при ударе первичной распыленной струи об отражатель. Лейн и Эдвардс⁹⁶ показали, однако, что столь же тонкий туман можно получить, давая распыленной струе возможность беспрепятственно

пройти расстояние, достаточное для оседания из нее крупных капель. Кроме того, известно, что в туманообразователе тонкий туман составляет лишь незначительную долю проходящей через распылитель жидкости (см. табл. 2.6).

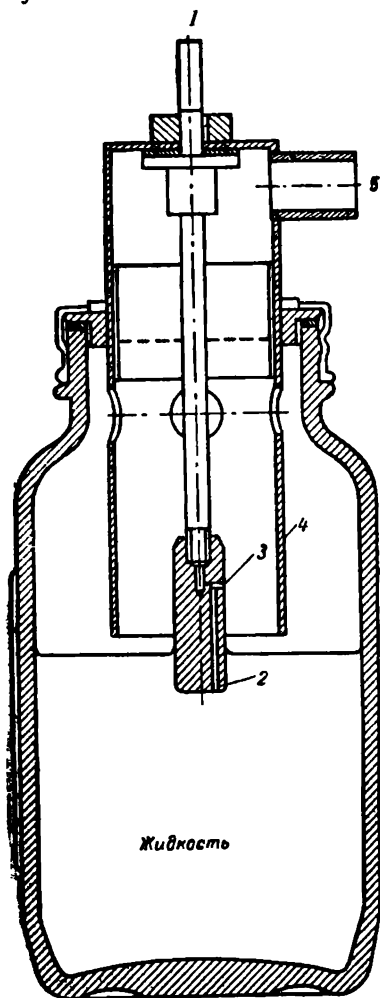


Рис. 2.11. Распылитель Коллисона:
1 — вход сжатого воздуха; 2 — канал для жидкости; 3 — выход распыленной жидкости; 4 — цилиндрический отражатель; 5 — выход аэрозоля.

Таким образом, совершенно ясно, что мелкие капельки, выходящие из распылителя с отражателем, образуются, главным образом, самой форсункой, отражатель же служит лишь для удаления более крупных капель. Размер капель, получаемых из распылителей с отражателем, можно в некоторой степени регулировать, изменяя расстояние от форсунки до отражателя.

Дотрбанд и его сотрудники^{97, 98} применяли аэрозольные генераторы с рядом «турбулентных жидких преград». Авторы утверждают, что из первичной распыленной струи этими преградами задерживаются практически все капли, за исключением самых мелких, в результате чего получается высокодисперсный туман. В одной конструкции более крупные капли удаляются путем пропускания тумана через расположенную над форсункой вертикальную трубу с чередующимися сферическими расширителями и сужениями. В сужениях капельки сливаются друг с другом, образуя преграды из пленок жидкости, через которые аэрозоль должен пройти перед выходом из генератора. Увеличение числа жидких преград в генераторе усиливает процесс отделения крупных капелек, причем можно добиться еще большего эффекта, пропуская туман дополнительно через импинджер (см. стр. 245), улавливающее действие которого обу-

словлено в основном соударениями капелек с поверхностью жидкости, налитой в импинджер. При помощи генераторов, содержащих несколько таких жидкостных преград, из разбавленных растворов солей легко получить аэрозоли, в которых $\geq 95\%$ частиц мельче 0,2 мк.

Так называемые дисковые распылители, в которых жидкость или суспензия подается на быстро вращающийся диск и сбрасывается с него в радиальном направлении в виде мелких капелек, широко применяются в течение многих лет в различных отраслях промышленности, особенно при распылительной сушке материалов и для увлажнения воздуха производственных помещений. Образование капель у краев вращающегося диска происходит аналогично

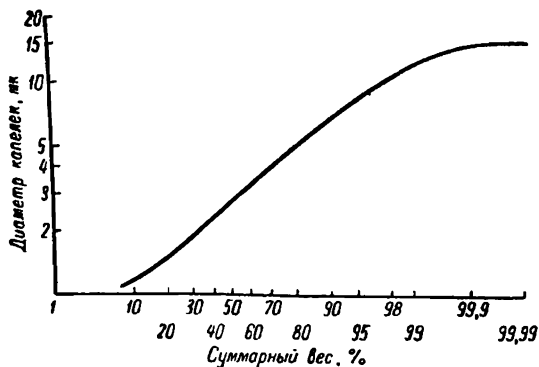


Рис. 2.12. Распределение по размерам капелек тумана дибутылфталата, генерируемого распылителем Коллисона.

процессу отрыва капелек под действием силы тяжести с неподвижного острия. При хорошем смачивании диска жидкостью последняя стекает в виде тонкой пленки от центра к краю диска и там накапливается до тех пор, пока действующая на скопившуюся жидкость центробежная сила не превысит удерживающую ее силу поверхностного натяжения. Можно полагать, что произведение массы отрывающейся от края диска капли на величину испытываемого ею ускорения пропорционально произведению поверхностного

Таблица 2.6

Процент жидкости, переходящей в аэрозольное состояние в распылителе Коллисона⁹⁶

Рабочее давление (избыточное), ат	Объемная скорость воздуха, л/мин	Производительность, г дисперсной фазы в 1 мин	Количество протекающей через форсунку жидкости, г/мин	Процент жидкости, перешедшей в аэрозольное состояние
2,8	9,37	0,1666	155,8	0,11
2,1	7,80	0,1401	139,3	0,10
1,4	6,25	0,1060	100,3	0,11
0,7	4,35	0,0663	51,9	0,13

натяжения на линейный размер капли, т. е., что $\frac{1}{6} \pi d^3 \rho \omega^2 \frac{D}{2}$ пропорционально γd , или

$$d\omega \left(\frac{D\rho}{\gamma} \right)^{1/2} = \text{const} \quad (2.22)$$

где d — диаметр капли, ρ — плотность жидкости, γ — ее поверхностное натяжение, D — диаметр диска и ω — его угловая скорость. Величина константы, вероятно, зависит от профиля краев диска. Как установлено экспериментально⁹⁹, уравнение (2.22) справедливо в широком диапазоне значений входящих в него параметров.



Рис. 2.13. Капельки жидкости, отрывающиеся от края вращающегося диска.

Среднее значение константы в этом уравнении равно 4,5 для высокоскоростного распылителя с пневматическим приводом и 3,3, если распылитель приводится во вращение электродвигателем. Механизм образования капель авторы рассматривали в предположении, что когда центробежная сила превосходит силу поверхностного натяжения, образующийся на краю диска жидкий валик отрывается, распадаясь тотчас же на капельки, в соответствии с релеевской теорией неустойчивости жидких нитей. Этот ход рассуждений приводит к величине константы в уравнении (2.22), близкой к экспериментальному значению. Моментальный снимок (рис.

2.13) свидетельствует, однако, что процесс отрыва жидкости от края диска сильно напоминает отрыв капель с неподвижного острия. Кроме того, с помощью известной формулы Харкинса и Броуна, определяющей размер капель, образующихся при вытекании жидкости из круглого капилляра, можно также получить для константы в уравнении (2.22) значение, хорошо согласующееся с экспериментальными данными¹⁰⁰.

В отличие от всех остальных методов распыления жидкостей, вращающийся диск позволяет получать капельки почти одинакового размера при условии, что скорость подачи жидкости в центр диска невелика. В противном случае жидкость оставляет край диска в виде тонкой пленки, распадающейся на капли с обычным широким спектром размеров¹⁰¹. Размер образующихся в дисковых распылителях капель легко регулировать, изменяя скорость вращения диска. Таким образом, этот метод особенно удобен для получения монодисперсных туманов.

Для получения очень высоких скоростей вращения, необходимых для генерирования тонких туманов с помощью небольшого диска, Уолтон и Пруэтт использовали самобалансирующийся волчок, разработанный рядом авторов^{102, 103}. Приводимый в действие сжатым воздухом, он может вращаться со скоростью порядка нескольких тысяч оборотов в секунду, создавая радиальное ускорение порядка $10^6 g$. Жидкость подается из узкой трубки в центр ротора (рис. 2.14) и растекается по его поверхности в виде тонкой пленки. С краев ротора помимо основной массы монодисперсных капель всегда срывается некоторое количество мелких капелек-спутников. Ввиду своей малой массы эти капельки отлетают от диска на гораздо меньшее расстояние, чем основные капли и, если их присутствие нежелательно, их можно удалить при помощи местного отсоса.

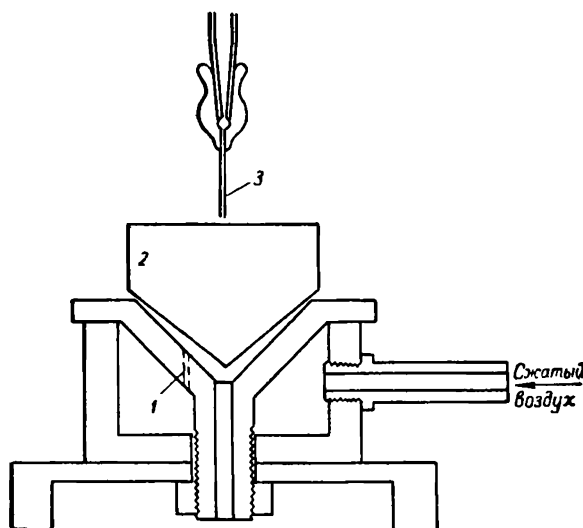


Рис. 2.14. Схема дискового распылителя⁹⁹:
1 — сопло; 2 — ротор; 3 — трубка для подачи жидкости.

В улучшенной модели дискового распылителя¹⁰⁴ (рис. 2.15) капельки-спутники удаляются автоматически. Кроме того, в этой модели достигнуто более спокойное вращение ротора и более низкий расход воздуха. Жидкость вводится в распылитель через трубку 1, оканчивающуюся укороченной инъекционной иглой 3. Величина зазора между кончиком иглы и плоской поверхностью ротора 6 регулируется при помощи втулки 2, а сама игла точно центрируется (важное условие получения монодисперсных капелек) перемещением крышки 4 по отношению к детали 5. Ротор покоится на латунном статоре 7, окруженном цилиндром 8 из алюминиевого сплава, к которому снизу привернуто гайкой фасонное доньшко с трубкой для ввода сжатого воздуха. Цилиндр вставлен в корпус, состоящий из двух частей: верхней 9, изготовленной из нержавеющей стали, и нижней 10, к которой приварены три опорных полых лапы с отверстиями для выхода воздуха. На нижней конической поверхности стального ротора, диаметр которого несколько меньше, чем статора, вырезано 40 мелких канавок длиной около 6 мм под углом около 10° к радиусу. Угол раствора конуса ротора равен 104° , а внутреннего конуса статора — 91° . В статоре высверлено четыре отверстия диаметром 0,9 мм, играющих роль воздушных сопел. Путь воздуха, подаваемого для вращения ротора, показан на рис. 2.15 жирной пунктирной линией. Двигущийся с высокой скоростью в зазоре между верхней частью

корпуса 9 и ободом статора воздушный поток засасывает (как в эжекторе) наружный воздух в кольцеобразный зазор между ротором и корпусом. Это, направленное внутрь течение воздуха увлекает обратно вылетающие с края ротора капельки-спутники, и из распылителя выходят лишь более крупные монодисперсные капельки, обладающие большей инерцией.

На рис. 2.16 приведены типичные кривые работы распылителя, показывающие зависимость среднего размера образующихся капелек и расхода сжатого

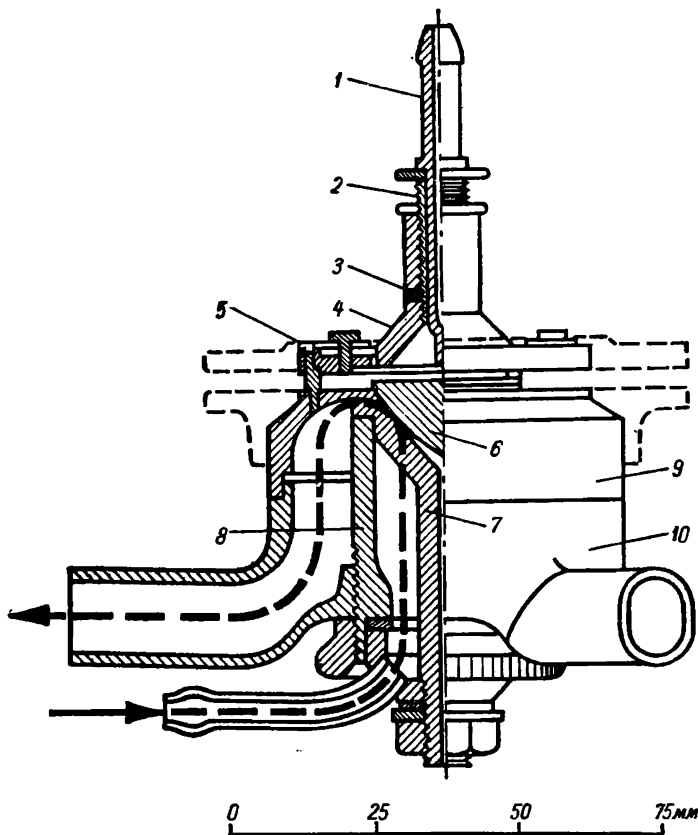


Рис. 2.15. Дискový распылитель Мея.

воздуха от давления последнего. Для большинства органических жидкостей эти кривые близки к кривой для масел. При распылении воды и водных растворов и суспензий, плохо смачивающих сталь, на ротор наклеивается диск из тонкошлифованного стекла. При скорости подачи жидкости не выше $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ дисковый распылитель позволяет получать практически монодисперсные туманы с капельками любого размера, вплоть до 6 мк . Нередко удобнее получать в распылителе более крупные капельки ($20\text{--}40 \text{ мк}$) из растворов или суспензий с такой концентрацией, чтобы после их испарения оставались капельки или твердые частицы желаемой величины. Очень летучие растворители для этого непригодны, так как из-за быстрого испарения стекающей по поверхности ротора

жидкой пленки концентрация слишком повышается еще до достижения жидкостью края ротора. Большие трудности возникают и при распылении эмульсий *.

ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ ФОРСУНКИ

Простейшая центробежная форсунка состоит из конической камеры с небольшим отверстием у вершины. Жидкость нагнетается в камеру тангенциально через каналы у основания и в результате этого закручивается. При достаточном давлении и не слишком

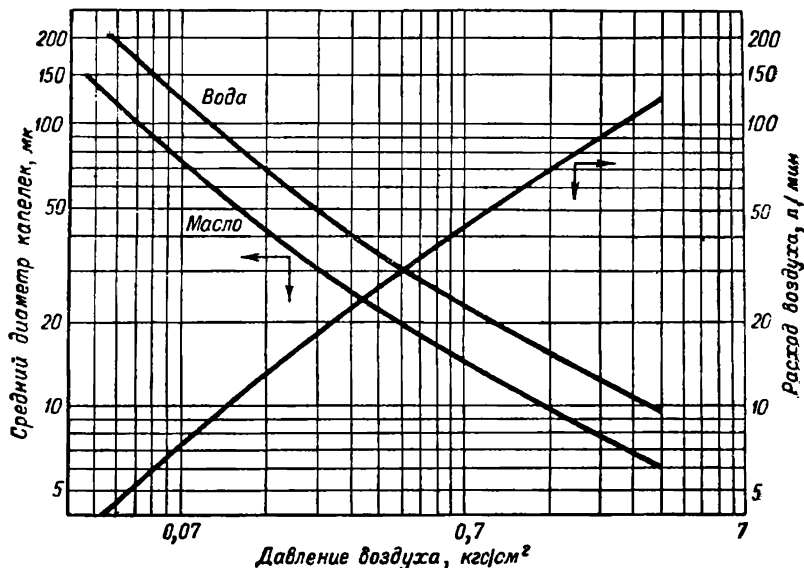


Рис. 2.16. Типичные рабочие характеристики дискового распылителя Мея.

большой вязкости жидкости в камере создается полый вихрь, выходящий через отверстие в виде сплошной пленки, имеющей форму тюльпана при сравнительно низких давлениях и коническую при средних. При большом давлении жидкий конус распадается вблизи отверстия на отдельные капельки. Из данных Уотсона¹⁰⁵ видно, как зависит диаметр капелек от давления и размеров камеры (рис. 2.17). Маленькие форсунки дают более тонкий распыл, чем крупные, однако туман, генерируемый даже самыми малыми центробежными форсунками, все же грубее туманов, получаемых с помощью пневматических распылителей.

При расчете центробежных форсунок жидкость считают идеальной, однако правильно описать протекающий внутри вихревой камеры процесс можно, лишь приняв во внимание вязкость жидкости.

* Помимо дисковых распылителей имеется еще ряд методов получения монодисперсных диспергационных туманов¹⁵⁶. (Прим. ред.)

Это было сделано Тейлором¹⁰⁶, рассмотревшим движение жидкости в пограничных слоях у поверхностей раздела жидкости со стенками камеры и с полым ядром внутри камеры.

РАСПЫЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ УЛЬТРАЗВУКОМ

Если на поверхность воды сфокусировать с помощью погруженного в нее вогнутого рефлектора или фокусирующего излучателя из титаната бария пучок мощных ультразвуковых волн, то в воз-

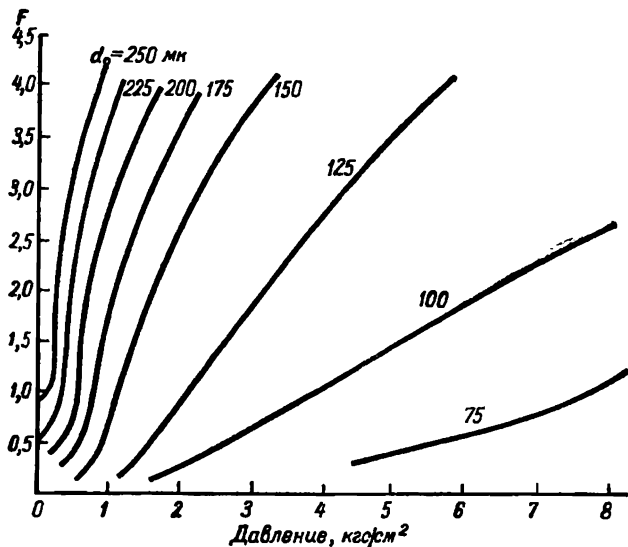


Рис. 2.17. Влияние давления жидкости и размера камеры центробежной форсунки на дисперсность генерируемого тумана:

F — отношение объемной скорости жидкости к корню квадратному из рабочего давления; d_0 — средний объемно-поверхностный диаметр образующихся капель.

духе образуется водяной туман. При достаточно высокой интенсивности ультразвука в фокальной области над поверхностью воды поднимается струя воды («ультразвуковой фонтан»), а у ее основания выделяется густой туман. Такие туманы содержат капельки различных размеров, начиная с нескольких микронов. Мак-Кабин¹⁰⁷, определивший дисперсный состав генерируемого ультразвуком водяного тумана путем фотосъемки оседающих под действием силы тяжести капелек, установил, что в туманах преобладают капельки диаметром 4—5 мк. Туманы различных летучих жидкостей: бензола, толуола, воды и т. д. — можно также получить, погружая пробирку с небольшим количеством жидкости в масло над колеблющейся кварцевой пластинкой или иным источником высокоинтенсивного ультразвука. Зольнер¹⁰⁸ связывает об-

разование тумана с явлением кавитации, то есть с образованием и мгновенным захлопыванием кавитационных полостей внутри жидкости.

В устройствах впервые описанного Вудом и Лумисом¹⁰⁹ типа туман образуется из тонкой пленки жидкости, покрывающей поверхность ультразвукового излучателя. Здесь механизм туманообразования иной; при внимательном наблюдении можно заметить, что пленка покрыта мелкой рябью. Из-за непрерывного изменения толщины пленки и влияния ее краев характер ряби обычно очень сложен. Можно полагать, что при достаточно большой амплитуде поверхностных волн с их гребней начинают срываться мелкие капельки жидкости. Размер капелек, очевидно, связан с длиной поверхностных волн и, следовательно, с частотой колебаний. Позднее были получены убедительные данные в пользу этого предположения. Так, Биза, Дирнагл и Эше¹¹⁰, применявшие частоты 1,2—5,4 Мгц, и Ленг¹¹¹, работавший в диапазоне 10—800 кгц, показали, что при ультразвуковом распылении на поверхности жидкости образуется равномерная система пересекающихся капиллярных волн, причем медианный диаметр образующихся капелек равен определенной доле длины этих волн. Последняя вычислялась с помощью выведенной Кельвином формулы из частоты колебаний и физических свойств распыляемой жидкости.

Ультразвуковое распыление имеет некоторые преимущества перед другими методами: оно позволяет получать туманы с более высокой концентрацией и лежащими в более узких пределах размерах капелек, причем среднюю величину последних можно регулировать, изменяя частоту колебаний. В пневматических распылителях можно снизить размер капелек, только понизив их концентрацию, так как для этого необходимо увеличить расход воздуха. При ультразвуковом же распылении концентрацию аэрозоля можно регулировать, изменяя акустическую мощность излучателя или же скорость течения воздуха над поверхностью жидкости. Количество жидкости, которое можно перевести во взвешенное состояние, лимитируется лишь скоростью оседания образующихся капелек. Регулировать концентрацию тумана поэтому очень легко и, поскольку ультразвук не нарушает биологической активности большинства терапевтических препаратов, ультразвуковые генераторы нашли применение в ингаляционной терапии*.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Если соединить жидкость, медленно вытекающую в виде капель из оттянутого кончика стеклянной грубки, с источником высокого напряжения, размеры капель уменьшаются, а скорость их отрыва возрастает по мере повышения напряжения. При

* По вопросу о механизме ультразвукового распыления см. работу О. К. Экнадиясянца¹⁶³. (Прим. ред.)

определенных значениях напряжения и гидростатического давления вытекающая жидкость принимает форму опрокинутого конуса, из вершины которого вытягивается тонкая нить, распадающаяся с образованием кистевидного факела (рис. 2.18). При дальнейшем повышении напряжения нить может исчезнуть, и тогда сохраняется лишь расширяющийся факел



Рис. 2.18. Туман, полученный путем электростатического распыления жидкости (снимок с длительной выдержкой).

тонкодисперсного тумана. Напряжение, при котором это происходит, зависит от геометрии капилляра (радиуса, формы, толщины стенок), градиента электрического поля и от свойств жидкости. Тонкий туман получается лишь из жидкостей сочень низкой электропроводностью (дистиллированной воды, спирта, дибутилфталата, трикрезилфосфата и т. д.). Неполарные органические жидкости с низкой диэлектрической постоянной (например, четыреххлористый углерод или бензол) нельзя диспергировать этим способом даже при очень высоких напряжениях. Воннегату и Нейбауэру¹¹² удалось генерировать тонкие туманы лишь при положительной зарядке жидкости, однако авторы настоящей книги получали такие туманы из некоторых жидкостей и при отрицательной зарядке. Кистевидный факел тумана состоит из заряженных капелек, размер которых зависит от приложенного напряжения и может равняться нескольким микронам.

Исследование проб, отобранных из таких туманов, показывает, что, хотя они и не монодисперсны, однако диапазон размеров капелек в них не очень широк.

Вопрос о неустойчивости заряженной поверхности жидкости теоретически исследован много лет назад Зелени¹¹³. При наложении потенциала поверхность заряжается, заряды отталкивают друг друга и снижают давление в жидкости. Условие равновесия сил, действующих на взвешенную в газообразной среде заряженную сферическую каплю радиуса r , имеет вид:

$$\frac{2\gamma}{r} - p - \frac{V^2}{8\pi r^2} = 0 \quad (2.23)$$

где γ — поверхностное натяжение жидкости; p — капиллярное давление внутри капли; V — приложенное напряжение. Равновесие становится неустойчивым, когда небольшое уменьшение радиуса кривизны капли увеличивает электростатический член в уравнении

(2.23) больше, чем капиллярный член. Аналитический расчет распределения заряда на поверхности капли, образующейся на конце капилляра, затруднителен, однако Зелени удалось показать, что неустойчивость возникает при условии $V^2 = cr\gamma$ (где c — постоянная, зависящая от формы капли, а r — радиус капилляра). Таким образом, когда действующая на поверхности жидкости электрическая сила достигает критической величины (зависящей от поверхностного натяжения жидкости и радиуса кривизны капли), поверхность становится неустойчивой, и малейшая ее деформация быстро увеличивается. Такое состояние поверхности прежде всего достигается на нижнем конце капли, где напряженность электрического поля максимальна. В этом месте жидкость вытягивается в тонкую нить, распадающуюся в конце концов на капельки, образующие кистевидный факел тумана. Более подробная теория рассматриваемого явления с учетом влияния диэлектрической постоянной жидкости приведена в работе Дрозина¹¹⁴.

Расхождение образовавшихся из жидкой нити капелек с образованием факела более или менее правильной конической формы (рис. 2.18), по-видимому, объясняется изменениями направления действующей на нить электрической силы, обусловленными экранирующим действием ранее возникших заряженных капелек. Эти изменения приводят к беспорядочным радиальным движениям нити; определенную роль играет также взаимное отталкивание капелек. На рис. 2.19 помещен фотоснимок, на котором показана вытянувшаяся из конической поверхности воды нить и, менее отчетливо, ее распад на мельчайшие капельки*.



Рис. 2.19. Распад нити, вытянутой из заряженного водяного мениска (снимок получен при импульсном освещении, продолжительность импульса ~ 1 мксек).

РАСПЫЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

До сих пор мы рассматривали главным образом распыление чистых жидкостей. При распылении разбавленного раствора летучего вещества в летучем растворителе растворитель испаряется из капелек, и образуется аэрозоль, состоящий из очень мелких частиц растворенного вещества. Благодаря большой удельной

* Электростатическое распыление жидкостей получило широкое практическое применение для окраски изделий в электростатическом поле¹⁶⁴. (Прим. ред.)

поверхности капелек испарение растворителя происходит очень быстро, причем его можно ускорить, смешивая первичный туман с большим объемом горячего воздуха.

Пусть распыляемый раствор содержит x граммов растворенного вещества на 100 г раствора. Обозначим через ρ и ρ_0 плотности того и другого. Если капелька раствора с диаметром d_0 превращается после испарения в частицу с массой, равной массе сферы с диаметром d , то

$$\frac{1}{6} \pi d_0^3 \rho_0 \frac{x}{100} = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$$

откуда

$$d = d_0 \left(\frac{x \rho_0}{100 \rho} \right)^{1/3} \quad (2.24)$$

Этим методом удобно получать тонкодисперсные аэрозоли хлорида натрия, иодида калия, полистирола, метиленового голубого и др. Метод особенно полезен при диспергировании веществ, разлагающихся при нагревании.

Если распылять суспензию мелких нелетучих частиц в летучей жидкости, капельки будут содержать пропорциональное их объемам число частиц лишь в случае

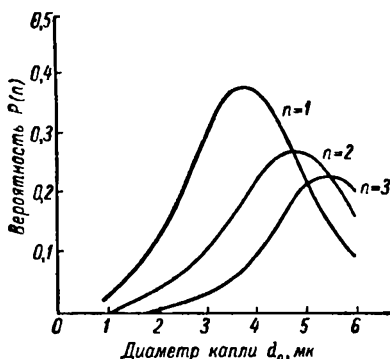


Рис. 2.20. Вероятность наличия 1, 2 или 3 частиц диаметром 1 мк в капелках различного размера, полученных из 2%-ной (по объему) суспензии ($x=0,02$).

достаточно концентрированных суспензий. При очень же низкой их концентрации во многих из самых мелких капелек, очевидно, не будет содержаться ни одной частицы. Вероятность $P(n)$ того, что n частиц встретится в капелке с диаметром d_0 , образовавшейся из разбавленной суспензии, можно рассчитать по формуле Пуассона:

$$P(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (2.25)$$

Здесь $\bar{n} = x(d_0/d)^3$ — среднее число приходящихся на капелку частиц; x — доля объема занимаемой частицами суспензии; d_0 — диаметр капелки; d — диаметр сферы с объемом, равным объему частицы. На рис. 2.20 приведены вычисленные по формуле (2.25) значения $P(n)$ для малых n . При расчете распределения частиц в более крупных каплях следует применять формулу биномиального распределения, а для очень крупных капель — нормальное распределение.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПУТЕМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И РАСПЫЛЕНИЯ ПОРОШКОВ

Аэрозоли, которые мы условились называть пылями, образуются либо путем диспергирования твердых тел, либо путем распыления порошков. Примерами первой группы могут служить

пыли, образующиеся при измельчении горных пород и минералов путем дробления, размола, бурения и взрыва. Ко второй группе следует отнести характерные для пустынь природные атмосферные пылевые облака, а также аэрозоли, искусственно создаваемые человеком из инсектицидных порошков.

Твердое тело можно механически измельчить, прилагая к нему срезающие и растягивающие усилия, которые разрушают его путем раскалывания или растрескивания по плоскостям спайности. В некоторых минеральных пылях можно обнаружить два класса частиц: небольшие осколки материала и мелкие частицы, отрывающиеся от только что возникающих поверхностей вследствие образования микротрещин. При механическом измельчении невозможно получить частицы, размер которых меньше некоторого минимального. После достаточно продолжительного измельчения материала дальнейшие усилия уже не изменят распределения частиц полученного порошка по размерам. Возможно, некоторые из образующихся при тонком измельчении частиц (вероятно, самые мелкие), вновь соединяются друг с другом и с более крупными частицами с той же скоростью, с какой они образуются, и таким образом устанавливается некое динамическое равновесие¹¹⁷. Исследования Баудена¹¹⁸ и его сотрудников приводят к заключению, что одной из причин соединения мелких частиц в более крупные является их спекание под действием теплоты трения, благодаря чему мелкие частицы удаляются из системы.

Ударные волны, создаваемые с помощью взрывчатых веществ, казалось бы, должны особенно эффективно дробить твердые тела на мельчайшие частицы, однако в действительности размеры частиц в пылях, образующихся при детонации взрывчатых веществ, помещенных внутри горной породы или на ее поверхности, мало отличаются от размеров частиц, образующихся при обычном измельчении тел. Правда, в пыли, образующейся при взрывных работах в шахтах, присутствует значительное число очень мелких частиц, но из электронномикроскопических снимков¹¹⁹ видно, что они имеют сферическую форму, и это наводит на мысль, что многие из них представляют собой частицы дыма, образовавшиеся из самого взрывчатого вещества. Хотя при взрывах осколков образуется больше, чем при обычном измельчении, однако размеры мельчайших частиц близки к размерам частиц промышленных пылей. Образование аэрозолей возможно также в результате взрывоподобного разрушения твердых тел выделяющимися внутри них газами. Невероятно большое количество тонкодисперсной пыли, выбрасываемой в атмосферу при некоторых извержениях вулканов, видимо, образуется именно этим путем. При выходе магмы, насыщенной парами и газами при высоких давлениях в глубине земли, на поверхность давление внезапно сбрасывается — и она взрывается с огромной силой. Подобное же явление в миниатюре наблюдается при нагревании кристаллов перманганата калия,

когда выделяющийся при этом кислород с треском разрывает кристаллы.

Частицы многих пылей и тонких порошков легко агрегируют. Поэтому, хотя и возможно создать облако пыли, продувая воздух через порошок, большинство взвешенных частиц будет представлять собой агрегаты (если только не приняты специальные меры для их дезагрегации). Адгезия мелких частиц друг к другу и к гладким твердым поверхностям частично объясняется действием сил Лондона — Ван-дер-Ваальса, то есть слабых аттракционных сил, действующих между любыми молекулами. Хотя эти силы очень малы и убывают пропорционально 7-ой степени расстояния между молекулами, адгезия между двумя мелкими частицами (содержащими миллионы молекул) может иметь заметную величину. Порядок величины силы адгезии можно определить, интегрируя молекулярные аттракционные силы по всем взаимодействующим парам молекул в обеих частицах. Таким путем было найдено, что сила адгезии между двумя твердыми шариками с диаметрами d_1 и d_2 равна ^{120–122}:

$$F = \frac{A}{12x^2} \cdot \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} \text{ дин} \quad (2.26)$$

где x — величина зазора между шариками, а A — постоянная, теоретически равная $\sim 10^{-13}$ эрг. Для анизометрических частиц аналогичные расчеты были выполнены Волдом ¹²³. Согласно уравнению (2.26), сила, действующая между двумя шариками диаметром 0,5 мк при величине зазора между ними 5 Å, равна $8 \cdot 10^{-5}$ дин. Следует иметь в виду, что теория Лондона неприменима при расстояниях между частицами более 100 Å, когда необходимо принимать во внимание эффект электромагнитного запаздывания ¹²⁴. Прямое экспериментальное измерение величины адгезии весьма затруднительно, однако некоторым исследователям все же удалось измерить молекулярное притяжение между макроскопическими телами — плоскими кварцевыми пластинами и между пластиной и сферой ^{125–127}. Результаты этих исследований, в общем, подтверждают существование эффекта запаздывания ван-дер-ваальсовых сил и хорошо согласуются с расчетами, основанными на теории Лифшица ¹²⁸ и на объемных свойствах материала (проводимости, диэлектрической постоянной). Выведенная Лифшицем формула дает, естественно, лишь порядок величины притяжения между частицами в порошке, так как на практике серьезные коррективы вносит неправильная форма частиц.

О характере соприкосновения частиц в пылях и порошках известно еще очень мало. Иногда принимают, что равновесное расстояние между частицами равно нескольким ангстремам, но недостаток сведений о субмикронной структуре и величине молекулярной шероховатости поверхности частицы препятствует надежной оценке величины зазора между соприкасающимися частицами. Роль молекулярных сил возрастает с уменьшением размера частиц. Если

принять, что x в формуле (2.26) постоянно, то сила F пропорциональна d ; силы же, стремящиеся разделить частицы, обычно пропорциональны d^3 (при колебаниях) или d^2 (аэродинамические силы). Отсюда следует, что мелкие частицы труднее отделить друг от друга, чем крупные. Адгезия частиц пыли друг к другу и к микроскопическим поверхностям рассмотрена во многих работах¹²⁹⁻¹³².

Формула (2.26) относится к адгезии между чистыми сухими сферическими частицами, а также между ними и гладкими сухими и чистыми поверхностями*. На практике, однако, действуют и другие силы. Если частицы покрыты пленкой жидкости, то между ними возникают дополнительные силы, обусловленные капиллярными эффектами, и очень часто адгезия в порошках вызвана в основном сконденсированной на поверхности частиц влагой. Это подтверждается тем фактом, что в некоторых порошках адгезию можно сильно понизить, покрыв частицы тонким гидрофобным слоем. Так, например, пленка силиконового полимера толщиной в несколько молекул весьма эффективно снижает агрегирование частиц во многих тонких порошках¹³³.

Частицы распыленного в воздухе порошка заряжены, и в некоторых случаях заряды также способствуют образованию агрегатов. Чем крупнее частицы, тем выше в среднем их заряд, причем поверхностная плотность — порядка нескольких элементарных зарядов на квадратный микрон поверхности частицы. Чтобы ясно представить себе величину зарядов, достаточно учесть, что электростатическая сила, действующая между двумя соприкасающимися частицами размером в 0,5 мк, несущими лишь по одному элементарному заряду, значительно больше, чем сила молекулярного притяжения¹³⁴.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ ПОРОШКОВ **

Для искусственного запыления воздуха при исследовании пневмоконйозов, испытаниях пылевых респираторов и фильтров и проверке приборов для отбора проб, разработан ряд аппаратов. Они сильно различаются по сложности устройства, начиная с примитивных приспособлений, создающих облако пыли с нерегулируемой и постепенно снижающейся концентрацией и пригодных лишь для кратковременных испытаний, и кончая сложными дорогостоящими установками с автоматической непрерывной подачей точно регулируемого количества порошка в воздушный поток.

В простейших устройствах воздух продувается через трубу или склянку, содержащую сухой порошок. Иногда с помощью вибрации, перемешивания или постукивания облегчают дезагрегацию порошка воздушным потоком¹³⁵⁻¹³⁸. В одной из конструкций¹³⁹ вместо перемешивания дезагрегация порошка достигается с помощью пульсирующего воздушного потока. В другом аппарате¹⁴⁰

* Адгезия пылевых частиц подробно рассмотрена в монографиях А. Д. Зимоны¹⁶⁵ и Корна¹⁶⁶. (Прим. ред.)

** См. также обзорную статью Силвермена¹⁶⁷. (Прим. ред.)

пыль диспергируется звуковыми колебаниями, а затем уносится током воздуха *. Из запыленного воздуха можно отделить крупные частицы, пропуская его снизу вверх через длинную вертикальную трубу. Крупные частицы, скорость седиментации которых больше скорости течения воздуха в трубе, оседают на дно, а более мелкие уносятся воздушным потоком. Удаление нежелательных крупных частиц возможно также путем пропускания аэрозоля через один или несколько импакторов, избирательно улавливающих крупные частицы. При этом можно регулировать размер удаляемых из аэрозоля частиц, изменяя ширину щели импактора.

Ни один из упомянутых выше аппаратов не удовлетворяет полностью требованию, чтобы генерируемые в них аэрозоли имели постоянную концентрацию и степень дисперсности и чтобы эти параметры можно было в каких-то пределах регулировать.

Указанные недостатки преодолены ценой значительного усложнения конструкции в разработанном Друзеттом и Сауэрби¹⁴¹ аппарате, предназначенном для поддержания в течение очень длительного времени постоянной концентрации пыли в камерах с подопытными животными. Пыль образуется непрерывно путем измельчения материала в шаровой мельнице, которая автоматически включается и выключается с помощью фотореле, срабатывающего при отклонении оптической плотности аэрозоля в камере от заданной нормы. Эти отклонения не превышают 5% за 700 ч работы. Несколько иной принцип использован в аппаратах, подобных генератору для испытания респираторов¹⁴². Порошок непрерывно подается снизу в длинную узкую вертикальную трубку и образует в ней медленно поднимающийся столб. Сверху порошок засасывается эжектором и вдувается в камеру. Этот метод имеет два серьезных недостатка. Во-первых, порошок образует рыхлые агрегаты, которые весьма неравномерно засасываются эжектором. Поэтому, хотя усредненная за длительный период времени концентрация пыли, генерируемой этим аппаратом, более или менее постоянна, наблюдаются значительные кратковременные флуктуации концентрации. Во-вторых, в аппарате нет никаких приспособлений для разрушения крупных агрегатов.

Практика показала, что ни один питатель пыли не дает удовлетворительных результатов в случае агрегированной пыли и что в большинстве случаев значительно более равномерная подача пыли достигается, если предварительно спрессовать ее в брикет. Спрессованные чистые и сухие тонкие порошки с преобладанием частиц мельче 10 мк легко вновь диспергировать путем соскребывания очень тонкого слоя с поверхности брикета в воздушном потоке¹⁴³. См. также работу¹⁴⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson C. T. R., Phil. Trans. A., 189, 265 (1897).
2. La Mer V. K., Gruen R., Trans. Faraday Soc., 48, 410 (1952).
3. Volmer M., Weber A., Z. phys. Chem., 119, 277 (1926).
4. Farkas L., Z. phys. Chem., 125, 236 (1927).
5. Becker R., Döring W., Ann. Phys., 24, 719 (1935).
6. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, Leipzig, 1939.
7. Зельдович Я., ЖЭТФ, 12, 525 (1942).
8. Фрейкель Я. И., ЖЭТФ, 9, 199 (1939).
9. Bradley R. S., Trans. Faraday Soc., 32, 1088 (1936).
10. Wilson J. G. Principles of Cloud Chamber Technique, Cambridge, 1951.

* Как показали Н. А. Фукс и А. Н. Селин¹⁶⁸, весьма полное дезагрегирование тонких порошков достигается при их продувании через узкую спиральную трубку. (Прим. ред.)

11. Farley F. J. M., Proc. Roy. Soc., A, **212**, 530 (1952).
12. Reiss H., Ind. Eng. Chem., **44**, 1284 (1952).
13. La Mer V. K., Ind. Eng. Chem., **44**, 1270 (1952).
14. Barnard A. J., Proc. Roy. Soc. A., **220**, 132 (1953).
15. Volmer M., Flood H., Z. phys. Chem., **A170**, 273 (1934).
16. Scharrer L., Ann. Phys., **35**, 619 (1939).
17. Bradley R. S., Quart. Rev. Chem. Soc., **5**, 315 (1951).
18. Corner J., Proc. Roy. Soc. A., **211**, 417 (1952).
19. Туицкий Н. Н., ЖФХ, **15**, 1061 (1941).
20. Быков А. Г., Теверовский Е. Н., ЖЭТФ, **19**, 328 (1949).
21. Higuchi W. I., O'Konski C. T., J. Colloid Sci., **15**, 14 (1960).
22. Twomey S., J. Chem. Phys., **30**, 941 (1959).
23. Fletcher N. H., J. Chem. Phys., **29**, 572 (1958).
24. Fletcher N. H., Disc. Faraday Soc., **30**, 39 (1960).
25. Vonnegut B., J. Appl. Phys., **18**, 593 (1947).
26. Edwards G. R., Evans L. F., Trans. Faraday Soc., **58**, 1649 (1962).
27. Wright H. L., Proc. Phys. Soc., **48**, 675 (1936).
28. Mason B. J., Disc. Faraday Soc., **30**, 20 (1960).
29. Schiff D., Schiff H. I., Gendron P. R., Canad. J. Chem., **31**, 1108 (1953).
30. Thomson J. J., Thomson G. P., Conduction of Electricity through Gases, vol. 1, Cambridge, 1928, p. 332.
31. Tohmfer G., Volmer M., Ann. Phys., **33**, 109 (1938).
32. Glosios T., Ann. Phys., **34**, 446 (1939).
33. Loeb L. B., Kip A. F., Einarsson A. W., J. Chem. Phys., **6**, 264 (1938).
34. Sander A., Damköhler G., Naturwiss., **31**, 460 (1943).
35. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., Smoke, London, 1932.
36. Sinclair D., La Mer V. K., Chem. Rev., **44**, 245 (1949).
37. Wilson I. B., La Mer V. K., J. Ind. Hyg., **30**, 265 (1948).
38. La Mer V. K., Gordiyeff V. A., Science, **112**, 454 (1950).
39. Doyle G. D., J. Chem. Phys., **35**, 795 (1961).
40. Reiss H., J. Chem. Phys., **19**, 482 (1951).
41. Frisch H. L., Collins F. C., J. Chem. Phys., **20**, 1797 (1952).
42. Frisch H. L., Collins F. C., J. Chem. Phys., **21**, 2158 (1953).
43. Ford G. P., La Mer V. K., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1959 (1950).
44. Wootten N. W., Green H. L., Unpublished Ministry of Supply Report, 1953.
45. Lane W. R., Edwards J., Blyth D., Unpublished Ministry of Supply Report, 1953.
46. Rapaport E., Weinstock S. E., Experientia, **11**, 363 (1955).
47. Lassen L., Z. Angew. Phys., **12**, 157 (1960).
48. La Mer V. K., Inn E. C. Y., Wilson I. B., J. Colloid Sci., **5**, 471 (1950).
49. La Mer V. K., Cotson S., Science, **118**, 516 (1953).
50. Кораи Я. И., Бурнашева А. Г., ЖФХ, **34**, 2630 (1960).
51. Fuchs N. A., Sutugin A. G., Brit. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1963).
52. Амелии А. Г., Коллоид. ж., **10**, 169 (1948).
53. Langmuir I., O. S. R. D. Reports № 865 and 3460, Washington, Office of Technical Services, 1942.
54. Амелии А. Г., Беляков М. И., Коллоид. ж., **17**, 7 (1955).
55. Levine D. G., Friedlander S. K., Chem. Eng. Sci., **13**, 49 (1960).
56. Friedlander S. K., Phys. Fluids, **3**, 693 (1960).
57. Hidy G. M., Friedlander S. K., Dept of Chemical Engineering, John Hopkins University. Report on A. E. C. Contract AT (30-1)—2165, 1963.
58. Axford D. W. E., Sawyer K. F., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc. A, **195**, 13 (1948).
59. Goodeve C. F., Eastman A. S., Dooley A., Trans. Faraday Soc., **30**, 1127 (1934).
60. Fuchs N., Oschman N., Acta Phys.-chim. U.R.S.S., **3**, 61 (1935).
61. Gillespie G. R., Johnstone H. F., Chem. Eng. Progr., **51**, 74-F (1955).

62. Badger E. H. M., Dryden I. C. G., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 607 (1939).
63. Twomey S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1684 (1959).
64. Haagen-Smit A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342 (1952).
65. Haagen-Smit A. J., Bradley C. E., Fox M. M., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2086 (1953).
66. Went F. W., *Science*, **134**, 1437 (1961).
67. Junge C. E., *Air Chemistry and Radioactivity*, New York, 1963.
68. Druett H. A., May K. R., *J. Hyg. Camb.*, **50**, 69 (1952).
69. Clarke A. E., Hunter T. G., Garner F. H., *J. Inst. Petroleum*, **32**, 627 (1946).
70. Parker W. G., Wolthard H. G., *J. Chem. Soc.*, 2038 (1950).
71. Chamberlain G. H. N., Walsh A. D., *Proc. Roy. Soc., A*, **215**, 175 (1952).
72. Schweckendiek O. E., *Z. Naturf.*, **5A**, 397 (1950).
73. Harvey J., Matthews H. I., Wilman H., *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 113 (1960).
74. Tyndall J., *Phil. Mag.*, (4), **37**, 384 (1869).
75. Jander G., Winkel A., *Kolloidzshr.*, **63**, 5 (1933).
76. Cawood W., Whytlaw-Gray R., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1059 (1936).
77. Harms J., Jander G., *Kolloidzshr.*, **77**, 267 (1936).
78. Nagel P., Jander G., Scholz G., *Kolloidzshr.*, **107**, 194 (1944).
79. Walton W. H., Toms B. A., *Nature*, **159**, 232 (1947).
80. Смирнов Н. С., *Коллоид. ж.*, **10**, 448 (1948).
81. Kariotis F. G., Fish B. R., *J. Colloid Sci.*, **17**, 155 (1962).
82. Blyth D. A., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1961.
83. Monk G. W., *J. Appl. Phys.*, **23**, 288 (1952).
84. Castleman R. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand. Wash.*, **6**, 369 (1931).
85. Rayleigh, *Proc. Lond. Math. Soc.*, **10**, 4 (1879).
86. Lane W. R., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1312 (1951).
87. Littaye G., *Compt. rend.*, **217**, 340 (1943).
88. Hinze J. O., *Appl. Sci. Res.*, **A1**, 273 (1948).
89. Дунский В. Ф., *Ж. техн. физ.*, **26**, 1262 (1956).
90. Nakayama S., Tanasawa Y., *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan*, **5**, 62, 68 (1949).
91. Lewis H. C., Edwards D. G., Goglia M. J., Rice R. I., Smith L. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 67 (1948).
92. Hrubecky H. F., *J. Appl. Phys.*, **29**, 572 (1958).
93. Bitron M. D., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 23 (1955).
94. Lane W. R., Green H. L., *Surveys in Mechanics*, Ed. Batchelor G. K., Cambridge, 1956, p. 162.
95. Collison W. E., *Inhalation Therapy Technique*, London, 1935.
96. Lane W. R., Edwards J., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1950.
97. Dautrebande L., *L'Aérosologie*, Paris, 1951.
98. Dautrebande L., *Microaerosols*, London, 1962, p. 4.
99. Walton W. H., Prewett W. C., *Proc. Phys. Soc. B.*, **62**, 341 (1949).
100. Straus R., *Agricult. Res. Council Report*, № 12493, 1950.
101. Dombrowski N., Fraser R. P., *Phil. Trans.*, **247A**, 101 (1954).
102. Henriot E., Huguenard E., *Compt. rend.*, **180**, 1389 (1925).
103. Beams J. W., *J. Appl. Phys.*, **8**, 795 (1937).
104. May K. R., *J. Appl. Phys.*, **20**, 932 (1949).
105. Watson E. A., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **158**, 187 (1948).
106. Taylor G. I., *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **3**, 129 (1950).
107. McCubbin T. K., *J. Acoust. Soc. Am.*, **25**, 1013 (1953).
108. Söllner K., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1532 (1936).
109. Wood R. W., Loomis A. L., *Phil. Mag.*, **4**, 417 (1927).
110. Biss K., Dirnagl K., Esche R., *Siemens Z.*, **28**, 341 (1954).
111. Lang R. J., *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, 6 (1962).
112. Vonnegut B., Neubauer R. L., *J. Colloid Sci.*, **7**, 616 (1952).
113. Zeleny J., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **18**, 71 (1916).
114. Drozin V. G., *J. Colloid Sci.*, **10**, 158 (1955).

115. Green H. L., Trans. Faraday Soc., **32**, 1091 (1936).
116. Wynn M. A., Dawes J. G., S. M. R. E. Report № 28, Sheffield, 1951.
117. Bradshaw B. C., J. Chem. Phys., **19**, 1057 (1951).
118. Bowden F. P., Tabor D., Friction and Lubrication of Solids, Oxford, 1950.
119. Sharpe J. W., Hounam R. F., Proc. Conf. Electron Microscopy, Delft, 1950.
120. Bradley R. S., Phil. Mag., **13**, 853 (1932).
121. Dunning W. J., Disc. Faraday Soc., **30**, 9 (1960).
122. Hamaker H. C., Physica, **4**, 1058 (1937).
123. Vold M. J., J. Colloid Sci., **9**, 451 (1954).
124. Casimir H. B. G., Polder D., Phys. Rev., **73**, 360 (1948).
125. Derjaguin B. V., Abrikosova I. I., Lifschitz E. M., Quart. Rev. Chem. Soc., **10**, 295 (1956).
126. Kitchener J. A., Prosser A. P., Proc. Roy. Soc. A., **242**, 403 (1957).
127. Black W., De Longh J. G. V., Overbeek J. T. G., Sparnaay M. J., Trans. Faraday Soc., **56**, 1597 (1960).
128. Лившиц Е. М., ДАН СССР, **97**, 643 (1954).
129. Jordan D. W., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S194 (1954).
130. Kordecki M. C., Orr C., Arch. Environ. Hlth, **1**, 1 (1960).
131. Corn M., Silverman L., Am. Ind. Hyg. Ass. J., **22**, 348 (1961).
132. Morgan B. B., Brit. Coal Utilisation Res. Assoc. Bull., **25**, 126 (1961).
133. Lane W. R., Powders in Industry, S. C. I. Monograph, № 14, London, 1961, p. 164.
134. Beischer D., Kolloidzshr., **89**, 215 (1939).
135. Roller P. S., Bull. U. S. Bur. Min. Tech. Paper, № 490, 1931.
136. Robson W. D., Irwin D. A., King E. J., Canad. Med. Ass. J., **31**, 237 (1934).
137. Lloyd Davies T. A., Brit. J. Ind. Med., **3**, 111 (1946).
138. Sonkin L. S., Lipton M. A., Van Hoesen D., J. Ind. Hyg., **28**, 273 (1946).
139. Jötten K. W., Schriften aus dem Hygienischen Inst. Münster, № 1 (1946).
140. Chen W. L., Foresti R. J., Charnbury H. B., Ind. Eng. Chem., **44**, 1171 (1952).
141. Druett H. A., Sowerby J. M., Brit. J. Ind. Med., **3**, 187 (1946).
142. Schrenk H. H., U. S. Bur. Min. I. C. 7086, 1939.
143. Wright B. M., J. Sci. Instrum., **27**, 12, 1950.
144. Perkins W. A., Leighton P. A., Grinnell S. W., Webster F. X., Proc. 2nd Nat. Air Pollution Symp., U. S. A., 1952.

Дополнительная литература

145. Коган Я. И., ДАН СССР, **161**, 388 (1965).
146. Мейсон Б. Д., Физика облаков, Гидрометеониздат, 1961.
147. Хирс Д., Паунд Г., Испарение и конденсация, Изд. «Металлургия», 1966.
148. Shuster B., Good W., J. Chem. Phys., **44**, 3132 (1966).
149. Сб. «Основы газовой динамики» под ред. Эммонса Т., ИЛ, 1963, гл. 6.
150. Courtney W. G., 9-th Symposium on Combustion, 1963, p. 799.
151. Gyarmathy G., Meyer H., VDI Forschungsheft № 508, 1965.
152. Thomann H., Physics of Fluids, **9**, 896 (1966).
153. Willmarth W., Nagamatsu H., J. Appl. Phys., **23**, 1089 (1952).
154. Faro I., Small T., Hill F., J. Appl. Phys., **23**, 40 (1952).
155. Norgen C., Electric Propulsion Development, 1963, p. 407.
156. Cox A. Lucille, 3-d Symposium Advanced Propulsion Concepts, 1962, p. 53.
157. O'Connor T. C., Sharkey W. P., O'Brolchain C., Geofis. pura e appl., **42**, 109 (1959).
158. Фукс Н. А., Сутугин А. Г., Усп. хим., **34**, 266 (1965).

159. Амелии А. Г., Теоретические основы образования тумана, Изд. «Химия», 1966.
160. Holmgren J., Gibson J., Shur C., J. Electrochem. Soc., 111, 362, 1964.
161. Selover T., Am. Ind. Chem. Eng. J., 10, 79, 1964.
162. Витман Л. А., Кацнельсон Б. Д., Палеев И. И., Распыливание жидкостей форсунками, Энергониздат, 1962.
163. Эквадиосянц О. К., Акуст. ж., 12, 127, 310 (1966).
164. Лившиц М. А., Моисеев В. М., Электрические явления в аэрозолях, Изд. «Энергия», 1965.
165. Зимон А. Д., Адгезия пыли и порошков, Изд. «Химия», 1967.
166. Corn M., Adhesion of Particles, in «Aerosol Science», Ed. by Davies C. N., Academic Pres., 1966.
167. Silverman L., J. Air Pollut. Contr. Ass., 6, 76 (1956).
168. Фукс Н. А., Селин А. Н., Инж. физ. ж., 7, 122 (1964).

Глава 3

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

ФОРМА И СТРОЕНИЕ ЧАСТИЦ

ПЫЛЬ

Лишь в очень немногих пылях частицы обладают настолько характерной формой, что могут быть надежно идентифицированы под оптическим или электронным микроскопом. Большинство пылей состоит из частиц неправильной формы, и даже взвешенные



Рис. 3.1. Электронная микрофотография игл кросидолита.

частицы нередко представляют собой рыхлые бесформенные агрегаты. Пыль может характеризоваться цветом, только если диаметр частиц превышает несколько микронов, в противном случае (при $d \leq 1 \text{ мк}$) цвет пыли заметен только для очень сильно поглощающих веществ. Некоторые минеральные пыли легко идентифицировать по характерной форме кристаллов и способности минерала раскалываться вдоль плоскостей, соответствующих кристаллическим граням. Например, слюда образует пластинчатые частицы, форму которых легко обнаружить, если поместить их в жидкость с другим показателем преломления и слегка перемешать. Игольвид-

ная форма частиц асбеста сохраняется вплоть до размеров ниже разрешающей способности электронного микроскопа. На рис. 3.1 показаны иглы кросидолита, диаметр которых составляет доли микрона. Длина игл асбеста может превышать их диаметр в несколько сот раз. Частицы непрозрачных веществ, например угольной пыли (рис. 3.2), можно отличить от прозрачных минеральных частиц, однако в образце пыли неизвестного происхождения трудно установить, состоит ли она из частиц угля или какого-либо другого столь же непрозрачного материала.

Если частица вещества с двойным лучепреломлением достаточно велика, то под поляризационным микроскопом она дает те



Рис. 3.2. Микрофотография частиц угольной пыли ³⁰.

же эффекты, что и макроскопические образцы. При этом можно обнаружить кристаллическую природу частицы, и, если двулучепреломление достаточно велико, ее можно идентифицировать с помощью методов, обычно используемых в минералогии.

При повторном диспергировании осевшей пыли частицы обычно оказываются в высокой степени агрегированными. Частицы в осадках дымов еще сохраняют структурные свойства исходных частиц, однако, и в этом случае степень агрегации очень велика. Для исследования отдельных частиц осадок пептизируют в жидкой среде и распыляют полученную суспензию на мелкие капельки.

ДЫМЫ

Наибольший интерес представляет строение частиц в дымах. Образующиеся путем конденсации дымы твердых веществ обычно состоят из сферических аморфных частиц, которые могут коагулировать, образуя агрегаты определенной структуры. Некоторые органические вещества (например, стеариновая кислота) образуют переохлажденные стекловидные шарики, которые могут кристаллизоваться либо во взвешенном состоянии, либо после осаж-

дения на подложку. При этом образуются микрокристаллы и сферическая форма частиц искажается. В частицах некоторых веществ наблюдаются более значительные изменения в связи с вырастанием сравнительно длинных кристаллов из переохлажденных капелек. Уайтлоу-Грей и Паттерсон¹ описали любопытные изменения в частицах дыма *m*-ксилолазо- β -нафтола после их осаждения на стеклянную пластину. Вначале осадок состоял из красных переохлажденных шариков наряду с рыхлыми агрегатами кристаллов. Через некоторое время из агрегатов выросли длинные волоски, образовавшиеся, по-видимому, как из самих кристаллов, так и за счет испарения соседних сферических частиц.

В некоторых органических веществах, например ацетанилиде, определенный процент частиц образуется непосредственно в виде кристаллов. Из неорганических веществ одни, подобно трехокиси мышьяка, образуют кристаллы, другие — шарики. Частицы конденсационных дымов могут первоначально находиться в жидком состоянии, а затем затвердевать либо в стекловидном, либо в кристаллическом состоянии.

Частицы аэрозолей серы и селена могут осаждаться в виде шариков в переохлажденном состоянии; затем в нескольких центрах может начаться кристаллизация, и эти кристаллы растут за счет изотермической перегонки из переохлажденных частиц. Много зависит от размера исходных частиц и плотности осадка. Если эти параметры превышают некоторую критическую величину, происходит рост крупных капель за счет более мелких, тогда как при низких концентрациях и размерах растут кристаллы. Это различие связано с градиентом концентрации пара; по мнению Кошьюттера², такие же изменения происходят и во взвешенных частицах.

Многочисленные данные по конденсации, росту и испарению жидких и твердых частиц аэрозолей галогенидов щелочных и более тяжелых металлов были опубликованы Баклом^{3,4}. Мелкие капельки расплавов этих солей получались путем конденсации перегретого пара. Для изучения фазовых превращений в частицах была использована высокотемпературная облачная камера. Методика исследования сводилась к тому, что отмечалось начало мерцания освещенных сбоку частиц, изменение в устойчивости аэрозоля и перемены в форме осевших частиц.

В результате горения металлов при высокой температуре образуются окисные дымы. Окиси цинка и магния, образующиеся при горении металлов в воздухе, состоят из кристаллических частиц с такими же свойствами, что и в макроскопических образцах. На микрофотографиях показаны тетрагональные кристаллы окиси цинка (рис. 3.3) и кубические окиси магния (рис. 3.4). Очевидно, конденсация пара должна быть достаточно медленной, чтобы кристаллы успели вырасти. Эти кристаллы благодаря их устойчивости были одним из первых примеров применения электронного микроскопа для изучения субмикроскопической структуры. Из исследований под оптическим микроскопом уже было известно, что у обоих

этих соединений более крупные частицы имеют кристаллическое строение, но с появлением электронного микроскопа было показано, что это свойство сохраняется вплоть до предела разрешающей способности этого микроскопа. Рентгенографические исследо-

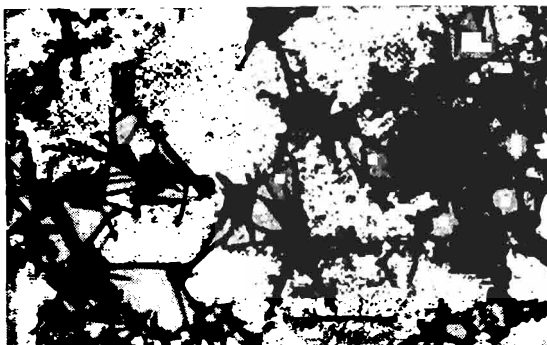


Рис. 3.3. Электронная микрофотография частиц дыма окиси цинка.

вания⁵ показали, что дымы окиси кадмия, полученные в дуговом разряде, имеют кристаллическое строение и что входящие в состав агрегатов первичные частицы представляют собой кристаллики додекаэдрической формы размером $\sim 0,05$ мк, соприкасающиеся друг с другом.



Рис. 3.4. Электронная микрофотография частиц дыма окиси магния (подтечение золотом и палладием).

Позднее Уолмсли⁶ исследовал с помощью дебаеграмм осадки полученных в дуговом разряде дымов двадцати обычных металлов и нашел, что они также имеют кристаллическую структуру. Серебро, золото и платина дают металлические дымы. Медь,

железо, свинец, алюминий и т. д. образуют окислы. При некоторых условиях серебро частично превращается в Ag_2O . Дымы окислов, способных к полиморфизму, обычно состоят из модификации, устойчивой при высокой температуре. Дымы меди и железа представляют собой смесь разных окислов. Очевидно, образование частиц дыма заканчивается при высокой температуре и в непосредственной близости от электродов. Индивидуальные кристаллические частицы (в отличие от агрегатов) обладают нормальной плотностью.

Эти данные были дополнены другими авторами⁷, применившими методы электронографии, рентгенографии и электронной микроскопии. Возможно, что из-за несколько отличающихся условий они не обнаружили Ag_2O в дымах серебра, а в дымах Fe_2O_3 нашли лишь γ -модификацию. Дымы свинца и висмута состояли из частиц металла, покрытых слоем окисла. Другие металлы давали частицы окислов сферической или близкой к ней формы для окислов с высокой температурой кристаллизации (Al , Ti , Zr , Ta), многогранные для окислов с низкой температурой кристаллизации (Cu , Zn , Cd , Sn , Fe , Co , Ni , W) либо обоих этих типов (Mo , Sb). Форма частицы зависит не только от температуры, при которой она образуется при конденсации пара, но и от скорости конденсации. Если скорость поступления молекул к растущей частице мала, и в то же время температура достаточно высока, чтобы обеспечить высокую степень подвижности молекул, может происходить кристаллизация.

Из опытов с дымами хлорида аммония⁸ следует, что незаряженные частицы образуют компактные агрегаты из беспорядочно расположенных частиц, а у заряженных наблюдается ясно выраженная тенденция к образованию цепочек. Так как частицы в полученных в дуге дымах обычно имеют высокие заряды, то этого следовало ожидать.

Пары металлов, полученные в электрической дуге при высокой температуре, могут охлаждаться и конденсироваться настолько быстро, что образуются очень мелкие кристаллы, которые невозможно различить даже под электронным микроскопом. Такие дымы, по-видимому, состоят из цепочек разной длины или рыхлых агрегатов сферических частиц с различной плотностью упаковки. Из железа образуются длинные цепочки сферических частиц окиси железа размером $\sim 0,05$ мк, причем отдельные звенья состоят из примерно одинаковых частиц (рис. 3.5). Золото дает довольно рыхлые агрегаты и цепочки, у серебра наблюдается тенденция к образованию более плотных агрегатов и более коротких цепочек. Дымы, образующиеся в электрической дуге из магния, в противоположность дымам, полученным при сжигании магниевой ленты (рис. 3.4), близки к микрокристаллическим дымам окиси кадмия.

Конденсационные аэрозоли высококипящих веществ могут выглядеть аморфными под электронным микроскопом, хотя в действительности их частицы состоят из субмикроскопических кристаллов. Примером может служить дым, полученный нагреванием

иодида серебра в потоке азота. Изучая рентгенограммы проб этого дыма, отобранных термопреципитатором, Менсон⁹ обнаружил в них присутствие как кубической, так и гексагональной кристаллических модификаций (типа ZnS и ZnO). При повышении температуры генератора доля гексагональных частиц увеличивалась, достигая 95% при $800^{\circ}C$.

Снижая давление газообразной среды и предотвращая окисление, можно получить компактные сферические частицы из веществ, которые при других условиях дали бы рыхлые агрегаты. По Кольшюттеру⁴⁰, в осадках дымов, полученных из цинка в водороде и

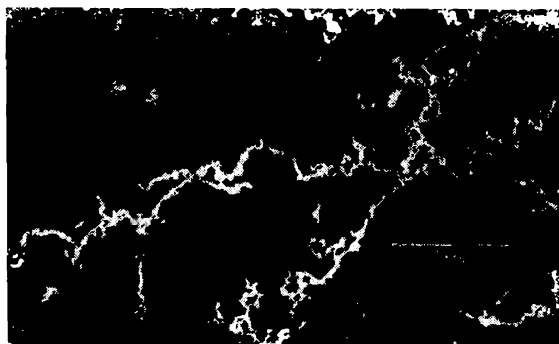


Рис. 3.5. Электронная микрофотография частиц дыма окиси железа (подпленение золотом и палладием).

азоте при давлениях от 700 до 50 *мм рт. ст.*, размер сферических частиц возрастает по мере падения давления, т. е. возрастания длины свободного пробега молекул дисперсионной среды. Харви и др.⁷ нашли, что в аэрозолях серебра и золота, полученных путем возгонки в воздухе при давлениях $\geq 1,8$ *мм рт. ст.*, происходит усиленное образование цепочек.

ТУМАНЫ

Конденсационные дымы с жидкими частицами и туманы состоят из сферических капелек, при слиянии которых вновь образуются сферы. Большой интерес представляют аэрозоли, образующиеся при распылении растворов твердых веществ в летучих жидкостях. После испарения растворителя частица твердого вещества может принять аморфную сферическую форму или же кристаллизоваться. Если растворитель очень летуч, то вначале может образоваться твердая сферическая оболочка и остатки растворителя будут удаляться путем диффузии сквозь оболочку, в результате чего образуется полый пористый шарик. С растворами высокополимерных соединений этого не происходит: они образуют при

Рис. 3.6. Электронная микрофотография полистироловых частиц (подтечение золотом).

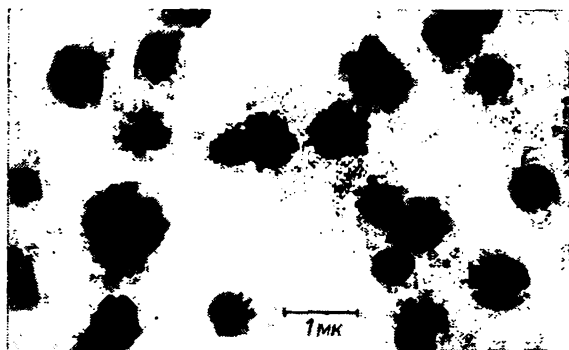


Рис. 3.7. Электронная микрофотография закристаллизовавшихся частиц метиленового голубого.



Рис. 3.8. Электронная микрофотография частиц хлорида натрия, образовавшихся при высыхании капелек распыленного водного раствора NaCl (подтечение золотом и палладием).

испарении сплошные твердые шарики. На рис. 3.6 приведена электронная микрофотография частиц полистирола, образованных путем распыления в туманообразователе Коллисона (см. стр. 51) однопроцентного раствора полистирола в четыреххлористом углероде и последующего испарения капелек. Полученный высокодисперсный аэрозоль содержит очень мало агрегатов.

При распылении водных растворов могут образовываться шарики и кристаллы. Частицы метиленового голубого, полученные таким же способом, как и полистироловые, обычно имеют сферическую форму, но в исключительных случаях могут впоследствии закристаллизоваться (рис. 3.7). Хлорид натрия образует кубические кристаллы вплоть до размеров в доли микрона. Их форма прекрасно видна на приведенных в работе Бертон¹⁰ электронных микрофотографиях захваченных нитью субмикроскопических кристаллов и на рис. 3.8.

СКОРОСТЬ ПАДЕНИЯ ЧАСТИЦ

СТАЦИОНАРНАЯ СКОРОСТЬ ОСЕДАНИЯ

Частицы пыли, дыма или тумана при свободном падении быстро достигают такой постоянной скорости, при которой аэродинамическое сопротивление, действующее на частицу, становится равным ее весу. Если размер частицы сравним с средней длиной свободного пробега молекул газа, то удары этих молекул приводят к случайному (броуновскому) движению, которое накладывается на ее гравитационное оседание. При очень малых размерах частицы и коротком времени наблюдения падение ее полностью маскируется броуновским движением. При рассмотрении скорости падения целесообразно взять простейший случай оседания жесткой сферической частицы в газе в отсутствие влияния других частиц и стенок сосуда. Если частица велика по сравнению с длиной свободного пробега газовых молекул, но не настолько велика, чтобы могли проявиться эффекты, связанные с инерцией газообразной среды, то применим закон Стокса. Приравнявая Стоксово сопротивление эффективному весу шара, имеем:

$$3\pi\eta vd = \frac{\pi}{6} d^3 (\rho - \rho') g \quad (3.1)$$

где d — диаметр шара; v — его конечная скорость падения; ρ — его плотность; η — вязкость воздуха, ρ' — его плотность; g — ускорение силы тяжести. Таким образом, если пренебречь ρ' по сравнению с ρ :

$$v = \frac{\rho g d^2}{18\eta} \quad (3.2)$$

Закон Стокса справедлив, если можно пренебречь влиянием инерции воздуха, вытесненного шаром, или другими словами, если отношение сил инерции к силам вязкости, т. е. число Рейнольдса

$Re = d\rho v'/\eta$ очень мало. В результате многочисленных экспериментов с шарами в различных средах было найдено, что при $Re < 0,05$ отклонение от закона Стокса не превышает 1%; $Re = 0,05$ соответствует падению шара с плотностью 1 и диаметром 29 мк в воздухе. При более высоких Re отклонения возрастают и закон Стокса начинает давать завышенную скорость оседания. Многочисленные опытные данные можно объединить на основе теории подобия в форме зависимости от Re другого безразмерного параметра C_D — коэффициента лобового сопротивления. Последний определяется как отношение гидродинамической силы к произведению поперечного сечения шара на динамическое давление, так что при постоянной скорости оседания:

$$C_D = \frac{\frac{\pi}{6} d^3 \rho g}{\frac{1}{2} \rho' v^2 \cdot \frac{\pi d^2}{4}} \quad (3.3)$$

В простейшем случае — когда соблюдается закон Стокса — имеем:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (3.4)$$

Пользоваться уравнением (3.4) для вычисления скорости падения неудобно, так как и C_D , и Re зависят от v , но если выразить Re в функции произведения $C_D Re^2$, не содержащего v , то можно получить решение для v в явном виде. Уравнение (3.4) примет в этом случае вид:

$$Re = C_D \frac{Re^2}{24} \quad (3.5)$$

В тех случаях, когда закон Стокса неприменим, используется общее выражение $Re = f(C_D Re^2)$. На основе критического разбора опубликованных экспериментальных данных Дейвис¹⁴ получил эмпирическую формулу:

$$Re = C_D \frac{Re^2}{24} - 2,3363 \cdot 10^{-4} (C_D Re^2)^2 + 2,0154 \cdot 10^{-6} (C_D Re^2)^3 - 6,9105 \cdot 10^{-9} (C_D Re^2)^4 \quad (3.6)$$

справедливую при $Re < 4$ или $C_D Re^2 < 140$. Эта формула точно выполняется для шаров, больших по сравнению с длиной свободного пробега газовых молекул, но с диаметром, не превышающим 142 мк, так что формула охватывает очень широкую область размеров частиц. Теоретические формулы, полученные ранее Осеевым и Голдстейном¹², имеют более ограниченную область применимости. Формула, выведенная Далла Вале методом анализа размерностей, дает менее точные значения скорости оседания. Кроме того, вопреки мнению автора, она неприменима для $Re > 2$. Простая эмпирическая формула Клячко¹³ $C_D = 24/Re + 4/\sqrt[3]{Re}$

обладает тем достоинством, что она довольно точно выполняется в области $3 < Re < 400$.

Если размер частиц сравним с длиной свободного пробега газовых молекул, то среду уже нельзя рассматривать как непрерывную; она «скользит» по поверхности частицы. Для учета этого скольжения Каннингэм¹⁴ ввел известную поправку к закону Стокса, с учетом которой уравнение (3.2) можно записать в виде:

$$v = \frac{\rho g d^2 (1 + 2A\lambda/d)}{18\eta} \quad (3.7)$$

где λ — средняя длина свободного пробега газовых молекул; A — числовой коэффициент, приближенно равный единице. Для расчета скорости оседания частиц уравнение Стокса — Каннингэма в большинстве случаев оказывается вполне применимым, но для специальных исследований, таких как определение заряда электрона, требовалась большая точность. В опытах Кнудсена и Вебера¹⁵ со стеклянными шариками, подвешенными на нитях и образующими маятник, было показано, что в действительности A не постоянно, а меняется с d согласно уравнению:

$$A = A_0 + B \exp(-Cd/2\lambda) \quad (3.8)$$

Коэффициенты A_0 , B и C измерены также другими исследователями^{16–20}.

Если применить выражение, полученное Чепменом²¹ для средней длины свободного пробега газовых молекул

$$\lambda = \frac{\eta}{0,499\rho\bar{c}} \quad (3.9)$$

(где $\bar{c}$ — средняя скорость молекул) и общепринятое значение λ в воздухе ($6,53 \cdot 10^{-8}$ см при 20°C и 760 мм рт. ст.), то из опытов Милликена следует, что константы A_0 , B и C равны 1,25; 0,44 и 1,09 соответственно. Эти величины не являются универсальными постоянными из-за различий в условиях отражения газовых молекул, зависящих как от их собственной природы, так и от свойств поверхности частицы*.

Основываясь на положениях кинетической теории и гидродинамики вязкого течения, Фукс и Стечкина²² вывели с помощью нескольких упрощающих предположений выражение для подвижности частицы (т. е. установившейся скорости движения под действием единичной силы), удовлетворительно согласующееся с результатами измерений Милликена в исследованной области значений λ/d .

В табл. 3.1 приведены скорости оседания сферических частиц, вычисленные по разным уравнениям в зависимости от области их

* В связи с развитием ракетной техники в последнее время большое значение приобрел вопрос о сопротивлении весьма разреженного газа движению аэрозольных частиц с большими скоростями, т. е. при большой величине чисел Рейнольдса и Кнудсена (λ/r). (Прим. ред.)

Таблица 3.1

Скорости оседания и коэффициенты диффузии твердых сферических частиц с плотностью 1 в воздухе при 760 мм рт. ст. и 20° С

Диаметр частицы, мк	v , см/сек	D , см ² /сек	Диаметр частицы, мк	v , см/сек	D , см ² /сек
0,1	$8,71 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^{-6}$	4	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,16 \cdot 10^{-8}$
0,2	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	10	$3,03 \cdot 10^{-1}$	$2,41 \cdot 10^{-8}$
0,4	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$8,42 \cdot 10^{-7}$	20	2,20	—
1,0	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-7}$	40	4,71	—
2	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	100	24,7	—

применения. Для частиц крупнее 20 мк поправка на скольжение незначительна. Следует отметить, что единственное заметное влияние давления газа на величину v связано с изменением λ в уравнении (3.7). Так как для воздуха $p\lambda = 7,16 \cdot 10^{-4}$ (где p — давление, в см рт. ст.), то поправочный множитель на скольжение $(1 + 2A\lambda/d)$ для частиц, падающих в воздухе при определенном давлении, можно выразить по Дейвису²³ в виде не содержащей λ формулы:

$$1 + \frac{2 \cdot 10^{-4}}{pd} [6,32 + 2,01 \exp(-1095pd)]$$

КОЭФФИЦИЕНТ ФОРМЫ

Единственные теоретические работы по скорости оседания не-сферических частиц в стоксовской области относятся к частицам эллипсоидальной формы (в том числе эллиптическим и круглым дискам). Уайтлоу-Грей и Паттерсон¹ приводят выполненные Прибриамом²⁴ расчеты радиуса r_s , который следует подставлять в уравнение Стокса для вычисления скорости оседания эллипсоидов вращения, движущихся в направлении своей большой или малой оси. Для эллипсоидов, имеющих отношение осей от 2 до 1, значение r_s мало отличается от радиуса шара того же объема $r_{\text{экв}}$, однако, при осевом отношении, равном 5—6, $r_s \ll r_{\text{экв}}$. Уравнения Ганса^{25, 26}, приведенные в графической форме Дейвисом²³, также позволяют выразить скорость оседания частиц различной формы через скорость оседания шара того же объема.

Из теории следует ожидать, что частицы с тремя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии должны сохранять при оседании свою первоначальную ориентацию²⁶. Но сопоставление результатов выполненных Вуттенон и Грином неопубликованных измерений скорости падения спор *B. subtilis*, имеющих форму вытянутых эллипсоидов длиной около 1,38 мк и диаметром 0,74 мк, с уравнениями Ганса приводит к выводу, что споры падают с вертикально расположенной большой осью.

Частицы с двумя плоскостями симметрии или осью симметрии должны падать так, чтобы линия пересечения этих плоскостей или ось располагались вертикально. Поэтому пластинки неправильной формы могут падать боком (планировать), вопреки неподтвержденной гипотезе, по которой частицы неправильной формы падают таким образом, чтобы диссипировалось максимальное количество энергии. Очень мелкие частицы неправильной формы не принимают предпочтительной ориентации при оседании²⁷. Согласно Канкелю²⁸, скорость падения частицы неправильной формы всегда меньше, чем у сферической частицы эквивалентного веса; максимальное отклонение может достигать 50%. Динамический коэффициент формы, введенный Фуксом¹⁰⁷ и равный отношению сопротивления среды движению частицы неправильной формы и сферической частицы того же объема, позволяет рассчитывать скорость оседания частиц разной геометрической формы. В книге Фукса приведены таблицы значений этого коэффициента для эллипсоидов, цилиндров и других тел, согласующиеся с данными Канкеля.

Трудности, возникающие при сопоставлении динамических и геометрических размеров частиц неправильной формы, могут быть преодолены путем замены реальных частиц близкими по форме эллипсоидами²⁹, динамические свойства которых известны. Если известны диаметры частицы: стоксовский d_s (см. ниже), эквивалентный d_v (т. е. диаметр шара с объемом, равным объему частицы) и проекционный d_p (т. е. диаметр круга с площадью, равной площади проекции частицы), то можно рассчитать размеры эквивалентного эллипсоида.

Рядом исследователей было изучено соотношение между размером частиц, измеренным под микроскопом, и скоростью свободного падения частиц пыли разной формы. В работе Уотсона³⁰ смесь взвешенных в воздухе частиц пыли и шариков из стекла пирекс ($\rho = 2,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) осаждалась в конифуге (стр. 249). Был определен средний проекционный диаметр d_p большого числа частиц и для каждой из них измерялся диаметр соседнего с ней шарика. По этим данным с учетом соответствующих плотностей частиц и шариков определялся диаметр шарика, имеющего одинаковую с частицей скорость падения и плотность или, другими словами, стоксовский диаметр частицы d_s .

Величина отношения d_p/d_s была определена для нескольких угольных пылей, каолина и кварцевой пыли. Среднее значение d_p/d_s равнялось 1,34 для угольных пылей, 1,61 для каолина и 1,67 для кварца.

Гамильтон³¹ использовал в качестве стандарта для сравнения твердые шарики туши диаметром 1,5—15 $\mu\text{к}$, образующиеся при испарении капелек водной суспензии, полученных на дисковом распылителе. С полученных в конифуге осадков снимались микрофотографии. Средние проекционные диаметры частиц пыли вычислялись из площади их проекций и сравнивались с диаметрами

рядом расположенных шариков туши. Результаты опытов выражались в виде гистограмм, на которые наносился процент частиц, имеющих данную величину отношения d_p/d_{s1} , где d_{s1} — стоксовский диаметр, отнесенный к шарикам с плотностью 1. Так, например, для антрацитовой пыли d_p , соответствующий одному и тому же стоксовскому диаметру $d_s = 8 \text{ мк}$ ($\rho = 1,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), изменяется от 9,6 до 29,6 мк , причем медианное значение отношения d_p/d_s равно 2,05. Из этих данных была вычислена эффективная плотность пыли ($0,33 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), т. е. плотность шара с диаметром и скоростью падения, равными проекционному диаметру и скорости падения частицы неправильной формы.

В другом аналогичном исследовании³² был разработан прибор, сортирующий частицы по скорости гравитационного оседания.

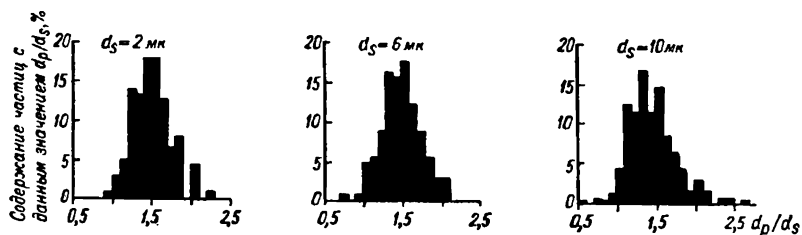


Рис. 3.9. Отношение проекционного диаметра к стоксовскому для частиц измельченного стекла³².

Частицы вводились сверху в горизонтальный плоскопараллельный канал, в котором создавался ламинарный поток воздуха, и осаждались на нижней стенке канала. Опыты проводились с частицами измельченного стекла и угля неправильной формы и с шариками из пирекса. Полученные значения d_p/d_s находились в хорошем согласии с данными Уотсона³⁰. Ряд гистограмм для измельченного стекла с той же плотностью, что и у стеклянных шариков ($2,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) приведен на рис. 3.9.

Некоторые опыты Картрайта³³ по оседанию жидких суспензий из угольных и кварцевых частиц приводят к заключению, что при диаметре $< 10 \text{ мк}$ их объемный (d_v/d_s) и поверхностный (d_p/d_s) коэффициенты формы достаточно хорошо согласуются с теми же коэффициентами для сплюснутого эллипсоида с отношением осей 2,5:1*.

Во всех описанных выше работах, за исключением работы Гамильтона, предполагалось, что плотность частиц равна нормальной плотности вещества. Однако, если частицы представляют собой агрегаты, их кажущаяся плотность может быть значительно меньше нормальной. Если к тому же их скорость падения зависит

* Крупные жидкие капли сплюсываются при падении и поэтому падают медленнее, чем твердые шарики с той же массой и плотностью. Водяные капли диаметром 3 мм падают в ~ 1.5 раза медленнее, чем твердые шарики, см.¹⁰⁷. (Прим. ред.)

от коэффициента формы, то невозможно определить влияние каждого из этих параметров в отдельности. Уайтлоу-Грей и Паттерсон¹ сознавали эту трудность и поэтому при одновременном определении плотности и размера ограничились частицами и агрегатами, имеющими приблизительно шарообразную форму. Они применили по существу тот же метод, которым пользовался Милликен для определения заряда электрона, но у них величина этого заряда была известна, а размер и плотность частиц они определяли по скорости оседания частицы в отсутствие поля и скорости ее подъема в вертикальном электрическом поле. Найденные ими плотности были в ~ 10 раз ниже нормальных. Аналогичное исследование³⁴ посвящено изучению плотности и структуры некоторых типов взвешенных в воздухе агрегатов, в том числе образующихся при распылении суспензии монодисперсного полистиролового латекса и высушивании капелек. Измерения показали, что кажущаяся плотность агрегатов (по отношению к плотности отдельной частицы) равна 0,63, что соответствует плотной беспорядочной упаковке шаров одинакового размера.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ

БРОУНОВСКОЕ СМЕЩЕНИЕ И КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

Исторический очерк изучения броуновского движения, преимущественно в газах, дан Милликоном³⁵, а также Гиббсом³⁶ в главе, посвященной движению частиц. Согласно выведенному Эйнштейном³⁷⁻³⁹ уравнению, средний квадрат смещения частицы $\overline{\Delta_x^2}$ за промежуток времени t вдоль оси x равен:

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{2RT}{NK} t \quad (3.10)$$

где K — коэффициент сопротивления (т. е. сила, действующая на частицу, движущуюся со скоростью 1 м/сек). В случае справедливости закона Стокса $K=3\pi\eta d$, так что уравнение (3.10) приобретает вид:

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{2RT}{N3\pi\eta d} t \quad (3.11)$$

Уравнение Эйнштейна многократно проверялось экспериментально, особенно Милликоном в связи с определением заряда электрона.

Первые измерения броуновского движения частиц в газах, сделанные Эренхафтом⁴⁰ и позднее Де Бройлем^{41, 42}, подтвердили справедливость уравнения Эйнштейна*. В табл. 3.2 значения со-

* Весьма точное экспериментальное подтверждение теории Эйнштейна для аэрозольных частиц было получено в опытах Флетчера и Шмита, см. ¹⁰⁷ (Прим. ред.)

ставляющей по определенной оси среднеквадратичного смещения частицы за 1 сек, вычисленные для частиц разных размеров, сравниваются со скоростью оседания тех же частиц с плотностью 1.

Таблица 3.2

Среднеквадратичное броуновское смещение за 1 сек и стационарная скорость оседания сферических частиц с плотностью 1 в воздухе при 760 мм рт. ст. и 20°C

Диаметр, мк	Смещение, м	Скорость оседания, м/сек	Диаметр, мк	Смещение, м	Скорость оседания, м/сек
0,1	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-7}$	1,0	$7,43 \cdot 10^{-6}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$
0,2	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	2,0	$5,06 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
0,4	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$			

Можно показать, что полный поток частиц P через 1 м² плоскости, перпендикулярной к оси x , выражается следующим образом:

$$P = -\frac{1}{2} \Delta_x^2 \frac{dn}{dx} \quad (3.12)$$

где n — концентрация частиц в данной плоскости. С другой стороны, по закону Фика:

$$P = -tD \frac{dn}{dx} \quad (3.13)$$

где D — коэффициент диффузии. Отсюда следует:

$$\Delta_x^2 = 2Dt \quad (3.14)$$

Из уравнения (3.11) можно выразить коэффициент диффузии в функции размера частицы:

$$D = \frac{RTl}{N3\pi\eta d} \quad (3.15)$$

где член $1/3\pi\eta d$ представляет собой подвижность частицы.

Если размер частицы сравним со средней длиной свободного пробега газовых молекул, необходимо ввести поправку Канингэма, и уравнение (3.15) приобретает вид:

$$D = \frac{RT(1 + 2A\lambda/d)}{N3\pi\eta d} \quad (3.16)$$

Значения коэффициентов диффузии для частиц разных размеров даны в табл. 3.1, а методы их измерения описаны на стр. 179*.

* В теории броуновского движения аэрозольных частиц большое значение имеет «средняя кажущаяся длина свободного пути» частиц, рассмотренная Смолуховским и играющая в физике аэрозолей роль, аналогичную средней длине свободного пути газовых молекул в кинетической теории газов, см. ¹⁰⁷ (Прим. ред.)

Из наблюдений над крупными частицами в жидкости известно, что наряду с трансляционным броуновским движением частицы совершают беспорядочное вращательное движение, описываемое выведенным Эйнштейном³⁷ уравнением:

$$\overline{\Delta_{\text{вр}}^2} = \frac{2RTt}{N\pi d^3\eta} \quad (3.17)$$

где $\overline{\Delta_{\text{вр}}^2}$ — средний квадрат составляющей угла вращения сферической частицы вокруг данной оси за время t . Вращение аэрозольных частиц, совершающих броуновское движение, совершается настолько быстро, что его не удастся обнаружить; более же крупные частицы очень быстро оседают, и их трудно удержать в поле зрения. Однако Перрену⁴³ удалось провести количественные измерения на шариках гуммигута диаметром 13 мк в воде, содержащей 27% мочевины, и эти измерения дали очень хорошее совпадение с уравнением Эйнштейна. Расчеты среднего времени, необходимого для поворота частицы в воздухе на 45° были сделаны Дейвисом²³.

Хотя броуновское вращение известно уже много лет, оно, по видимому, не имеет значения при изучении аэрозолей и никаких эффектов, обусловленных этим явлением, обнаружено не было*.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ **

Аэрозоли могут заряжаться в процессе своего образования, и в дальнейшем этот заряд может изменяться вследствие коагуляции и захвата ионов частицами. Частицы аэрозоля захватывают атмосферные ионы даже если аэрозоль первоначально не заряжен, и это приводит к некоторому распределению зарядов на частицах. Электризация изучалась на многих типах аэродисперсных систем, но основные закономерности зарядки частиц в литературе освещены еще недостаточно. Прикладные работы по зарядке аэрозолей получили широкое развитие, в частности большое практическое значение в промышленности имеет вопрос о заряде порошков при их распылении. Довольно обстоятельно изучены суммарные заряды аэрозолей, но о зарядах индивидуальных частиц и изменении их во времени известно еще сравнительно мало. Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на электризацию аэрозолей, получаемых описанными в главе 2 методами. Вопросы же,

* Это утверждение неверно: при ультрамикроскопическом наблюдении мелких аэрозольных частиц неправильной формы их яркость непрерывно меняется (они «мерцают»), так как вследствие их броуновского вращения интенсивность света, рассеиваемого ими в разных направлениях, различна. Поэтому частицы неправильной формы легко отличить от кристаллических частиц, что позволяет удобно следить за кристаллизацией жидких частиц. (Прим. ред.)

** Различные механизмы зарядки аэрозольных частиц весьма полно рассмотрены в книге Леба¹⁰². (Прим. ред.)

касающиеся изменений электрических зарядов в процессах коагуляции, оседания и т. д., мы рассмотрим в последующих главах книги.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПЫЛЕЙ

Первое систематическое исследование электризации пылевых облаков в процессе их образования было предпринято Раджем⁴⁴⁻⁴⁶, изучавшим знак зарядов, возникающих при продувании порошков через металлическую трубку. Он пришел к заключению, что заряды образуются в самих порошках путем трения или контакта между частицами, различающимися по размерам или по состоянию поверхности, в результате чего из химически однородного порошка возникают частицы с зарядами обоих знаков. Раджу не удалось выяснить, электризуется ли сам воздух или газ, используемый для распыления порошков, или же в нем взвешены заряженные частицы. Полученные позднее другими исследователями результаты показали, что причиной обнаруженной электризации являются сами частицы. Другой интересный вывод Раджа заключался в том, что суммарный электрический заряд всех частиц, крупных и мелких, равен нулю. Из ранних опытов Раджа следовало, что пыль имеет отличный от нуля суммарный заряд, зависящий от ее химической природы, но его работа 1914 г. опровергла этот вывод. Природа газа, по-видимому, не имеет значения.

При отделении друг от друга разных кристаллических поверхностей одного и того же вещества, а также при трении газа о твердое тело возникают, вообще говоря, лишь незначительные заряды, за исключением тех случаев, когда такие процессы происходят в очень крупных масштабах, как например, в песчаных и снежных бурях. Ограниченные имеющиеся данные по этому вопросу показывают, что наибольшие разности потенциалов между поверхностями одного и того же твердого тела наблюдаются в случае кристаллических пьезоэлектрических веществ.

Деодхар⁴⁷ также обнаружил отличный от нуля суммарный заряд пыли, знак которого зависел от природы материала, но не смог указать каких-либо закономерностей. Как и у Раджа, частицы были сравнительно крупными и, очевидно, зарядка с некоторым преобладанием одного знака возникала из-за контакта порошка со стенками сосуда. В дальнейшем исследователи поняли, что изучение индивидуальных зарядов большого числа частиц может дать больше сведений, чем суммарные заряды, и такие измерения были положены в основу ряда работ, в частности опытов Саксе⁴⁸, использовавшего метод Милликена. Значительно более обширное исследование статической электризации частиц пыли диаметром 0,5—30 мк было выполнено Канкелем⁴⁹. Он применил метод Хоппера и Лейби⁵⁰: частицы падали в постоянном горизонтальном электрическом поле, и их траектории фотографировались при прерывистом освещении. Так как практически все частицы были заряжены, то их траектории были отклонены от вертикали.

В однофазных системах, например при продувании порошка кварца или серы через прямую трубку из того же материала, число частиц с зарядами обоих знаков было приблизительно одинаково и суммарный заряд равнялся нулю. Средний заряд частиц возрастал в общем несколько медленнее, чем квадрат диаметра; разброс значений зарядов для частиц одной величины был очень большим. В двухфазной системе (материал порошка отличался от материала сосуда, из которого он выдувался) обычно наблюдалась небольшая асимметрия в распределении зарядов обоих знаков. Наибольшее отклонение от симметрии наблюдалось при выдувании кварцевого порошка из платиновой камеры, снабженной легкими отражателями. При соприкосновении с платиной кварц, очевидно, приобретал избыток электронов, так что отрицательные заряды преобладали как по числу, так и по величине. Несмотря на присутствие большого числа положительно заряженных частиц, главным образом мелких, ни одна из более крупных частиц не обладала положительным зарядом.

Таблица 3.3

Электризация пыли при продувании ее через трубку¹⁰

Материал порошка	Материал распылителя	Знак заряда	Отклонение от симметричности *
Симметричная			
SiO ₂	SiO ₂	—	0,035
S	S	—	0,036
Крахмал	Пирекс	—	0,020
Тальк	Пирекс	+	0,015
SiO ₂	Пирекс	—	0,10
Тальк	Ni **	—	0,08
Слегка асимметричная			
S	SiO ₂	+	0,13
S	Пирекс	—	0,13
S ***	Ni	—	0,19
Асимметричная			
SiO ₂	S	—	0,21
Ni	SiO ₂	+	0,21
S ***	Pt	—	0,60
Ni	Pt	+	0,34
Ni	Ni	+	0,32
Крахмал	Ni	—	0,33
SiO ₂	Ni	—	0,39
SiO ₂	Pt	—	0,50

* Отклонение от симметричности выражается отношением $(N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)$.

** Никелевый распылитель оказался покрытым слоем талька.

*** Порошок серы плохо распыляется.

Данные Канкеля показывают, что зарядка частиц пыли происходит путем передачи электронов при отрыве частиц друг от

друга в процессе диспергирования пыли. Исследуя образование статических зарядов при распылении порошков и жидкостей, Харпер^{51, 52} пришел к выводу, что хотя эта гипотеза и дает правильный порядок величины заряда, более вероятен механизм зарядки, основанный на передаче положительных ионов.

Степень асимметрии заряда зависит от соотношения числа частиц, соприкоснувшихся со стенкой сосуда, и частиц, соприкасавшихся только друг с другом. Некоторые из наиболее важных результатов, полученных Канкелем, приведены в табл. 3.3.

Джиллесли и Ленгстрот⁵³ исследовали электризацию пыли с помощью описанного на стр. 96 прибора для определения зарядов и размеров частиц. Они выбрали для исследования порошок стекла вайкор (полученного выщелачиванием обычного стекла плавиковой кислотой), который продувался через заземленную латунную трубку, и нашли, что распределение зарядов симметрично и что разброс величины зарядов для частиц одного размера невелик.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

В 1910 г. Де Бройль⁵⁴ пришел к заключению, что при распылении неполярных жидкостей капельки не заряжаются, тогда как капельки полярных жидкостей могут приобретать весьма значительный заряд. Позднее было обнаружено, что в действительности неполярные жидкости также дают заряженные капельки, но эти заряды на несколько порядков меньше чем у полярных жидкостей, и Де Бройль не обнаружил их из-за слишком малых размеров исследованных им капелек.

Согласно Смолуховскому⁵⁵, заряд зависит от числа положительных и отрицательных ионов, находящихся в капельке в момент ее отделения от жидкости, т. е. определяется случайными флуктуациями концентрации ионов в жидкости и, следовательно:

$$\bar{\sigma}^2 = 2NV \quad (3.18)$$

где $\bar{\sigma}^2$ — средний квадрат заряда капельки, выраженный через число элементарных зарядов; N — концентрация ионов одного знака в жидкости; V — объем капельки.

Средняя абсолютная величина заряда выражается формулой:

$$|\bar{\sigma}| = 2 \exp(-2NV) \sum_{\sigma=0}^{\infty} \sigma I_{\sigma}(2NV) \quad (3.19)$$

где $I_{\sigma}(2NV)$ — функция Бесселя первого рода порядка σ от мнимого аргумента. При достаточно больших значениях NV эта формула превращается в следующую:

$$|\bar{\sigma}| = \sqrt{\frac{4NV}{\pi}} \quad (3.20)$$

а распределение зарядов выражается формулой Гаусса:

$$\frac{dN}{d\sigma} = \frac{1}{\sqrt{4\pi NV}} \exp(-\sigma^2/4NV) \quad (3.21)$$

Эта теория была проверена Натансоном⁵⁶ в опытах с жидкостями, имеющими очень низкую концентрацию ионов (менее $3 \cdot 10^{-9}$ моль/л), например с трансформаторным маслом. Он нашел, что распределение зарядов вполне симметрично во всей области размеров капелек 0,5—2,1 мк. Число капель с данной величиной заряда уменьшалось с ростом последнего, как и следовало ожидать из теории. В билогарифмических координатах зависимость среднего квадрата заряда от радиуса капелек выражалась прямой с тангенсом угла наклона, равным 3, в согласии с уравнением (3.18), так как $\bar{\sigma}^2$ пропорционально кубу радиуса.

Непосредственная проверка теоретического распределения зарядов, т. е. формулы (3.21), затруднительна, так как при этом необходимо измерить заряд у большого числа капелек в каждом узком интервале размеров. Поэтому среднее значение отношения $\bar{\sigma}^2/V$ подставлялось вместо $2N$ в уравнение (3.19), и вычислялось теоретическое значение $|\bar{\sigma}|$. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными, представленными на графике в функции размера капелек. Было найдено, что верхняя часть графика (где $|\bar{\sigma}|$ велико) согласуется с уравнением (3.20), а нижняя часть — с уравнением (3.19).

Влияние ионной концентрации на величину заряда исследовалось Натансоном на растворах олеата триэтаноламина в трансформаторном масле. Как и следовало ожидать, заряды увеличивались с ростом проводимости растворов. Пропорциональность между $\bar{\sigma}^2/V$ и N не могла быть проверена непосредственно, но сравнение^{1,2} между $\bar{\sigma}^2/V$ и проводимостью растворов (которая предполагалась пропорциональной N) показало, что $\bar{\sigma}^2/V$ приблизительно пропорционально N . Отклонение от прямой пропорциональности с ростом концентрации раствора могло быть вызвано уменьшением подвижности ионов вследствие образования комплексов. По мнению Фукса⁵⁷, эти опыты являются несомненным доказательством флуктуационной природы зарядов, возникающих при механическом распылении жидкостей.

Продолжая эти исследования с более высокими ионными концентрациями от 10^{-7} до 1 моль/л и капельками радиусом 0,5—2 мк, Натансон⁵⁸ непосредственно измерял заряды капелек малолетучих жидкостей при помощи фотографического осцилляционного метода (см. стр. 95). Концентрация ионов в этих жидкостях повышалась путем растворения в них электролитов. Опыты показали, что распределение капелек по знаку заряда в первом приближении симметрично (табл. 3.4). Данные о величине зарядов в общем и целом подтверждают флуктуационную теорию зарядки.

Додд⁵⁹, используя метод Хоппера и Лейби⁵⁰, подтвердил, что в случае непроводящих жидкостей заряды капелек подчиняются

**Число отрицательно и положительно заряженных капелек
при распылении растворов⁵⁸**

Раствор	Число исследованных капелек		
	-	+	сумма
Пикрат триизобутиламмония в три- крезилфосфате	661	715	1376
Иодид тетраизоамиламмония			
в трикрезилфосфате	278	296	574
в дибутилфталате	629	673	1302
в касторовом масле	742	753	1495
Хлорид калия в 75%-ном водном растворе глицерина	690	627	1317

нормальному распределению со средним зарядом, равным нулю, и средним квадратом заряда пропорциональным объему капли. Некоторые исследователи считали, что заряды возникают из двойного электрического слоя на поверхности жидкости (механизм Ленарда), однако, как показал Додд, этот механизм не может играть существенной роли: по этой гипотезе капельки крупнее 0,1 мк не должны были бы заряжаться в заметном числе, так как они образуются из обеих частей двойного слоя.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ И ГОРЕНИИ

Частицы конденсационных аэрозолей, полученных при умеренных температурах, как правило, не заряжены, но вследствие диффузии к ним газовых ионов постепенно заряжаются, пока не будет достигнуто стационарное состояние. Уайтлоу-Грей и Паттерсон¹ приводят пример такой электризации аэрозолей хлорида аммония, стеариновой кислоты и канифоли, полученных путем испарения при низкой температуре. Вначале число заряженных частиц составляло несколько процентов, но затем оно быстро увеличилось, и в случае хлорида аммония через 2 ч было заряжено ~70% частиц, причем имелись некоторые указания на то, что по истечении этого времени доля заряженных частиц продолжала медленно расти. В дымах стеариновой кислоты число положительно и отрицательно заряженных частиц было приблизительно одинаково, как видно из табл. 3.5.

В отсутствие других факторов содержащиеся в атмосфере частицы могут заряжаться лишь вследствие диффузии к ним ионов, образующихся главным образом под действием космических лучей. Этот процесс является случайным: в результате теплового движения и диффузии ионы сталкиваются с частицами, и в конце концов устанавливается статистическое распределение зарядов на частицах. Доля заряженных частиц зависит от их размера, но

число положительно и отрицательно заряженных частиц в отсутствие пристеночного и других эффектов должно быть одинаковым. Пользуясь методами статистического анализа, можно рассчитать распределение зарядов в функции размера частиц⁶⁰. Число сферических капелек F_x , имеющих x элементарных зарядов, выразится следующим образом:

$$F_x = \frac{F_{\text{общ}} e}{\sqrt{2\pi r k T}} \exp \left[\frac{-\left\{ x - \left(\frac{r k T}{e^2} \right) \ln \frac{\lambda_+}{\lambda_-} \right\}^2}{2 \left(\frac{r k T}{e^2} \right)} \right] \quad (3.22)$$

где $F_{\text{общ}}$ — общее число капелек с радиусом r ; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; e — заряд электрона; λ_+ и λ_- — подвижности положительных и отрицательных ионов. Средний заряд равен:

$$q_+ = q_- = \sqrt{2 r k T / \pi} \quad (3.23)$$

При $\lambda_+ = \lambda_-$ уравнение (3.22) дает симметричную кривую распределения, которая становится все более сжатой по мере уменьшения капелек. Доля капелек с нулевым зарядом резко возрастает по мере уменьшения их радиуса. При радиусе в 1 мк 90% капелек имеет средний абсолютный заряд равный 5 элементарным зарядам. Лабораторная проверка распределения зарядов в экспериментальной облачной камере дала довольно хорошее согласие с теорией. Кроме того, установлено, что результаты опытов Джиллеси и Ленгстрота⁵³ с пылями, подвергнутыми старению настолько, что первоначально возникшие трибоэлектрические заряды успели рассеяться, также можно объяснить с помощью теории Ганна. Форма теоретической кривой распределения близка также к экспериментальной кривой Канкеля⁶¹ для первоначально незаряженного подвергнутого старению в течение разных промежутков времени аэрозоля хлорида аммония с частицами диаметром 0,7—3 мк (рис. 3.10). Ганн рассмотрел также скорость изменения заряда частиц высокозаряженной пыли вследствие диффузии к ним природных ионов, но ему не удалось проверить экспериментально выведенное им соотношение. Однако в работе Уесснера и Ганна⁶² было обнаружено, что аэрозоли с существенно различной первоначальной электризацией всегда приходят примерно к одному и тому же конечному стационарному распределению при длительном выдерживании в сильно ионизированной атмосфере. Позднее эти же авторы⁶³ показали экспериментально, что уравнение (3.22) справедливо также при неодинаковой подвижности положительных и отрицательных ионов и окончательно подтвердили то мнение, что заряды частиц в «старых» аэрозолях обусловлены тепловой диффузией легких ионов, обычно присутствующих в атмосфере.

Фукс и Лисовский⁶⁴ показали, что стационарное распределение зарядов капелек тумана в биполярной ионной атмосфере с хорошим приближением может быть выражено формулой Больцмана

и что последняя удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами Лисовского⁶⁵. Уравнение (3.22) приводится к той же формуле Больцмана, если коэффициенты диффузии положительных и отрицательных ионов равны. Этот вывод подтверждается также Кифи, Ноленом и Ричем⁶⁶, указавшими на согласие формулы Больцмана с экспериментальными данными в области $4 \cdot 10^{-6} < r < 14 \cdot 10^{-6}$ см. Для $r > 2 \cdot 10^{-6}$ см они вывели простую формулу $F_{\text{общ}}/N_0 = K \sqrt{r}$ (где $K = \sqrt{2\pi kT/e^2}$ и N_0 — число нейтральных частиц). Основное уравнение Ганна⁶⁷ вырождается в

Таблица 3.5

Заряды аэрозольных частиц вскоре после их образования⁸

Аэрозоль	Способ образования	Диаметр частиц, мк	Заряд частиц (число элементарных зарядов)
Табачный дым	Сжигание	0,1—0,25	1—2
Окись магния	»	0,8—1,5	8—12
Глина	Элютриация порошка	2—4	20—40
Стеариновая кислота	Генератор Ла Мера	0,2	1
Хлорид аммония	» » »	0,2	1 или 1—3*
	Распыление спиртового раствора	0,8—1,5	12—15

* Данные для облученного NH_4Cl

Таблица 3.6

Электрические заряды в различных аэрозолях вскоре после их образования⁸

Аэрозоль	Способ образования	Диаметр частиц, мк	Доля частиц, %		
			положительных	отрицательных	нейтральных
Табачный дым	Сжигание	0,1—0,25	40	34	26
Окись магния	»	0,8—1,5	44	42	14
		—	48*	43*	9*
Глина	Элютриация порошка	3—5	47	44	9
Стеариновая кислота	Генератор Ла Мера	0,2	2	2	96
	Низкотемпературное испарение	—	3*	4*	93*
Хлорид аммония	Генератор Ла Мера	0,2	2	2	96
	Низкотемпературное испарение	—	—	—	95*
	Распыление спиртового раствора	0,8—1,5	40	40	20
Хлорид аммония (облученный)	Генератор Ла Мера	0,2	23	25	49
Сахар	Распыление спиртового раствора	0,8—1,5	40	39	21

* Данные Уайтлоу-Грея и Паттерсона¹.

больцмановское лишь после его нормализации и, к тому же, при сильно ограничивающих условиях, а его теория содержит ряд важных физических параметров, не упомянутых в работах Фукса и Лисовского.

В противоположность конденсационным аэрозолям, дым окиси магния или дымы, образующиеся в дуговом разряде, с самого начала имеют высокий заряд. По Уайтлоу-Грею, в среднем заряжено $\sim 92\%$ частиц, причем количество положительно и отрицательно заряженных частиц одинаково. В табл. 3.5 и 3.6 собраны более поздние данные⁶. Высокий процент заряженных частиц сохраняется в течение нескольких часов даже при коагуляции дыма,

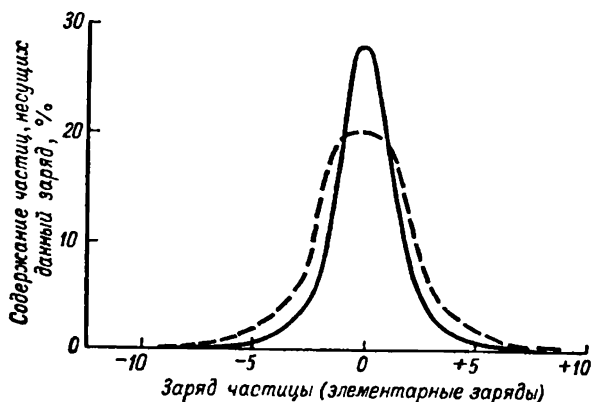


Рис. 3.10. Распределение зарядов частиц в дыме хлорида аммония, образовавшегося при взаимодействии газообразных компонентов (по данным измерения 1000 частиц)⁶¹:

— через 3 ч; --- через 24 ч.

причем соотношение между положительными и отрицательными частицами сохраняется. Большие заряды возникают вследствие повышенной ионизации воздуха при высокой температуре горения, а в случае дуги — за счет образующихся при электрическом разряде ионов.

Лучак⁶⁸ вывел уравнения для изменения со временем распределения электрических зарядов при коагуляции слабо заряженных аэрозолей. Сравнение с экспериментальными кривыми Канкеля для аэрозолей хлорида аммония, полученными для двух различных моментов времени (рис. 3.10), указывает на хорошее согласие теории с экспериментом. С другой стороны, распределение зарядов в аэрозоле, полученном распылением порошка кварца, показало удовлетворительное согласие с теорией через 120 мин жизни аэрозоля, но через 180 мин оно было уже хуже. Результаты экспериментальных исследований электризации аэрозолей не мо-

гут быть удовлетворительно объяснены, если наряду с распределением зарядов частиц не измеряются распределение по размерам и величина ионизации воздуха при старении аэрозоля.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ

Для измерения электризации аэрозолей определяются либо заряды индивидуальных частиц, либо общий заряд аэрозоля. Второй метод не дает полной картины зарядки, особенно в случае полидисперсных аэрозолей и аэрозолей, состоящих из частиц с малой подвижностью.

Описан⁶⁹ простой метод определения относительного числа положительных, отрицательных и нейтральных частиц, применимый для частиц от 0,2 до нескольких микрон.

Специально сконструированная ультрамикроскопическая кюветка с вертикальным освещением и горизонтальным электрическим полем между плоскими электродами была помещена непосредственно в аэрозольную камеру, чтобы исключить возможность зарядки частиц при прохождении аэрозоля через пробирочную трубку. Наблюдение проводилось с помощью микроскопа, тубус которого проходил через стенку камеры. Сверху кюветка была открыта, и аэрозоль засасывался в нее снизу. В ограниченном окуляриой диафрагмой поле зрения производился счет частиц в отсутствие электрического поля, а затем, включив поле, подсчитывали частицы, движущиеся к обоим электродам, и частицы, на которые поле не действовало. Если доля заряженных частиц мала, то для получения статистически точного отношения заряженных и незаряженных частиц необходимо было сосчитать по крайней мере 200—300 частиц. Если все части аппаратуры, за исключением электродов, заземлены, осаждение заряженных частиц на пути к полю зрения микроскопа исключается.

Величину зарядов отдельных частиц можно определить несколькими методами.

Классический метод, примененный Вильсоном⁷⁰ и Милликоном⁷¹ для измерения заряда электрона, состоит в определении скорости гравитационного оседания частиц и их подъема в электрическом поле. Если скорость оседания частицы в неподвижном воздухе обозначить через v_1 , а скорость подъема в вертикальном электрическом поле напряженностью E — через v_2 , то

$$\frac{mg}{mg + Ene} = \frac{v_1}{v_2} \quad (3.24)$$

где e — величина элементарного заряда и n — число элементарных зарядов на частице. Так как mg вычисляется из v_1 , необходимо знать плотность частицы. Этот метод положен в основу разработанного Фуксом и Петряновым^{72, 73} фотографического осцилляционного метода. Частицы оседают под действием силы тяжести в периодически меняющемся своем направлении постоянном горизонтальном электрическом поле. Из фотографий зигзагообразных траекторий частиц можно определить их размер по скорости падения, а заряд — по горизонтальной скорости. В разработанном ранее Уэллсом и Герке⁷⁴ варианте этого метода, одна из составляющих движения возникала не за счет гравитации, а за счет конвекции или фотофореза. Следовательно, заряд можно было определить лишь в том случае, если заранее был известен размер частицы, или наоборот. Более поздним вариантом является примененный Канкелем⁴⁹ метод прерывистого освещения, разработанный Хоппером и Лейбн⁵⁰.

Одним из первых по времени был метод Романа⁷⁵. Он был предложен для определения размера частиц по известному заряду, однако пригоден и для

измерения заряда. Узкая горизонтальная струя заряженного аэрозоля пропускалась между вертикальными параллельными плоскими электродами с высокой разностью потенциалов; струя обдувалась потоком воздуха, имеющим ту же скорость. Частицы заряжались с помощью потока отрицательных ионов, проходящих сквозь щель в одном из электродов, и осаждались на другом электроде, причем мелкие уносились потоком дальше, чем крупные, и таким образом происходила полная сегрегация частиц по размерам. Горизонтальное расстояние x ,

пройденное частицей радиуса r , несущей n элементарных зарядов e до ее осаждения на электроде, выражается формулой:

$$x = \frac{6\pi\eta r \bar{u} l}{E_0 n e (1 + A\lambda/r)} \quad (3.25)$$

где $\bar{u}$ — средняя скорость потока; E_0 — напряженность поля между электродами; l — начальное расстояние от частицы до электрода, на котором она осаждается. Таким образом, измеряя x , можно определить ne , если известно r .

Между скоростью $\bar{u}$ течения в точке, находящейся на расстоянии l от осадительного электрода, и максимальной скоростью v посредине между электродами существует соотношение:

$$u = v \left(1 - \frac{l}{d}\right) \frac{4l}{d} \quad (3.26)$$

где d — расстояние между электродами. Так, например, если $v = 40$ см/сек, $l = 1,1$ см, $d = 1,7$ см, $E_0 = 3900/1,7$ в/см, $r = 1$ мк и $x = 7$ см, то $n = 480$. Практически местоположение осадка частиц одного размера всегда размыто, однако положение максимума его плотности можно измерить с точностью до 1–2 мм*.

Аналогичный прибор (за исключением способа зарядки частиц) был разработан Джиллесси и Ленгстротом⁵³, которые, очевидно, не знали работы Романна. Их метод измерения более точен, а

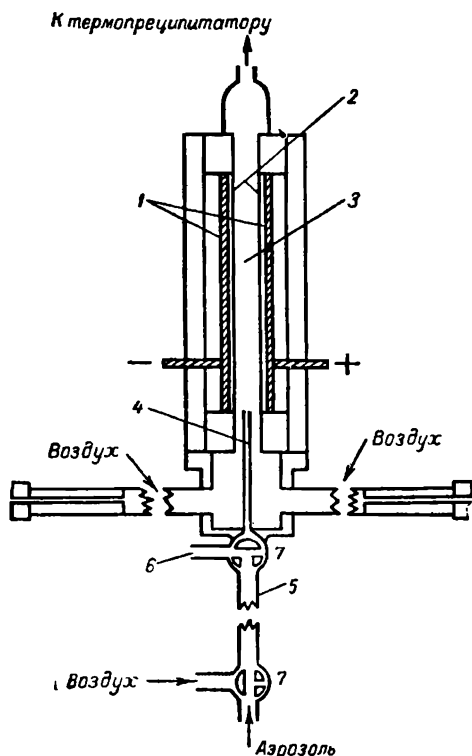


Рис. 3.11. Схема прибора для измерения размера и заряда частиц⁵³:

1 — электроды; 2 — предметные стекла; 3 — главный канал; 4 — игла; 5 — проточная камера; 6 — выход из проточной камеры; 7 — кран.

электроды расположены вертикально, так как прибор предназначен для частиц с заметной скоростью оседания. Частицы осаждались в электрическом поле на предметные стекла таким образом, что при последующем просмотре можно было определить заряд осевшей частицы из ее размера и положения на стекле (рис. 3.11).

Аэрозоль вводится через два металлических трехходовых крана 7 и иглу шприца 4 в главный канал 3 и попадает в форме узкой струйки в воздушную оболочку, движущуюся с той же линейной скоростью. По обеим сторонам канала расположены предметные стекла 2, к которым с внешней стороны прижи-

* Прибор Романна был впоследствии усовершенствован А. П. Сергневой¹⁰⁹ и А. В. Китаевым¹¹⁰. (Прим. ред.)

маются металлические электроды 1. При отборе пробы проточная камера продувается аэрозолем при показанном на рисунке положении кранов. Затем аэрозоль пропускают через иглу с тщательно регулируемой скоростью $0,013 \text{ см}^3/\text{сек}$ и включают поле. Так как выходящий из иглы аэрозоль окружен ламинарным потоком профильтрованного воздуха, то перед осаждением на стекло происходит разделение заряженных частиц в соответствии с зарядом и размером. Незаряженные частицы осаждаются в термопреципитаторе.

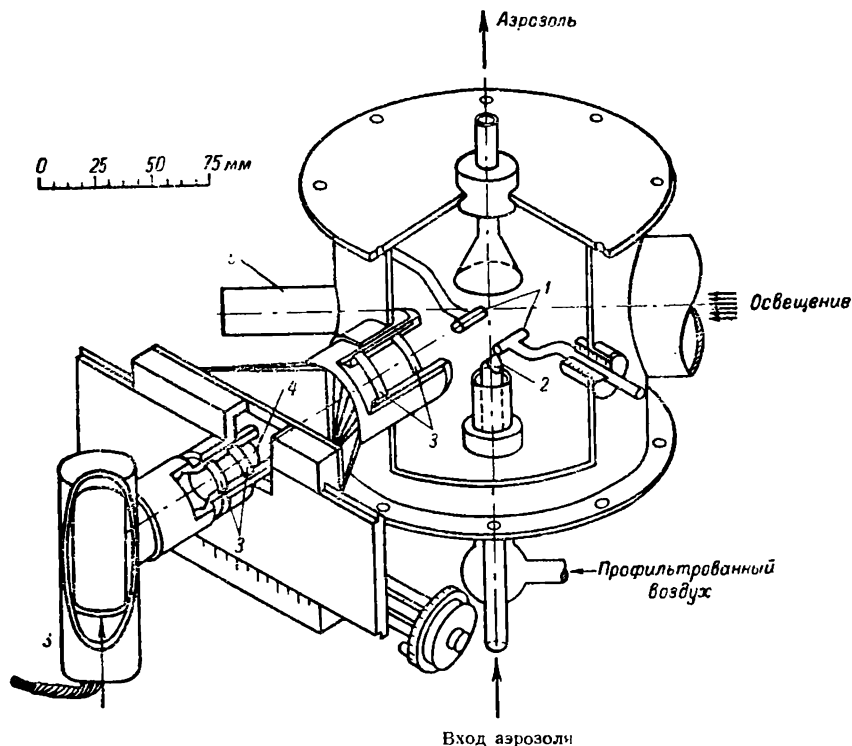


Рис. 3.12. Схема анализатора зарядов аэрозольных частиц ¹¹:

1 — электроды; 2 — щель; 3 — ахроматические линзы; 4 — диск со щелью; 5 — ловушка сажа
6 — фотоумножитель.

Описан изящный метод определения доли положительных, отрицательных и нейтральных частиц в сравнительно монодисперсных аэрозолях ⁸. Прибор показан на рис. 3.12.

В нем также применяется вытекающая из узкой щели струйка аэрозоля, окруженная потоком профильтрованного воздуха, движущимся с той же скоростью. Рассеянный частицами аэрозоля свет попадает в фотоумножитель или же фотографируется. Когда между электродами включается электрическое поле, струйка расширяется (степень расширения зависит от доли заряженных частиц и величины заряда в них). Фотоумножитель может перемещаться, так что можно измерить интенсивность света, рассеянного разными участками струйки. Кроме того, распределение концентрации частиц в сечении струйки может быть определено по почернению фотопластинок. Так как фотоумножитель имеет линейную характеристику, показания пропорциональны концентрации аэрозоля. При

исследовании табачного дыма, на кривой зависимости показаний фотоумножителя от расстояния до центральной точки имелся максимум с минимумами по обеим сторонам, за ним следовало два пика, после чего кривые с обеих сторон спадали до нуля. Центральный пик получается от незаряженных частиц, тогда как боковые соответствуют частицам с одним элементарным зарядом. Так как аэрозоль был не вполне моодисперсным, следующие пики не наблюдались и не было возможности измерить распределение зарядов по частицам, однако диапазон величины зарядов и доля заряженных частиц были найдены путем фотометрической обработки фотоснимков струйки (табл. 3.5 и 3.6).

ИСПАРЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Продолжительность существования аэрозолей ограничивается скоростью испарения отдельных частиц; для данного вещества при постоянной температуре испарение будет происходить с максимальной скоростью в случае, когда окружающий воздух не содер-

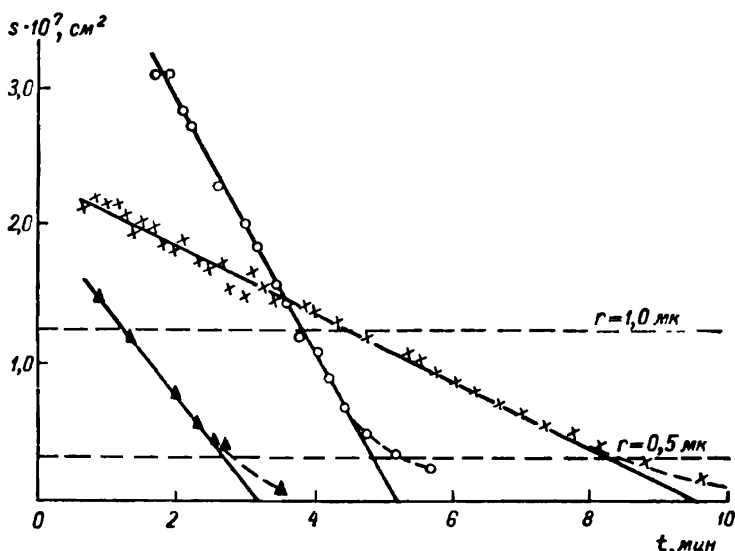


Рис. 3.13. Скорость испарения аэрозольных капелек ⁴:
 s — площадь поверхности капелек; O — бензилбензоат; X — бензил; Δ — фенилнитрен.

жит паров вещества. Для аэрозоля, заключенного в камеру, этот случай практически невыполним, в открытой же атмосфере он может иметь место лишь у границы аэрозольного облака; тем не менее для вопроса об устойчивости аэрозолей эта максимальная скорость испарения имеет существенное значение. Для разных аэрозолей с одинаковой счетной и весовой концентрацией при сравнимых внешних условиях время жизни аэрозоля в целом — того же порядка, что и время жизни индивидуальных капелек.

Измерения постепенно уменьшающейся скорости оседания индивидуальных частиц в ультрамикроскопической кюветке ясно по-

казывают, что аэрозольные частицы веществ с давлением пара $\geq 10^{-4}$ мм рт. ст. заметно уменьшаются в размере в течение нескольких минут при нормальных атмосферных температурах и давлениях. По наблюдаемой скорости падения сферической капельки можно точно вычислить величину ее поверхности s в некоторый момент времени t . Если построить графическую зависимость s от t для капельки чистого высококипящего вещества, то полученный график сначала приблизительно линеен ($ds/dt = \text{const}$), но затем постепенно отклоняется от оси времени, причем кривизна тем заметнее, чем меньше частица (рис. 3.13). Таким образом, скорость испарения мелких капелек постепенно падает¹ по мере уменьшения их размеров.

ТЕОРИЯ ИСПАРЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КАПЕЛЕК

Хорошо известно, что сферическая изолированная неподвижная частица чистого вещества испаряется в спокойном воздухе, концентрация пара в котором равна нулю, таким образом, что скорость уменьшения поверхности постоянна во времени и не зависит от размера частицы. Максвелл⁷⁶ и Ленгмюр⁷⁷ показали, что этот результат непосредственно следует из теории диффузии Стефана, и уравнение

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{8\pi D m_2 c_0}{\rho} \quad (3.27)$$

(в котором D — коэффициент диффузии пара; c_0 — концентрация насыщенного пара, в молекулах на 1 см^3 ; m_2 — масса диффундирующих молекул; ρ — плотность частицы) было подтверждено экспериментально для капель радиусом от нескольких миллиметров до нескольких микронов для ряда веществ, давление паров которых мало по сравнению с давлением окружающего газа.

Из этого соотношения следует, что для сферической частицы с массой m и радиусом r

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi D m_2 c_0 r \quad (3.28)$$

и убыль массы на единицу площади за секунду равна $D m_2 c_0 / r$.

Так как $D m_2 c_0 / r \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$, то число молекул, испаряющихся с единицы площади, для очень малой капли превосходило бы это число в вакууме (вычисленное на основании кинетической теории газов), что, очевидно, невозможно. Поэтому ясно, что хотя простое выражение Ленгмюра при нормальном давлении и выполняется вплоть до $r = 10 \text{ мк}$, и даже при $r = 1 \text{ мк}$ отклонение невелико, оно не может быть справедливо для более мелких капелек при атмосферном давлении, а при очень низких давлениях — и для более крупных. Эта аномалия отсутствует в развитой Фуксом⁷⁸ теории испарения капелек, в которой принимается, что процесс диффузии начинается не непосредственно у поверхности

испаряющейся сферы, а со сферической поверхности с радиусом $r + \Delta$ (где Δ имеет порядок средней длины свободного пробега диффундирующих молекул). При этом в сферической оболочке толщиной Δ находится очень мало молекул, по существу она пустое пространство. Влияние его пренебрежимо мало для крупных капель, но когда r принимает величину порядка Δ , скорость испарения $-ds/dt$ будет уменьшаться.

Теория Фукса, изложенная в его монографии⁷⁹, позднее усовершенствована и проверена экспериментально Бредли⁸⁰ и его сотрудниками*.

Предположим, что капля испаряется в бесконечном пространстве и что концентрация пара на расстоянии $r + \Delta$ от центра капли c_1 молекул/см³ меньше концентрации насыщенного пара c_0 .

Скорость испарения капли в вакууме $4\pi r^2 v \alpha c_0$ молекул в секунду [где $v = (kT/2\pi m_2)^{1/2}$, k — константа Больцмана; T — абсолютная температура капли; α — коэффициент испарения, т. е. доля молекул пара, конденсирующихся при столкновении с поверхностью капли]. Таким образом, молекулы прибывают к поверхности оболочки, находящейся на расстоянии $r + \Delta$ от центра капли, со скоростью $4\pi r^2 v \alpha (c_0 - c_1)$. Приравнивая это выражение скорости, с которой молекулы покидают оболочку за счет диффузии, для стационарного состояния мы получаем равенство:

$$4\pi r^2 v \alpha (c_0 - c_1) = 4\pi (r + \Delta) D c_1 \quad (3.29)$$

где D — коэффициент диффузии пара. Следовательно,

$$c_1 [(r + \Delta) D + r^2 v \alpha] = c_0 r^2 v \alpha \quad (3.30)$$

и скорость изменения массы капли равна:

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi (r + \Delta) \frac{D c_0 r^2 v \alpha m_2}{(r + \Delta) D + r^2 v \alpha}$$

или

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi D m_2 c_0}{D/(r v \alpha) + r/(r + \Delta)} \quad (3.31)$$

вместо неисправленного уравнения (3.28). Мы замечаем, что в отличие от простого выражения Ленгмюра, уравнение (3.31) дает правильную скорость испарения в вакууме, так как при этом Δ велико по сравнению с r и $r/(r + \Delta)$ исчезает. С другой стороны, для крупных капель при атмосферном давлении это выражение переходит в простую формулу Ленгмюра, так как при этом Δ мало и $r/(r + \Delta) \rightarrow 1$, а $D/(r v \alpha)$ пренебрежимо мало по сравнению с единицей. Однако для очень мелких капелек следует ожидать больших отклонений от формулы Ленгмюра. Из уравнения (3.31) сле-

* Как выяснилось в самое последнее время, теория эта неточна; более точная теория недавно опубликована Сахни [D. C. Suchni, J. Nuclear Energy, 20, 915 (1966)]. Ввиду большой математической сложности этой теории она не может быть здесь изложена даже вкратце. (Прим. ред.)

дует, что скорость испарения капли, отнесенная к единице ее поверхности, равна

$$-\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = \frac{Dm_2c_0}{D/(v\alpha) + r^2/(r + \Delta)} \quad (3.32)$$

Если r очень мало, скорость испарения равна $v\alpha c_0 m_2$. Это есть скорость испарения в вакууме; следовательно, скорость испарения очень мелких капелек, отнесенная к единице поверхности, при атмосферном давлении приближенно равна скорости испарения с единицы поверхности в вакууме. Больших отклонений от формулы Ленгмюра следует ожидать также в случае, если коэффициент испарения α очень мал⁸¹; по этой причине наличие нерастворимых монослоев на поверхности мелких капелек может значительно замедлять их испарение⁸².

Из уравнения Фукса можно получить скорость изменения поверхности со временем:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{8\pi Dm_2c_0}{\rho} \left(\frac{1}{\frac{D}{rv\alpha} + \frac{r}{r + \Delta}} \right) \quad (3.33)$$

где Δ представляет собой расстояние, пройденное испарившейся молекулой до ее столкновения с молекулой газа⁸⁰,

$$\Delta = \lambda \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

λ — средняя длина свободного пробега испарившихся молекул; m_1 — масса «молекулы воздуха». Другие выражения для Δ предложены Райтом⁸³.

Вышеизложенная теория была развита на основе предположения о квазистационарном состоянии, однако более строгий подход, заключающийся в решении уравнения диффузии с зависящими от времени граничными условиями, приводит к тем же окончательным уравнениям⁸⁴. Выражения, аналогичные уравнению (3.31), получаются и из других теоретических соображений, например при подходе к испарению капельки со стохастической точки зрения⁸⁵. Мончик и Райс⁸⁶ получили формулу для скорости испарения, используя функцию немаквелловского распределения скоростей.

При дальнейшем развитии теории Фукса следует учитывать: 1) разность между концентрацией пара c_0 у поверхности капли и величиной c_∞ , соответствующей плоской поверхности, 2) увеличение плотности электрического заряда капли в процессе испарения и 3) ван-дер-ваальсово взаимодействие между диффундирующими молекулами и молекулами жидкой капли. Можно показать, однако, что рассматриваемые поправки для капелек радиусом более $0,01 \text{ мк}$ в большинстве случаев незначительны; впрочем, как мы увидим ниже, первая из них имеет большое значение для современной теории роста капелек в облаках.

Согласно изложенной выше теории, время t полного испарения капельки с начальным радиусом r в спокойном воздухе, не содержащем пара, равно:

$$t = \frac{r}{B} + \frac{H}{B} \left[\frac{r^2}{2} - r\Delta + \Delta^2 \lg \left(\frac{r + \Delta}{\Delta} \right) \right] \quad (3.35)$$

где $H = \alpha v/D$ и $B = \alpha v c_0 m_2 / \rho$.

Постоянные B , H и Δ можно вычислить из физико-химических данных, но лучше получить их экспериментально по скорости испарения сравнительно крупных капель при разных давлениях.

Таблица 3.7

Расчетные значения времени жизни мелких капелек в спокойном воздухе при 20°C

Радиус капельки, мк	Время жизни капельки, сек	
	по уравнению (3.35)	по Ленгмюру $r^{2\rho/2Dm_2c_0}$
10	5438	5200
1	76,1	52
0,1	3,01	0,52

В табл. 3.7 приведены для сравнения значения времени жизни мелких капелек одного органического вещества с давлением пара $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Разница мала в случае крупных капелек, но становится значительной для капелек мельче 1 мк. Следует отметить удивительно короткое время жизни аэрозольных капелек даже из сравнительно нелетучих веществ. Для того,

чтобы тонкий аэрозоль сохранялся в ненасыщенном воздухе в течение значительного времени, давление пара вещества аэрозоля не должно превосходить 10^{-5} мм рт. ст.

Расчеты времени полного испарения капелек важны при сравнении устойчивости различных веществ в аэродисперсном состоянии, однако в действительности полное испарение частиц маловероятно. Наличие нелетучих примесей, присутствовавших в исходном веществе, или возникших уже в дисперсном состоянии в результате окисления или разложения, или приобретенных при столкновении с частицами пыли в воздухе, может замедлять испарение и даже останавливать его. При этом дым из малолетучих частиц при обычных условиях будет самопроизвольно превращаться в более высокодисперсную систему, частицы которой могут достичь амикроскопических размеров и оказаться за пределами видимости ультрамикроскопа. По этой причине «время полуиспарения» капли, т. е. время, в течение которого капля потеряет за счет испарения половину своей первоначальной массы, оказывается, по-видимому, более удобным параметром.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЕК

Точное измерение скорости испарения очень мелких капелек затруднительно вследствие броуновского движения. Однако путем измерения постепенного уменьшения скорости оседания капелек

малолетучих жидкостей в ультрамикроскопической кюветке Уайтлоу-Грея и др.⁸⁷ удалось не только проверить формулу Ленгмюра для капелек с радиусом $\geq 1 \text{ мк}$, но также установить замедление скорости испарения еще более мелких капелек вплоть до границы видимости. Это явление авторы объяснили присутствием в капельках небольших количеств растворимых нелетучих примесей, понижающих давление пара. Возможно, это и было одной из причин, однако основной причиной, вероятно, были отклонения от уравнения Ленгмюра, о которых говорилось выше.

В работе⁸⁸ подробно описан удобный прибор для ультрамикроскопических измерений, аналогичный прибору Уайтлоу-Грея и др., но с некоторыми усовершенствованиями, дающими возможность измерять испарение аэрозольных частиц в течение длительного времени. После определения времени падения частицы в кюветку можно возвратить частицу в исходное положение с помощью воздушного поршня с ввинчивающимся штоком и повторить наблюдение. Кроме того, кюветку можно наклонять и таким путем возвращать в середину кюветки частицы, сместившиеся в сторону под действием броуновского движения. Для устранения коагуляции в кюветку вводится сильно разбавленный аэрозоль, а чтобы воздух в кюветке не насытился парами капелек, после нескольких измерений ее тщательно продувают чистым воздухом.

Трудности, неизбежно встречающиеся при работе с очень мелкими капельками, были устранены в работах Бредли и др.^{84, 89–92} Они измерили скорость испарения микроскопических капель дибутилфталата, дибутилстеарата и других сравнительно нелетучих жидкостей при разных отношениях λ/r , а также твердых шариков серы, подвешенных на тонких кварцевых нитях к очень чувствительным микровесам. Значение λ/r варьировали, изменяя давление газа в приборе от атмосферного до $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ и, следовательно, меняя среднюю длину свободного пробега молекул от 10^{-5} до 10^{-1} см. При низких давлениях полученные результаты значительно отклоняются от формулы Ленгмюра (рис. 3.14), но хорошо согласуются с уравнением Фукса, которое, несомненно, дает правильную картину испарения очень мелких капелек при атмосферном давлении. Другое экспериментальное подтверждение уравнения Фукса получено при измерении в приборе Миллнкена скорости испарения капелек диамилсебацината с радиусом $\sim 1 \text{ мк}$ при пониженном давлении⁹³.

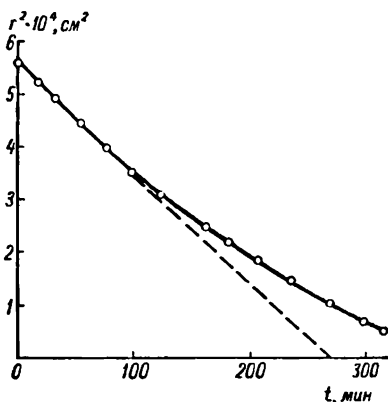


Рис. 3.14. Скорость испарения капелек дибутилфталата в спокойном воздухе при $P = 0,309 \text{ мм рт. ст.}$ ⁸⁰.

ОХЛАЖДЕНИЕ КАПЕЛЕК ПРИ ИСПАРЕНИИ

Полная теория испарения должна учитывать перенос массы и тепла. Если перенос тепла путем конвекции и излучения мал, то равновесную температуру неподвижной изолированной капли очень легко вычислить, приравнявая скорость потери тепла на испарение

к скорости притока тепла к капле за счет теплопроводности воздуха. При этом получаем:

$$L \frac{dm}{dt} = 4\pi r K (\theta - \theta_0) \quad (3.36)$$

и

$$\theta - \theta_0 = \frac{DL}{K} (C_0 - C) \quad (3.37)$$

Здесь L — удельная теплота испарения; K — теплопроводность воздуха; θ и C — температура и концентрация пара в окружающем воздухе, а θ_0 и C_0 — у поверхности капли. Так как C_0 зависит от θ_0 , необходимо решать уравнение (3.37) методом подбора. Легко видеть, что, если давление пара мало ($< 10^{-2}$ мм рт. ст.), пренебрежимо мало и понижение температуры капли вследствие испарения. Однако при испарении капель более летучих веществ, например воды, охлаждение значительно, даже при обычной температуре. Согласно уравнению (3.37), понижение температуры испаряющейся капли должно оставаться практически постоянным до тех пор, пока справедлива формула Ленгмюра, а затем будет уменьшаться. Попытка экспериментальной проверки уравнения (3.37) путем непосредственного измерения температуры испаряющейся капли воды была сделана Джонсоном⁹³, но в его опытах, по-видимому, имела место конвекция. Чтобы исключить ее, Ленгстрот, Дил и Уинхолд⁹⁴ приняли специальные меры предосторожности при исследовании испарения в неподвижном воздухе крупных капель (диаметром 1—2 мм) целого ряда жидкостей (в том числе воды), из которых наибольшим давлением пара обладал толуол и наименьшим — анилин. Измерялась скорость изменения диаметра капли, подвешенной на стеклянной нити или на тонкой термопаре в центре сферической колбы, стенки которой были покрыты поглощавшим пары веществом, так что концентрацию паров у стенки можно было считать равной нулю. Температура поверхности испаряющейся капли рассчитывалась по формуле (3.37), а также по измеренным значениям ds/dt .

При этом подтвердилось, что в области применимости формулы Ленгмюра можно вычислять скорость испарения капель, исходя из теории диффузии и теплопередачи. Рассчитанная авторами по формуле (3.37) температура поверхности капель более летучих жидкостей значительно ниже измеренной термопарой температуры внутри капель, что находится в противоречии с данными Джонсона. Для случая испарения в неподвижном воздухе при атмосферном давлении понижение температуры капли для всех исследованных жидкостей можно представить выражением $\theta - \theta_0 = 1,03 \cdot 10^{-3} MDLp\theta/\theta_0$ (где p — давление насыщенного пара жидкости, выраженное в мм рт. ст., при температуре θ_0 , а M — молекулярный вес жидкости).

Приведенные выше расчеты и экспериментальные данные относятся к испарению неподвижной относительно воздуха капли. С некоторым приближением они применимы и к свободно оседающим в воздухе мелким капелькам и частицам. Крупные же капли падают довольно быстро, и скорость их испарения при этом заметно повышается. Определение скорости испарения капель, движущихся относительно газообразной среды, представляет интерес для таких процессов, как распылительная сушка, охлаждение распыленной водой и горение распыленного жидкого топлива, а также для метеорологии (испарение дождевых капель). Многие исследователи⁸⁵⁻⁸⁹ изучали скорость испарения капель, обдуваемых воздухом с различной скоростью. На основе теоретических соображений, подтвержденных измерением скорости уменьшения диаметра капель, обдуваемых воздушным потоком, скорость испарения в этих условиях можно представить формулой⁸⁷:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r D (C_0 - C) [1 + a (Re)^{1/2}] \quad (3.38)$$

или

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 f \quad (3.39)$$

где a — константа, характеризующая испаряющееся вещество; Re — число Рейнольдса, характеризующее скорость воздушного потока около капли; $(dm/dt)_0$ — скорость испарения капли в неподвижном воздухе; f — «ветровой фактор». С достаточной точностью константу a можно представить выражением $a = 0,276 (\nu/D)^{1/2}$, где ν — кинематическая вязкость воздуха. Для исследованных веществ $a \approx 0,3$. Ниже показано изменение ветрового фактора для свободно падающих в воздухе водяных капель с их увеличением:

$r, \text{ мк}$	5	10	25	50
f	1,003	1,023	1,113	1,297

При обычных атмосферных температурах охлаждение падающих в воздухе капель малолетучих веществ незначительно; для более летучих веществ можно рассчитать равновесную температуру поверхности, используя формальное подобие уравнений тепло- и массопередачи. Это приводит к следующему выражению для понижения температуры падающей испаряющейся капли:

$$\theta - \theta_0 = \frac{LD (C_0 - C)}{K} \left(\frac{1 + 0,276 Re^{1/2} Sc^{1/3}}{1 + 0,276 Re^{1/2} Pr^{1/3}} \right) \quad (3.40)$$

где $Re = 2ur/\nu$ — число Рейнольдса; $Pr = \nu\rho C_p/K$ — число Прандтля; $Sc = \nu/D$ — число Шмидта; u — скорость капель относительно воздуха; ν, ρ, C_p и K — кинематическая вязкость, плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности воздуха соответственно.

Можно было бы привести многочисленные экспериментальные данные, показывающие, что уравнение (3.38) достаточно точно описывает испарение капли в движущемся воздухе. С другой стороны, результаты опытов⁹⁶ показывают, что для очень мелких капелек может иметь место резкое изменение механизма испарения. Коэффициент a в уравнении (3.38) при диаметре капли ~ 160 мк имеет максимальное значение, почти вдвое превышающее значения, найденные Фреслингом, а при диаметре ~ 80 мк падает до нуля.

ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ В АЭРОЗОЛЬНОМ ОБЛАКЕ

Мы видели, что при обычной температуре капельки даже малолетучих веществ обладают удивительно коротким временем жизни. Однако эти расчеты до некоторой степени искусственны: они относятся к изолированным капелькам, тогда как пространство внутри аэрозольного облака частично насыщено паром. Теоретический анализ поведения такой системы представляет значительные трудности и здесь рассматриваться не будет, но ясно, что при некоторых условиях частицы в облаке могут жить значительно дольше, чем изолированные частицы. Для монодисперсного аэрозоля, состоящего из равномерно расположенных капелек, испаряющихся в замкнутом пространстве с ненасыщенным первоначально воздухом, время жизни зависит от концентрации частиц, и выше некоторого порогового значения концентрации частицы должны теоретически сохраняться неопределенно долго. На практике явление усложняется коагуляцией и оседанием частиц и адсорбцией паров на стенках камеры, в свободной же атмосфере аэрозольное облако разрежается не только вследствие диффузии пара и частиц изнутри облака и потерь за счет испарения на его границах, но, главным образом, из-за перемешивания с ненасыщенным воздухом, вызванного турбулентной диффузией.

До сих пор мы рассматривали испарение частиц лишь в связи с продолжительностью существования аэрозолей. Ясно, однако, что испарение и конденсация должны также играть важную роль при образовании аэрозолей путем конденсации. Уравнение Томсона — Гиббса

$$\frac{p}{p_{\infty}} = \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho R T r}\right) \quad (3.41)$$

позволяет рассчитать, насколько давление пара p над очень мелкими капельками с радиусом r , образующимися в начальной стадии конденсации, превышает нормальное давление насыщенного пара p_{∞} над плоской поверхностью вещества. Таким образом, даже при постоянной температуре распределение капелек по размерам в полидисперсном аэрозоле, состоящем из очень мелких капелек, будет меняться со временем вследствие испарения более мелких капелек в насыщенном паром воздухе и конденсации образующе-

гося пара на более крупных капельках и на стенках камеры. Так как частицы только что образовавшегося аэрозоля крайне малы, этот процесс, удачно названный «изотермической перегонкой», протекает с большой скоростью, если давление пара не слишком мало. Именно по этой причине высокодисперсные водяные туманы при обычной температуре сохраняются не дольше нескольких секунд. С другой стороны, полидисперсные аэрозоли веществ с очень малым давлением пара (олеиновой кислоты, диоктилфталата и т. п.) могут долго пребывать в неравновесном состоянии без заметных изменений из-за того, что перенос пара между капельками разных размеров осуществляется очень медленно. На механизме изотермической перегонки основаны выполненные Ленгмюром расчеты скорости роста капелек масляных туманов^{21, 100} и водяных капелек в природных облаках¹⁰¹, причем в обоих случаях получилось хорошее согласие между вычисленными и наблюдаемыми значениями средних радиусов капелек. Комбинируя уравнение испарения капелек с уравнением (3.41), Ленгмюр получил следующие выражения для полного времени жизни капель в воздухе, насыщенном парами вещества:

$$t = \left(\frac{r^3}{6D\gamma p_\infty} \right) \left(\frac{\rho RT}{M} \right)^2 \quad (3.42)$$

справедливое для капелек с радиусом большим средней длины свободного пробега молекул воздуха, и

$$t = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{RT}{M} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho^2 r^2}{\gamma p_\infty} \right) \quad (3.43)$$

применимое для капелек, радиус которых значительно меньше указанной длины. В табл. 3.8 указано время жизни водяных капелек в насыщенном водяным паром воздухе, вычисленное по этим двум формулам для нескольких температур.

Таблица 3.8

Вычисленные значения времени жизни водяных капелек с радиусом 1 мк* в насыщенном водяным паром воздухе¹⁰¹

Температура, °C	Время жизни, сек		Температура, °C	Время жизни, сек	
	по (3.42)	по (3.43)		по (3.42)	по (3.43)
20	0,562	0,183	—10	4,16	1,20
10	1,042	0,324	—20	9,20	2,54
0	2,03	0,61			

* Для капелек других размеров числа, стоящие во второй графе, нужно умножить на r^3 а числа третьей графы — на r^2 (где r — радиус капли, выраженный в микронах).

Ленгмюр не учитывает того факта, что в одной системе температура поверхности очень мелких испаряющихся водяных капелек ниже, чем у более крупных, и это приводит к снижению

избыточного давления пара над их поверхностью. Не принято во внимание и влияние гигроскопических ядер, также замедляющих скорость переноса пара от мелких капелек к более крупным. Оба фактора учтены в работе Хауэлла¹⁰², посвященной скорости роста капелек природных облаков.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ТУМАНОВ С ПОМОЩЬЮ НЕРАСТВОРИМЫХ МОНОСЛОЕВ

Время жизни водяного тумана обычно очень мало вследствие быстрого испарения капелек. Капелька радиусом 5 мк при температуре воздуха 20° С и относительной влажности 80% живет всего лишь ~0,6 сек. Основываясь на уравнении (3.31), Брэдли⁸² пришел к выводу, что, покрывая такие капельки нерастворимым монослоем, можно было бы значительно замедлить их испарение. Для малых $r\alpha$ скорость массопередачи лимитируется, главным образом, условиями на поверхности, а не диффузией в газовой фазе, и при очень малых r скорость испарения при атмосферном давлении практически пропорциональна α . В случае испарения чистой водяной капельки радиусом 1 мк в совершенно сухом воздухе, полагая $D=0,249$ см²/сек и $\alpha=0,04$, мы найдем, что, согласно уравнению (3.31), $dm/dt=9,3 \cdot 10^{-10}$ г/сек. Если уменьшить α до 10^{-6} с помощью нерастворимого монослоя, dm/dt уменьшится до $3,2 \cdot 10^{-14}$ г/сек. Время жизни капелек водяных туманов в зависимости от внешних условий может возрасти в несколько сот раз, если к воде добавить 0,05—0,2% цетилового спирта, образующего коллоидный раствор¹⁰³. По мере испарения капельки концентрация спирта на ее поверхности возрастает очень сильно вследствие большого различия между скоростью диффузии молекул воды с поверхности капли во внешнюю среду и скоростью диффузии спирта от поверхности внутрь капли, в результате чего образуется монослой спирта. В табл. 3.9 приведены вычисленные значения времени жизни капелек чистой воды и раствора цетилового спирта при различных внешних условиях. Видно, что чем меньше капелька, тем больше возрастает время ее жизни в присутствии

Таблица 3.9

Время жизни капелек воды и раствора цетилового спирта¹⁰³

Радиус капельки, мк	Время полного испарения, сек			
	20° С, отн. влажн. 80%		30° С, отн. влажн. 50%	
	вода	раствор	вода	раствор
40	33,7	2730	9,46	620
30	19,2	2050	5,37	463
20	8,73	1360	2,43	307
10	2,35	681	0,64	153
5	0,64	340	0,16	76,3

спирта. При радиусе капельки 10 мк время жизни возрастает почти в 250 раз.

С другой стороны, скорость испарения капельки, покрытой пленкой поверхностно-активного вещества, в известных условиях может превысить скорость испарения непокрытой капельки вследствие увеличения коэффициента испарения¹⁰⁴.

ПОВЕДЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Поведение сухих гигроскопических частиц при постепенном увеличении влажности проходит через следующие стадии: 1) частицы адсорбируют несколько молекулярных слоев влаги, 2) частицы растворяются, превращаясь в капельки насыщенного раствора, и одновременно резко увеличивается их размер, 3) капельки раствора растут, становясь все более разбавленными. Если теперь постепенно снижать влажность, то размер капелек сначала уменьшается, и затем, при влажности значительно более низкой, чем та, при которой произошло растворение, они рекристаллизуются, резко уменьшаясь в размере. С негигроскопическими частицами ни растворения, ни рекристаллизации не происходит. Орт, Хёрд и Корбетт¹⁰⁵ рассчитали прирост и потерю влаги для субмикронных частиц хлоридов натрия, калия и кальция, сульфата аммония и иодидов серебра и свинца при изменении влажности. Они показали, что расчеты роста и высыхания частиц, основанные на термодинамике и теории адсорбции, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Некоторые микрогравиметрические измерения скорости регидратации частиц хлорида натрия при различной влажности, а также теория испарения и регидратации капелек водных растворов приведены в работе Крайдера и др.¹⁰⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., Smoke, London, 1932.
2. Kohlschütter V., Kolloidzshr., 42, 209 (1927).
3. Buckle E. R., Disc. Faraday Soc., 30, 46 (1960).
4. Buckle E. R., Hooker C. N., Trans. Faraday Soc., 58, 1939 (1962).
5. Walmsley H. P., Proc. Phys. Soc., 40, 7 (1927).
6. Walmsley H. P., Phil. Mag., 7, 1097 (1929).
7. Harvey J., Matthews H. I., Wilman H., Disc. Faraday Soc., 30, 113 (1960).
8. Dalla Valle J. M., Orr C., Hinkle B. L., Brit. J. Appl. Phys., 5, Suppl. 3, S 198 (1954).
9. Manson J. E., J. Appl. Phys., 26, 423 (1955).
10. Burton E. F., Nature, 152, 540 (1943).
11. Davies C. N., Proc. Phys. Soc., 57, 259 (1945).
12. Goldstein S., Modern Developments in Fluid Dynamics, Oxford, 1938.
13. Клячко Л., Отопл. и вентил., № 4 (1934).
14. Cunningham E., Proc. Roy. Soc., A, 83, 357 (1910).
15. Knudsen M., Weber S., Ann. Phys., 36, 982 (1911).
16. Millikan R. A., Phys. Rev., 15, 545 (1920).
17. Millikan R. A., Phys. Rev., 21, 217, 223 (1923).
18. Millikan R. A., Phys. Rev., 22, 1 (1923).

19. Mattauch J., Z. Phys., **32**, 439 (1925).
20. Mönch G., Phys. Z., **34**, 77 (1933).
21. Langmuir I., O. S. R. D. Report № 940, Washington, DC, 1942.
22. Fuchs N. A., Stechkina I. B., Trans. Faraday Soc., **58**, 1949 (1962).
23. Davies C. N., Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng., **25**, 25 (1947).
24. Przibram K., Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, **121** (2a), 2339 (1912).
25. Gans R., Sitz. Ber. Akad. Wiss. München, 191 (1911).
26. Gans R., Ann. Phys., **86**, 654 (1928).
27. Trans. Inst. Chem. Eng., Symposium on Particle Size Analysis, Suppl. to Trans., **25**, 1947.
28. Kunkel B., J. Appl. Phys., **19**, 1056 (1948).
29. Davies C. N., Nature, **201**, 905 (1964).
30. Watson H. H., Brit. J. Ind. Med., **10**, 1953 (1953).
31. Hamilton R. J., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S. 90 (1954).
32. Timbrell V., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S. 86 (1954).
33. Cartwright J., Ann. Occup. Hyg., **5**, 163 (1962).
34. Lane W. R., Stone B. R. D., Internat. Conf. on Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, C. E. G. B., London, 1963.
35. Millikan R. A., The Electron, Chicago, 1917.
36. Gibbs W. E., Clouds and Smokes, London, 1924.
37. Einstein A., Ann. Phys., **17**, 549 (1905).
38. Einstein A., Ann. Phys., **19**, 371 (1906).
39. Einstein A., Ann. Phys., **22**, 569 (1907).
40. Ehrenhaft F., Wiener Berichte, **116**, 1175 (1907).
41. De Broglie M., Compt. rend., **146**, 1338 (1908).
42. De Broglie M., Compt. rend., **148**, 1316 (1909).
43. Perrin J., Atoms, London, 1920.
44. Rudge W. A. D., Phil. Mag., **23**, 852 (1912).
45. Rudge W. A. D., Phil. Mag., **25**, 481 (1913).
46. Rudge W. A. D., Proc. Roy. Soc., **90**, 256 (1914).
47. Deodhar G. B., Proc. Phys. Soc., **39**, 243 (1927).
48. Sachsse H., Ann. Phys., **14**, 396 (1932).
49. Kunkel W. B., J. Appl. Phys., **21**, 820 (1950).
50. Hopper V. D., Laby T. H., Proc. Roy. Soc. A, **178**, 243 (1941).
51. Harper W. R., Phil. Mag. Suppl., **6**, 365 (1957).
52. Harper W. R., Powders in Industry, S. C. I. Monograph № 14, London, 1961.
53. Gillespie T., Langstroth G. O., Canad. J. Chem., **30**, 1056 (1952).
54. De Broglie M., Compt. rend., **150**, 1115 (1910).
55. Smoluchowski M., Phys. Z., **13**, 1069 (1912).
56. Натансон Г. Л., ЖФХ, **23**, 305 (1949).
57. Фукс Н. А., Усп. хим., **19**, 175 (1950).
58. Натансон Г. Л., ЖФХ, **25**, 779 (1951).
59. Dodd E. E., J. Appl. Phys., **24**, 73 (1953).
60. Gunn R., J. Colloid Sci., **10**, 107 (1955).
61. Kunkel W. B., J. Appl. Phys., **21**, 833 (1950).
62. Woessner R. H., Gunn R., J. Colloid Sci., **11**, 69 (1956).
63. Gunn R., Woessner R. H., J. Colloid Sci., **11**, 254 (1956).
64. Fuchs N., Lissowski P., J. Colloid Sci., **11**, 107 (1956).
65. Lissowski P., Acta phys. Chim. U.R.S.S., **13**, 157 (1940).
66. Keefe D., Nolan P. J., Rich T. A., Proc. Roy. Irish Acad., **60**, 27 (1959).
67. Gunn R., J. Colloid Sci., **11**, 109 (1956).
68. Luchak G., J. Colloid Sci., **12**, 144 (1957).
69. Patterson H. S., Whytlaw-Gray R., Cawood W., Proc. Roy. Soc. A, **124**, 523 (1929).
70. Wilson H. A., Phil. Mag., **5**, 429 (1903).
71. Millikan R. A., Phil. Mag., **19**, 209 (1910).
72. Fuchs N., Petrjanov I., Kolloidschr., **65**, 171 (1933).
73. Fuchs N., Petrjanov I., Rotzeig B., Trans. Faraday Soc., **32**, 1131 (1936).

74. Wells P. V., Gerke R. H., J. Am. Chem. Soc., **41**, 312 (1919).
75. Rohmann H., Z. Phys., **17**, 253 (1923).
76. Maxwell J. C., Scientific Papers, **2**, 639, Cambridge, 1890.
77. Langmuir I., Phys. Rev., **12**, 368 (1918).
78. Fuchs N., Phys. Z. Sowjet., **6**, 224 (1934).
79. Фукс Н. А., Испарение и рост капель в газообразной среде, Изд. АН СССР, 1958.
80. Bradley R. S., Evans M. G., Whytlaw-Gray R., Proc. Roy. Soc. A, **186**, 368 (1946).
81. Gatty O., Frank F. C., Campbell H., Unpublished Ministry of Supply Report, 1940.
82. Bradley R. S., J. Colloid Sci., **10**, 571 (1955).
83. Wright P. G., Disc. Faraday Soc., **30**, 100 (1960).
84. Luchak G., Langstroth G. O., Canad. J. Res. A, **28**, 574 (1950).
85. Frisch H. L., Collins F. C., J. Chem. Phys., **20**, 1797 (1952).
86. Monchick L., Reiss H., J. Chem. Phys., **22**, 831 (1954).
87. Whytlaw-Gray R., Speakman J. B., Sever W., Unpublished results, 1924.
88. Twort C. C., Baker A. H., Finn S. R., Powell E. O., J. Hyg. Camb. **40**, 17 (1940).
89. Bradley R. S., Shellard A. D., Proc. Roy. Soc. A, **198**, 239 (1949).
90. Bradley R. S., Waghorn G. C. S., Proc. Roy. Soc. A, **206**, 65 (1951).
91. Birks J., Bradley R. S., Proc. Roy. Soc. A, **198**, 226 (1949).
92. Bradley R. S., Proc. Roy. Soc. A, **205**, 553 (1951).
93. Johnson J. C., J. Appl. Phys., **21**, 22 (1950).
94. Langstroth G. O., Diehl C. H., Winhold E. J., Canad. J. Res. A, **28**, 580 (1950).
95. Houghton H. G., Physics, **4**, 419 (1933).
96. Houghton H. G., Pap. Phys. Oceanogr. Meteorol., **6**, 27 (1939).
97. Frössling N., Beitr. Geophys., **52**, 170 (1938).
98. Kinzer G. D., Gunn R., J. Met., **8**, 71 (1951).
99. Ranz W. E., Marshall W. R., Chem. Eng. Progr., **48**, 141 (1952).
100. Langmuir I., Schaefer V. J., US. Patent 2437963, 1948.
101. Langmuir I., G. E. C. Report «Suspended Water Droplets in Rising Currents of Cold Saturated Air», 1944.
102. Howell W. E., J. Met., **6**, 134 (1949).
103. Eisner H. S., Quince B. W., Slack C., Disc. Faraday Soc., **30**, 86 (1960).
104. Derjaguin B. V., Bakanov S. P., Kurghin I. S., Disc. Faraday Soc., **30**, 96 (1960).
105. Orr C., Hurd K., Corbett W. J., J. Colloid Sci., **13**, 472 (1958).
106. Crider W. L., Milburn R. H., Morton S. D., J. Met., **13**, 540 (1956).

Дополнительная литература

107. Фукс Н. А., Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955.
108. Леб Б., Статическая электризация, Госэнергоиздат, 1963.
109. Сергиева А. П., Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1958, стр. 347.
110. Китаев А. В., Клойз Л. Н., Труды НИИ Меднструмент, вып. **1**, 1963.

Глава 4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Рассеяние, отражение и поглощение света аэрозолями зависит от размера, формы и природы частиц, а также от длины волны падающего света. Если проходящий через аэрозоль световой пучок наблюдать под некоторым углом на темном фоне, то наличие частиц легко обнаружить по рассеянному свету, образующему конус Тиндаля^{1, 2}. В результате опытов Тиндаля и теоретических работ Релея^{3, 4} получили правильное объяснение голубая окраска света, рассеянного мелкими частицами, и преимущественное пропускание им красного света, наблюдаемого на закате солнца. Уже Леонардо да Винчи понимал, что атмосфера представляет собой мутную среду и что содержащиеся в ней частицы пыли, капельки воды и т. д. рассеивают свет, обогащенный голубыми лучами, а проходящий через атмосферу свет имеет красноватый оттенок⁵.

Есть еще одно интересное цветовое явление, обусловленное наличием частиц, но необъяснимое с точки зрения классической теории Релея. В некоторых случаях солнце имеет зеленую окраску, а иногда кажется голубым⁶. Явление «голубого» солнца обсуждалось рядом авторов⁷⁻¹⁰. Изучая прохождение света через туман, образующийся при конденсации пара в потоке, Айткен⁶ установил, что «при обычной конденсации цвет меняется от нежно-зеленого до темно-голубого различной интенсивности». В опытах, проведенных в камере Вильсона, он обнаружил следующую смену цветов: вначале появлялся голубой, затем зеленый и желтый. Эти наблюдения были продолжены¹¹⁻¹⁶. Но до самого последнего времени для этих цветовых эффектов не было найдено удовлетворительного физического объяснения. Попытки привлечь физиков к решению этой проблемы долгое время оставались тщетными, так как она не была в то время модной¹⁷. Только во время второй мировой войны, когда начали широко применяться дымовые завесы и рассеяние света аэрозолями приобрело большой практический интерес, было понято значение теории рассеяния и она была сопоставлена с экспериментальными результатами.

С рассеянием света малыми частицами связан другой эффект, хорошо объясняемый теорией, — поляризация света. Рассеяние,

отражение и поглощение определяют ослабление проходящего через аэрозоль света и являются основными факторами, характеризующими видимость предметов в атмосфере. В лаборатории, а иногда и в полевых условиях, измерения рассеянного или проходящего света, поляризации или дифракционных венцов служат удобными косвенными методами определения размеров частиц. При соблюдении известных ограничивающих условий теория во многих случаях применима не только к видимому свету, но и к более длинным электромагнитным волнам и к частицам соответствующих размеров. Полный обзор по физике рассеяния света на отдельных мелких сферических частицах был опубликован Ван де Хюлстом¹⁸, труд которого заполнил многие пробелы, имевшиеся в сделанных по основным формулам расчетах. В более старом обзоре Хоуксли¹⁹ помимо тщательно подобранной библиографии кратко изложены как оптические методы измерения величины частиц, так и лежащая в их основе теория рассеяния света *. Мы ограничимся разбором важнейших работ, касающихся этого вопроса, а также работ, не включенных в два вышеупомянутых обзора. Новейшие достижения в теории рассеяния сферическими и несферическими частицами были сложены на конференции по рассеянию электромагнитных волн²⁰.

Рассмотрим сначала сферу из прозрачного изотропного диэлектрика. Предположим также, что частицы дисперсной системы рассеивают свет некогерентно, т. е. независимо друг от друга. Как указал Синклер²¹, правда без доказательства, для этого необходимо, чтобы расстояние между частицами в 10 или еще лучше в 100 раз превышало радиус частиц. Однако экспериментально доказано²² на очень концентрированных гидрозолях, что для некогерентного рассеяния света достаточно, чтобы расстояние между центрами частиц равнялось лишь 3—4 радиусам. За исключением необычно высоких концентраций крупных частиц это условие соблюдается, так что интерференция между рассеянным на соседних частицах светом обычно весьма незначительна.

Рассмотрим несколько основных величин из теории рассеяния. Фактор эффективности рассеяния K_s , равный отношению «сечения рассеяния» частицы ** к ее геометрическому поперечному сечению, зависит от ряда факторов:

1) отношения радиуса частиц r к длине световой волны λ ; обычно применяют параметр α , равный отношению длины окружности частицы к длине волны, т. е. $\alpha = 2\pi r/\lambda$;

* См. также недавно опубликованный обзор Ходкинсона¹⁰⁷. (Прим. ред.)

** Сечением рассеяния (или коэффициентом рассеяния) частицы называется суммарный поток лучистой энергии, рассеиваемой частицей во всех направлениях, отнесенный к единице интенсивности падающего на частицу потока энергии. Аналогично фактором интенсивности ослабления K_o называется отношение «сечения ослабления» к геометрическому поперечному сечению частицы. Сечение ослабления — вызванное частицей уменьшение потока падающей на нее лучистой энергии с интенсивностью I . (Прим. ред.)

2) отношения показателей преломления частицы и среды m ; если частица поглощает свет, то вводят комплексный показатель преломления $m(1 - ik)$ (где k — коэффициент поглощения света материалом частицы, а $i = \sqrt{-1}$);

3) угла θ между направлением падающего и рассеянного света или дополнительного угла $\gamma = 180^\circ - \theta$.

Для удобства принимают, что плоскость, параллельная падающему и рассеянному лучу, горизонтальна. Например, на рис. 4.1, где графически показано рассеяние частицей плоскополяризованного луча, идущего от источника света к наблюдателю, плоскость

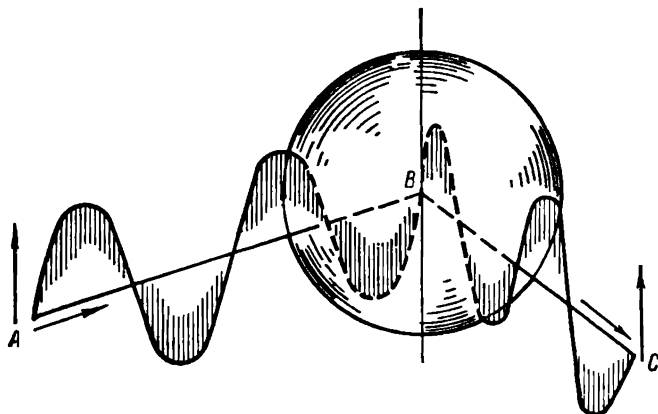


Рис. 4.1. Рассеяние плоскополяризованного света сферической частицей.

наблюдения проходит через ABC , а плоскость поляризации, в которой лежит электрический вектор поляризованного света, перпендикулярна к ней.

Изучение рассеяния может основываться либо на электромагнитной теории света, либо на классической геометрической и физической оптике. В первом случае анализ явления более точен, но связан с расчетами на вычислительных машинах. Геометрическая и физическая оптика может быть использована с некоторыми ограничениями в случае отсутствия данных, полученных на основе точной теории.

Рассеяние света происходит при взаимодействии электромагнитных волн с электронами рассеивающего вещества. Падающие волны вызывают периодические колебания в системе электронов, испускающих вторичные волны, которые и составляют рассеянное излучение. В него входят также дифрагированная, преломленная и отраженная составляющие, имеющие большое значение при рассеянии света макроскопическими частицами. Существуют два пути рассмотрения явления: замена электронов линейным осциллирующим диполем или группой диполей и теория электромагнитного

поля. Первый путь был выбран Релеем^{3, 23}, а второй Ми²⁴. Теория Релея применима только к частицам, размер которых много меньше длины волны падающего света. Теория Ми не имеет таких ограничений и в предельном случае приводит к тем же результатам, что и первая. Основы электромагнитной теории света изложены в книге Стреттона²⁵.

РЕЛЕЕВСКИЙ ЗАКОН РАССЕЯНИЯ

Для сферы из диэлектрика известный закон Релея в случае неполяризованного света может быть записан в виде:

$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2 V^2}{2R^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (4.1)$$

где I_{θ} — интенсивность рассеянного в направлении θ света (рассчитанная на единицу интенсивности падающего света); V — объем частицы; R — расстояние от точки наблюдения до частицы. Из этого закона следует, что интенсивность рассеянного света пропорциональна r^6/λ^4 .

Интегрируя уравнение (4.1), Релей²⁶ показал, что полная интенсивность рассеянного света S равна:

$$S = 24\pi^3 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{V^2}{\lambda^4} \quad (4.2)$$

(если интенсивность падающего света принята за единицу).

Из теории следует (и подтверждено экспериментально), что свет, рассеянный частицей, состоит из двух некогерентных плоскополяризованных компонент, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны. Колебания компоненты с интенсивностью i_1 перпендикулярны плоскости наблюдения, а компоненты с интенсивностью i_2 параллельны ей. Величина i_2 зависит от $\cos^2 \theta$ в уравнении (4.1), тогда как i_1 от угла θ не зависит. При $\theta = 90^\circ$ свет полностью поляризован в плоскости перпендикулярной плоскости наблюдения.

Выражение (4.1) было получено Релеем суммированием компонент i_1 и i_2 , но в его первоначальном виде численный коэффициент был вдвое больше. Впервые эту ошибку заметил Стайлс²⁷, но ее истинный смысл был указан значительно позже^{28, 29}. Угловое распределение интенсивности рассеянного света симметрично относительно плоскости перпендикулярной к падающему свету, т. е. одинаковое количество света рассеивается вперед и назад. Однако, если частица ненамного меньше длины волны падающего света, то рассеяние вперед значительно больше, чем назад. Для частиц, имеющих радиус равный длине волны или больший, отношение может превысить 1000.

Пределы области, в которой справедлива теория Релея, были рассчитаны Холлом³⁰. На практике для видимого света верхний предел размеров частиц достигает 0,03 мк, а нижний простирается

до молекулярных размеров. Таким образом, для аэрозольных систем закон Релея имеет ограниченное значение, но он послужил основой для общей теории, обсуждаемой в следующем разделе. Согласно теории Релея, рассеяние света обратно пропорционально λ^4 , что позволяет объяснить голубой цвет неба и красный цвет солнечного заката, однако другие цветовые явления теория объяснить не смогла.

ТЕОРИЯ МИ

Полное аналитическое решение для рассеяния излучения сферическими частицами, сравнимыми по размерам с длиной волны падающего излучения, было получено Ми²⁴ в 1908 г. Однако, как отмечено Логаном³¹, основы теории впервые были изложены датским физиком Лоренцем еще в 1890 г. Используя решение векторного волнового уравнения, полученное в 1881 г. Лембом, Дж. Дж. Томсон опубликовал в 1893 г. формулы, выведенные позже Ми, для идеально проводящей сферы. В 1899 г. Лав (см. Хоуксли¹⁰) и Уокер показали, что решение Лемба — Томсона может быть использовано и для сферических частиц из диэлектриков. Теория Ми имеет весьма общее значение: она применима как к мелким частицам, лежащим в релеевской области, так и к крупным, к которым применима классическая геометрическая оптика, причем не только к диэлектрическим, но и к поглощающим частицам.

Подобно уравнению (4.1), уравнение Ми может быть записано в виде:

$$I_{\theta} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad (4.3)$$

В первоначальном виде, полученном самим автором, вместо $1/8$ стоял коэффициент $1/4$. Ошибка, так же как и у Релея, заключалась в неправильном суммировании интенсивностей поляризационных компонент. Эти компоненты i_1 и i_2 выражаются рядами, коэффициенты в которых a_n и b_n содержат функции Бесселя, Ханкеля и Лежандра и параметры α и m .

Полное рассеяние одной частицей при интенсивности падающего света I , или «сечение рассеяния» частицы, выражается рядом:

$$S = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (4.4)$$

а фактор эффективности рассеяния K_s (см. стр. 113) равен $S/\pi r^2$.

До 1941 г. расчеты рассеяния проводились редко и только приблизительно, так как отсутствовали обширные таблицы амплитудных функций Ми, необходимые для точных вычислений. Для сферических частиц таблицы амплитудных функций рассеяния были рассчитаны в Национальном Бюро Стандартов США³². Для частиц из диэлектриков они составлены для четырех значений показателя

преломления и 15 значений α в интервале 0,5—6,0. Такие же таблицы составлены для поглощающих сфер (только для экстинкции и полного рассеяния). При суммировании рядов по мере увеличения α необходимо брать все большее число членов. Для капелек воды расчеты продолжены до $\alpha=24$, т. е. до частиц радиусом 2,5 мк в видимом свете³³. Гампхрейт и Слипцевич³⁴ дошли до значений $\alpha=400$, что примерно соответствует частицам с радиусом 30 мк. Были протабулированы величины фактора эффективности рассеяния и амплитудных функций рассеяния под углом 90° для сорока значений α и шести показателей преломления от 1,2 до 1,6. Общий перечень ранних работ по амплитудным функциям теории Ми приведен в обзоре Керкера³⁵. Список ограниченных по объему или приближенных расчетов можно найти в обзоре Хоуксли¹⁹. Среди них наибольшее значение для диэлектрических частиц имеют работы Блюмера^{36,37}, позволившие получить общее представление об особенностях рассеяния света мелкими частицами. В 1943 г. Ла Мер и Синклер²⁸ приступили к систематическому изучению явлений рассеяния света в дисперсных системах, а несколько лет спустя появился их обзор по этому вопросу³⁸.

Позднее были проведены многочисленные расчеты функции рассеяния для различных показателей преломления. Критический разбор этих работ³⁹ включает выполненную Пендорфом⁴⁰ в форме графиков сводку данных о величинах фактора эффективности рассеяния для ряда значений m и α и дополняет ее новыми (в том числе и неопубликованными) данными, охватывающими почти все размеры частиц вплоть до $\alpha=400$. Керкер с сотрудниками³⁹ провели расчеты амплитудных функций рассеяния для $m=1,6 \div 2,08$ (через каждые 0,04) и для $\alpha=0,1 \div 10,0$ (через каждую 0,1). Они убедились в том, что приближенные расчеты очень трудоемки и значительно уступают по точности расчетам по полным формулам Ми, выполняемым на вычислительной машине. Вследствие флуктуирующего характера функций рассеяния Ми необходимо рассчитывать большое число точек, которые могут быть найдены только путем точных вычислений. Впрочем для некоторых целей (см. стр. 125) могут оказаться полезными и приближенные методы расчета.

Как следует из уравнений Ми, угловое распределение интенсивности рассеянного света (обычно называемое индикатрисой рассеяния) выражается чрезвычайно сложной функцией, и с увеличением размера частиц эта сложность возрастает. Распределение зависит также от длины волны, но при $r/\lambda = \text{const}$ индикатриса рассеяния также постоянна.

При $\alpha > 0,3$ компонент i_2 имеет много максимумов и минимумов. Если монодисперсная система освещается параллельным пучком неполяризованного белого света, то положение максимумов и минимумов неодинаково для различных длин волн и при наблюдении сбоку видны различные цвета, зависящие от угла наблюдения. Хотя Рей⁴¹ еще в 1921 г. заметил это явление на гидрозоле серы,

но Ла Мер и Синклер²⁸ первыми установили, что эти цвета образуют спектр, который они назвали «спектром Тиндаля высшего порядка». Подробно этот красивый оптический эффект будет рассмотрен в связи с применением к определению размера частиц.

Рис. 4.2 и 4.3 иллюстрируют возрастающую сложность рассеяния с увеличением размера частиц. Обе компоненты i_1 и i_2 дают спектральные цвета, но в случае i_2 они менее отчетливы.

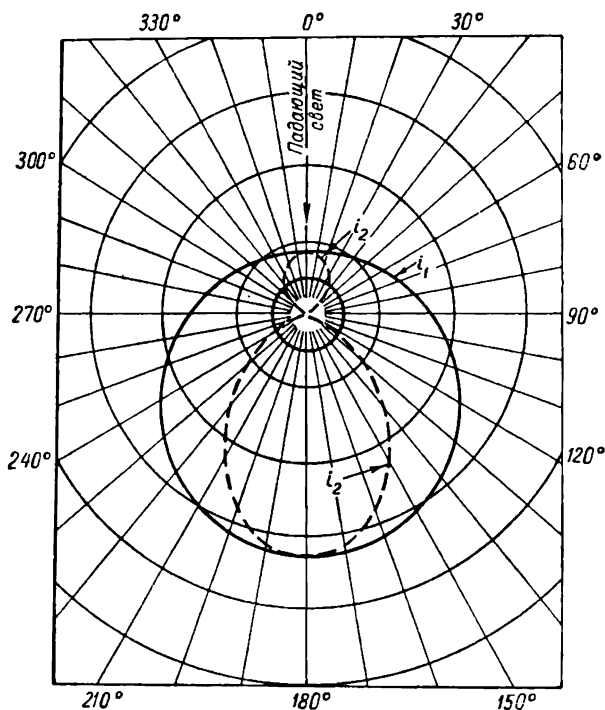


Рис. 4.2. Индикатрисы рассеяния для компонент i_1 и i_2 на капельках воды радиусом 0,1 мк:

$m=1,33$, $\alpha=1,2$; $\lambda=0,524$ мк; расстояние между концентрическими окружностями соответствует $i=0,005$.

Гампрехт и его сотрудники⁴² рассчитали индикатрисы рассеяния компонент i_1 и i_2 для капелек воды в интервале от 0 до 170° (через каждые 10°) и от 170 до 180° (через каждый градус) при $\alpha=6+40$. Кроме того, они опубликовали таблицы значений действительных и мнимых составляющих комплексных функций рассеяния. Керкер и Перли⁴³ охватили интервал $\alpha=0,5+3,0$ (с малым шагом) для $m=2,0$ и обнаружили максимум, который был пропущен при построении индикатрисы по таблицам Лоуена³². Эти расчеты продолжены⁴⁴ до $\alpha=12,5$.

Рассчитаны значения коэффициентов a_n в формулах Ми для $m=1,33$ и $\alpha \leq 30$ (см.⁴⁵), а также компоненты i_1 и i_2 и их сумма

при $\theta=90^\circ$ для $m=1,05+1,30$ (через каждые 0,05) и для $\alpha=0,2+25,6$ (через каждые 0,2)⁴⁶. Основные формулы Ми, особенно для

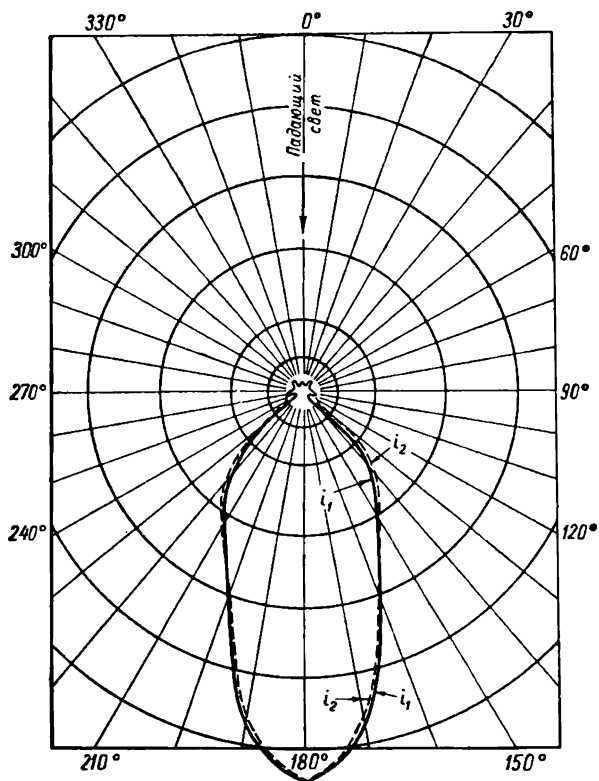


Рис. 4.3. Индикатрисы рассеяния для компонент i_1 и i_2 на капельках масла радиусом 0,33 мк.
 $m=1,50$, $\alpha=4$, $\lambda=0,524$ мк; расстояние между concentрическими окружностями соответствует $t=51$.

рассеяния вперед, назад и под углом 90° , обсуждены у Пендорфа⁴⁷, который для рассеяния вперед ($\theta=0$) вывел соотношение:

$$i_1 = i_2 = \frac{1}{16} \alpha^4 K_s^2 \quad (4.5)$$

Как было установлено⁴⁸, это соотношение соблюдается для $\alpha > 5$ при $m=2,105$ с максимальной ошибкой $\sim 4\%$.

В ряде опытов, выполненных с помощью конденсатора Милликена с тщательным устранением конвекции^{49, 50}, определены индикатрисы рассеяния для отдельных капелек диоктилфталата радиусом 0,7—1,5 мк при освещении параллельным пучком света с $\lambda=4360$ А. Измерения были выполнены чувствительным фотоэлектрическим фотометром под разными углами. Они дали хорошее согласие с

теорией Ми и впервые подтвердили правильность его формул для рассеяния на отдельных частицах.

Быстрое изменение интенсивности рассеянного в определенном направлении света при изменении размера частиц, по-видимому, объясняет осциллирующий характер кривых зависимости рассеяния под углом 90° от времени в коагулирующих дымах металлических окислов⁵¹. По мнению авторов⁵¹, флуктуации в падающей с течением времени интенсивности рассеянного света обусловлены периодическим распадом агрегатов. Однако более вероятно, что по мере роста агрегатов интенсивность рассеяния света периодически проходит через максимумы и минимумы.

СЕЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ

Из уравнения (4.4) и таблиц Лоуена³² Ла Мером и Синклером были рассчитаны величины K_s для частиц радиусом 1 мк с различными показателями преломления и для $\lambda = 3 \div 0,143 \text{ мк}$. На рис. 4.4 величина K_s представлена в функции параметров r , α и λ . Характерная особенность рассеяния света сферическими частицами состоит в том, что для некоторых значений α K_s может достигать 5, т. е. площадь поперечного сечения частицы как бы увеличивается в 5 раз. В интервале значений α , представленных на рис. 4.4, кривые обычно имеют один или два максимума в зависимости от показателя преломления вещества частицы. Как видно из рис. 4.5, кривая, рассчитанная для воды до $\alpha = 24$, имеет ряд вторичных пиков³³. Расчеты Голдберга⁵² и Пендорфа⁴⁰ для $\alpha \leq 30$, выполненные более точно, чем все предыдущие, также указали на осциллирующий характер кривых K_s в функции α , смазанный на сглаженных кривых, полученных в ранних работах. Это позволило внести исправления в данные Стреттона и Хаутона⁵³, использовавших точные формулы Ми для малых α и асимптотические выражения Иобста⁵⁴ для больших α .

Так как для прозрачных частиц $K_s = K_e$, то кривые на рис. 4.4 и 4.5 одновременно выражают и ослабление света частицами. Из графиков видно, что при увеличении α величина K_s стремится не к 1, а к 2. Объяснение этой кажущейся аномалии приведено в книге Миддлтона⁵⁵. Бриллюен⁵⁶, детально рассмотрев эту проблему, показал, что рассеянный металлическими сферами с $r > 12 \text{ мк}$ свет можно разделить на две равные части: первая рассеивается в пределах очень малого телесного угла вперед, т. е. в геометрической тени, а вторая во всех остальных направлениях. Отсюда следует, что истинное значение фактора эффективности ослабления равно 2, а значение, измеряемое экспериментально для очень больших сфер, равно 1, поскольку в этом случае угол расхождения рассеянного света крайне мал, и свет, рассеиваемый вперед, полностью попадает на детектор.

Этот вопрос можно также рассмотреть с точки зрения физической оптики. Согласно принципу Бабиня, круглый экран радиусом r дифрагирует такое же количество света, как и круглое отверстие

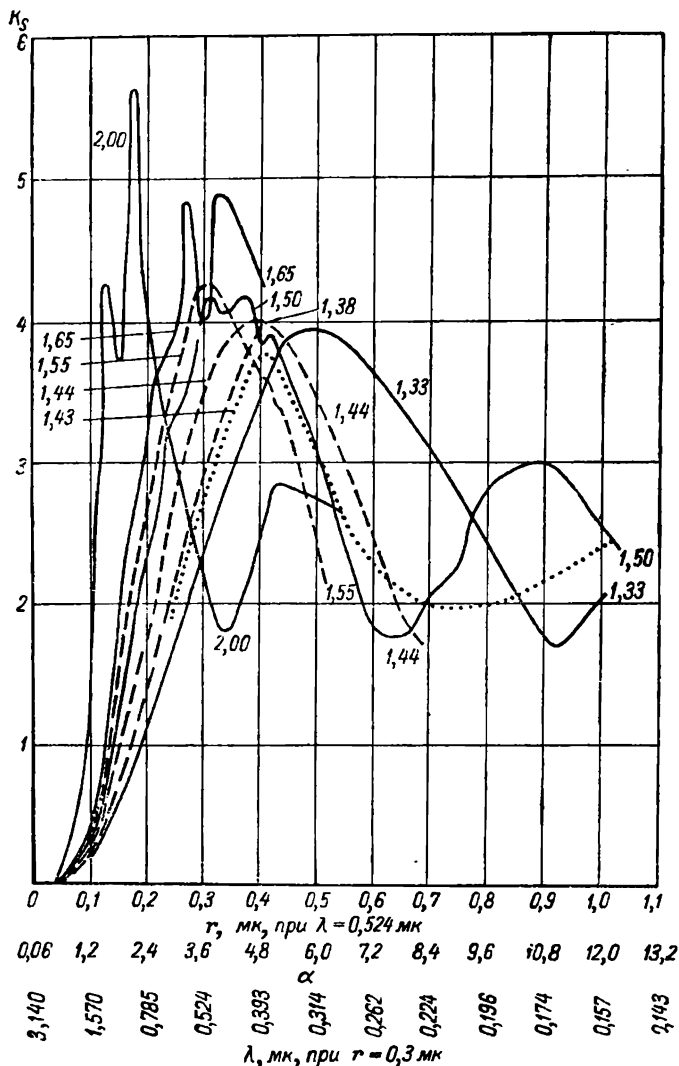


Рис. 1.4. Фактор эффективности рассеяния сферическими частицами в функции r , a и λ .

.... экспериментальные значения для стеариновой кислоты ($n = 1.43$).

стие того же радиуса⁵⁷. Экран, кроме того, задерживает количество света, равное его площади πr^2 , умноженной на интенсивность света. Таким образом, общее количество задержанного света будет

соответствовать сечению ослабления $2\pi r^2$, при условии, что расстояние от экрана до детектора настолько велико, что дифрагированный свет не попадет на детектор.

Экспериментально подтвердил эти идеи Синклер²⁹, исследовавший рассеяние света сферическими спорами ликоподия ($r=15,0 \pm 1,0$ мк), нанесенными на стеклянную пластинку. Для измерения интенсивности прошедшего через слой спор параллельного пучка света с $\lambda=0,524$ мк использовался фотоэлемент диаметром ~ 5 см. В 540 см от пластинки сечение ослабления спор было близко к $2\pi r^2$, а в 15 см — к πr^2 . На большом расстоянии рассеянный вперед свет не воспринимался, так как

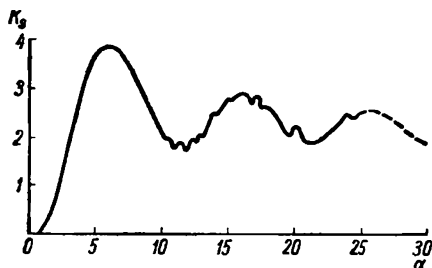


Рис. 4.5. Зависимость фактора эффективности рассеяния от α для капелек воды³³.

лишь очень небольшая часть его попадала на фотоэлемент, видимый от плоскости рассеяния под углом $1/2^\circ$.

При постоянной весовой концентрации вещества должен существовать такой размер частиц, при котором рассеяние света будет максимальным, а пропускание — минимальным. На рис. 4.6 приведены кривые для сечения рассеяния 1 г аэрозольных частиц

с различными показателями преломления. Кривые построены для той же области λ и r , что и на рис. 4.4, и справедливы только для малых счетных концентраций аэрозолей, когда рассеяние некогерентно.

В 1942 г., проверяя теорию Ми, Синклер и Ла Мер³⁸ исследовали индикатрису рассеяния в монодисперсных аэрозолях стеариновой и олеиновой кислот, полученных в генераторе Ла Мера (см. главу 2). Небольшой объем непрерывно генерируемого аэрозоля равномерно освещался монохроматическим светом, а интенсивность света, рассеянного в пределах данного телесного угла, измерялась фотометром под углом от 3 до 175° с небольшими интервалами. Значения интенсивности были затем проинтегрированы по всем возможным направлениям. Чтобы определить фактор эффективности рассеяния, полученная сумма сравнивалась с интегральным рассеянием диффузного рефлектора с известной отражающей способностью. На рис. 4.4 экспериментальные данные для стеариновой кислоты ($m=1,43$) показаны пунктиром. Учитывая трудности, приходящие измерениям рассеяния и точному определению размера частиц, согласие между теорией и экспериментом следует признать вполне удовлетворительным.

В дальнейшем теория была подтверждена^{58, 59} путем сопоставления определенных с помощью электронного микроскопа размеров частиц (подтененных OsO_4) в аэрозолях линоленовой кислоты ($m=1,4821$) с результатами измерений компонент i_1 и i_2 при

$\theta = 0 \div 180^\circ$ (через 10°). Авторы нашли также, что путем подгонки данных по рассеянию света можно рассчитать и распределение частиц по размерам, однако достигнутый успех был обусловлен

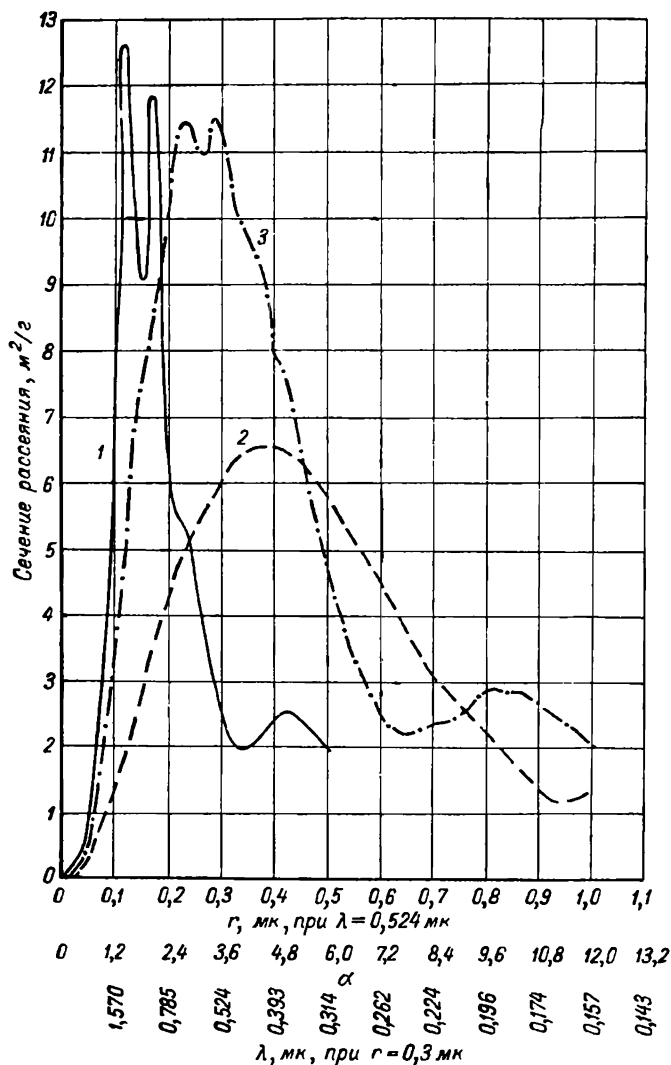


Рис. 4.6. Сечение рассеяния (на 1 г вещества) в функции r , α и λ :

1 — сера ($m=2,00$); 2 — вода ($m=1,33$, $p=1,00$); 3 — масло ($m=1,50$; $p=0,912$)

двумя благоприятными факторами: сравнительно узким спектром размеров частиц и большой «длиной флуктуационных волн» в функциях рассеяния.

Если известна счетная концентрация монодисперсного аэрозоля, то сечение ослабления частиц может быть определено из простых измерений пропускания света. Основное уравнение для интенсивности света, прошедшего через слой аэрозоля толщиной L имеет вид:

$$I = I_0 \exp(-K_e \pi r^2 n L) \quad (4.6)$$

где n — концентрация частиц. Отсюда:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \frac{1}{2,3} K_e \pi r^2 n L \quad (4.7)$$

Для экспериментального определения K_e можно пропустить через аэрозоль параллельный пучок света от монохроматора и измерить интенсивность прошедшего света фотоэлементом. Но, как следует из приведенных выше рассуждений, важным фактором здесь является угол $2\theta_d$, под которым фотоэлемент виден из плоскости рассеяния, так как от него зависит доля рассеянного света, попадающая в фотоэлемент. Таким образом, величина K_e , определяемая из опытов, зависит от угла θ_d . Эта зависимость была исследована для трех областей размеров частиц⁶⁰.

$r \ll \lambda$

Если K_0 и K_θ — значения K_e для $\theta_d = 0$ и θ соответственно, то, интегрируя уравнения Релея, можно показать:

$$K_\theta/K_0 = \frac{1}{8} (3 \cos \theta + \cos^3 \theta + 4) \quad (4.8)$$

Значения этой функции для различных θ :

$\theta, \text{град}$	0	5	10	15	20	40	70
K_θ/K_0	1,000	0,997	0,989	0,975	0,96	0,84	0,51

Таким образом, при возрастании θ от 0 до 10° значение K_e изменяется не больше чем на 1%. Этого следовало ожидать, так как в релейском рассеянии только небольшая доля рассеянного света рассеивается под углом $< 10^\circ$. Для частиц таких размеров измерения рассеяния под прямым углом предпочтительнее измерений пропускания.

$r \approx \lambda$ и $r \gg \lambda$

При $r \approx \lambda$ количество света, попавшего на детектор, должно быть вычислено согласно точной теории Ми. Такие расчеты были выполнены только в немногих случаях (например, Бриллиеном⁵⁶). Лосиан и Чеппель⁶⁰ использовали таблицы рассеяния^{32, 37} и путем графического интегрирования получили кривые убывания K_e с ростом θ_d для частиц с показателем преломления 1,33 и $\alpha = 3,0; 4,8; 6,0$ и 12,0. При $\theta_d = 5^\circ$ уменьшение K_e во всех случаях меньше 5%, и для K_e можно принять его теоретическую величину. Если же $\theta_d = 27^\circ$, все кривые пересекаются при $K_e = 1$, и это значение может

быть принято в интервале $\alpha=3\div 12$ при условии, что падающий пучок света почти параллелен.

Бриллуэн показал с помощью математического анализа, что для значений α до 20 величина K_e практически совпадает с теоретической величиной по Ми и малые углы θ_d на нее почти не влияют. Если $\theta_d=7^\circ$, K_e для отражающей сферы остается равным 2 в интервале $\alpha=60\div 100$, затем начинает колебаться в промежуточной области, пока не достигнет (при $\alpha=160$) предела, равного единице и соответствующего условиям геометрической оптики. Другими словами, при $\alpha=160$ ($r=13$ мк при $\lambda=0,524$ мк) свет рассеивается вперед внутри конуса с полууглом раствора $\theta_d=7^\circ$ в том же примерно количестве, что и во всех других направлениях. Значит детектор, видимый под таким углом, пригоден в данном интервале размеров частиц для измерений пропускания света.

По расчетам Лосиана и Чеппея⁶⁰, основанным на теории Эйри, для того чтобы K_e равнялся 1,95 при $\alpha=100$, θ_d должен быть равен $1/4^\circ$; для $K_e \leq 1,04$ θ_d должен быть не менее $9,5^\circ$ и для $K_e \leq 1,02$ — не менее 19° . При двух последних значениях θ_d небольшие его колебания не вызовут больших изменений K_e .

В тщательных опытах⁶¹ в интервале $\lambda=0,4\div 0,2$ мк измерялось пропускание света взвешенными в воздухе спорами ликопердона ($r=1,8$ мк). Были приняты необходимые меры, чтобы как θ_d , так и угол расхождения освещающего пучка были достаточно малыми.

Полученные значения K_e приблизительно соответствовали результатам расчетов по Ван де Хюлсту⁶².

РАСЧЕТЫ РАССЕЯНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ОПТИКЕ

Если радиус частицы в несколько раз превосходит длину волны, то ряды в теории Ми сходятся крайне медленно, уравнения становятся слишком сложными и применяются только для специальных целей. В отсутствие точных расчетных данных приходится обращаться к более простым и менее точным методам. При достаточно больших частицах теория Ми совпадает с классической оптикой^{18, 19, 62–64}. Для больших прозрачных непоглощающих сфер рассеяние света сводится к трем процессам:^{55, 65–67} 1) отражению света без проникновения его в сферу, 2) преломлению с внутренним отражением или без него и 3) дифракции.

Соответствующие уравнения применимы для $\alpha > 20$. При сравнении расчетов интенсивности дифрагированного света с вычислениями Гамп्रेхта и Слипцевича³⁴, основанными на теории Ми (см. стр. 116), можно заметить, что интенсивности рассеянного вперед света различаются значительно, но отношения рассеяния вперед к полному рассеянию согласуются лучше. Как отметил Дейвис⁶⁸, было бы интересно выяснить, улучшается ли согласие между приближенной и точной теорией, если в первой будет учтен отраженный и пропущенный свет.

Другие авторы основывали свои расчеты на теории так называемого рассеяния Релея — Ганса. Как Релей^{69, 70}, так и Ганс⁷¹ вывели формулы для рассеяния, основываясь на оптическом принципе Гюйгенса. Более общая теория, принадлежащая Ван де Хюлсту^{18, 62}, привела к формуле для полного рассеяния, совпадающей в пределе с классическим уравнением Релея:

$$K_s = 2 - 4 \frac{\sin \rho}{\rho} + 4 \frac{1 - \cos \rho}{\rho^2} \quad (4.9)$$

где $\rho = 2\alpha(m - 1)$ — параметр, широко применяемый в этой области оптики частиц, так как содержит показатель преломления. Эта формула пригодна для m близких к 1 и приближается к значениям K_s теории Релея — Ганса при малых ρ . Хоуксли¹⁹ сравнил теоретическую кривую рассеяния для $\rho \leq 16$ (при $m \rightarrow 1$) с кривыми, рассчитанными по таблицам Лоуена³² и по данным для капелек воды^{30, 83}, и получил вполне удовлетворительное совпадение.

Выражения для угловой зависимости рассеяния были также получены из теорий Релея — Ганса и Ван де Хюлста. Последняя дала возможность установить связь между теорией диполей и классической теорией дифракции для больших частиц (см. Хоуксли¹⁹). Некоторыми авторами была использована теория⁷² дифракции от непрозрачного круглого диска по Кирхгофу. Однако, без сомнения, эта приближенная теория непригодна для частиц диаметром меньше 1 мк. С помощью упрощенных методов⁷³, основанных на классической теории дифракции и на геометрической оптике, получено хорошее совпадение с теорией Ми для $m = 1,1 \div 2,0$, θ до 40° и частиц, размер которых превышал длину волны в 3—4 раза⁷⁴.

Пендорф⁴⁰ рассчитал с помощью приближенной теории Ван де Хюлста значения K_s при $m \approx 1,0$ и $\alpha \leq 64$ для первых десяти максимумов и минимумов и вывел формулы для положения экстремальных точек. Тем же путем Бринкуорс⁷⁵ разработал метод расчета максимальной величины K_s для постоянной счетной и весовой концентрации аэрозолей и получил формулу:

$$K_s = A \lg m + B \quad (4.10)$$

где $A = 6,40$ и $5,74$, а $B = 3,15$ и $2,60$ для постоянной счетной и весовой концентрации частиц соответственно.

УПРОЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ РАССЕЯНИЯ

Для любой данной длины волны уравнение Ми может быть упрощено в небольшом интервале значений радиусов частиц. Интенсивность излучения I , рассеянного в данном направлении определенным объемом аэрозоля, становится пропорциональной счетной концентрации частиц n и радиусу частиц в некоторой степени p , т. е.:

$$I = k r^p n \quad (4.11)$$

Такое уравнение было получено Уайтлоу-Греем и Паттерсоном⁷⁶, но они не смогли определить значение ρ за исключением релеевской области и области отражения. Это удалось сделать Синклеру и Ла Меру на основе значений $(i_1 + i_2)$, приведенных в таблицах Лоуена³². Они построили кривую зависимости $\lg(i_1 + i_2)$ от $\lg r$, затем определили ее наклон в различных точках и отсюда нашли значения ρ в функции r для нескольких углов рассеяния.

На рис. 4.7 представлена кривая зависимости ρ от r . Как и следовало ожидать, $\rho=6$ при $r<0,1$ мк, что соответствует релеевской области. Эту кривую невозможно продлить вправо от $r=0,5$ мк ввиду отсутствия необходимых расчетных данных.

Синклер²¹ получил такие же кривые для полного рассеяния. Для релеевского рассеяния снова $\rho=6$, а для очень больших частиц $\rho=2$. Однако эти кривые сильно отличаются от представленных на рис. 4.7, и поэтому не могут их заменить.

МНОГОКРАТНОЕ РАССЕЯНИЕ

Интенсивность света, рассеянного тонким слоем разбавленного аэрозоля, содержащим n одинаковых частиц, в n раз больше интенсивности света, рассеянного одной частицей, и потеря энергии в световом пучке, прошедшем через этот слой, в n раз больше энергии, потерянной на одной частице. Эта пропорциональность строго соблюдается только тогда, когда все частицы освещаются первичным неослабленным пучком света. Однако в действительности частицы освещаются также светом, рассеянным другими частицами, а интенсивность первичного светового пучка уменьшается благодаря другим частицам. При заметной величине этих эффектов пропорциональность нарушается — такое рассеяние называется многократным. Например, интенсивность света, рассеянного естественными облаками, не пропорциональна числу содержащихся в них капелек, ибо не все они освещаются прямым солнечным светом. Некоторые капельки внутри облака вообще не получают прямого солнечного света, а только диффузный,

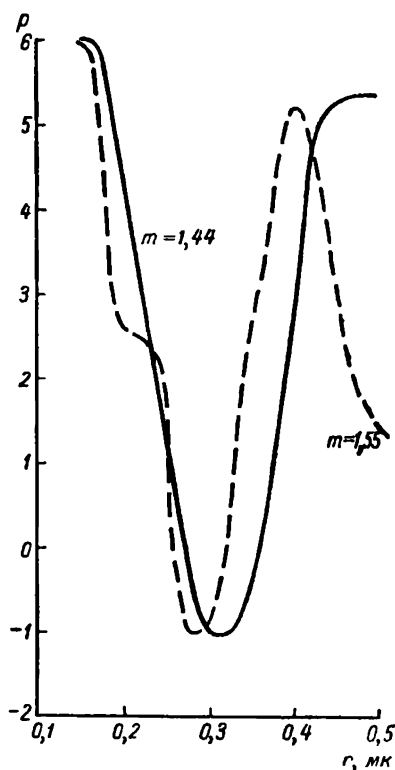


Рис. 4.7. Зависимость показателя степени ρ от радиуса частиц ($\lambda=0,524$ мк, $\theta=45^\circ$).

· рассеянный другими капельками. Большая часть света, выходящего из облака, последовательно рассеивается по крайней мере двумя капельками. Лишь около 10% света, выходящего из очень толстого облака, рассеивается однократно.

Хотя многократное рассеяние происходит по тем же законам, что и однократное, расчет интенсивности света, прошедшего через плотное облако, представляет значительные математические трудности. Эта проблема исследовалась в разных направлениях и известна как проблема переноса излучения (Чандрасекар⁷⁷). Точное решение получено только для весьма идеализированных условий, в основном для изотропного рассеяния и для случаев точечного источника света и сферических рассеивающих систем, а также плоского источника и плоскопараллельных систем. Практическая важность этой оптической проблемы и аналогичной проблемы рассеяния нейтронов плотными материалами способствовала разработке нескольких приближенных теорий. Можно получить решение некоторых задач, используя упрощенные методы расчета индикатрисы однократного рассеяния. Чу и Черчилль⁷⁸ предложили шестипоточную модель, в которой индикатриса рассеяния одной сферой представлена в виде суммы шести компонент: направленной вперед, направленной назад и четырех равных боковых. Интегро-дифференциальное уравнение, описывающее интенсивность излучения в рассеивающей среде, сводится при этом к системе обычных дифференциальных уравнений, и решения, пригодные для численных расчетов, могут быть получены для различных геометрических конфигураций источника света и рассеивающей системы. В некоторых случаях можно использовать двухпоточную модель, в которой боковые компоненты приравниваются нулю. Опубликованы⁷⁹ такие расчеты для многократного рассеяния плотной суспензии, имеющей частично отражающие границы. Экспериментально исследовано прохождение света через многократно рассеивающие суспензии частиц латекса⁸⁰ и изучено влияние расстояния между частицами на многократное рассеяние²². Согласно выводам авторов, слой плотного гидрозоля толщиной в несколько миллиметров может применяться для моделирования рассеяния в грубодисперсных атмосферных облаках с размерами порядка нескольких километров.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Из рис. 4.4 видно, что для значений α , лежащих слева от основного максимума на кривых, по мере увеличения λ рассеяние уменьшается, т. е. пропускание света увеличивается. Справа же от максимума происходит обратное. На рис. 4.8 можно увидеть ту же тенденцию в рассеянии или пропускании трех цветов капельками воды. Если смотреть на солнце через облако, радиус капелек которого меньше радиуса, соответствующего основному максимуму, то солнце будет казаться красным, если же он больше этой величины, то солнце будет казаться голубым или зеленым. Капельки, радиус

которых близок к радиусу максимального рассеяния, дают бордовую окраску. Таким образом, аномальные цветовые явления в атмосфере могут быть объяснены тем, что атмосферные аэрозоли весьма монодисперсны и размер частиц в них таков, что они преимущественно пропускают голубой или зеленый цвет.

Окраску, наблюдавшуюся Айткеном⁶ и другими в опытах по конденсации пара, можно также объяснить с помощью рис. 4.4. По мере увеличения степени расширения возрастает как число, так и размер образующихся при конденсации капелек и наблюдается

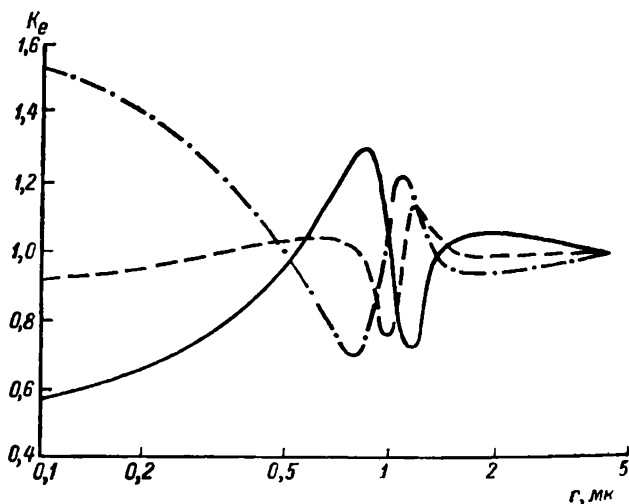


Рис. 4.8. Средние значения относительных факторов эффективности ослабления трех цветов, рассчитанные по теории Ми, в функции размера капелек воды: — красный; --- зеленый; -.- голубой.

очень заметное в проходящем свете последовательное изменение цветов.

Количественное объяснение происхождению цветовых эффектов, наблюдаемых в камере Вильсона и в опытах по конденсации пара, было дано Рюди⁸¹. С помощью теории Ми он показал, что интенсивность света в прямом направлении ($\theta=0$) при изменении α проходит последовательно через максимумы и минимумы. На больших по сравнению с λ расстояниях от капелек первый максимум наблюдается при $\alpha \approx 2\pi$, второй — вблизи $\alpha=8,5$, а другие, менее отчетливые пики — при $\alpha=12$ и $\alpha=15$. В результате этих флуктуаций и происходит окрашивание света, наблюдаемого через облако водяных капелек диаметром 1 мкм или несколько больше. Например, для капелек размером 1 мкм значение λ у первого пика соответствует фиолетовому или голубому цвету. Эта окраска доминирует в центре освещенного поля, если смотреть на источник света через

облака. Рюди рассчитал также интенсивность проходящего света для трех длин волн с учетом зависимости интенсивности спектральных составляющих солнечного света от λ и, применив максвелловскую теорию цветов, пришел к такой последовательности окрасок:

Диаметр капелек, $\mu\text{к}$	Цвет	Диаметр капелек, $\mu\text{к}$	Цвет
1,0	Голубовато-зеленый	1,30	Красновато-фиолетовый
1,1	Желтовато-зеленый	1,30—1,35	Фиолетово-голубой
1,12	Желтый	1,35	Зеленовато-голубой
1,12—1,125	Оранжево-красный	1,5	Зеленый (2-й цикл)
1,125	Пурпуровый		

Центральное окрашенное изображение источника света, наблюдаемое глазом, окружено цветовыми кольцами. Оттенок колец меняется с увеличением диаметра частиц и проходит через три цикла красок, после чего центральное поле начинает бледнеть и кольца сдвигаются так близко, что становится трудно различить отдельные оттенки. Вильсон наблюдал появление цветов в обратной последовательности, так как в камере размер капелек уменьшался по мере увеличения степени расширения.

Обычно солнечный диск, видимый сквозь туман или тонкое облако, кажется белым, так как вследствие очень широкого распределения капелек по размерам пропускание света почти не зависит от λ . Если облако полидисперсно, но все частицы значительно меньше размера, отвечающего первому максимуму на кривой на рис. 4.4, то в прошедшем через облако свете все же будет преобладать красный цвет. Цвет солнца на закате обычно бывает красным из-за присутствия в атмосфере мелких частиц дымки, рассеивающих по Релею. По мере того как солнце садится, его окраска делается более насыщенной благодаря увеличению селективного рассеяния, и последний луч (перед тем как солнце скроется) окрашен в темно-красный цвет. Важна также длина пути света в дисперсной системе. При пропускании пучка белого света через концентрированный монодисперсный аэрозоль, рассеивающий свет согласно теории Ми, конус Тиндаля у входа в аэрозоль имеет голубую окраску, затем зеленую, оранжевую, красную и наконец исчезает. Из рис. 4.8 видно, что капельки воды с $r < 0,5 \mu\text{к}$ рассеивают голубой свет сильнее, чем красный, а при $r = 0,8 \div 1,0 \mu\text{к}$ — наоборот. Аналогичное обращение происходит при переходе от радиуса 1,0 к 2,0 $\mu\text{к}$.

ПОГЛОЩАЮЩИЕ ЧАСТИЦЫ

Рассеяние света частицами, поглощающими излучение, само по себе представляет трудную проблему, но она становится еще более сложной, когда частицы прозрачны для некоторых длин волн. Это имеет место в случае окрашенных частиц, в которых се-

лективное рассеяние, свойственное прозрачным частицам с действительным показателем преломления, сочетается с селективным поглощением, свойственным частицам с комплексным показателем преломления. При селективном поглощении часть света не рассеивается и не пропускается, в то время как при селективном рассеянии пропускается весь нерассеянный свет. Синклер²¹ взял в качестве примера аэрозоль, полученный из масляного раствора оранжевого красителя, мало поглощающего желтые и красные лучи, но сильно поглощающего зеленые, голубые и средние — фиолетовые. Для зеленых и голубых лучей частицы красителя и содержащие его капельки масла обладают комплексными коэффициентами рассеяния и поглощения, тогда как для красных и желтых они дают нормальное избирательное рассеяние. Разбавленное облако такого аэрозоля кажется почти бесцветным, так как поглощение при первичном рассеянии невелико. В плотном же облаке происходит многократное рассеяние и поглощение. При каждом последующем рассеянии из света поглощается несколько больше зеленая компонента, чем красная; поэтому свет, окончательно вышедший из глубины облака, лишен большей части зеленой и голубой компонент, и облако кажется красным или оранжевым.

Таблицы Лоуена³² для поглощающих частиц можно использовать для вычисления полного рассеяния частицами растворов с комплексными показателями преломления от $1,44(1 - ik)$ до $1,55(1 - ik)$ для $\alpha \leq 6,0$. Коэффициент поглощения может иметь значения $k \leq 0,3$. Очень мало расчетов выполнено для сильно поглощающих частиц. Рюди^{82, 83} провел расчеты для частиц угля, но ими нельзя пользоваться для $\alpha > 1$, хотя сам он применил их для больших значений α . Воук⁸³ нашел, что расчеты Лоуена непригодны для частиц антрацита, в которых $m = 1,5(2 - 0,3i)$, при $\alpha > 3$. В отличие от кривых рассеяния частицами диэлектриков, кривые для сильно поглощающих частиц довольно гладки, проходят через единственный слабо выраженный максимум, и K_s достигает постоянной величины при очень малых α . Поглощение света в частицах уменьшает интерференцию света, прошедшего и не прошедшего через частицы, так что флуктуации в значениях K_s подавляются. Некоторые данные по поглощению света сферическими частицами железа имеются в книге Ван де Хюлста¹⁸. Рассчитаны факторы эффективности рассеяния и поглощения для частиц угля⁸⁴ с $r = 0,1 \text{ мк}$ и $\lambda = 0,4 \div 20 \text{ мк}$, и для ряда комплексных показателей преломления, соответствующих атмосферным частицам, освещенным видимым и инфракрасным светом⁸⁵. Упрощенные расчеты индикатрис рассеяния умеренно поглощающими сферами с известными ограничениями согласуются с теорией Ми⁸⁶.

Особый интерес представляет поглощение инфракрасного света капельками воды и аэрозольными атмосферными загрязнениями. Эта проблема осложнена тем, что хотя пары воды и углекислый газ обладают сильными полосами поглощения в ИК-области, между полосами имеются окна. Опубликованные работы по поглоще-

нию и рассеянию инфракрасного света в коллимированном пучке рассмотрены в обзоре Денниса⁸⁷, установившего эмпирическое соотношение между концентрацией атмосферных загрязнений и пропусканием света атмосферой для $\lambda = 1 \div 10$ мк. Он отбирал пробы воздуха на фильтре «Миллипор», затем осадок переносился на диск из хлорида натрия, и ослабление света осадком измерялось на инфракрасном спектрометре.

Фактор эффективности ослабления света K_e для капелек воды может быть представлен в том же виде, что и для рассеяния [уравнение (4.4)]:

$$K_e = - \frac{\lambda^2}{2\pi^2 r^3} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n| + |b_n|) \quad (4.12)$$

где Re — действительная часть суммы, являющейся в общем случае комплексной величиной.

Фактор эффективности поглощения K_a выражается следующим образом:

$$K_a = K_e - K_s \quad (4.13)$$

Расчеты для $\lambda = 4 \div 24$ мк и значений α , достигающих 30, показали, что коэффициент поглощения k зависит от длины волны: когда $k > 0,10$, K_a имеет максимум, превышающий единицу⁸⁸. Во всех случаях $K_s > 1$ и $K_e > 1$ для большинства значений α в изученном интервале; превышение это тем больше, чем меньше k .

В системе небольших неиспаряющихся капелек, облученных световым потоком, температура вначале поднимается быстро до некоторого псевдоравновесного значения, а затем медленно по мере нагревания воздуха получаемым от них теплом⁸⁹. Благодаря теплопроводности воздуха невозможно нагреть даже сильно поглощающие частицы до точки воспламенения. Испарение уменьшает температуру летучих капелек, и она может быть ниже температуры среды. Микробиологические аэрозоли испытывают незначительное повышение температуры даже на прямом солнечном свете (Друетт⁹⁰).

ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ АЭРОЗОЛИ И ЧАСТИЦЫ НЕПРАВИЛЬНОЙ ФОРМЫ

К сожалению, до настоящего времени все еще нет удовлетворительной теории рассеяния и пропускания света полидисперсными системами. Поскольку в таких системах распределение частиц по размерам зачастую не может быть выражено простыми уравнениями, то крайне трудно применить к ним функции рассеяния Ми. Однако, наблюдая рассеянный свет, можно получить качественную информацию о степени монодисперсности системы, например, отсутствие отчетливой окраски в рассеянном свете указывает на полидисперсность. Для частиц с $r < 0,2$ мк поляризация света может

быть использована для обнаружения полидисперсности, но не для определения функции распределения. Если известна поляризация частицами различных размеров под разными углами, то любое отклонение измеряемой поляризации от ожидаемого значения будет служить доказательством полидисперсности.

Некоторые успехи в теории методов определения распределения частиц по размерам в полидисперсных системах были достигнуты путем исследования зависимости поляризационного отношения в рассеянном свете⁹¹ ($\sigma = i_1/i_2$) для угла 90° и ослабления света⁹² от длины световых волн, а также индикатрис рассеяния света⁹³ под очень малыми углами.

Теория рассеяния и ослабления света частицами неправильной формы, размер которых превышает длину световых волн, была рассмотрена Ходкинсоном^{86, 94}. Он показал, что среднее значение фактора эффективности ослабления света частицами полидисперсной системы, состоящей из беспорядочно ориентированных прозрачных частиц неправильной формы, монотонно увеличивается с ростом частиц, пока не достигнет постоянного значения, равного 2, при $\rho = 2\alpha(m - 1)$ большем 6. Наблюдения за угольной пылью, состоящей из поглощающих частиц неправильной формы, подтвердили этот вывод. Если он подтвердится и для других систем, мы получим простой метод определения удельной поверхности частиц пыли по ослаблению света.

КОСВЕННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ЧАСТИЦ

Характерные оптические свойства мелких взвешенных частиц лежат в основе нескольких косвенных методов определения их размеров, применимых главным образом к монодисперсным системам. Определение распределения частиц по размерам в полидисперсных системах путем одних лишь измерений рассеяния света представляет очень сложную проблему, для которой еще нет решений. Имеющиеся методы сводятся к четырем типам³⁸: 1) измерение пропускания света в функции длины волны, 2) измерение интенсивности рассеянного света определенной длины волны, 3) определение окраски рассеянного света и 4) измерение поляризации рассеянного света определенной длины волны.

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

Определение числа и размера частиц в монодисперсных аэрозолях по пропусканию света описано достаточно подробно⁹⁵.

Измеряются I и I_0 для различных длин волн и результаты выражаются кривой в координатах $\lg I_0/I$ и $\lg 1/\lambda$. Полученная кривая сравнивается с теоретической кривой зависимости $\lg K_\alpha$ от $\lg \alpha$. Эти две кривые идентичны по форме, но смещены друг относительно друга по обоим осям координат³⁸. Сопоставляя положения соответствующих точек, например максимумов на обеих кривых, можно рассчитать n и r . Максимумы соответствуют одному и тому же значению α , определяемому по теоретической кривой, а значение $1/\lambda$ находится по

экспериментальной кривой. Радиус частиц можно вычислить по уравнению:

$$r = \frac{1}{2\pi} \lambda_{\text{эксп}} \alpha_{\text{теор}} \quad (4.14)$$

Затем по экспериментальной кривой определяется $\lg I_0/I$, а по теоретической K_e , n , как следует из уравнения (4.6):

$$nr^2 = \frac{2,3 (\lg I_0/I)_{\text{эксп}}}{\pi L (K_e)_{\text{теор}}} \quad (4.15)$$

Отсюда можно рассчитать n .

На практике процедура расчета сложнее, так как обычно измерения производятся в сравнительно небольшом интервале λ и для мелких частиц трудно определить величину η , соответствующую максимуму на кривых. Подробные указания по технике определения r и n в этих условиях приведены в работе Ла Мера и его сотрудников⁹⁵.

Для определения размеров частиц путем измерения пропускания света в функции длины волны предназначен портативный прибор, известный под названием «Slope-o-meter»²¹. По существу, это фотоэлектрический спектрофотометр, с помощью которого сравнивают интенсивность прошедшего через аэрозоль света для двух значений λ . Этим же прибором можно определить средний размер частиц в полидисперсных аэрозолях.

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯННОГО СВЕТА

В монодисперсных аэрозолях, состоящих из прозрачных сферических частиц, размер частиц может быть определен путем измерения света, рассеянного во всех направлениях от $\theta=0$ до $\theta=180^\circ$, через небольшие интервалы и интегрирования по θ , однако этот метод слишком трудоемок, и на практике предпочитают измерения пропускания света. Если известен размер частиц, то измерение интенсивности рассеянного под любым углом света может служить очень чувствительным методом определения счетной концентрации (если она настолько низка, что можно пренебречь вторичным рассеянием). Калибровка производится путем определения весовой концентрации по привесу аэрозоля на фильтре³⁸.

Распределение капелек по размерам может быть найдено с помощью формулы (4.11). Для этого аэрозоль дают оседать под действием силы тяжести в камере в отсутствие конвекции и через определенные интервалы времени измеряют интенсивность света, рассеянного небольшим объемом аэрозоля на определенном расстоянии от верхней крышки камеры. Сначала концентрация в камере всюду одинакова, но спустя время t_1 , все частицы, радиус которых превышает r_1 , должны опуститься ниже уровня наблюдения; спустя время t_2 , на этом уровне не будет частиц с радиусом больше r_2 . Отсюда, по уравнению (4.11), следует:

$$\Delta n = \frac{\Delta I}{k \bar{r}^p} \quad (4.16)$$

где Δn — число частиц с $r=r_1 \div r_2$, ΔI — уменьшение интенсивности рассеянного света за время от t_1 до t_2 , а $\bar{r}$ — среднее между r_1 и r_2 . Если правильное значение p можно получить из кривой,

подобной представленной на рис. 4.7, то нескольких последовательных измерений достаточно для определения относительного числа частиц различного размера. В противном случае должна производиться калибровка аппаратуры с помощью монодисперсных аэрозолей с известной концентрацией и величиной частиц*.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЦВЕТА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

Открытие спектров Тиндаля высшего порядка и их соответствия определенным размерам частиц дало в руки исследователей

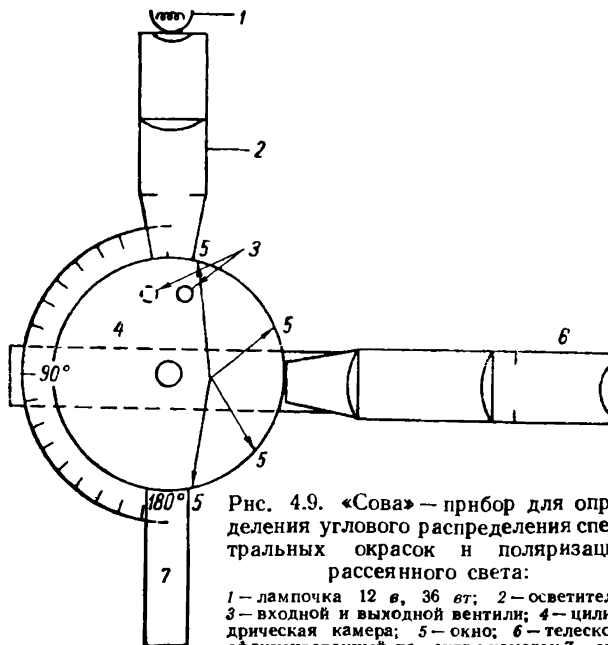


Рис. 4.9. «Сова» — прибор для определения углового распределения спектральных окрасок и поляризации рассеянного света:

1 — лампочка 12 в, 36 вт; 2 — осветитель; 3 — входной и выходной вентиля; 4 — цилиндрическая камера; 5 — окно; 6 — телескоп, сфокусированный по центру камеры; 7 — световая ловушка.

простой метод определения размеров частиц монодисперсных аэрозолей^{21, 38, 96}. При изменении угла наблюдения от 0 до 90° последовательность смены цветов соответствует натуральному спектру — от фиолетового к красному. После 90° смена цветов происходит в обратном порядке. Насыщенность и яркость цветов возрастает с монодисперсностью аэрозолей, а число спектральных серий тем больше, чем крупнее капельки. При тех углах, при которых интенсивность рассеянного красного света больше, чем зеленого, рассеянный свет кажется красным. Если аэрозоль не очень

* Весьма перспективный метод исследования распределения по размерам капелек в природных облаках и туманах — измерение рассеяния света под малыми углами — разрабатывается Шифриным и его сотрудниками¹⁰⁸. (Прим. ред.)

ных колец, то радиус первого кольца θ_1 может быть вычислен по формуле:

$$\sin \theta_1 = 0,819 \frac{\lambda}{r} \quad (4.19)$$

а радиусы следующих колец по формулам $\sin \theta_2 = 1,346 \frac{\lambda}{r}$; $\sin \theta_3 = 1,858 \frac{\lambda}{r}$ и $\sin \theta_4 = 2,362 \frac{\lambda}{r}$.

Соотношения между радиусами капелек в интервале 1 — 10 мк и угловыми расстояниями от центра до первого и второго красных колец рассчитаны Симпсоном⁹⁸. Полученные им кривые (рис. 4.12), грубо говоря, являются продолжением двух первых кривых на рис. 4.11. Метод венцов применим только для частиц с $r \approx 2 + 10$ мк,

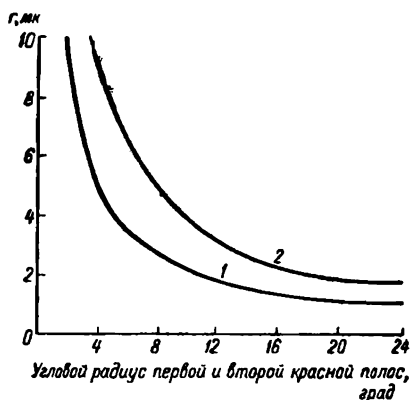


Рис. 4.12. Соотношение между радиусом капелек и угловым размером венцов.

однако он не предъявляет столь высоких требований к степени монодисперсности аэрозолей, как метод спектров Тиндала. По мнению Вильсона¹⁶, точность метода недостаточна, поскольку формулы (4.18) и (4.19) выведены для дифракции на непрозрачных дисках без учета показателя преломления частиц. Эти формулы неточны для частиц с $r < 10$ мк и углов рассеяния больше 10° . Для получения точных результатов необходимо предварительно построить экспериментальную калибровочную кривую.

Найк⁹⁹ параллельно определял средний размер капелек водяного тумана, полученного в камере Вильсона, по скорости оседания верхней границы тумана, и методом венцов, и на основе теории Ми. Оказалось, что дифракционная теория дает завышенные значения размеров капелек с $r < 3$ мк. В то же время вычисленные по теории Ми размеры хорошо согласуются с данными непосредственных измерений капелек $r = 1 + 5$ мк. Таким образом, работа Найка подтверждает взгляды Вильсона.

Дополнительными к венцам оптическими эффектами являются антивенцы, или глории, наблюдаемые иногда в природных облаках в виде спектрально окрашенных колец, окружающих тень головы наблюдателя, отброшенную на облако. Найк и Йоши¹⁰⁰ изучали глории в лаборатории, освещая туман в камере Вильсона и наблюдая свет, рассеянный назад. Измеряя величину капелек по угловому размеру венцов в проходящем свете, они установили, что $\alpha \sin \gamma_n = \pi(n + 1,22)$, где γ_n — угловой радиус n -го светлого кольца. В природных облаках, в которых наблюдаются глории, диаметр капелек имеет величину $\sim 13,5$ мк.

Относительная интенсивность плоскополяризованных компонент i_1 и i_2 находится в очень сложной зависимости от α , однако при $\alpha < 2,5$ и рассеянии под прямым углом отношение i_2/i_1 может быть использовано для характеристики размеров частиц, поскольку оно однозначно зависит от α .

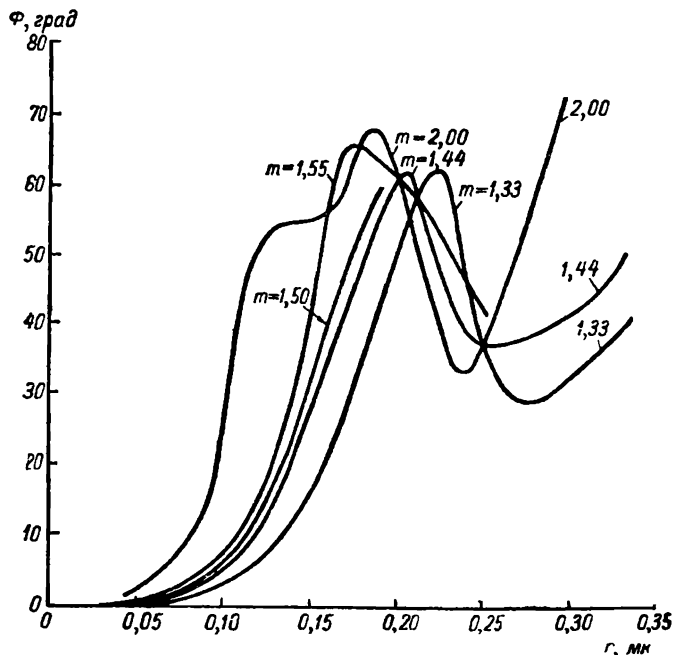


Рис. 4.13. Зависимость угла поворота анализатора от радиуса частиц.

Описанный выше прибор «Сова» (рис. 4.9) можно приспособить для этой цели, если окуляр снабдить поляризующим диском, одна половина которого пропускает колебания параллельные линии раздела, а другая — перпендикулярные ей. Диск располагают обычно так, чтобы линия раздела была параллельна плоскости наблюдения, а для уравнивания освещенности обеих половин устанавливают вращающийся анализатор. Для того чтобы проводить наблюдения при желаемой длине волны, между поляризатором и глазом устанавливают соответствующий светофильтр. Вращая анализатор, находят угол поворота φ , при котором освещенность обеих половин поля становится одинаковой. При этом:

$$\frac{i_2}{i_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi \quad (4.20)$$

Значения i_1 и i_2 для частиц различных размеров приведены в таблицах, рассчитанных Лоуеном³², и калибровочные кривые, связывающие углы φ с радиусом частиц, могут быть построены для ряда значений показателей преломления, угла рассеяния и длины волны. На рис. 4.13 представлена серия таких кривых для $\theta=90^\circ$ и $\lambda=0,524$ мк.

Этот метод, по-видимому, пригоден только для монодисперсных аэрозолей. До настоящего времени расчетные кривые этого рода не сравнивались с экспериментальными данными. Степень монодисперсности аэрозоля может быть оценена путем сравнения размера частиц, определенного из двух или нескольких наблюдений, проведенных под различными углами *.

МАСКИРОВКА ПРЕДМЕТОВ

Явления, описанные в этой главе, играют важную роль в видимости и маскировке предметов. Следуя Мидлтону¹⁰¹, мы применяем термин «видимость» для выражения относительной четкости, с которой предметы вырисовываются на окружающем фоне. «Дальность видимости» выражает максимальное расстояние, с которого предмет все еще может быть виден в данных условиях. Эти понятия подробно рассмотрены в книге Мидлтона⁵⁵, здесь же мы попытаемся лишь показать, как с помощью теории пропускания света дисперсными системами можно объяснить уменьшение видимости предметов (вплоть до их полной маскировки) аэрозолями.

Выберем простейший случай и рассмотрим, чем объясняется видимость удаленного предмета, освещенного диффузным дневным светом. Если яркость предмета (чисто физическую величину) обозначить через B' , а яркость фона через B'' , то контраст между ними выразится формулой:

$$L = \frac{B' - B''}{B'} \quad (4.21)$$

Если B'' все более приближается к B' , то в какой-то момент предмет нельзя будет отличить от фона и L достигнет некоторой величины ϵ , известной под названием «порога контрастной чувствительности» для данного среднего уровня освещенности. Наличие аэрозоля между предметом и наблюдателем приводит к ослаблению световых лучей, идущих от предмета и фона, и к рассеянию аэрозолем света, поступающего со всех других направлений. Если B'_t — яркость предмета, измеренная сквозь аэрозоль, то

$$B'_t = B' \exp(-K_e \pi r^2 n l) \quad (4.22)$$

где r — радиус частиц; n — их число в единице объема; l — толщина слоя аэрозоля.

Яркость фона в этом случае равна:

$$B''_t = B'' \exp(-K_e \pi r^2 n l) \quad (4.23)$$

* Как показано Керкером и его сотрудниками¹⁰⁹, измеряя отношение поляризации i_2/i_1 в функции угла наблюдения θ , можно определить не только размер капелек в монодисперсных туманах, но и распределение их по размерам в полидисперсных системах, задавшись некоторым законом распределения, например, логарифмически нормальным (Прим. ред.)

Внешний свет, рассеянный аэрозолем, создает свечение, яркость которого G накладывается на яркость предмета и фона. В этих условиях контраст равен:

$$L_t = \frac{(B' - B'') \exp(-K_e \pi r^2 n l)}{B' \exp(-K_e \pi r^2 n l) + G} \quad (4.24)$$

Если L_t уменьшится до ϵ , то предмет нельзя будет отличить от фона, или другими словами, он будет замаскирован¹⁰². Менее общее выражение, связывающее контраст между яркостью поверхности облака и предмета, было предложено Ленгмюром¹⁰³.

Таким образом, видимость предмета или порог видимости определяются не только оптическими свойствами аэрозоля, в свою очередь зависящими от размера частиц и их концентрации, но и от физиологического фактора — величины порога контрастной чувствительности. Последний сравнительно мало зависит от яркости. Величина 0,02 (2%) обычно принимается как средняя для ϵ при дневном освещении, но в случае прямого солнечного света ϵ может быть менее 0,01 (1%), а в некоторых случаях нужно вносить поправку на угол видимости предмета.

Изменяя яркость предметов от 1 до 100 миллиламберт*, в камере, наполненной дымом хлорида аммония, Ленгстрот с сотрудниками¹⁰⁴ обнаружили, что получаемые результаты могут быть описаны формулой, сходной с (4.24). Некоторые факторы, не принятые во внимание в выводе этой формулы, в лабораторных условиях не оказывали серьезного влияния на полную маскировку предметов. Эти авторы нашли для ϵ при 100 миллиламбертах и угловом размере предмета 0,99° значение 0,0067, хорошо согласующееся со средним значением ϵ для неограниченного бинокулярного зрения (0,0068), найденным в многочисленных независимых измерениях.

При уменьшении яркости ниже 1 миллиламберта величина ϵ начинает быстро возрастать. На рис. 4.14 приведены значения, найденные экспериментально Сойером¹⁰²; он работал с черными квадратами на белом фоне, которые маскировались слоем дыма. Предельная, еще уловимая величина контраста выражалась в процентах яркости квадратов. Полученные значения соответствуют «порогу маскировки», а разброс экспериментальных точек в этих опытах типичен для измерений, включающих субъективные ощущения.

Новейшие и самые полные данные о величине ϵ в широком интервале условий видимости получены Блекуэллом¹⁰⁵. Его опыты были проведены в том же интервале яркостей и на предметах тех же размеров, что и в работе Сойера, полученные результаты включены для сравнения в рис. 4.14. Более или менее удовлетворительное согласие между двумя сериями опытов, включая слабо

* Ламберт в π раз меньше стильба, а миллиламберт в 1000 π раз меньше стильба. 1 миллиламберт = 0,929 фут-ламберта.

выраженную точку перегиба на кривых, указывает на правильность теории маскировки как темными, так и светлыми дымами. В случае темного сажевого дыма доля свечения самого дыма много меньше, чем для светлого дыма хлорида цинка.

Дополнительным фактором, способствующим маскировке, может быть рассеяние света частицами, вследствие которого очертания предметов расплываются. Этот эффект «матового стекла» был

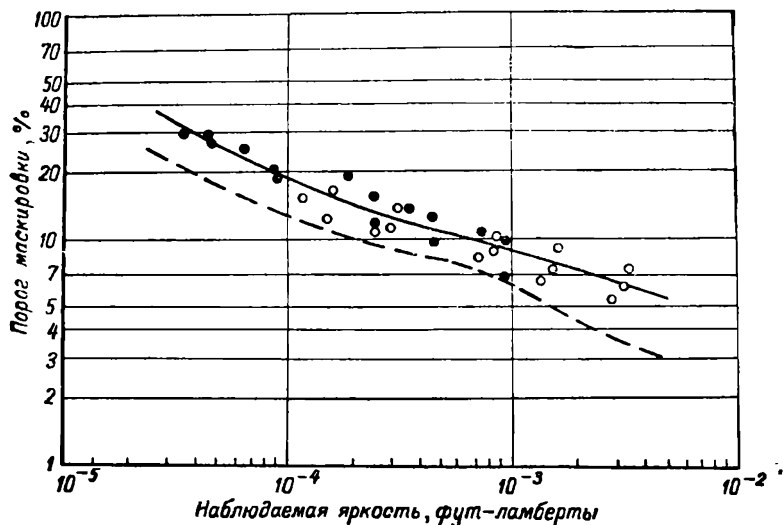


Рис. 4.14. Связь между порогом маскировки (или «порогом контраста») и яркостью ¹⁰²:

○ — дым хлорида цинка; ● — сажевый аэрозоль; --- кривая Блекуэлла.

описан Беннетом ¹⁰⁶. Сомнительно, чтобы он оказывал существенное влияние на видимость в полевых условиях ¹⁰¹.

Приведенная выше теория значительно усложнится, если принять во внимание ряд других факторов, например, влияние направления освещающих лучей и размера предметов. Мы вышли бы далеко за рамки нашей книги, если бы стали подробно излагать результаты различных исследований в этой области, тем более, что они приведены в книге Мидлтона ¹⁰¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tyndall J., Proc. Roy. Soc., 17, 223 (1868).
2. Tyndall J., Phil. Mag., 37, 384 (1869).
3. Rayleigh, Phil. Mag., 41, 447 (1871).
4. Rayleigh, Phil. Mag., 47, 375 (1899).
5. Nichols E. L., Phys. Rev., 26, 497 (1908).
6. Aitken J., Proc. Roy. Soc. A, 51, 408 (1892).
7. Wilson R. R., Nature, 168, 544 (1951).

8. Paul W., Jones R. V., *Nature*, **168**, 554 (1951).
9. Lothian G. F., *Nature*, **168**, 1086 (1951).
10. Penndorf R., *Geophys. Res. Paper* № 20, Air Force Cambridge Research Center, Mass., 1953.
11. Barus C., *Phil. Mag.*, **4**, 24 (1902).
12. Barus C., *Am. J. Sci.*, **25**, 224 (1908).
13. Wilson C. T. R., *Phil. Trans. A*, **189**, 265 (1897).
14. Wilson C. T. R., *Phil. Trans. A*, **192**, 403 (1899).
15. Wilson C. T. R., *Phil. Trans. A*, **193**, 289 (1899).
16. Wilson J. G., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**, 493 (1936—7).
17. Bancroft W. D., Gurchot C., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2575 (1932).
18. Van de Hulst H. C., *Light Scattering by Small Particles*, London, 1957.
19. Hawksley P. J. W., *Brit. Coal Utilisation Res. Assoc. Bulletin*, **16**, (4), 117; (5), 181 (1952).
20. Interdisciplinary Conference on Electromagnetic Scattering, Ed. Kerker M., New York, 1963.
21. Sinclair D., *Handbook on Aerosols*, Washington, 1950.
22. Churchill S. W., Clark G. C., Sliepcevich C. M., *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 192 (1960).
23. Rayleigh, *Phil. Mag.*, **12**, 81 (1881).
24. Mie G., *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).
25. Stratton J. A., *Electromagnetic Theory*, New York, 1941.
26. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc. A*, **94**, 296 (1918).
27. Stiles W. S., *Phil. Mag.*, **7**, 29 (1929).
28. La Mer V. K., Sinclair D., O. S. R. D. Report № 1857, Washington D. C.: Office of Technical Services, 1943.
29. Sinclair D., *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 475 (1947).
30. Holl H., *Optik*, **2**, 213 (1948—9).
31. Logan N. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 342 (1962).
32. Lowan A. N. et al., *Mathematical Tables Project*, National Bureau of Standards, Washington, 1949.
33. Houghton H. G., Chalker W. R., *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 955 (1949).
34. Gumprecht R. O., Sliepcevich C. M., *Tables of Light Scattering Functions for Spherical Particles*, Oxford, 1954.
35. Kerker M., *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 1081 (1955).
36. Blumer H., *Z. Phys.*, **32**, 119 (1925).
37. Blumer H., *Z. Phys.*, **38**, 304 and 420, **39**, 195 (1926).
38. Sinclair D., La Mer V. K., *Chem. Rev.*, **44**, 245 (1949).
39. Kerker M., Kratochvil J. P., Matijevic E., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1713 (1961).
40. Penndorf R. B., *Geophys. Res. Paper* № 45 (Air Force Cambridge Research Center, Mass.), 1956. См. также *J. Met.*, **13**, 219 (1956), *J. Opt. Soc. Am.*, **46**, 1001 (1956), **47**, 603, 1010 (1957); *J. Phys. Chem.*, **62**, 1537 (1958).
41. Ray B., *Proc. Indian Assoc. Cult. Sci.*, **7**, 1 (1921—2).
42. Gumprecht R. O., Sung N. L., Chin J. H., Sliepcevich C. M., *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 226 (1952).
43. Kerker M., Perlee H. E., *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 49 (1953).
44. Kerker M., Cox A. L., *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 1080 (1955).
45. Clarke G. C., Chu C. M., Churchill S. W., *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 81 (1957).
46. Pangonis W. J., Heller W., Economau N. A., *J. Chem. Phys.*, **34**, 960, 971 (1961).
47. Penndorf R., *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 402 (1962).
48. Kerker M., Matijevic E., *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 87 (1961).
49. Gucker F. T., Rowell R. L., *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 185 (1960).
50. Gucker F. T., Egan J. J., *J. Colloid Sci.*, **16**, 68 (1961).
51. Nugent T. C., Walmsley H. P., *Proc. Phys. Soc.*, **40**, 269 (1927).
52. Goldberg B., *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 1221 (1953).

53. Stratton J. A., Houghton H. G., *Phys. Rev.*, **38**, 159 (1931).
54. Jobst G., *Ann. Phys.*, **76**, 863 (1925).
55. Middleton W. E. K., *Vision through the Atmosphere*, Toronto, 1952.
56. Brillouin L., *J. Appl. Phys.*, **20**, 1110 (1949).
57. Walton W. H., *Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng.*, **25**, 137 (1947).
58. Matijević E., Kerker M., Schulz K. F., *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 178, 223 (1960).
59. Matijević E., Schulz K. F., Kerker M., *J. Colloid Sci.*, **17**, 26 (1962).
60. Lothian G. F., Chappel F. P., *J. Appl. Chem.*, **1**, 475 (1951).
61. Lewis P. C., Lothian G. F., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S 71 (1954).
62. Van de Hulst H. C., *Rech. Astro. de l'Obs. d'Utrecht*, **11**, Pt. 1, 1 (1946).
63. Vouk V., Ph. D. Diss., University of London, 1948.
64. Ljunggren T., *Ark. Fys.*, **1**, 1, 1949.
65. Bricard J., *La Meteorologie*, **15**, 83 (1943).
66. Bricard J., *Ann. Géophys.*, **2**, 231 (1946).
67. Bricard J., *Compt. rend.*, **223**, 1164 (1946).
68. Davies C. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S. 64 (1954).
69. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **84**, 25 (1910—11).
70. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **90**, 219 (1914).
71. Gans R., *Ann. Phys. Lpz.*, **76**, 29 (1925).
72. Mecke R., *Ann. Phys. Lpz.*, **61**, 471; **62**, 623 (1920).
73. Ellison J. Mc. K., Peetz C. V., *Proc. Phys. Soc.*, **70**, 109 (1959).
74. Hodgkinson J. R., Greenleaves I., *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 577 (1963).
75. Brinkworth R. J., *Brit. J. Appl. Phys.*, **13**, 331 (1962).
76. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., *Smoke* London, 1932.
77. Chandrasekhar S., *Radiative Transfer*, London, 1950.
78. Chu C.-M., Churchill S. W., *J. Phys. Chem.*, **59**, 855 (1955).
79. Chu C.-M., Clark G. C., Churchill S. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1303 (1957).
80. Scott P. H., Churchill S. W., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1300 (1958).
81. Ruedy R., *Canad. J. Res. A*, **22**, 53 (1944).
82. Ruedy R., *Canad. J. Res. A*, **19**, 117 (1941).
83. Ruedy R., *Canad. J. Res. A*, **20**, 25 (1942).
84. Stull V. R., Plass G. N., *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, 121 (1960).
85. Deirmendjian D., Clasen R., Vizee W., *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 620 (1961).
86. Hodgkinson J. R., Staub, **23**, 374 (1963).
87. Dennis W. L., *Internat. J. Air Wat. Poll.*, **5**, 34 (1961).
88. Herman B. M., *Quart. J. R. Met. Soc.*, **88**, 143 (1962).
89. Sleicher C. A., Churchill S. W., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1819 (1956).
90. Druett H. A., *Nature*, **201**, 611 (1964).
91. Stevenson A. F., Heller W., Wallach M. L., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1789 (1961).
92. Wallach M. L., Heller W., Stevenson A. F., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1796 (1961).
93. Chin J. H., Sliepcevich C. M., Tribus M., *J. Phys. Chem.*, **59**, 841, 845 (1955).
94. Hodgkinson J. R., цит. по **20**, p. 87.
95. La Mer V. K., Inn E. C. Y., Wilson I. B., *J. Colloid Sci.*, **5**, 471 (1950).
96. Johnson I., La Mer V. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1184 (1947).
97. Kitani S., *J. Colloid Sci.*, **15**, 287 (1960).
98. Simpson G. C., *Quart. J. R. Met. Soc.*, **38**, 291 (1912).
99. Naik Y. G., *J. Colloid Sci.*, **9**, 393 (1954).
100. Naik Y. G., Joshi R. M., *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 733 (1955).
101. Middleton W. E. K., *Visibility in Meteorology*, Toronto, 1941.
102. Sawyer K. F., *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, 4th Ed., London, 1950.

103. Langmuir I., O. S. R. D. Report № 940, Washington D. C.: Office of Technical Services, 1942.
104. Langstroth G. O., Johns M. W., Wolfson J. L., Baths H. F., Can. J. Res., 25, 49 (1947).
105. Blackwell H. R., J. Opt. Soc. Am., 36, 624 (1946).
106. Bennett M. G., Quart. J. R. Met. Soc., 56, 29 (1930).

Дополнительная литература

107. Hodkinson J. R., The Optical Measurements of Aerosols, in «Aerosol Science», ed. by C. N. Davies, Academic Press, 1966.
108. Шифрин К. С., Голиков В. И., Труды ГГО, вып. 170, 1965.
109. Kerker M., J. Phys. Chem., 67, 2577 (1963); J. Coll. Sci., 19, 213, 223 (1964).

Глава 5

КОАГУЛЯЦИЯ

Одно из наиболее интересных свойств аэрозолей — их непрерывная и самопроизвольная коагуляция. Частицы любого вещества при соприкосновении сливаются или слипаются, аэрозоль становится постепенно все более грубым и, наконец, выпадает в виде хлопьев. Впервые ясное доказательство коагуляции дымов было получено Толменом и его сотрудниками¹, измерявшими изменения интенсивности конуса Тиндалля в находящемся в камере дыме. Весовая концентрация дыма уменьшалась с течением времени линейно, интенсивность конуса Тиндалля убывала быстрее, чем концентрация, и кинетика убывания выражалась кривой линией. Установив зависимость показаний тиндаллиметра от весовой концентрации и среднего размера частиц дыма на основе независимых экспериментов, авторы пришли к выводу, что быстрое падение интенсивности конуса Тиндалля может быть объяснено лишь коагуляцией дыма. Однако эти опыты не позволяли получить сведений о числе и размере частиц в каждый момент времени в различных аэрозолях. Правильное объяснение природы процесса коагуляции было дано лишь в основополагающих исследованиях Уайтлоу-Грея² с сотрудниками, которые впервые разработали надежные методы счета частиц в аэрозолях (см. главу 7) и затем применили их для определения изменения числа частиц с течением времени, т. е. вида кривой коагуляции. Они показали, что коагуляция очень многих аэрозолей подчиняется простому закону. Если n — число частиц в 1 см^3 в некоторый момент времени t , а n_0 — в момент образования дыма, то:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = Kt \quad (5.1)$$

где K — постоянная. Таким образом, если величину, обратную числу частиц в данном объеме аэрозоля, изобразить графически в функции времени, то почти во всех случаях получается прямая (рис. 5.1). Обозначив $1/n = \sigma$ и $1/n_0 = \sigma_0$, получим:

$$\sigma = \sigma_0 + Kt \quad (5.2)$$

где σ представляет собой объем, приходящийся в среднем на одну

аэрозольную частицу. Величина n называется счетной концентрацией аэрозоля. Константа K определяет наклон прямой и называется константой коагуляции. Уравнение (5.1) по форме аналогично уравнению Резерфорда для скорости рекомбинации газовых ионов. Последнее, как известно, справедливо и для скорости рекомбинации тяжелых атмосферных ионов и скорости убывания концентрации ядер конденсации, однако для аэрозолей K обычно меньше чем для ионов. Из уравнения (5.1) легко видеть, что скорость убывания счетной концентрации из-за коагуляции зависит лишь от квадрата концентрации частиц и константы коагуляции, а именно:

$$-\frac{dn}{dt} = Kn^2 \quad (5.3)$$

Таким образом, на ранних стадиях, когда счетная концентрация аэрозоля велика, коагуляция протекает с большой скоростью, но затем она быстро падает. Сравнение экспериментальных величин K для большого числа аэрозолей при нормальных температуре и давлении показывает, что процесс коагуляции не очень сильно зависит от природы аэрозоля:

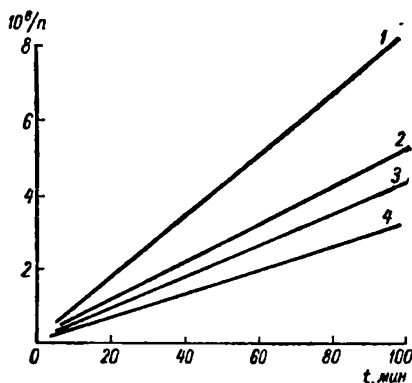


Рис. 5.1. Изменение объема, приходящегося на одну частицу, со временем для различных аэрозолей¹⁵:

1 — бензолазо-β-нафтол; 2 — окись кадмия; 3 — хлорид аммония; 4 — стеариновая кислота.

	$K \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{сек}$		$K \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{сек}$
Хлорид аммония	0,60	Олеиновая кислота	0,51
Окись железа	0,66	Смола	0,49
Окись магния	0,83	Парафиновое масло	0,50
Окись кадмия	0,80	n-Ксилолазо-β-нафтол	0,63
Стеариновая кислота	0,51		

Полученная Джиллеспи и Ленгстротом³ значительная разница в величине K для различных аэрозолей объясняется, по-видимому, наличием больших электрических зарядов на частицах.

Скорость коагуляции аэрозолей с высокой счетной концентрацией удобно характеризовать временем, в течение которого число частиц уменьшается вдвое. Подставляя в уравнение (5.2) $\sigma = 2\sigma_0$, находим $t = \sigma_0/K = 1/n_0K$. Так, для аэрозоля стеариновой кислоты ($K = 0,51 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$) при концентрации 10^{11} частиц/ см^3 получим $t = 0,02 \text{ сек}$; при $10^6/\text{см}^3$ — 33 мин; а при $10^5/\text{см}^3$ — 5,5 ч. Мы видим, что при высокой счетной концентрации коагуляция протекает настолько быстро, что число частиц в 1 см^3 по прошествии

нескольких минут практически уже не зависит от начальной концентрации. Например, при $K=0,51 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$, время, в течение которого число частиц в 1 см^3 станет равным $2,5 \cdot 10^6$, будет почти одно и то же как при начальной концентрации $5 \cdot 10^{12}$, так и при $5 \cdot 10^8 \text{ см}^3$. Этим объясняется, почему в дымах, полученных из разных количеств вещества, счетная концентрация к моменту исследования аэрозоля может сделаться практически одинаковой, хотя средний размер частиц и различен.

КИНЕТИКА БРОУНОВСКОЙ КОАГУЛЯЦИИ

Кинетика коагуляции системы мелких сферических частиц, сливающихся при столкновении в более крупные была разработана много лет назад Смолуховским^{4,5}. Он предположил, что частицы коагулирующего зольа сталкиваются в результате броуновского движения, и некоторая доля таких столкновений приводит к соединению частиц друг с другом, таким образом уменьшается общее число индивидуальных частиц. Поскольку теория Смолуховского имеет фундаментальное значение при изучении коагуляции аэрозолей, мы дадим здесь ее краткое изложение. Для более полного ознакомления следует обращаться к оригинальной работе, а также к статьям Фукса^{6,7}, Чандрасекхара⁸ и Цебея⁹.

Рассмотрим сферу радиуса S , находящуюся внутри системы частиц, беспорядочно распределенных в пространстве, объем которого велик по сравнению с суммарным объемом частиц. Предположим, что каждая частица, диффундирующая к поверхности сферы, прилипает к ней. Смолуховский показал, что если n — число частиц в единице объема, то в единицу времени сфера поглощает $4\pi D S n$ частиц (где D — коэффициент диффузии частиц). Если вместо одной неподвижной сферы все частицы действуют как центры поглощения частиц, т. е. происходит коагуляция, то скорость исчезновения частиц в единице объема выразится следующим образом:

$$-\frac{dn}{dt} = 2\pi D S n^2 \quad (5.4)$$

если предположить, что D и S одинаковы для всех частиц. Так как все частицы участвуют в процессе диффузии, то вместо D следует писать сумму $(D_1 + D_2)$ коэффициентов диффузии двух сталкивающихся частиц, а S следует заменить на $(S_1 + S_2)/2$, где S_1 и S_2 — радиусы сфер действия частиц. Если эти радиусы равны удвоенным радиусам частиц, то последние будут коагулировать лишь при соприкосновении; если же они больше удвоенных радиусов — это значит, что частицы будут коагулировать уже при сближении на такое расстояние, когда центр одной попадает внутрь сферы действия другой. Подставляя эти величины в уравнение (5.4), имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = \pi (D_1 + D_2) (S_1 + S_2) n^2 \quad (5.5)$$

Процесс диффузии является результатом броуновского движения отдельных частиц. Как было показано Эйнштейном (см. стр. 85), величина D равна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N} \quad (5.6)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; N — число Авогадро; η — вязкость среды; r — радиус частиц. Подставляя значения D_1 и D_2 в уравнение (5.5), имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{RT}{6\eta N} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (S_1 + S_2) n^2 \quad (5.7)$$

где r_1 и r_2 — радиусы двух сталкивающихся частиц.

Если теперь предположить, что отношение s радиуса сферы действия к радиусу частицы для всех частиц одинаково, мы получим:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{RTs}{6\eta N} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} n^2 \quad (5.8)$$

и, если все частицы одного размера ($r_1 = r_2 = r_3 = \dots$), то

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2}{3} \cdot \frac{RTs}{\eta N} n^2 \quad (5.9)$$

Так как R , T , s , η и N постоянны, то после интегрирования получаем:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{RTs}{\eta N} t \quad (5.10)$$

где n — число частиц в единице объема в момент времени t , а n_0 — та же величина при $t=0$. Обозначая $1/n$ через σ и $1/n_0$ через σ_0 , получим уравнение

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{2}{3} \cdot \frac{RTs}{\eta N} t \quad (5.11)$$

из которого следует, что между приходящимся на долю одной частицы объемом и временем коагуляции должна существовать линейная зависимость. В это уравнение не входит размер частицы. Это значит, что золи с частицами разного размера должны коагулировать с одной и той же скоростью.

УРАВНЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ МОНОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Уравнение (5.11) непосредственно не применимо для случая, когда средняя длина свободного пробега молекул газообразной среды l имеет тот же порядок, что и радиус r частиц аэрозоля. В этом случае следует ввести поправку Канингэма ($1 + Al/r$), где A — постоянная (для размеров частиц, обычно встречающихся в дымах, $A \approx 0,9$). Таким образом, для монодисперсного аэрозоля имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2}{3} \frac{RTs}{\eta N} \left(1 + A \frac{l}{r} \right) n^2 \quad (5.12)$$

Выражая r через n , интегрируя и переходя к приходящимся на долю одной частицы объемам σ и σ_0 , мы получаем уравнение ¹⁰:

$$\frac{1}{3}(\sigma - \sigma_0) - \frac{C}{2}(\sigma^{2/3} - \sigma_0^{2/3}) + C^2(\sigma^{1/3} - \sigma_0^{1/3}) - C^3 \ln \frac{\sigma^{1/3} + C}{\sigma_0^{1/3} + C} = Kt \quad (5.13)$$

где $C = \frac{Aln^{-1/3}}{r}$ и $K = \frac{2}{3} \cdot \frac{RTs}{\eta N}$.

Согласно этому уравнению, кинетика коагуляции аэрозолей, строго говоря, не выражается прямой линией, однако кривизна графика очень мала. Если $C=0$, т. е., если поправкой Каннингэма можно пренебречь, получается исходное линейное уравнение Смолуховского.

Если вернуться к уравнению (5.9) и предположить, что частицы соединяются лишь при соприкосновении ($s=2$), то для простейшего случая — начальной стадии коагуляции монодисперсного аэрозоля, состоящего из сферических частиц, получим выражение

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{4RT}{3\eta N} \left(1 + A \frac{l}{r}\right) t$$

из которого следует, что K не постоянно, а уменьшается в процессе коагуляции по мере того, как средний радиус частицы растет. Однако экспериментально полученные графики коагуляции в пределах точности опыта представляют собой прямые линии, за исключением случая очень мелких частиц, когда обнаруживается кривизна. Подставляя числовые значения величин при 20°C , т. е. $R = 8,3 \cdot 10^7$, $T = 293$, $\eta = 1,82 \cdot 10^{-4}$, $N = 6,1 \cdot 10^{23}$, $Al = 9 \cdot 10^{-6}$, и принимая $r = 0,125 \text{ мк}$ (рассчитано по весовой концентрации стандартного аэрозоля стеариновой кислоты: $n = 2 \times 10^6/\text{см}^3$, $\rho = 0,89$), находим $K = 0,51 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$. Средняя величина K , полученная из большого числа опытов, равна $0,523 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$. Это замечательное совпадение теории с опытом в некоторой степени обманчиво, так как экспериментальное значение K осреднено за значительный промежуток времени, тогда как для правильного сравнения необходима величина, соответствующая ранним стадиям коагуляции. Однако между этими двумя величинами, действительно, получилось бы хорошее совпадение, если было бы учтено распределение частиц аэрозоля по размерам и при вычислении K на различных стадиях коагуляции использован действительный средний радиус частиц ¹¹. Недавно опубликованная работа с монодисперсными аэрозолями диоктилфталата ¹², по-видимому, подтверждает теорию Смолуховского*.

* Изложенная здесь теория коагуляции в диффузионном режиме применима лишь к аэрозолям с $r \geq 0,1 \text{ мк}$. Для более мелких частиц в теорию следует ввести поправку на «скачок концентрации» у поверхности поглощающей сферы, аналогичную поправке в теории испарения мелких капелек (см. стр. 100). Для аэрозолей же с $r \leq 0,001 \text{ ммк}$ (10 А) коагуляция идет в газокинетическом режиме, т. е. скорость ее выражается известной формулой для числа столкновений между газовыми молекулами, см. ^{60, 61}. (Прим. ред.)

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ

Теперь мы имеем возможность рассмотреть влияние ряда факторов на процесс коагуляции аэрозолей в результате диффузии частиц. Их можно разделить на две группы. К первой относятся те факторы, которые влияют на вероятность столкновения между частицами, например, размер, распределение по размерам и распределение электрических зарядов частиц, а также температура и давление газа. Ко второй относятся форма и структура частиц и влияние адсорбированных на частицах паров, т. е. факторы, от которых зависит, слипаются ли диффундирующие частицы при столкновении или нет. Влияние электрических зарядов частиц и перемешивания на коагуляцию, а также акустическая коагуляция для удобства будут рассмотрены отдельно.

ВЕСОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Приведенные на рис. 5.2 графики хорошо иллюстрируют влияние весовой концентрации на скорость коагуляции. Мы видим, что хотя величина σ_0 во всех случаях практически одна и та же, кон-

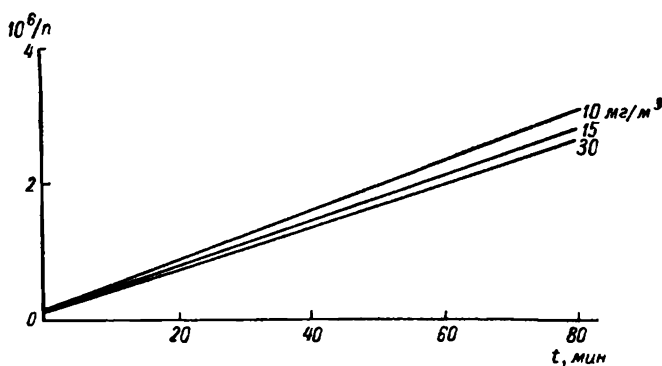


Рис. 5.2. Влияние весовой концентрации на скорость коагуляции дыма стеариновой кислоты в стандартных условиях².

станта коагуляции K , определяемая наклоном прямой, растет с уменьшением весовой концентрации. Этот эффект объясняется тем, что крупные частицы коагулируют медленнее мелких. Влияние среднего размера частиц на скорость коагуляции можно ясно видеть также из результатов опытов¹³ с дымами хлорида аммония при весовой концентрации 60; 30; 15; 7,5; 3 и 1 мг/см³. Если предположить, что исходная счетная концентрация во всех случаях одинакова, то средние радиусы частиц относились друг к другу, примерно, как 4:3:2,5:1,4:1. При счетной концентрации дымов $10^6/\text{см}^3$ средние радиусы частиц находились в пределах 0,21—0,054 мк. В шести полученных графиках в координатах (σ, t)

с уменьшением весовой концентрации наклон кривой к оси абсцисс постепенно увеличивался и соответствующие значения константы K , а именно: 0,55; 0,61; 0,70; 0,87; 1,30; $1,70 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{сек}$ — ясно показывают, что скорость коагуляции быстро растет с уменьшением среднего размера частиц. Дополнительным экспериментальным подтверждением этого явления можно считать значение $K=1,5 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{сек}$, для очень мелких частиц, испускаемых нагретой платиновой проволокой¹⁴, а также $K=3,2 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{сек}$ для высокодисперсного дыма, полученного пропусканием потока тщательно профильтрованного воздуха через металлическую трубку,

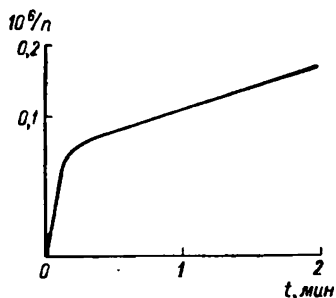


Рис. 5.3. Зависимость объема, приходящегося на одну частицу, от времени в ранней стадии коагуляции¹⁵.

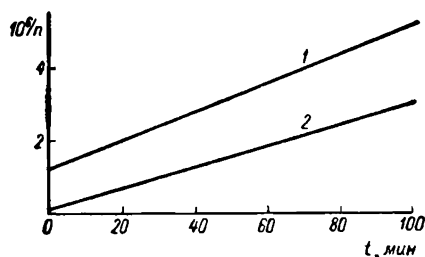


Рис. 5.4. Влияние полидисперсности на скорость коагуляции дымов, полученных из канифоли возгонкой из чашки (1) и испарением в потоке горячего воздуха (2).

нагреваемую током¹⁵. Из этого следует, что если частицы очень малы, как, например, в ранней стадии образования конденсационного аэрозоля, коагуляция протекает быстрее, и неправильно предполагать, что величина K сохраняется постоянной; в начале процесса образования аэрозоля она, несомненно, значительно больше, и в действительности график, вероятно, имеет форму, показанную на рис. 5.3. Экспериментально обнаружить наличие начального весьма крутого участка графика очень трудно.

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

Прежде всего, отметим, что и моно- и полидисперсность — чисто статистические понятия. Ни одна коагулирующая система не может быть монодисперсной, даже если первоначально она была таковой. В зависимости от своего происхождения система может состоять из частиц с узким или широким интервалом размеров. Дымы, полученные при продувании с большой скоростью горячего профильтрованного воздуха над нагреваемой лодочкой с испаряющимся веществом, значительно более монодисперсны, чем дымы, образующиеся при нагревании помещенной прямо в камеру

чашки с веществом и перемешивании воздуха в камере вентилятором¹¹. При этом первые всегда коагулируют медленнее вторых (рис. 5.4). Весьма полидисперсные дымы, образующиеся в дуговом разряде (например, дым окиси кадмия) или при сжигании в воздухе (дым окиси магния), коагулируют быстро. Таким образом, несомненно, что аэрозоли коагулируют тем медленнее, чем ближе они к монодисперсности. Этот вывод согласуется и с теорией. При попытке¹² точно рассчитать влияние полидисперсности на коагуляцию возникают значительные трудности, однако из уравнения коагуляции легко доказать, что вероятность столкновения между частицами неодинакового размера больше, чем в случае одинаковых частиц. Впрочем, если разница в размерах невелика, этот эффект незначителен. Основное уравнение для скорости коагуляции аэрозоля можно записать в форме:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{RTs}{6\eta N} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \left(1 + A \frac{l}{r}\right) n^2 \quad (5.14)$$

где $r = (r_1 + r_2)/2$. При столкновении двух частиц одного размера ($r_1 = r_2$) член $(r_1 + r_2)^2 / r_1 r_2$ имеет минимальное значение, равное 4, скорость коагуляции при этом наименьшая. Ясно, что этот член будет быстро возрастать с увеличением разности размеров сталкивающихся частиц, т. е. частицы, значительно различающиеся по размеру, будут коагулировать гораздо быстрее, чем одинаковые. Впрочем, в реальных аэрозолях эффект полидисперсности значительно сокращается. В табл. 5.1 приведены средние значения фактора $(r_1 + r_2)^2 / 4r_1 r_2$ для разных интервалов дисперсности в предположении, что аэрозоль содержит равное число частиц всех содержащихся в интервале размеров. Даже очень широкие интервалы сравнительно мало влияют на среднюю величину этого фактора, а следовательно, и константы коагуляции. Ведь большинство столкновений приходится на частицы почти одинакового размера, значит, большая величина фактора полидисперсности при столкновении сильно различающихся по размерам частиц компенсируется сравнительной редкостью таких столкновений.

Таблица 5.1
Средние значения фактора $(r_1 + r_2)^2 / 4 r_1 r_2$

Область значений радиусов, мк	Средние значения фактора $\frac{(r_1 + r_2)^2}{4r_1 r_2}$	Область значений радиусов, мк	Средние значения фактора $\frac{(r_1 + r_2)^2}{4r_1 r_2}$
1	1,00	1—5	1,19
1—2	1,06	1—6	1,21
1—3	1,11	1—7	1,24
1—4	1,15	1—8	1,27

В полидисперсных аэрозолях коагуляция может происходить также и другим путем. Под влиянием гравитационных или центробежных сил крупные частицы движутся быстрее мелких, и тем самым увеличивается вероятность столкновения тех и других. Коагуляция за счет разности скоростей оседания (именуемая иногда «ортокинетической коагуляцией»¹⁶⁾ в высокодисперсных дымах с малым интервалом размеров частиц пренебрежимо мала, но она может играть важную роль в природных облаках и туманах, где разница в скоростях оседания капель значительна.

Рассмотрим аэрозоль, содержащий ряд групп сферических частиц со средними радиусами $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$, причем разность между соседними значениями r постоянна и равна Δr . Обозначим число частиц каждой группы в 1 см^3 через $n_1 \Delta r, n_2 \Delta r, \dots, n_n \Delta r$. Если частицы падают со скоростями $v_1, v_2, \dots, v_n \text{ см/сек}$, то число столкновений в секунду типа 2—1 (соударение частицы радиуса r_2 с частицей радиуса r_1) можно найти, рассматривая объем, «прочесываемый» за 1 сек падающей частицей. Так, частица 2 столкнется со всеми частицами 1, центры которых находятся внутри цилиндра радиусом $r_2 + r_1$ и длиной $v_2 - v_1$. Подобные соотношения справедливы для всех других типов столкновений. Таким образом, полное число столкновений за 1 сек в 1 см^3 равно:

$$N = \pi \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (r_i + r_j)^2 (v_j - v_i) n_j \Delta r \cdot n_i \Delta r$$

Если n — известная функция r , а v определяется законом Стокса, то можно оценить частоту столкновений. Необходимо только учесть, что эффективность захвата падающей частицей более мелких частиц может быть значительно меньше единицы (глава 6) *.

ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДЫ

Из выражения $K = 4RT(1 + Al/r)/3\eta N$ мы видим, что скорость коагуляции монодисперсного аэрозоля зависит не только от радиуса частиц, но также от абсолютной температуры T , вязкости газа η и длины свободного пробега l его молекул. Насколько нам известно, никаких систематических измерений скорости коагуляции при повышенных температурах сделано не было. Из теоретического выражения видно, что рост K не будет пропорциональным абсолютной температуре (так как вязкость газа также растет с повышением температуры), но в целом K должно возрастать с температурой.

* Гравитационная коагуляция водяных капелек в облаках играет чрезвычайно важную роль в образовании атмосферных осадков. (Прим. ред.)

В газах с малой вязкостью скорость коагуляции должна быть большой, однако нам неизвестны какие-либо экспериментальные данные по коагуляции в газообразных средах помимо воздуха. Возможно, однако, что к этому имеют отношение некоторые опыты Кольшюттера и Элерса¹⁷. Они возгоняли цинк и другие металлы в различных газах и нашли, что размер частиц в осадках тем больше, чем ниже вязкость газа.

Из выражения для K видно, что влияние понижения давления сказывается лишь в увеличении I , так как, за исключением области очень низких давлений, вязкость газа должна оставаться неизменной. Опыты на аэрозолях окиси железа при разных давлениях^{18, 19} ясно показали, что скорость коагуляции заметно растет по мере того, как давление газа падает. Кривые коагуляции для давлений ниже атмосферного были получены следующим образом¹⁹.

Внутри колбы, давление в которой было понижено до желаемой величины, разбивали стеклянную ампулу с раствором пентакарбонилла железа в эфире. Затем колбу облучали, вращая ее между двумя дуговыми лампами. Через определенное время, в течение которого происходила коагуляция аэрозоля окиси железа, в колбу впускали профильтрованный воздух, пока не достигалось атмосферное давление. Затем в течение 30 мин через определенные интервалы времени с помощью ультрамикроскопа измеряли счетную концентрацию дыма. Из полученного таким путем графика (в координатах: приходящийся на 1 частицу объем — время) путем экстраполяции к моменту впуска воздуха в колбу определялось значение σ , до которого скоагулировал дым при пониженном давлении. Этот опыт был проведен несколько раз при одном и том же начальном давлении, но при разных промежутках времени от начала опыта до момента впуска воздуха. Все полученные графики $1/n - t$ линейны, причем угол их наклона возрастает при уменьшении давления (рис. 5.5). Значения $1/n_0$ для приведенных на рисунке случаев различаются очень сильно, указывая на то, что первичные частицы в дымах тем крупнее, чем ниже давление. Микроскопическое исследование агрегатов подтвердило этот вывод.

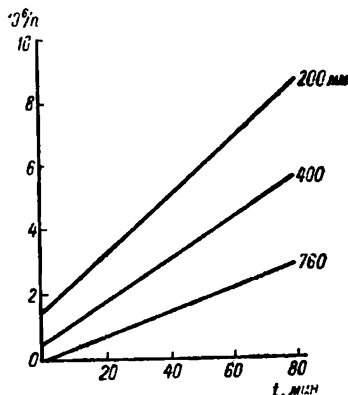


Рис. 5.5. Влияние давления на скорость коагуляции¹⁹.

ФОРМА ЧАСТИЦ

При выводе уравнений коагуляции предполагалось, что частицы имеют сферическую форму. В аэрозолях, состоящих из сферических жидких капелек, новые частицы, образующиеся при столкновении, также сферичны, но в аэрозолях твердых веществ агрегаты имеют неправильную форму, даже если первичные частицы были шарообразны. Однако неправильность формы не будет резко выражена, пока не образуются цепочки, а так как незначительное отклонение от сферической формы очень слабо влияет на скорость падения и подвижность частицы, то скорость

коагуляции также должна мало измениться. В случае же образования длинных цепочек можно ожидать значительного изменения подвижности, а следовательно, и скорости коагуляции. По свидетельству Вигнера и Маршалла²⁰, выведенное Мюллером²¹ уравнение коагуляции золей с частицами в форме очень длинных стержней приблизительно согласуется с экспериментальными данными по коагуляции гидрозолей с такими частицами. Константа коагуляции в этом случае значительно больше, чем по уравнению Смолуховского. Однако в общем и целом экспериментальные данные показывают, что форма частиц не оказывает значительного влияния на скорость коагуляции аэрозолей. Величина K для дымов стеариновой и олеиновой кислот близка к теоретической, тогда как для окиси железа при той же весовой концентрации она лишь на 30% больше. Если дать этим дымам скоагулировать до такой степени, чтобы их частицы можно было видеть под микроскопом, то обнаруживается, что агрегаты частиц стеариновой кислоты, хотя и не строго сферичны, но обладают компактной формой, тогда как агрегаты окиси железа имеют рыхлую цепочечную структуру. Если бы ультрамикроскопические частицы имели ту же форму, что и частицы микроскопических размеров, то следовало бы ожидать, что константы коагуляции этих двух дымов будут значительно различаться. Однако электронномикроскопические исследования ясно показывают, что цепочечные агрегаты окиси железа составлены из отдельных частиц приблизительно сферической формы.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ПАРОВ

Мы видели выше, что значения K для различных аэрозолей, полученные экспериментально, довольно хорошо согласуются с величиной, вычисленной по теории Смолуховского в предположении, что все столкновения между частицами приводят к коагуляции. Нередко высказывалось предположение, что тонкий слой адсорбированного на аэрозольных частицах пара или жидкости может так изменить их поверхность, что при столкновении частицы не будут обязательно слипаться. Многочисленные опыты, проведенные в этом направлении преимущественно советскими исследователями, дали противоречивые результаты. Одна из главных причин расхождений состоит в том, что в большинстве опытов посторонние пары присутствовали уже при образовании аэрозоля. При этом любой наблюдаемый эффект мог быть результатом одновременного действия этих паров и на конденсацию при образовании аэрозоля и на коагуляцию. Кроме того, скорость коагуляции не определялась непосредственно по скорости изменения концентрации частиц, а оценивалась по скорости оседания агрегатов и их размерам.

Первыми точными исследованиями следует считать опыты Радушкевича и Чугуновой²², которые нашли, что пары метанола, этанола и олеиновой кислоты не влияют на скорость коагуляции дыма хлорида аммония, но пары фенола обладают заметным ста-

билизирующим действием. Петрянов, Тихомиров и Туницкий²³ не смогли обнаружить никакой разницы в скорости коагуляции (измеренной по наклону графика $1/n - t$) дыма окиси железа, полученного фотолизом пентакарбонила железа в чистом воздухе и в воздухе, насыщенном парами фенола.

В систематическом исследовании Артемова²⁴ аэрозоли минерального масла, стеариновой кислоты и парафина получались конденсацией пара нагретого вещества в потоке чистого воздуха — таким образом, исключалась любая возможность влияния постороннего пара на образование аэрозоля. Затем аэрозоль впускался в камеру, куда предварительно вводилось определенное количество пара постороннего вещества, и он перемешивался вентилятором, а затем скорость коагуляции определялась путем счета числа частиц в ультрамикроскопической ячейке через определенные промежутки времени. Эффект седиментации за время опыта был невелик вследствие малой начальной весовой концентрации (25 мг/м^3) и практической монодисперсности аэрозоля. Были приняты меры предосторожности для исключения возможности конденсации самого постороннего пара за время исследования коагуляции. Радиус частиц был порядка $0,1 \text{ мк}$, и концентрация посторонних паров в камере изменялась от $0,5 \text{ мг/м}^3$ до насыщения. Скорость коагуляции в парах фенола, олеиновой кислоты, глицерина и воды равнялась (в пределах ошибки эксперимента) скорости коагуляции в чистом воздухе, определенной в контрольных опытах.

Хотя эти опыты и показывают, что адсорбционные слои на аэрозольных частицах не влияют на скорость коагуляции, все же следует ожидать некоторого замедления коагуляции под влиянием посторонних паров в тех случаях, когда абсорбция или адсорбция пара вызывает заметное изменение формы частиц. Именно этот эффект и наблюдал Артемов²⁵ при исследовании влияния атмосферной влажности на коагуляцию дыма хлорида аммония, когда он нашел, что при относительной влажности $\geq 30\%$ $K = 0,3 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{мин}$, при 35% — $0,23 \cdot 10^{-7}$, а при 40% — $0,175 \cdot 10^{-7}$. По опытам Джиллесли и Ленгстрота^{26, 27}, скорость исчезновения дыма хлорида аммония несколько возрастает с увеличением влажности при влажности ниже 60% . Хотя авторы приписали этот эффект, главным образом, возрастанию потерь частиц дыма с увеличением влажности, все же их результаты указывают на уменьшение константы коагуляции при повышении влажности.

Форма осажденных частиц (агрегатов) хлорида аммония, образованных в воздухе с низкой влажностью, заметно отличается от сферической, но с увеличением влажности приближается к таковой. Таким образом, поведение дыма хлорида аммония в присутствии паров воды можно объяснить, если принять, что константа коагуляции возрастает с отклонением формы частиц от сферической, т. е. с увеличением радиуса сферы действия частиц. Это соображение подтверждается опытами с дымом *n*-нитрозоди-

метиланилина²⁵. Константа коагуляции этого дыма в присутствии аммиака заметно увеличивается, а в присутствии паров органических растворителей падает. При этом в чистом воздухе агрегаты нитрозодиметиланилина имеют дендритную форму, в присутствии паров растворителей наблюдается тенденция к образованию сферических агрегатов, а в присутствии аммиака агрегаты становятся нитевидными. Подобным же образом можно считать, что ускорение коагуляции дыма стеариновой кислоты, вызванное добавлением небольшого количества газообразного аммиака, происходит благодаря образованию на поверхности частиц стеариновой кислоты игловидных кристаллов стеарата аммония.

Разумно было бы заключить, что в присутствии посторонних паров скорость коагуляции изменяется лишь в аэрозолях, состоящих из твердых частиц, и что причина изменения состоит не в увеличении или уменьшении эффективности столкновения, а в изменении формы образующихся агрегатов. С другой стороны, некоторые опыты²⁸ как будто показывают, что скорость агрегации аэрозолей, частицы которых имеют значительное давление пара, например водяных туманов, увеличивается в присутствии веществ, снижающих давление пара, в частности хлорида кальция. Механизм этого эффекта был исследован на микроскопических и макроскопических системах²⁹. Данные по рассеянию света и скорости седиментации аэрозолей, а также электронные микрофотографии частиц³⁰ показывают, что некоторые пары оказывают специфическое влияние на скорость агрегации некоторых аэрозолей.

ВЛИЯНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ СИЛ

Экспериментальные значения констант коагуляции K на 20—25% выше рассчитанных по исправленному уравнению Смолуховского для скорости коагуляции монодисперсного аэрозоля $K = 4kT(1 + A/r)/3\eta$. Это отклонение обычно приписывают влиянию полидисперсности, поскольку полидисперсная система должна коагулировать быстрее монодисперсной. Однако для туманов масла, трикрезилфосфата и серной кислоты увеличение скорости коагуляции за счет полидисперсности составляет лишь несколько процентов (самое большее 10%)³¹. Предполагается, что оставшаяся разница обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, благодаря которым радиус сферы действия каждой аэрозольной частицы возрастает. Хотя, по мнению Бредли³² и Бейшера³³, между частицами дыма при агрегации должны действовать значительные силы сцепления, для коагуляции обычно принимают, что эффективный радиус частицы равен ее геометрическому радиусу, т. е. коагуляция происходит лишь при непосредственном соприкосновении частиц в результате броуновского движения. Влияние ван-дер-ваальсовых сил было рассчитано следующим образом³¹. Согласно общей теории этих сил, энергия взаимодействия беско-

...точно малых элементарных объемов dv_1 и dv_2 двух частиц равна:

$$E = -Q \frac{dv_1 \cdot dv_2}{r^6} \quad (5.15)$$

где Q — константа, имеющая размерность энергии; r — расстояние между dv_1 и dv_2 . Интегрируя это выражение, можно показать, что энергия притяжения двух сферических частиц с радиусами r , центры которых находятся на некотором расстоянии d друг от друга равна:

$$E = -Qf(x) = -\frac{\pi^2 Q}{6x} \left(\frac{2}{x} + \frac{x-1}{x-2} + \frac{x+1}{x+2} - x \ln \frac{x^2}{x^2-4} \right) \quad (5.16)$$

где $x = d/r$.

Таким образом, под влиянием сил Ван-дер-Ваальса скорость коагуляции возрастает на фактор (см. стр. 163)

$$\gamma = \frac{1}{2 \int_2^\infty \frac{1}{x^2} \exp\left(-\frac{Q}{kT} f(x)\right) dx} \quad (5.17)$$

который не зависит от радиуса r частиц. Поэтому константа коагуляции монодисперсного аэрозоля равна:

$$K = \gamma \frac{4kT}{3\eta} \left(1 + A \frac{l}{r} \right) \quad (5.18)$$

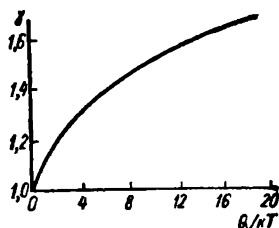


Рис. 5.6. Связь между γ и параметром Ван-дер-Ваальса Q/kT ³¹.

где γ — постоянная, зависящая через Q от природы вещества аэрозоля, но не зависящая от размера частиц. Для полидисперсного аэрозоля:

$$K = \gamma \frac{4kT}{3\eta} \left[1 + \bar{r} \left(\frac{1}{r} \right) + A \overline{\left(\frac{1}{r} \right)} + A \bar{r} \overline{\left(\frac{1}{r^2} \right)} \right] \quad (5.19)$$

где $\bar{r}$, $\overline{1/r}$ и $\overline{1/r^2}$ — средние значения соответствующих величин. Из уравнений (5.16) и (5.17) можно рассчитать множитель γ в виде функции от безразмерной величины Q/kT . График этой зависимости приведен на рис. 5.6. Поскольку Q/kT имеет величину порядка лишь нескольких единиц, γ лишь на несколько процентов больше единицы.

Кроме того, значение γ было определено экспериментально путем измерения скорости коагуляции и величин $\bar{r}$, $\overline{1/r}$ и $\overline{1/r^2}$ для аэрозолей минерального масла, трикрезилфосфата и серной кислоты³¹. Полученные средние значения $\gamma = 1,2 \div 1,3$ соответствуют (рис. 5.6) $Q \approx 2kT$. Эти опыты, по мнению авторов, служат доказательством заметного возрастания скорости коагуляции за счет ван-дер-ваальсовых сил между частицами, эффективный радиус которых становится при этом больше геометрического на 20—30%. Однако необходимо сделать значительно большее число измерений прежде, чем можно будет считать этот вывод твердо установлен-

ным. Неточность метода, примененного для оценки влияния полидисперсности, можно было бы в значительной степени устранить при применении монодисперсных аэрозолей, полученных с помощью генератора Синклера — Ла Мера (глава 2)*.

КОАГУЛЯЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ

Очень простой способ увеличения скорости коагуляции аэрозоля — это турбулизация его с помощью вентилятора. Вихри увеличивают скорость частиц относительно друг друга, поэтому вероятность их столкновения, а следовательно, и скорость коагуляции возрастает. Скорость коагуляции однородных сферических частиц с радиусом r в ламинарном потоке жидкости с градиентом скорости du/dz , перпендикулярным линиям тока, равна⁵:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{32}{3} r^3 n^2 \frac{du}{dz} \quad (5.20)$$

При перемешивании дыма в закрытой камере убыль частиц очень заметна, но обычно трудно определить, какая часть этой убыли обусловлена коагуляцией и какая — увеличивающейся благодаря перемешиванию вероятности осаждения частиц на стенках камеры. Этот вопрос был систематически исследован на примере изучения коагуляции и погерь на стенках дымов хлорида аммония в спокойном и турбулизованном воздухе³⁵. Дым вводили в камеру емкостью $\sim 1 \text{ м}^3$ и через 3 мин от момента образования дыма начинали измерять его счетную (n частиц/ см^3) и весовую (m мг/ м^3) концентрацию; измерения с 30-минутными интервалами велись в течение 5,5 ч. Опыты проводились в спокойном и турбулизованном воздухе при различной степени турбулентности. Для турбулизации воздуха применялась большая пронизанная многочисленными отверстиями лопатка, совершавшая вращательные колебания на 180° с заданной частотой в течение всего опыта. Показания неориентированного термоанемометра, усредненные по различным точкам дымовой камеры, (U , м/мин) принимались за меру турбулентности воздуха. Контрольные опыты, в которых стенки камеры смазывались маслом, показали, что если частица осела на стенку, то она уже не сдувается. Типичные результаты приведены на рис. 5.7 и 5.8.

Очевидно, ни один из этих результатов (включая и данные для спокойного воздуха), полученных для таких больших промежутков времени, нельзя интерпретировать, исходя из предположения, что коагуляция — единственный фактор, ответственный за уменьшение концентрации аэрозоля. Однако эти данные находятся

* Вследствие эффекта «запаздывания» молекулярных сил они, по-видимому, не играют заметной роли при коагуляции аэрозолей с диаметром частиц порядка $0,1 \text{ мк}$ и выше. Иначе обстоит дело с высокодисперсными аэрозолями, в которых молекулярные силы значительно повышают величину константы коагуляции⁶¹. (Прим. ред.)

в хорошем согласии с уравнениями, полученными при отдельном рассмотрении скорости коагуляции аэрозоля и потерь частиц на различных поверхностях. В аэрозоле, содержащем n частиц/см³, вероятность столкновения двух частиц пропорциональна n^2 и скорость исчезновения частиц в результате коагуляции можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_K = -Kn^2 \quad (5.21)$$

где K — константа коагуляции. В турбулентной среде воздух непрерывно омывает различные поверхности, а так как практически все частицы, ударившиеся о поверхность, прилипают к ней³⁸, то происходит уменьшение и весовой и счетной концентрации.

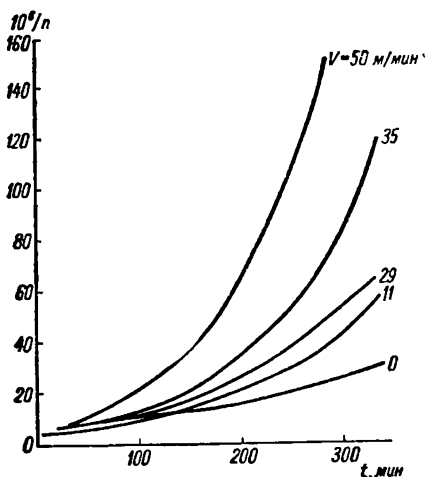


Рис. 5.7. Зависимость объема, приходящегося на одну частицу дыма хлорида аммония, от времени при разной степени турбулентности воздуха³⁵.

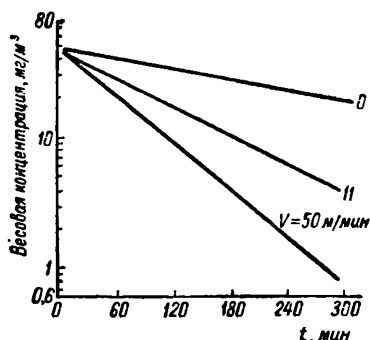


Рис. 5.8. Зависимость весовой концентрации от времени при разной степени турбулентности воздуха³⁵.

Вероятность соударения частицы со стенкой при прочих равных условиях пропорциональна n , и поэтому скорость убыли числа частиц выразится формулой:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_y = -\beta n \quad (5.22)$$

где β — константа потери частиц на стенках.

Таким образом, полная скорость исчезновения частиц равна:

$$\frac{dn}{dt} = -(Kn^2 + \beta n) \quad (5.23)$$

Следовало ожидать, что K и β будут возрастать с увеличением турбулентности, так как при этом увеличивается вероятность столкновения частиц как друг с другом, так и с различными

поверхностями. Для находящегося в камере аэрозоля β должно зависеть от геометрии камеры, так как большая величина отношения поверхности стенок к объему камеры способствует быстрому осаждению частиц на стенках. Кроме того, следовало ожидать, что K и β в какой-то степени зависят и от размера частиц: большая подвижность мелких частиц способствует высокой скорости столкновений между ними, крупные же частицы, обладая большой инерцией, быстро выпадают при отражении воздушных токов от стенок. Все эти соображения подтвердились в работе³⁵.

КОАГУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Применяя теорию коагуляции Смолуховского к очень мелким аэрозольным частицам, несущим электрические заряды, можно показать, что униполярная зарядка должна заметно замедлять коагуляцию, а биполярная — ускорять ее, но в меньшей степени.

ВЛИЯНИЕ УНИПОЛЯРНОЙ ЗАРЯДКИ

На первый взгляд, две одноименно заряженные частицы должны всегда отталкивать друг друга согласно закону Кулона. Однако, когда две частицы конечных размеров сближаются, в них индуцируются заряды противоположного знака, так что наряду с силами отталкивания между ними действуют и силы притяжения. Последние пренебрежимо малы, когда частицы удалены друг от друга, но могут преобладать, если частицы находятся очень близко. Рассмотрим неподвижную сферическую частицу радиуса r с зарядом q_1 , окруженную частицами того же размера с зарядами q_2 . Обозначим электростатическую силу взаимодействия, являющуюся функцией расстояния y между центрами частиц, через $F(y)$ и соответствующий потенциал через $\psi(y)$. Если вероятность столкновения двух незаряженных частиц принять за единицу, то вероятность p столкновения заряженных частиц выражается соотношением⁷:

$$\frac{1}{p} = \int_0^1 \exp \left[\frac{\psi \left(\frac{2r}{x} \right)}{kT} \right] dx \quad (5.24)$$

где $x = 2r/y$.

Для проводящих сфер $F(y)$, по Расселу³⁷, выражается рядом

$$F(y) = \left(1 + 15 \frac{r^6}{y^6} + \dots \right) \frac{q_1 q_2}{y^2} - \left(\frac{2r^3}{y^3} + \frac{3r^5}{y^5} + \frac{4r^7}{y^7} + \dots \right) \left(\frac{q_1^2 + q_2^2}{y^2} \right) \quad (5.25)$$

который при больших y переходит в простую формулу Кулона. Подставляя $q_1 = e$, $q_2 = ne$ ($n \geq 1$), находим:

$$\psi \left(\frac{2r}{x} \right) = \frac{e^2}{2r} \left[n \left(x + \frac{15}{448} x^7 + \dots \right) - (1 + n^2) \left(\frac{x^4}{16} + \frac{x^6}{64} + \frac{x^8}{256} + \dots \right) \right] \quad (5.26)$$

Для $1 \leq n \leq 12 \psi \left(\frac{2r}{x} \right)$ положительно в области $0 < x < 1$, и поэтому $p < 1$. Среднее значение n может превышать 12 лишь при исключительно большой разнице в величине зарядов частиц, и только в этом случае униполярная зарядка будет способствовать коагуляции. Но даже и тогда, так как частицы с большой разницей в зарядах сталкиваются чаще, средняя величина n постепенно уменьшается, а это приводит в конце концов к замедлению коагуляции. Для частиц диэлектрика индукционные силы меньше, чем в проводящих частицах, приблизительно в $(d-1)/(d+2)$ раз (где d — диэлектрическая постоянная), и критическое значение n , выше которого коагуляция ускоряется, еще более возрастает. Эти выводы применимы и к полидисперсным аэрозолям. При малых значениях n и $e^2/2rkT$ индукционными силами можно пренебречь. Тогда:

$$p = \frac{1}{\int_0^1 \exp(\lambda x) dx} = \frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} \quad (5.27)$$

и

$$-\frac{dn}{dt} = K \bar{p} n^2 = K n^2 \left(\frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} \right) \quad (5.28)$$

где

$$\lambda = \frac{q_1 q_2}{2rkT} \quad (5.29)$$

Результаты опытов по выяснению влияния униполярной электрической зарядки на скорость коагуляции аэрозоля не достаточно ясны. В дымах, заряженных одним знаком посредством униполярного электростатического разряда, частицы быстро исчезают². Авторы предположили, что это может быть либо результатом притяжения частиц стенками дымовой камеры, на которых индуцировался заряд противоположного знака, либо следствием индукционных сил, которые в случае большой разницы в зарядах и размерах частиц могли бы вызвать притяжение (а не отталкивание) их друг к другу на близких расстояниях. При более низком потенциале зарядки были получены слабее заряженные, но более униполярные дымы, и не было обнаружено разницы в стабильности униполярно заряженных и нейтральных аэрозолей¹⁰. Усовершенствовав метод униполярной зарядки аэрозолей в коронном разряде, Фукс и Петрянов³⁸ получили высоко заряженные аэрозоли с более высокой степенью униполярности, чем в опытах Уайтлоу-Грея и Паттерсона², и подтвердили вывод последних, что униполярно заряженные аэрозоли значительно менее устойчивы, чем незаряженные. Некоторые данные о скорости убывания счетной концентрации униполярно заряженных масляных туманов показаны на рис. 5.9. Обнаруженное быстрое уменьшение числа частиц фактически является результатом их взаимного отталкивания под влиянием униполярных зарядов. Скорость уменьшения концентрации частиц

за счет этого эффекта, впервые описанного Таунсендом³⁹, выражается уравнением

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi Dn^2 r \lambda \quad (5.30)$$

которое объясняет почти линейную зависимость между обратной счетной концентрацией и временем.

Так как действительная скорость коагуляции в случае униполярной зарядки при неодинаковых зарядах частиц дается выражением

$$-\frac{dn}{dt} = K \bar{p} n^2 = 8\pi D n^2 \left(\frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} \right) \quad (5.31)$$

то суммарная скорость уменьшения счетной концентрации за счет коагуляции и электростатического рассеяния в этом случае имеет вид

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi D n^2 \left(\frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} + \lambda \right) \quad (5.32)$$

а отношение суммарной скорости к скорости коагуляции незаряженного аэрозоля равно

$$m = \left(\frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} \right) + \lambda = \left(\frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} + \lambda \right) = \left(\frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} \right) > 1 \quad (5.33)$$

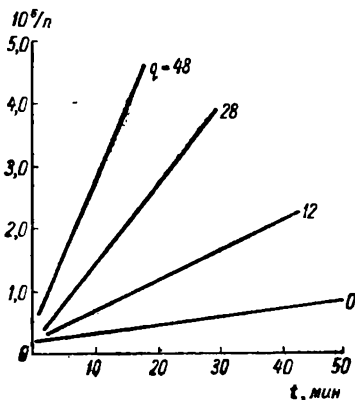


Рис. 5.9. Изменение объема, приходящегося на одну частицу, со временем для униполярно заряженных масляных аэрозолей³⁸.

q — среднее число элементарных зарядов на частице, определенное в начале жизни аэрозоля

радиус $\sim 0,3$ мк, как это было в опытах Яндера и Винкеля⁴⁰, скорость падения концентрации за счет униполярной зарядки увеличивается лишь на $\sim 5\%$. Такой малый эффект едва ли можно было обнаружить методом, использованным Яндером и Винкелем.

Следует сделать три оговорки. Прежде всего, приведенные рассуждения несправедливы при очень большом различии в размерах и зарядах частиц. Для отдельных частиц, размер и заряд которых значительно превышает средние значения, вероятность столкновения с другими частицами может сильно возрастать за счет индукционных сил. При этом крупные сильно заряженные частицы продолжают расти вследствие быстрой коагуляции, и таким путем

могут образовываться очень крупные агрегаты. Кроме того, данный выше анализ, конечно, не применим к перемешиваемым или ламинарно текущим аэрозолям. В этих условиях униполярная зарядка может оказывать значительное стабилизирующее действие⁴⁰. И, наконец, если электрическая зарядка не совсем униполярна, т. е., если аэрозоль содержит небольшое число частиц с зарядами противоположного знака, то они будут двигаться к центру облака или камеры. При этом образуется сферическое скопление частиц в середине камеры⁴¹.

ВЛИЯНИЕ БИПОЛЯРНОЙ ЗАРЯДКИ

При рассмотрении влияния биполярной зарядки на скорость коагуляции мы вновь последуем выводу Фукса⁷. Сначала рассмотрим случай симметричной зарядки: каждой частице с зарядом $+q_i$ соответствует частица того же размера с зарядом $-q_i$. Примером может служить естественная зарядка аэрозолей путем адсорбции ионов из воздуха. Если пренебречь индукционными силами, то вероятность столкновения двух частиц с зарядами q_i и q_k или $-q_i$ и q_k возрастает вследствие зарядки в $\lambda/(\exp \lambda - 1)$ или $\lambda/[1 - \exp(-\lambda)]$ раз. Среднее из этих двух выражений равно:

$$m = \frac{\lambda (\exp \lambda + 1)}{2 (\exp \lambda - 1)} \quad (5.34)$$

Разложив это выражение в ряд, можно показать, что $m > 1$, а это означает, что симметричная биполярная зарядка должна приводить к возрастанию скорости коагуляции, хотя этот эффект выражен гораздо слабее, чем стабилизирующее влияние униполярной зарядки. Наконец, влияние асимметричной биполярной зарядки может либо ускорять, либо замедлять скорость коагуляции в зависимости от степени асимметрии.

Совместное влияние коагуляции и электростатического рассеяния на счетную концентрацию вычисляется следующим образом. Предположим, что в 1 см^3 содержится n частиц, из которых n_+ заряжено положительно, а n_- — отрицательно, причем абсолютная величина заряда в обоих случаях равна q . Если p_1 и p_2 — значения p для одноименных и разноименных зарядов, то скорость коагуляции аэрозоля выразится уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = K [(n_+^2 + n_-^2) p_1 + 2n_+ n_- p_2] \quad (5.35)$$

где K — константа коагуляции нейтрального аэрозоля. Если пренебречь индукционными силами, то

$$p_1 = \frac{\lambda}{\exp \lambda - 1} \quad \text{и} \quad p_2 = \frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} \quad (5.36)$$

и

$$-\frac{dn}{dt} = K \left[\frac{(n_+^2 + n_-^2) \lambda + 2n_+ n_- \lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} \right] \quad (5.37)$$

При этом скорость уменьшения счетной концентрации за счет электростатического рассеяния равна:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi q^2 D (n_+ - n_-)^2}{kT} \quad (5.38)$$

Следовательно, обусловленная совместным действием коагуляции и рассеяния скорость уменьшения концентрации равна:

$$-\frac{dn}{dt} = K \left[\frac{(n_+^2 + n_-^2) \lambda + 2n_+ n_- \lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} \right] + \frac{4\pi q^2 D (n_+ - n_-)^2}{kT} \quad (5.39)$$

Вспоминая, что для незаряженного аэрозоля $-\frac{dn}{dt} = Kn^2$ и что $K = 8\pi rD$, находим отношение m скоростей падения счетных концентраций для заряженного и незаряженного аэрозоля:

$$m = \frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} - \frac{2\lambda n_+ n_-}{n^2}. \quad (5.40)$$

Это выражение достигает минимального значения при $n_+ = n_- = \frac{n}{2}$ и при этом:

$$m = \frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} - \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda (\exp \lambda + 1)}{2 (\exp \lambda - 1)} > 1 \quad (5.41)$$

Это неравенство еще усиливается, если принять во внимание индукционные силы, так как они увеличивают скорость коагуляции, не оказывая влияния на электростатическое рассеяние.

Однако экспериментально не удалось показать, что обычно достижимая электризация дымов влияет на скорость коагуляции². В грубых опытах не было обнаружено явного различия в коагуляции заряженных и незаряженных дымов окиси цинка. Не было замечено и отчетливой разницы в скорости коагуляции незаряженного дыма хлорида аммония и высоко заряженного дыма, образовавшегося при облучении рентгеновскими лучами. По сообщению Фукса и Петрянова³⁶, симметричная биполярная зарядка масляного тумана со средней величиной заряда от 4 до 6 элементарных зарядов практически не влияет на их стабильность, в соответствии с теорией коагуляции заряженных частиц*.

КОАГУЛЯЦИЯ В АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

На протяжении уже многих лет известно, что взвешенные в газе частицы быстро коагулируют под действием мощных звуковых волн, в особенности, когда в резонирующем объеме устанавливают-

* Авторы не упоминают о так называемой «поляризационной» коагуляции в сильном электрическом поле, вызывающем поляризацию частиц. В том случае, когда линия центров двух поляризованных частиц образует с силовыми линиями не слишком большой угол, частицы притягиваются друг к другу и коагулируют. При этом в случае твердых частиц образуются цепочечные агрегаты, см.⁶⁰ (Прим. ред.)

** Подробное изложение вопроса об акустической коагуляции аэрозолей можно найти в книге Е. П. Медникова⁶² (Прим. ред.).

ся стоячие волны. Различные исследователи⁴²⁻⁴⁵ установили, что этот эффект имеет место как при звуковых, так и ультразвуковых частотах. Непосредственное доказательство коагулирующего действия звукового поля дает сравнение микрофотографий частиц, осажденных из аэрозолей, подвергавшихся и не подвергавшихся действию звуковых волн.

Количественное определение увеличения размеров частиц под влиянием звукового поля было впервые проведено посредством измерения скорости падения частиц⁴⁶. В табл. 5.2 представлены результаты некоторых из этих измерений для аэрозоля, который в течение 5 сек подвергался действию звука частотой 10 кГц, генерируемого магнитострикционным генератором. Цифры в первой графе дают амплитуду колебаний конца стержня излучателя и могут рассматриваться как мера относительной интенсивности звукового поля.

Таблица 5.2

Влияние звуковых волн на аэрозольные частицы⁴⁶

Амплитуда колебаний излучателя, мк	Время падения частицы на 1 мм, сек	Радиус частицы r , мк	Отношение радиусов частиц, r/r_0	Отношение массы укрупнившейся частицы к начальной массе m/m_0
0	2,00	1,8	1	1
9	1,30	2,3	1,28	2,1
18	0,56	3,7	2,06	8,7
36	0,40	4,3	2,40	13,6
54	0,06	10,5	5,85	200

Видно, что степень увеличения размера частиц зависит от интенсивности звука и что при наибольших применявшихся амплитудах масса частиц возрастает в 200 раз. При высоких интенсивностях звука нередко образуются агрегаты, состоящие из нескольких тысяч первичных частиц.

Указанные измерения дают представление об увеличении размера лишь наиболее крупных частиц, за ходом же коагуляции в звуковом поле можно непрерывно следить, измеряя ослабление проходящего через аэрозоль пучка света и вычисляя средний размер частиц в различные моменты времени. Этим методом были получены результаты, находящиеся в согласии с измерениями скорости падения частиц, и подтверждено, что скорость коагуляции быстро возрастает с увеличением интенсивности звука^{47, 48}. Ценным средством при изучении механизма акустической коагуляции является микрокиносъемка аэрозольных частиц в звуковом поле (рис. 5.10). На первом кадре видны взвешенные частицы до озвучивания; на втором кадре, снятом в начале озвучивания, частицы колеблются; на третьем уже имеет место значительная коагуляция — частицы не колеблются в продольном направлении, а движутся по неправильным траекториям, снова соударяются и

увеличиваются. На последнем кадре мы видим траектории больших агрегатов, падающих вертикально после отключения источника звука. Выдержка составляла $1/25 \text{ сек.}$ Нескоагулированные частицы в отсутствие звука остаются практически неподвижными в течение этого времени (они получаются на снимках в виде точек, а не черточек), скоагулированные же успевают пройти почти через все поле зрения.

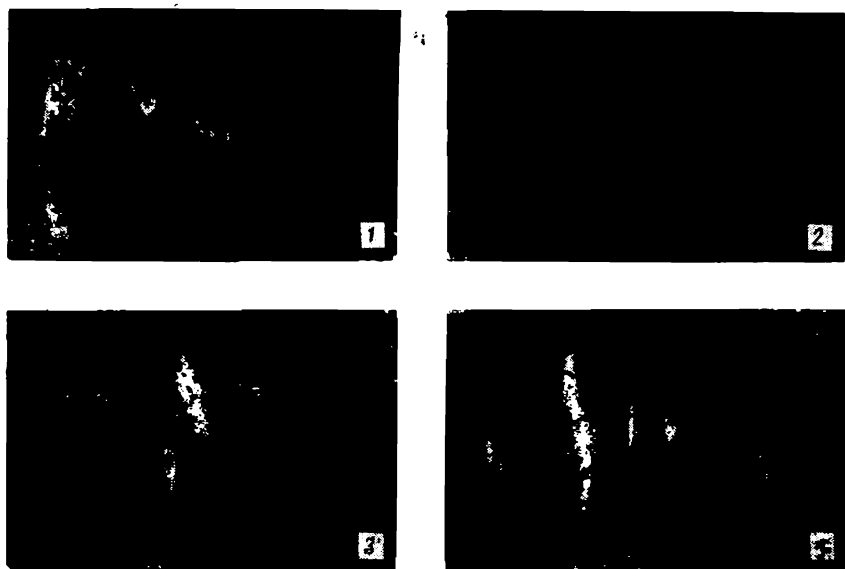


Рис. 5.10. Микрофотоснимки, показывающие коагуляцию аэрозольных частиц в звуковом поле ⁴⁶.

Рассматривая подобные снимки, а также визуально наблюдая озвучиваемые аэрозоли под микроскопом, можно различить две главные стадии процесса акустической коагуляции. В первой стадии частицы колеблются под влиянием звуковых волн и принимают участие в общей циркуляции воздуха между узлом и пучностью колебаний, образуя агрегаты в результате соударения в звуковом поле. Во второй стадии они укрупнены настолько, что не могут более следовать за колебаниями среды и описывают очень неправильные и сложные траектории. В течение этой стадии коагуляция продолжается благодаря соударениям между укрупнившимися частицами, а также между ними и еще продолжающими колебаться мелкими частицами.

Вполне удовлетворительной теории акустической коагуляции аэрозолей, которая объяснила бы количественно, каким образом акустические колебания и возникающие при этом силы повышают

число соударений между частицами, еще нет. Однако можно сделать первые шаги к созданию такой теории, обсудив пути воздействия звуковых волн на движение частиц.

Поведение взвешенных частиц в колеблющемся газе можно рассматривать как результат действия следующих основных факторов: 1) увлечения частиц в колебательное движение газа, 2) гидродинамических сил притяжения и отталкивания между частицами и 3) радиационного давления звука.

При озвучивании аэрозоля взвешенные частицы увлекаются в той или иной степени в колебательное движение газа. Если частота звуковых колебаний мала, то частицы колеблются практически с той же амплитудой, что и газ. С увеличением частоты инерция

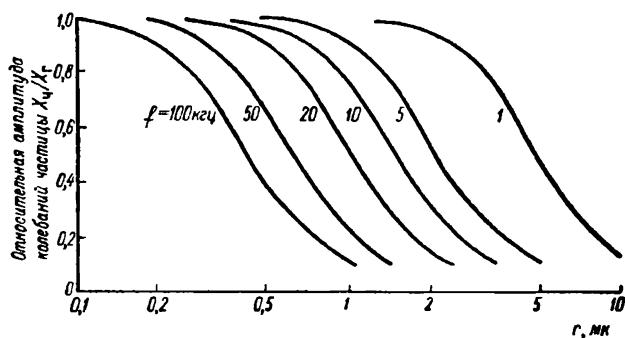


Рис. 5.11. Зависимость относительной амплитуды $X_{\text{ч}}/X_{\text{г}}$ колебаний в воздухе сферических частиц с плотностью 1 от радиуса частицы при различных частотах⁵¹.

частиц становится все более ощутимой, а амплитуда их относительного движения — все меньшей и меньшей, пока, наконец, не достигается частота, при которой частицы остаются практически в покое, несмотря на интенсивные колебания среды. При промежуточных частотах аэрозольные частицы участвуют в колебаниях среды в различной степени, зависящей от их размера. В этой области частот частицы разных размеров колеблются с различными амплитудами и фазами, причем можно показать^{49–53}, что если частицы сферичны и сила, действующая на них со стороны колеблющегося воздуха, определяется законом Стокса — Каннингэма, то отношение амплитуд колебаний частиц $X_{\text{ч}}$ и газа $X_{\text{г}}$ дается уравнением:

$$\frac{X_{\text{ч}}}{X_{\text{г}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi\rho r^2 f}{9\eta F}\right)^2}} \quad (5.42)$$

где r — радиус частицы; ρ — ее плотность; f — частота колебаний; η — вязкость газа; $F = (1 + A/r)$ — множитель Каннингэма. Как видно из графика 5.11, при данной частоте колебаний частицы мельче некоторой величины колеблются практически с той же

амплитудой, что и среда ($X_a/X_r \approx 1$), в то время как амплитуда колебаний более крупных частиц меньше амплитуды колебаний среды ($X_a/X_r < 1$), а амплитуда колебаний очень больших частиц близка к нулю. Из рисунка видно также, что кривые, относящиеся к частотам слышимой и низкой ультразвуковой области, имеют крутой наклон в диапазоне часто встречающихся размеров частиц ($r = 0,1 + 1,5 \text{ мк}$). Здесь имеет место резкое изменение амплитуды колебаний при сравнительно небольших изменениях размера частиц. Агрегирование частиц в звуковом поле связывают, по крайней мере частично, с увеличением числа соударений, обусловленных указанным выше различием в скорости движения колеблющихся частиц⁵¹. Эта идея составляет основу так называемой теории ортокинетической коагуляции аэрозолей. Слабым местом этой теории является то, что различие в амплитудах колебаний частиц разного размера может привести к соударению лишь тех частиц, линия центров которых в момент соударения параллельна направлению колебаний. При этом расстояние между частицами не должно превышать их относительной амплитуды колебаний. При таких обстоятельствах время коагуляции аэрозоля вряд ли сможет быть сокращено с нескольких часов до нескольких секунд, как это наблюдается на практике. Первоначально теория сил Бернулли, действующих между двумя частицами в колеблющейся среде, была разработана Кёнигом⁴⁹ для обоснования появления гребней, наблюдавшихся Кундтом в пучностях пылевой трубки. Эффект действия этих сил сводится к притяжению частиц друг к другу в случае, когда их линия центров перпендикулярна направлению колебаний, и к отталкиванию при параллельном направлении. Для двух сфер с радиусами r_1 и r_2 , находящихся в воздухе на расстоянии d , сила притяжения дается уравнением:

$$P = \frac{3}{2} \pi \rho_1 \frac{r_1^3 r_2^3}{d^4} (\Delta v)^2 \quad (5.43)$$

где ρ_1 — плотность воздуха; Δv — амплитуда относительной скорости движения частицы и среды.

Из этого уравнения было определено⁵¹ время t_0 , необходимое двум частицам одинакового радиуса r для сближения их от расстояния d до соприкосновения, т. е. до расстояния между центрами частиц, равного $2r$:

$$t_0 = \frac{2}{5} \frac{\eta}{\rho_1} (\Delta v)^{-2} r^{-5} (d^5 - 32r^5) \quad (5.44)$$

Использование этого выражения для системы частиц, очевидно, представляет большие трудности даже в случае монодисперсного аэрозоля, так как немедленно после начала акустической коагуляции аэрозоль становится все более и более полидисперсным.

Андраде⁵⁴ вывел уравнение для скорости уменьшения концентрации частиц, которое очень хорошо согласовалось с некоторыми

экспериментальными результатами, полученными Паркером⁵⁵ с дымом окиси магния, облучавшимся ультразвуком частотой 220 кГц. Однако Хидеман⁵³ заметил ошибку в выводе этого уравнения и показал, что исправленное уравнение совершенно не согласуется с экспериментальными данными. Вычисляя t_0 для различных частот и частиц разного размера, можно показать⁵¹, что по крайней мере при звуковых и низких ультразвуковых частотах гидродинамические силы недостаточны для объяснения наблюдаемого поведения аэрозолей в звуковых полях. Эти силы, вероятно, вызывают слипание частиц в хлопья, располагающиеся поперек трубы, но ими одними нельзя объяснить начальную стадию коагуляции, и поэтому они не могут рассматриваться в качестве первоначальной причины акустической коагуляции аэрозолей.

Еще одним механизмом, действующим при акустической агрегации частиц, является радиационное давление звука. Показано⁵⁶, что в звуковом поле плоской стационарной волны взвешенная сферическая частица испытывает действие периодической силы, обусловленной радиационным давлением звука, которая принуждает частицу двигаться по направлению к пучностям колебаний, т. е. месторасположениям колебаний максимальной амплитуды. Для частицы с радиусом r , малым по сравнению с длиной волны λ , максимальное значение силы радиационного давления дается уравнением:

$$F_{\max} = \frac{10}{3} \frac{\pi^2 r^3}{\lambda} \bar{E} - \frac{5\pi}{2\lambda} V \bar{E} \quad (5.45)$$

где $\bar{E}$ — средняя плотность энергии звукового поля; V — объем частицы. Таким образом, если в аэрозоле устанавливаются стоячие волны, то мы можем ожидать, что радиационное давление принудит частицы сконцентрироваться вблизи пучностей.

Концентрация частиц, получающаяся в результате их перемещения под действием радиационного давления, была вычислена следующим образом^{45, 46}. В монодисперсном аэрозоле с частицами радиуса r на частицу, расположенную на расстоянии x от пучности колебаний, действует сила:

$$F(x) = \frac{10}{3} \frac{\pi^2 r^3}{\lambda} \bar{E} \sin 2kx - F_0 \sin 2kx \quad (5.46)$$

где $k = 2\pi/\lambda$. Приравнявая ее силе сопротивления движению частицы в вязкой среде, получаем:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_0}{6\pi\eta r} \sin 2kx \quad (5.47)$$

Решение этого уравнения дает:

$$x = \frac{1}{k} \operatorname{tg}^{-1} (\operatorname{tg} kx_0 \cdot e^{Bt}) \quad (5.48)$$

где

$$B = \frac{20}{9} \frac{\pi^2 r^2}{\lambda^2 \eta} \bar{E} \quad (5.49)$$

На рис. 5.12 показано последовательное распределение концентрации частиц, которые в начальный момент были распределены равномерно. Кривые вычислены графическим методом, основанным на уравнении (5.48). Как показывают расчеты, в этих условиях концентрация частиц в пучностях колебаний за 20 сек возрастает вдвое, а за 40 сек втрое*.

Эти расчеты еще не объясняют наблюдавшейся при данной интенсивности звука скорости укрупнения частиц (обычно 15—20-

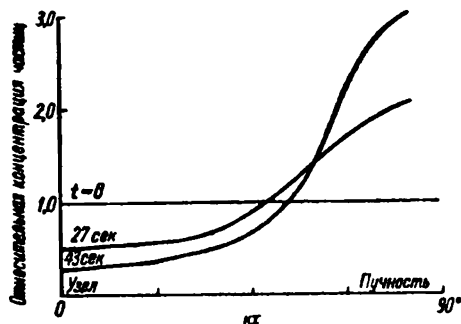


Рис. 5.12. Изменение концентрации частиц аэрозоля под действием радиационного давления звука в поле стоячей волны⁴⁸:

$E = 1000 \text{ врг/см}^2$; $r = 0,5 \text{ мк}$; $f = 10 \text{ кц}$.

кратное увеличение среднего диаметра частиц за 20 сек), однако необходимо иметь в виду, что из рассмотрения были исключены некоторые факторы, способные повысить радиационное давление звука. Возможно, что распространение теории Кинга на системы частиц выявит наличие сил притяжения и отталкивания между частицами, возникающих в результате действия радиационного давления и в известном смысле подобных гидродинамическим силам.

В расчетах предполагались чисто синусоидальные колебания, тогда как при высокой интенсивности звука искажение, обусловленное конечным значением амплитуды колебаний, должно привести к передаче энергии высшим гармоническим составляющим. Это вызовет образование дополнительных пучностей колебаний основной частоты, и таким образом звуковое поле будет сильно отличаться по своему характеру от простого синусоидального поля.

Предсказываемое теорией поведение взвешенных частиц при действии радиационного давления звука вполне совпадает с наблюдениями коагуляции дыма в длинной трубке⁴⁸. При низкой интенсивности звука дым вначале собирается полосами, что обусловлено ростом концентрации частиц близ пучностей колебаний. Вскоре дым принимает зернистый характер и становятся видными отдельные хлопья. По мере роста хлопья выпадают на стенках трубы или остаются взвешенными у ее оси в плоскостях пучностей колебаний в виде больших плоских скоплений. Хлопья, коль-

* Уравнения (5.43)—(5.49) действительны для потенциального обтекания частиц, тогда как в озвученных аэрозолях обычно имеет место вязкий режим обтекания, для которого характерны иные зависимости⁶². Они указывают на первостепенную роль в процессе акустической коагуляции аэрозолей гидродинамического взаимодействия частиц и пренебрежимо малое значение радиационного давления звука на частицы. (Прим. ред.)

цеобразно оседающие на стенках в плоскостях пучностей колебаний, являются аналогом пылевых гребней в трубке Кундта. При высоких интенсивностях звука ($0,1 + 1,0 \text{ вт/см}^2$) коагуляция происходит за несколько секунд, однако большие хлопья уже не образуются из-за нестабильности поля стоячей волны; в пучностях колебаний встречаются вращающиеся агрегаты скоагулированных частиц. Настройка трубы в резонанс, весьма эффективная при низкой интенсивности звука, с повышением последней имеет все меньшее и меньшее значение.

Наконец, следует иметь в виду возможность того, что в дополнение к трем основным механизмам при звуковой коагуляции могут действовать, а при определенных обстоятельствах даже преобладать, еще и другие факторы⁵⁷. Гуляев и Кузнецов⁵⁸ сообщают, что им удалось наблюдать коагуляцию аэрозолей под действием периодических ударных волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tolman R. C., Vliet E. B., Pierce McG., Doherty R. H., J. Am. Chem. Soc., **41**, 304 (1919).
2. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., Smoke, London, 1932.
3. Gillespie T., Langstroth G. O., Canad. J. Chem., **30**, 1003 (1952).
4. Smoluchowski M., Phys. Z., **17**, 557, 585 (1916).
5. Smoluchowski M., Z. phys. Chem., **92**, 129 (1917).
6. Fuchs N., Z. phys. Chem. A, **171**, 199 (1934).
7. Fuchs N., Z. Phys., **89**, 736 (1934).
8. Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., **15**, 1 (1943).
9. Millikan R. A., Phys. Rev., **22**, 1 (1923).
10. Patterson H. S., Phil. Mag., **13**, 523 (1932).
11. Patterson H. S., Cawood W., Proc. Roy. Soc. A, **136**, 358 (1932).
12. Devir (Weinstock) S. E., J. Colloid Sci., **18**, 744 (1963).
13. Patterson H. S., Whytlaw-Gray R., Cawood W., Proc. Roy. Soc. A, **124**, 504 (1929).
14. Flower W. D., Phil. Mag., **5**, 1084 (1928).
15. Whytlaw-Gray R., J. Chem. Soc., 273 (1935).
16. Tuorila P., Kolloidchem. Beih., **24**, 1 (1927).
17. Kohlschütter V., Ehlers C., Z. Elektrochem., **18**, 373 (1912).
18. Jander G., Winkel A., Kolloidzshr., **63**, 5 (1933).
19. Cawood W., Whytlaw-Gray R., Trans. Faraday Soc., **32**, 1059 (1936).
20. Wiegner G., Marshall C. E., Z. phys. Chem. A, **140**, 1 (1929).
21. Müller H., Kolloidchem. Beih., **27**, 223 (1928).
22. Радужкевич Л. В., Чугунова О. К., ЖФХ, **12**, 34 (1938).
23. Петрянов И. В., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н., ЖФХ, **15**, 811 (1941).
24. Артемов И. С., ЖФХ, **20**, 553 (1946).
25. Артемов И. С., Коллоид. ж., **9**, 225 (1947).
26. Gillespie T., Langstroth G. O., Canad. J. Chem., **29**, 133 (1951).
27. Gillespie T., Langstroth G. O., Canad. J. Chem., **29**, 201 (1951).
28. Федосеев В. А., Маиакин Б. А., Доменицанова З. М., Коллоид. ж., **14**, 274 (1952).
29. Prokhorov P. S., Disc. Faraday Soc., 1954, p. 2247.
30. Dalla Valle J. M., Clyde Orr Jr., Hinkle B. L., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S198 (1954).
31. Tikhomirov M. V., Tunitskii N. N., Petrjanov I. V., Acta phys.-chim. U.R.S.S., **17**, 185 (1942).

32. Bradley R. S., Trans. Faraday Soc., 32, 1088 (1936).
33. Beischer D., Kolloidzshr., 89, 214 (1939).
34. Hamaker H. C., Physica, 4, 1058 (1937).
35. Langstroth G. O., Gillespie T., Canad. J. Res. B., 25, 455 (1947).
36. Fuchs N., Acta Phys.-chim. U. R. S. S., 3, 819 (1935).
37. Russell A., Proc. Phys. Soc., 35, 10 (1922).
38. Fuchs N., Petrjanov I., Acta Phys.-chim. U. R. S. S., 3, 827 (1935).
39. Townsend J. S., Phil. Mag., 45, 471 (1898).
40. Frankenberger E., Phys. Z., 31, 835 (1930).
41. Cawood W., Patterson H. S., Nature, 128, 150 (1931).
42. Patterson H. S., Cawood W., Nature, 127, 667 (1931).
43. Brandt O., Freund H., Z. Phys., 92, 385 (1934).
44. Pearson E. B., Proc. Phys. Soc., 47, 136 (1935).
45. St. Clair H. W., U. S. Bureau of Mines R. I. 3400, 1938.
46. Brandt O., Freund H., Z. Phys., 94, 348 (1935).
47. Brandt O., Hiedemann E., Trans. Faraday Soc., 32, 1101 (1936).
48. St. Clair H. W., Spindlove M. J., Potter E. V., U. S. Bureau of Mines R. I. 4218, 1948.
49. Konig W., Ann. Phys., 42, 353, 549 (1891).
50. Andrade E. N., Proc. Roy. Soc. A, 134, 445 (1931).
51. Brandt O., Freund H., Hiedemann E., Z. Phys., 104, 511 (1937).
52. Hermans J. J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 58, 164 (1939).
53. Hiedemann E., Kolloidzshr., 77, 168 (1936).
54. Andrade E. N., Trans. Faraday Soc., 32, 1111 (1936).
55. Parker R. C., Trans. Faraday Soc., 32, 1115 (1936).
56. King L. V., Proc. Roy. Soc. A., 147, 233 (1934).
57. Gorbatschew S. W., Severny A. B., Kolloidzshr., 73, 146 (1935).
58. Гуляев А. И., Кузнецов В. М., Акуст. ж., 8, 473 (1962).

Дополнительная литература

59. Zebel G., Coagulation of Aerosols, in «Aerosol Science», ed. by C. N. Davies, Academic Press, 1966.
60. Фукс Н. А., Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955.
61. Фукс Н. А., Сутугин А. Г., Коллоид. ж., 28, 131 (1966).
62. Медников Е. П., Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей, Изд. АН СССР, 1963.

Глава 6

ОСАЖДЕНИЕ И ФИЛЬТРАЦИЯ

Частицы, взвешенные в неподвижной атмосфере, медленно оседают под действием силы тяжести; в закрытом сосуде они осаждаются в конечном счете на дно, если же они достаточно малы, то вследствие диффузии часть их будет осаждаться на стенках. Если коагуляция не имеет места, то градиент концентрации частиц в моно- или полидисперсном аэрозоле и скорость их оседания могут быть легко вычислены как для неподвижного, так и для перемешиваемого аэрозоля. Если же частицы подвергаются действию сил инерции, возникающих в потоке газа при изменении его направления, либо испытывают действие термических или электрических сил, то картина становится более сложной. В некоторых случаях эти силы могут быть настолько велики, что по сравнению с вызванным ими движением гравитационным оседанием и диффузией можно пренебречь.

Несколько случаев инерционного осаждения поддаются теоретическому анализу. К ним относятся обтекание аэрозолем препятствия определенной геометрической формы, осаждение частиц из струи на плоской поверхности и отделение взвешенных частиц под действием центробежных сил. Характер осаждения на обтекаемом препятствии меняется, когда частицы очень малы и движутся с малой скоростью, — тогда вместо инерции более важной становится диффузия. Несколько иные условия получаются, когда поток аэрозоля проходит через ряд препятствий, например волокнистую массу, так как характер течения в этом случае видоизменяется вследствие взаимного влияния волокон. Изучение этих основных случаев дает ключ к пониманию механизма осаждения частиц в циклонах, ударноструйных (щелевых) пробоотборных устройствах, инерционных отделителях и волокнистых фильтрах.

Термическое осаждение является результатом действия радиометрических сил в поле температурного градиента, принуждающих частицы двигаться от источника тепла к холодному стоку. На этом принципе основаны несколько типов пробоотборных устройств. Электризация, индуцированная или обусловленная свободными зарядами частиц, заставляет частицы двигаться в электрическом

поле. Этот метод осаждения аэрозолей широко применяется в промышленном масштабе.

Проблемы механики аэрозолей в целом, включая осаждение и фильтрацию, более подробно рассмотрены Фуксом¹⁻³.

ОСЕДАНИЕ

Вопрос о скорости оседания отдельных частиц в газообразной среде был рассмотрен в главе 3. При низких концентрациях, когда отсутствует эффект совместного падения частиц, скорость их оседания может быть вычислена по приведенным в указанной главе уравнениям. Оседание аэрозольного облака как целого имеет место только в том случае, когда концентрация частиц очень высока и плотность облака заметно больше плотности окружающей среды. Описание возникающих при этом явлений можно найти в работе Слека⁴. Аэродинамическое взаимодействие между оседающими частицами может иметь место даже при низкой их концентрации в случае, когда газообразная среда увлекается ими вниз. Надежные экспериментальные данные по этому явлению, однако, отсутствуют*.

Наиболее простым случаем является оседание монодисперсного аэрозоля низкой концентрации в камере, в основании которой во избежание конвекции поддерживается несколько более низкая температура, чем вверху. При этих условиях все частицы падают с одинаковой скоростью, и можно наблюдать облако с плоской верхней границей, оседающей с равномерной скоростью, соответствующей скорости седиментации отдельных частиц. Число частиц, осевших на 1 см^2 дна камеры за время t , равно nvt (где n — число частиц в 1 см^3 , а v — их скорость оседания). Если же аэрозоль перемешивается конвекционными течениями, то горизонтальные составляющие не будут оказывать влияния на скорость оседания, а восходящие течения будут в среднем компенсировать нисходящие, в результате чего концентрация аэрозоля в любой момент времени сохранится одинаковой во всей камере, хотя в целом и будет непрерывно понижаться. Если очень крупных частиц в аэрозоле нет или перемешивание не очень интенсивно, то потерями на стенках камеры можно в первом приближении пренебречь. Тогда скорость убывания концентрации аэрозоля в закрытой камере дается уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{nv}{h} \quad (6.1)$$

где h — высота камеры.

Интегрирование уравнения (6.1) дает

$$n = n_0 e^{-vt/h} \quad (6.2)$$

* Оседание свободных аэрозольных облаков и аэрозолей в замкнутом пространстве рассмотрено в работах Н. А. Фукса^{1,2}. (Прим. ред.)

где n_0 — начальная концентрация аэрозоля. Таким образом, число частиц, остающихся во взвешенном состоянии, как и число частиц, оседающих в единицу времени, уменьшается со временем экспоненциально.

ОСЕДАНИЕ И ДИФФУЗИЯ

Задача совместного оседания и диффузии решена для случая монодисперсной взвеси частиц в неподвижном воздухе, заполняющей пространство между двумя горизонтальными плоскостями. Предполагается, что боковые стенки, во избежание значительных диффузионных потерь на них, достаточно отдалены и что все частицы, приходя в соприкосновение с верхней и нижней плоскостями, прилипают к ним.

Общее уравнение для скорости увеличения концентрации частиц в некоторой точке взвеси имеет вид ⁵:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6.3)$$

где C — концентрация частиц на расстоянии X от нижней плоскости; T — время; D — коэффициент диффузии частиц; v — их стационарная скорость оседания.

Уравнение (6.3) можно привести к безразмерной форме, положив $X = xl$, $T = tl/v$ и $C = cC_0$ (где x , t и c — отвлеченные числа, а l — расстояние между плоскостями).

Теперь уравнение приходит к виду:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.4)$$

где $\alpha = D/vl$.

Решение уравнения (6.4) в виде разложения по собственным функциям содержит ряд сложных выражений, с которыми можно ознакомиться в оригинальной статье ⁶, для двух же крайних значений α представление о концентрации на любой высоте в различные моменты времени дает рис. 6.1. Графики вычерчены в безразмерных координатах для того, чтобы сделать их общеприменимыми. Исходя из физической сущности явления, можно без труда сделать пересчет для специальных случаев, памятуя, что при 20° С

$$\alpha = D/vl = \frac{1,371 \cdot 10^{-16} \cdot 293}{\frac{1}{6} \pi d^3 \rho 981l} \quad (6.5)$$

где d — диаметр частиц, ρ — их плотность.

Кроме того

$$\frac{T}{t} = \frac{l}{v} = \frac{18\eta l}{d^2 \rho g F} \quad (6.6)$$

где F — фактор Канингэма.

Правильность этого решения для моодисперсных аэрозолей была проверена экспериментально с помощью оптического метода измерения величины частиц и их концентрации на разной высоте⁷.

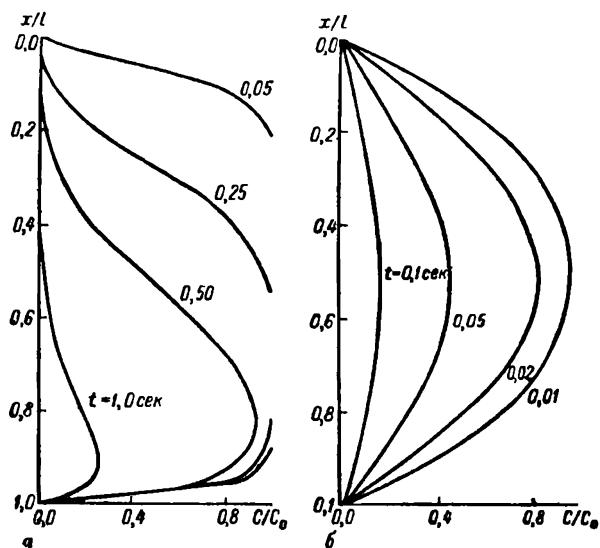


Рис. 6.1. Изменение концентрации аэрозоля по высоте в пространстве между двумя горизонтальными плоскостями в случае совместного оседания и диффузии частиц:

а) $\alpha = 1/30$; б) $\alpha = 2$.

Из полученных данных были вычислены значения α , которые оказались в хорошем согласии с теорией.

ОСЕДАНИЕ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЧЕРЕЗ КАНАЛ

Частицы протекающего через горизонтальный канал аэрозоля могут теряться на стенках в результате диффузии и седиментации. Эффекты, обусловленные каждым из этих процессов, могут быть вычислены независимо, совместный эффект пока еще математически не исследован. Решения диффузионной задачи для некоторых типичных случаев^{8,9} кратко изложены ниже.

Задача диффузии в ламинарном потоке для трубы круглого сечения была решена Таунсендом^{10,11} при рассмотрении осаждения ионов. Было принято, что все ионы имеют одинаковые размеры и при соударении со стенками трубы прилипают к ним. Если n_0 — число частиц, входящих в трубу, а n — число частиц, выходящих из нее, то:

$$n/n_0 = 4 \left[0,1952e^{-7,313DI/2a^2V} + 0,0243e^{-44,5DI/2a^2V} + \dots \right] \quad (6.7)$$

где D — коэффициент диффузии частиц; l — длина трубы; a — ее радиус; V — средняя скорость газа, определяемая объемом Q , проходящим за время t , а именно $Q = \pi a^2 V t$. Сходный результат был получен по аналогии с задачей теплопередачи^{12, 13}; несколько отличаются лишь числовые коэффициенты. Уравнение (6.7) было выведено повторно также с несколько отличными числовыми коэффициентами¹⁴.

Осаждение частиц в капиллярных трубках было исследовано Радушкевичем¹⁵ при изучении коагуляции частиц хлорида аммония с диаметром 0,24 мк. Он использовал батарею из 400 параллельно соединенных термометрических капилляров с внутренним диаметром 0,1 мм и длиной 20 см. Сравнивая размеры частиц, рассчитанные по диффузионным потерям, с размерами, определенными по счетной и весовой концентрациям, автор продемонстрировал правильность уравнения (6.7). В последующих опытах Радушкевича¹⁶ коэффициент диффузии частиц определялся по скорости исчезновения частиц в ультрамикроскопической кювете.

Задача диффузии частиц из потока аэрозоля, протекающего через узкий плоскопараллельный канал, была решена Гормли¹⁷:

$$n/n_0 = 0,9099e^{-3,77bDl/aQ} + 0,0531e^{-42,36bDl/aQ} \quad (6.8)$$

Здесь $2a$ — расстояние между плоскостями; b — ширина канала. Де Маркус и Томас¹⁸ повторно вывели это уравнение с довольно близкими коэффициентами.

В работах^{19, 20} были определены размеры и коэффициенты диффузии атмосферных ядер конденсации в диффузионной батарее, состоявшей из плоскопараллельных каналов. При этом оказалось возможным отделить гравитационный эффект от диффузионного.

Когда пластины батареи установлены вертикально, то потеря частиц за счет оседания незначительна и действует только диффузия; когда же они горизонтальны, то вступают в действие как диффузия, так и оседание. Путем подсчета числа частиц с помощью счетчика Айткена в первом и втором случае по получающейся при этом разнице было установлено в отдельности влияние силы тяжести и диффузии. Эти результаты содержали ошибку, обусловленную неточностью основных уравнений, однако опубликованы и исправленные значения, полученные в связи с исследованием образования ядер конденсации из раскаленной платины^{17, 21} (см. также обзор Поллака²²).

Определение размеров частиц с помощью диффузионной батареи было выполнено также Родебушем и его сотрудниками²³ в связи с исследованием фильтрации дыма радиоактивного трифенилфосфата с частицами диаметром до 0,02 мк, однако использованное ими уравнение несколько отличается от уравнений Гормли и Де Маркуса и Томаса и, по-видимому, менее точно. Томас^{24, 25} сравнил метод диффузионной батареи с другими методами определения размера частиц. В качестве аэрозоля использовался монодисперсный туман диоктилфталата с диаметром капелек порядка

0,2 мк. Размер частиц, определенный с помощью батарен, отличался от размера, найденного путем измерений рассеяния света, не более чем на 30%; такое согласие дает достаточное подтверждение правильности уравнения диффузии. Табл. 6.1 дает представление о том, какой процент аэрозоля осаждался в плоскопараллельной батарее в опытах Томаса.

Таблица 6.1

Значения коэффициента проскока через диффузионную батарею и размеры частиц

В батарее 19 каналов шириной 12,7 см, длиной 49,9 см, зазоры 0,102 мм.

Скорость течения, л/мин	Исправленный коэффициент проскока	Радиус частиц, мк	Скорость течения, л/мин	Исправленный коэффициент проскока	Радиус частиц, мк
1/4	0,726	0,13	1	0,619	0,205
1/2	0,434	0,21	2	0,732	0,18
2	0,721	0,175	3	0,833	0,225
1	0,581	0,18			

Примечание. В результаты введена поправка на входной эффект.

Фукс и его сотрудники²⁶ использовали уравнения Де Маркуса и Томаса для расчета с помощью электронной вычислительной машины проскока частиц полидисперсного аэрозоля с логарифмически нормальным распределением по размерам через плоскопараллельную диффузионную батарею в функции скорости течения и размеров канала. При этом была получена серия кривых, из которых могли быть найдены размеры частиц по измерениям методом Таунсенда*. Этот метод был затем успешно применен для измерения величины частиц аэрозоля хлорида натрия с высокой степенью дисперсности²⁷.

Оседание мелких частиц из ламинарного потока в трубе было проанализировано полуграфическим методом²⁸. Было дано и более строгое решение (на основе теории вероятности)^{17, 29}.

ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ПРЕПЯТСТВИЯХ**

Инерционное осаждение частиц из газового потока представляет динамическую задачу большой практической важности, имею-

* Другим путем решает вопрос о применении диффузионного метода к исследованию полидисперсных аэрозолей Туми¹⁴²: при помощи обратного преобразования Лапласа из кривых проскока в функции диффузионного параметра $DI/2a^2V$ (или bDI/aQ) непосредственно рассчитывается кривая распределения частиц по коэффициентам диффузии. Однако этот способ применим практически лишь к аэродисперсным системам с весьма широким распределением размеров частиц (например, к атмосферным аэрозолям). В противном случае небольшие ошибки в определении проскока ведут к очень большим ошибкам при вычислении кривых распределения. То же можно сказать и о методе «исчерпывания», предложенном для той же цели Поллаком и Метниксом¹⁴³. (Прим. ред.)

** Подробнее см. в книге Л. М. Левина¹⁴⁴. (Прим. ред.)

щую прямое отношение к механизму улавливания пылей, дымов и туманов во многих пробоотборных и воздухоочистных устройствах. Мы рассмотрим эффективность осаждения частиц на плоских пластинах, цилиндрах и сферах. Инерционное осаждение является, прежде всего, следствием инерции частицы, принуждающей ее двигаться поперек изогнутых линий тока, в результате чего она сталкивается с препятствием, вызвавшим искривление линий тока, и во многих случаях прилипает к нему. Осаждение в условиях турбулентности происходит лишь при очень высоких скоростях течения, и в этом случае возможен срыв частиц с предмета воздушным потоком.

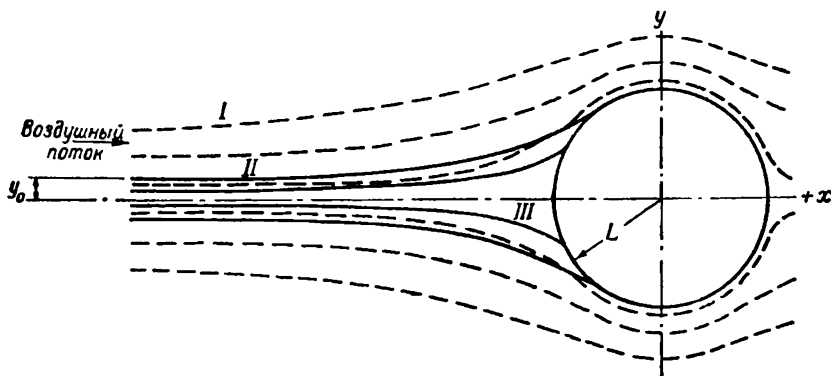


Рис. 6.2. Линии тока воздуха и траектории частиц при обтекании цилиндрического препятствия:

I — линии тока; II — траектория касающейся частицы; III — траектория оседающей частицы.

Кроме инерции здесь играют роль и другие факторы. В случае сравнительно больших частиц приобретает значение эффект зацепления (прямого касания), при котором соприкосновение с препятствием определяется геометрическим размером частицы и вовсе не требуется, чтобы траектория движения центра частицы пересекла поверхность препятствия. Для очень крупных частиц заметную роль может играть оседание. Броуновская диффузия становится важной лишь для мелких частиц при малых числах Рейнольдса, когда инерция играет второстепенную роль; на ней мы остановимся при рассмотрении фильтрации аэрозолей.

Коэффициент захвата E может быть определен как отношение числа частиц, соударяющихся с препятствием, к числу частиц, которые соударились бы, если линии тока не отклонялись бы препятствием. При этом предполагается, что все частицы прилипают к препятствию при соударении. Рис. 6.2 показывает действительные траектории частиц в случае цилиндрического препятствия. Если частицы равномерно распределены в воздухе, а радиус частиц пренебрежимо мал по сравнению с радиусом цилиндра, то $E = y_0/L$ (где y_0 — расстояние от центральной линии, оси x , до крайних

линии тока, двигаясь по которой частицы еще захватываются цилиндром; L — радиус цилиндра).

Для эффективности захвата важны три фактора: 1) поле течения или распределение скоростей течения среды вблизи препятствия; 2) траектория частицы, зависящая от ее массы, сопротивления среды ее движению, размера и формы препятствия и скорости воздушного потока; 3) прилипаемость частиц к препятствию.

ПОЛЕ ТЕЧЕНИЯ И УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ

Поле течения около препятствия меняется с изменением числа Рейнольдса Re , соответствующего течению воздуха относительно препятствия. При больших Re искривление линий тока становится заметным лишь вблизи препятствия и, за исключением узкого граничного слоя, поле течения близко к полю течения идеальной жидкости (рис. 6.2). Когда же Re мало, течение определяется вязкостью и влияние вызванного препятствием искривления линий тока наблюдается на сравнительно больших расстояниях от препятствия. Резкое искривление линий тока перед самым препятствием при больших Re приводит к усилению влияния инерции частиц, тогда как постепенное искривление линий тока при малых Re уменьшает вероятность соударения частиц с препятствием.

Если скорость воздуха и размер частицы достаточно малы, то движение введенной в воздушный поток частицы будет подчиняться стоксовскому закону сопротивления. В противном случае сила, действующая на сферическую частицу, может быть определена по данным о коэффициенте лобового сопротивления. В любой момент времени действующая на частицу ускоряющая сила равна силе сопротивления среды, соответствующей разнице в скоростях движения частицы и среды.

Рассмотрим движение частицы в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. Если u и v — составляющие скорости воздуха по отношению к частице в точке с координатами x и y с началом координат на оси цилиндра, то уравнения движения при стоксовском законе сопротивления таковы:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = 6\pi\eta r \left(u - \frac{dx}{dt} \right) \quad (6.9)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = 6\pi\eta r \left(v - \frac{dy}{dt} \right) \quad (6.10)$$

где m — масса частицы; r — ее радиус; η — вязкость воздуха.

Если закон Стокса не выполняется, то легко показать, что отношение силы сопротивления к стоксовскому сопротивлению равно $C_D Re_\tau / 24$, где C_D — коэффициент лобового сопротивления, а Re_τ — число Рейнольдса для частицы; правая часть уравнений (6.9) и (6.10) должна быть в этом случае умножена на $C_D Re_\tau / 24$. Эти уравнения удобно привести к безразмерному виду, и тогда условия подобия траекторий частиц делаются очень ясными. Положим

$u' = u/U$, $v' = v/V$, $x' = x/L$, $y' = y/L$ и $t' = tU/L$ (где U — скорость невозмущенного течения воздуха на большом расстоянии от препятствия, а L — характеристический размер препятствия, например, радиус цилиндра). В таком случае уравнения (6.9) и (6.10) приобретают вид:

$$K \frac{du'_1}{dt} = (u' - u'_1) \quad (6.11)$$

$$K \frac{dv'_1}{dt} = (v' - v'_1) \quad (6.12)$$

где $K = \frac{2}{9} \frac{\rho}{\eta} r^2 \frac{U}{L}$ — инерционный параметр*; $u'_1 = \frac{dx'}{dt'}$, $v'_1 = \frac{dy'}{dt'}$.

Решение этих уравнений может быть представлено в виде:

$$(x', y') = f(x'_0, y'_0, t', K) \quad (6.13)$$

где x'_0 и y'_0 — исходные координаты частицы в момент $t' = 0$.

Аналитическое решение уравнений для траектории частицы оказалось невозможным за исключением простейших случаев течения при некоторых граничных условиях. Например, рассчитана траектория материальной частицы близ передней точки застоя цилиндра, где линии тока жидкости приближаются по форме к прямоугольным гиперболам⁸¹. Уравнения (6.11) и (6.12) применимы к геометрически подобным системам с одинаковым Re ; в этом случае конфигурация линий тока будет подобной, хотя скорости движения могут различаться очень сильно.

Инерционный параметр характеризует движение частицы. Физически он представляет отношение максимального расстояния, проходимого брошенной со скоростью U в неподвижный воздух частицей, к радиусу препятствия. Траектории частиц, имеющих одинаковые значения K , будут идентичны при условии, что сама частица не нарушает поля течения, а ее размер мал по сравнению с препятствием, то есть она может рассматриваться как материальная точка. Хотя уравнения (6.11) и (6.12) и не могут быть решены аналитически, траектории частицы могут быть построены методом последовательного вычисления при достаточно малых интервалах.

Инерционный пробег частицы, брошенной в неподвижный воздух, может быть легко вычислен, если применим закон Стокса. В этом случае уравнение движения имеет вид:

$$m \frac{dU_t}{dt} = -6\pi\eta U_t \quad (6.14)$$

или

$$\frac{dU_t}{dt} = -\alpha U_t \quad (6.14a)$$

* Безразмерный параметр K нередко называют «числом Стокса» (Прим. ред.)

где U_t — скорость в момент времени t , а $\alpha = 6\pi\eta r/m^*$. Интегрируя, получаем:

$$U_t = Ue^{-\alpha t} \quad (6.15)$$

Так как частица достигает покоя за бесконечное время, то инерционный пробег дается выражением:

$$\lambda = \int_0^{\infty} U_t dt \quad (6.16)$$

Подставляя выражение для U_t из уравнения (6.15) и интегрируя, получаем:

$$\lambda = U/\alpha \quad (6.17)$$

В воздухе при 20°C и 760 мм рт. ст. $\lambda = 1230 r^2 \rho U \text{ см}$ (если используется система CGS). Если начальная скорость частицы настолько высока, что формула Стокса более неприменима, должны вводиться переменные коэффициенты сопротивления, и решение может быть получено лишь методом последовательных вычислений.

КОЭФФИЦИЕНТ ЗАХВАТА НА ЦИЛИНДРАХ И СФЕРАХ

Коэффициент захвата частиц на препятствиях может быть выражен в функции нескольких безразмерных параметров:

$$E = f(K, r/L, Re) \quad (6.18)$$

то есть зависит не только от K , но и от отношения размера частицы к размеру препятствия и числа Рейнольдса.

Из сказанного выше вытекает, что коэффициент захвата не может быть вычислен аналитически, за исключением некоторых отдельных случаев. Не существует и единой кривой, которая связывала бы коэффициент захвата с инерционным параметром при данном Re , а имеется семейство кривых, зависящих от отношения r/L . Большая скорость течения способствует высокой эффективности осаждения, поскольку при этом повышается как инерционный параметр, так и число Рейнольдса. Увеличение размера препятствия повышает Re , но снижает K и r/L , поэтому суммарным эффектом является уменьшение коэффициента захвата.

Особое внимание привлекли к себе осаждение из бесконечно протяженного потока аэрозоля на бесконечно длинном цилиндре и на сфере, а также осаждение из струй прямоугольного и круглого сечения на плоской бесконечно протяженной пластине.

Методом последовательного вычисления, а также с помощью вычислительных машин, после введения упрощающих предположений, было выполнено несколько расчетов коэффициента захвата.

* Величина α имеет фундаментальное значение в механике аэрозолей. Ее обратная величина $1/\alpha$, имеющая размерность времени, обычно называется временем релаксации аэрозольных частиц. (Прим. ред.)

Между результатами нет хорошего согласия, так как расчеты были сделаны на основе разных предположений о характере поля течения. Коэффициент захвата сильно зависит от начального положения частицы, точности последовательного вычисления ее траектории и числа рассчитанных граничных траекторий (то есть числа точек на кривой для коэффициента захвата).

Большинство этих расчетов основывалось на поле течения идеальной жидкости, в котором приведенная скорость течения является функцией лишь приведенных координат x' и y' . Однако, как уже указывалось, скорость течения зависит и от числа Рейнольдса, особенно вблизи препятствия, где действующие на частицу вязкие силы сравнимы с силами инерции. При $Re > 1000$ потенциальное течение дает удовлетворительное приближение к действительному полю течения вблизи передней (обращенной навстречу потоку) поверхности препятствия, и поэтому расчеты достаточно точны. Выполнен ряд расчетов, применимых для высоких Re^{32-35} , и получено аналитическое решение для случая обтекания идеальной жидкостью полосы (двухмерная модель цилиндра) и диска (двухмерная модель сферы)³⁶.

Наиболее полные результаты были получены Ленгмюром и Блоджетт^{37, 38}, выполнившими с помощью дифференциального анализатора расчеты траекторий капелек, движущихся с высокой скоростью перпендикулярно оси цилиндра, а также несколько расчетов для сферы и полосы. Поскольку диапазон скоростей простирался до величин, встречающихся в авиации, то при определении сил, действующих на капельки, авторы использовали табличные значения коэффициента лобового сопротивления. На анализаторе рассчитывались траектории капелек и значения составляющих ее безразмерной скорости в каждой точке ее пути. Были получены семейства кривых, показывающие величину коэффициента захвата в функции K для ряда значений ϕ — безразмерного параметра, равного Re_u^2/K (где Re_u — число Рейнольдса для капелек). В стоксовской области ϕ стремится к нулю.

Кроме того, в виде графиков для цилиндров были выражены эффективность осаждения в точке застоя, угловое расстояние от точки застоя, за пределами которого осаждения не происходит, и скорость, с которой капельки ударяются о цилиндр. Определялось также критическое значение параметра K , ниже которого $E=0$. Результаты этой работы согласуются с расчетами³⁴, согласно которым для цилиндра $K_{кр} = 0,125$, однако эту величину следует рассматривать как теоретическую границу при $r/L \approx 0$. В действительности, вследствие конечного размера движущихся капелек определенного критического значения K не существует, и E имеет конечную величину даже при $K \rightarrow 0$ ³⁹.

Вне стоксовской области, когда ϕ велико, коэффициент захвата при данной величине K падает с повышением Re для капелек. При обычных скоростях воздуха коэффициент захвата можно определить с помощью кривой Ленгмюра и Блоджетт^{37, 38} для $\phi=0$.

Еще более точная серия кривых была получена с помощью механического анализатора⁴⁰. Рассмотрены предельные условия динамического подобия при вычислении траектории⁴¹.

При средних значениях Re для цилиндра Дейвис³⁰ и Дейвис и Питц³⁹ использовали в расчетах значения скоростей в набегающем потоке, вычисленные Томом⁴², а при малых Re — формулу, выведенную самим Дейвисом. Найденные им значения коэффициента захвата в функции K при $Re=10$ и $0,2$ показаны на рис. 6.3, наряду с данными Ленгмюра и Блоджетт^{37, 38} для очень больших Re .

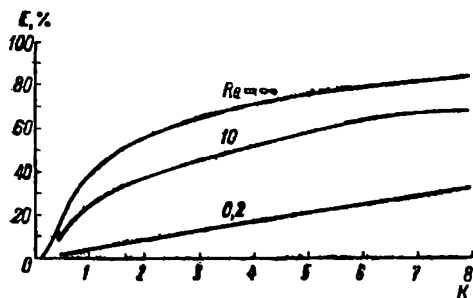


Рис. 6.3. Теоретические значения коэффициентов инерционного захвата на цилиндре при больших^{37, 38} и малых³⁰ числах Рейнольдса.

При малых Re влияние вязкости на коэффициент захвата очень заметно, и им нельзя пренебречь.

Многие исследователи экспериментально определяли коэффициент захвата на цилиндрах. Ландаль и Херман³⁵ определили коэффициент захвата на проволоках капелек распыленной жидкости, лежавших в таком широком диапазоне размеров, что было невозможно точно определить K .

Значение Re в этих опытах находилось в пределах 2—4130. Обработывая полученный в этой работе материал и используя при вычислении K весовой медианный диаметр, Дейвис³⁰ показал, что большинство найденных значений E лежит между теоретическими кривыми для $Re=2000$ и $Re=10$. При наличии сведений о распределении частиц по размерам можно получить лучшее согласие, если при вычислении K брать средний квадратичный диаметр. При этом Дейвис использовал только результаты с $r/L < 0,1$, чтобы исключить эффект зацепления.

При измерении коэффициента захвата спор лycopодия (диаметр 32 мк) на липких цилиндрах диаметром 0,18—20 мм при скоростях ветра 1—10 м/сек Грегори⁴⁴ получил значения E ниже предсказываемых Селлом³³ и Глауэрт³⁴, однако, за исключением самых тонких цилиндров, результаты находились в согласии с вычислениями Ленгмюра и Блоджетт^{37, 38} для значений $\varphi=10+10^4$. Результаты Грегори для трех наиболее низких скоростей ветра и $r/L < 0,05$ лежат между вычисленными Дейвисом и Питцем³⁹ теоретическими кривыми для идеальной жидкости и для переходного режима течения с $Re=10$, однако из этих данных не вполне ясно, как зависит E от числа Рейнольдса.

Более определенные условия соблюдались в работах^{36, 45, 46}, в которых были использованы монодисперсные аэрозоли, хотя и не было принято особых мер в отношении точности измерений величины частиц. Кривая зависимости E от K на цилиндрах из про-

волок³⁶, полученная для $Re=60+480$, близка к кривой Ленгмюра и Блоджетт^{37, 38} при малых E , однако ниже ее при средних значениях коэффициента захвата. Однако в тщательной и, вероятно, более точной серии опытов⁴⁶, охватывающей область $Re=13+330$, было найдено, что при $K > 0,6$ коэффициент захвата с ростом K постепенно становится все выше теоретической величины. Эти данные лучше согласуются с кривой, полученной Ландалем и Херманом³⁵ методом последовательного вычисления для $Re=10$, чем с кривой Ленгмюра и Блоджетт. На сферических препятствиях кривая Ранца и Уонга³⁶ также близка к кривой, полученной теоретически Ленгмюром и Блоджетт для малых E , и выше ее для больших E . Поскольку во всех этих опытах отношение размера частиц к диаметру препятствия было мало, эффектом зацепления можно было пренебречь.

Дейвис³⁰ указал на необходимость учета эффекта зацепления при малых Re на очень тонких цилиндрах и рассчитал серию кривых, показывающих изменение E с увеличением r/L . Он отмечает, что поскольку кривые вычислялись без учета гидродинамического взаимодействия между частицами и цилиндром, которое для крупных частиц может быть значительным, они дают завышенные значения K при больших значениях r/L . Эффект зацепления может быть настолько большим, что при высоких значениях K и r/L может оказаться $E > 1$ ³⁹.

В обзор Головина и Путнема⁴⁷, охватывающий все работы по инерционному осаждению аэрозолей на препятствиях, включены результаты опытов Амелина и Белякова⁴⁸, однако авторы обзора считают их ненадежными.

Удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом имеет большей частью лишь качественный характер. Имеется много указаний на существование критического значения K , однако абсолютной уверенности в этом нет. В обзор включено также инерционное осаждение на перпендикулярных к потоку полосах, крыльях, эллипсоидах вращения и полых ловушках. Авторы считают, что высокие экспериментальные значения E по сравнению с теоретическими, вероятно, объясняются ошибкой в определении среднего размера частиц, которая может достигать 40% и давать ошибочные значения коэффициентов захвата, заметно превышающие теоретически вычисленные. Необходимы дополнительные измерения коэффициентов захвата с более тщательным контролем размеров частиц и турбулентности среды.

ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

В условиях турбулентности осаждение может происходить не только на наветренной стороне препятствия, но и на подветренной. Это известное явление систематически не изучалось, за исключением некоторых опытов в аэродинамических трубах и нескольких случаев, приведенных в книге Фукса¹, стр. 242.

Проанализировав ряд данных⁴⁸⁻⁵⁰, Дейвис⁵¹ пришел к следующим выводам. Сильная турбулентность, масштаб которой превышает длину инерционного пробега частиц, по всей видимости, должна вызывать одинаковое осаждение на всех сторонах препятствия, причем скорость осаждения частиц определяется интенсивностью турбулентности. Более слабая турбулентность, с небольшим по сравнению с размерами частиц масштабом, может обуславливать лишь ограниченное осаждение на подветренной стороне препятствия, как и отмечено в опытах^{48, 49}; при этом могут играть роль вихри, возбуждаемые самим препятствием.

В работе Грегори и Стедмена⁴⁹ исследовалось также осаждение спор ликоподия на горизонтальных стеклах, помещенных в аэродинамическую трубу. Когда скорость воздуха была невелика и отсутствовало инерционное осаждение частиц на передних кромках стекол, частицы оседали (под действием силы тяжести) только на верхнюю поверхность стекол. При высоких же скоростях воздуха наблюдалось одинаковое осаждение частиц на верхней и нижней поверхностях стекол, обусловленное их инерционным выпадением из турбулентного потока.

Анализируя механизм осаждения частиц пыли с диаметром более 0,1 мк из турбулентного потока воздуха в трубе, Оуэн⁵² пришел к выводу, что перемещение частиц в большей части потока может быть описано на основе теории турбулентной диффузии. Последний же этап приближения частиц к стенке состоит в «свободном полете» частиц под действием турбулентных импульсов, длина которых не зависит ни от размера, ни от скорости частицы. Сравнение с опытами Доуэса и Слека⁵⁰ показало, что теория Оуэна дает приемлемые значения скорости осаждения; впрочем, возможно, что согласие было случайным, и в действительности расстояние свободного полета все же изменяется (подобно инерционному пробегу) с изменением размера и скорости частиц*.

КОЭФФИЦИЕНТ ЗАХВАТА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИЛ

Задача осаждения аэрозольных частиц на электрически заряженных препятствиях очень сложна. Имеется общее теоретическое решение и его экспериментальное подтверждение для случая осаждения аэрозольных частиц из потока на сферических препятствиях, а также предварительное исследование случая осаждения частиц на цилиндрах⁵³. Там же рассмотрены различные виды действующих на частицы электростатических сил, в том числе кулоновские силы, эффект объемных зарядов и индукционные силы. С помощью вычислительной машины авторы решили дифференциальные уравнения, описывающие траектории движения частиц к сферическому

* Влияние турбулентности на осаждение частиц из потока рассмотрено также Дейвисом¹⁴⁵. (Прим. ред.)

препятствию. Экспериментально найденные значения коэффициента захвата аэрозольных частиц удовлетворительно согласуются с теорией.

ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ НА ПАДАЮЩИХ КАПЛЯХ

Улавливание частиц падающими каплями представляет особый случай инерционного осаждения на сферах. Для него было выполнено много расчетов^{33, 54-62}.

В опубликованном Хёрном обзоре⁶³ говорится, что, по мнению автора, самый обстоятельный и точный расчет осаждения на сфере в двух предельных случаях течения — потенциальном и вязком — сделан в работе Фонды и Хёрна⁵⁹. Предложенная Ленгмюром формула — единственная, которая позволяет производить интерполяцию между этими двумя крайними случаями. При этом, как и в случае осаждения капель на цилиндрах, вводится безразмерный параметр:

$$K = \frac{\lambda}{R} = \frac{2}{9} \frac{r^2 \rho U}{R \eta} \quad (6.19)$$

где λ — инерционный пробег капельки с радиусом r , брошенной в неподвижный воздух со скоростью U ; R — радиус улавливающей капли; ρ — плотность капельки; η — вязкость воздуха. Критическое значение K , при котором капельки начинают захватываться каплей при потенциальном течении, равно $1/12$; таким образом с ней могут столкнуться лишь те капельки, инерционный пробег которых превосходит $1/12$ радиуса капли.

Если Re для капли велико, то следует исходить из потенциального режима течения. Для $K > 0,2$ коэффициент захвата * E дается Ленгмюром в виде:

$$E_a = \frac{K^2}{(K + 0,5)^2} \quad (6.20)$$

Эта формула хорошо согласуется с результатами расчетов на дифференциальном анализаторе для сферических препятствий. С другой стороны, если Re для капли очень мало, то эффективность захвата должна вычисляться для вязкого режима течения; для этого случая Ленгмюром предложена формула:

$$E_b = \left(1 + \frac{0,75 \ln 2K}{K - 1,214} \right)^{-2} \quad (6.21)$$

В этом случае критическое значение $K_{кр} = 1,212 \div 1,213$ ⁶³.

Ленгмюр показал, что для переходных режимов течения коэффициент захвата можно вычислить, скомбинировав коэффициенты

* Если рис. 6.2 считать относящимся к капле с радиусом R , то в этом случае $E = u_0^2 / R^2$.

захвата для вязкого течения E_v и для потенциального течения E_a при помощи эмпирической формулы:

$$E = \frac{E_a + E_v \frac{Re}{60}}{1 + \frac{Re}{60}} \quad (6.22)$$

Применяя эту интерполяционную формулу, Ленгмюр построил ряд кривых для коэффициента захвата в функции инерционного

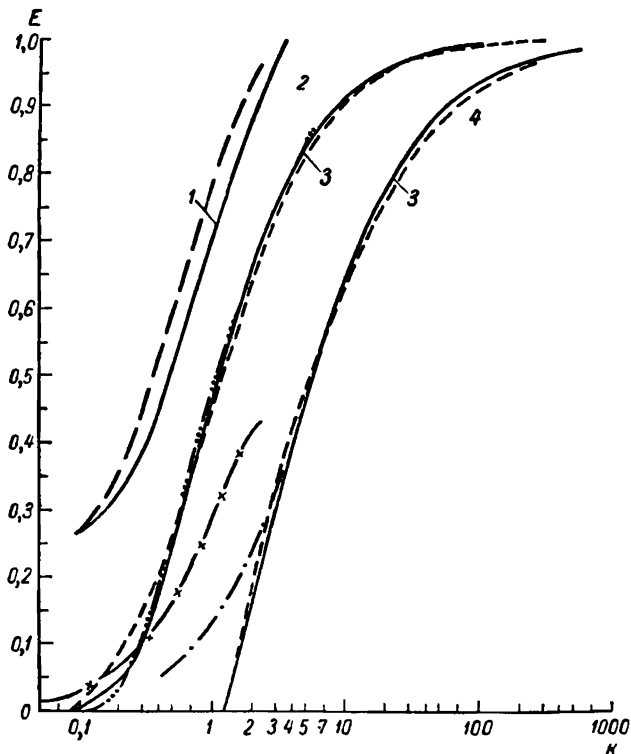


Рис. 6.4. Коэффициенты захвата частиц при потенциальном и вязком обтекании сферы по данным различных исследователей ⁶⁸:

1 — с учетом эффекта зацепления, $r/R = 0,1$; 2 — потенциальное течение; 3 — касательная траектория; 4 — вязкое течение; — — — — Ленгмюр 54; — · — · — Вассер 55; · · · · · Бозанке 56; —X—X— Селл 33; — — — — Дас 57.

параметра до значений $K \leq 5$ для капель диаметром 100—1000 мк с двумя предельными кривыми, соответствующими значениям $Re=0$ и $Re=\infty$.

На рис. 6.4 приведены кривые, полученные различными исследователями. Если капли не очень сильно отличаются по размерам от капелек, то значения Ленгмюра оказываются неточными, так

как при вычислении K вместо разницы в скоростях движения капли и капельки им была взята абсолютная скорость первой и не принято во внимание взаимодействие между полями течения вокруг капли и капельки, а последние рассматривались как точечные массы. В более поздних работах были внесены поправки на конечный размер капелек, а Хокинг^{61, 62}, рассматривая случай вязкого течения, учел взаимодействие между свободно падающими водяными каплями при $r/R > 0,2$. Из данных Хокинга (рис. 6.5) видно, что при радиусе капелек менее 18 мк капельки ими не захватываются. Для капель с радиусом 30 мк и выше значения коэффициентов захвата, полученные при помощи вычислительной машины, приведены в табл. 6.2.

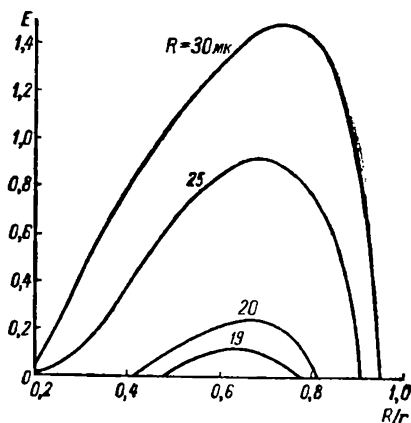


Рис. 6.5. Коэффициенты захвата каплями с радиусом R капелек с радиусом r ^{61, 62}.

При экспериментальной проверке теории определялся коэффициент захвата частиц водяными каплями в воздухе⁶⁴⁻⁶⁶. Уолтон и Вулкок⁶⁴ особенно интересовались осаждением взвешенной в воздухе пыли распыленной водой. Они нашли, что коэффициенты захвата водяными каплями диаметром 0,2—2 мм взвешенных в воздухе частиц метиленового голубого диаметром 2,5—5 мк при скорости капель 200—670 см/сек хорошо согласуются с теоретическими расчетами в сочетании с интерполяционной формулой Ленгмюра.

Таблица 6.2

Коэффициент захвата капелек радиуса r каплями радиуса R ⁶⁸

Температура воздуха 20°C; давление 900 мбар.

Радиус капли R , мк	Радиус капелек r , мк					
	1	2	4	6	8	10
30	0	0	0	0,06	0,32	0,58
50	0	0	0,05	0,27	0,55	0,78
100	0,01	0,03	0,18	0,47	0,67	0,83
600	0,01	0,17	0,54	0,74	0,85	0,91
1000	0,01	0,15	0,52	0,74	0,83	0,90
1800	0	0,08	0,45	0,68	0,80	0,86
3000	0	0,02	0,33	0,55	0,71	0,81

Пикнетт⁶⁵ измерил коэффициент захвата полученных распылением раствора поваренной соли капелек с радиусом 1—9 мк каплями чистой воды радиусом 30—40 мк, полученными с помощью

вращающегося диска. Было получено удовлетворительное согласие с расчетами Хокинга. Опыты показали также, что имеется критический размер капелек, ниже которого улавливание не происходит, он был, однако, меньше вычисленного Хокингом.

Опыты Оукса⁶⁶, имевшие целью исследование вымывания аэрозольных частиц дождем, дали заниженные значения коэффициента захвата, в особенности для несмачиваемых водой частиц.

Другие экспериментальные данные об осаждении частиц на падающих каплях подытожены в работе Флетчера⁶⁷.

ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ И КРУГЛЫХ СТРУЙ

При высоких скоростях воздуха, необходимых для эффективного осаждения частиц из струи, наилучшее согласие дают расчеты, основывающиеся на поле течения идеальной жидкости.

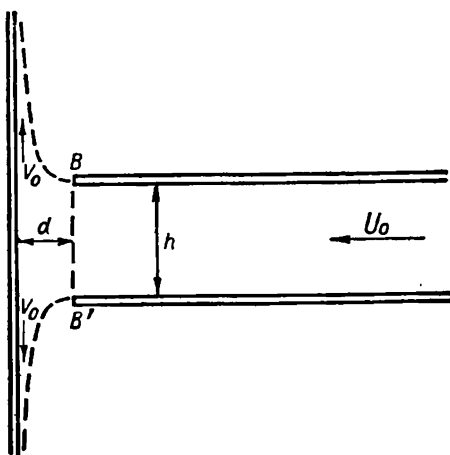


Рис. 6.6. Поле течения в плоской струе, ударяющей о пластину⁶⁸.

В этом случае может быть использован метод расчета траекторий тяжелых твердых частиц в двухмерной струе, ударяющей в перпендикулярно расположенную пластину⁶⁹. Авторы рассчитали поле двухмерного течения идеальной жидкости, вытекающей из плоской щели, находящейся на определенном расстоянии от бесконечно протяженной пластины, и считают, что такое поле дает весьма близкое приближение к реальным условиям.

Выведенные выражения настолько сложны, что оказалось невозможным получить аналитическое решение уравнений движения частиц. Поэтому траектории частиц были рассчитаны, как и в случае осаждения на цилиндрах, методом последовательного вычисления, после предварительного расчета поля течения по теоретическим формулам. Избранная схема течения показана на рис. 6.6. При расчетах предполагалось, что воздух течет ламинарно с постоянной скоростью U_0 между параллельными плоскостями к отверстию BB' , находящемуся на расстоянии d от пластины; далее поток расходится по обе стороны отверстия и достигает скорости V_0 в направлении, перпендикулярном начальному. Различие между реальными и принятыми в этой теории условиями, обусловленное вязкостью и сжимаемостью воздуха, а также турбулентным расширением струи, не принималось во внимание.

Авторы ввели два параметра: $\alpha = V_0/U_0$ и $P = 2mU_0/6\pi\eta rh = 4r^2U_{0p}/9\eta h$, из которых последний является аналогом инерционного параметра K . Значения α в функции отношения d к половине ширины струи $h/2$ дают кривую гиперболической формы. Полученные кривые зависимости эффективности осаждения от P для четырех значений α наглядно показывают, как повышается эффективность с уменьшением d ; при этом улучшается также избирательность осаждения частиц, так как при малом d с ростом P значение E очень быстро возрастает от нуля до 100%.

Подобным же образом Ранц и Уонг^{36, 45} получили несколько менее строгое решение задачи осаждения частиц на полосках и дисках, введя соответствующие упрощения для полей течения и граничных условий. Они ввели параметр Ψ , который в наших обозначениях равен $2CU_{0p}r^2/9\eta h$. Здесь C — поправочный множитель Канингэма к закону сопротивления Стокса ($C \approx 1,00 + +0,08 \cdot 10^{-4}/r$).

В расчетах Дейвиса и Эйлворда⁶⁹ предполагалось, что применим закон Стокса, ибо в противном случае задача оказалась бы слишком трудной. Таким образом, было принято $C=1$; в этом случае $P=2\Psi$. В решении, данном Ранцем и Уонгом, E зависит только от Ψ , но не от α . Следовательно, это решение применимо лишь в тех случаях, когда α почти не зависит от $2d/h$, т. е. $\alpha \rightarrow 1$, а $2d/h > 2$.

При экспериментальной проверке Ранцем и Уонгом их теории среднее значение $2d/h$ составляло 5,2, а низшее 2,2; согласно кривой Дейвиса и Эйлворда, при $2d/h=2$ $\alpha \approx 1,2$. Опыты Ранца и Уонга^{36, 45} проводились с монодисперсными аэрозолями глицерина, полученными по методу Ла Мера, со средним диаметром 0,34—1,38 мк при скорости струи 10,5—181 м/сек и толщине струи 0,2—0,71 мм. Чтобы показать влияние размера частиц, авторы нанесли на график E в функции $\sqrt{\Psi}$; их результаты показаны в виде плавной кривой на рис. 6.7, где для сравнения приведены и те же теоретическая кривая и кривая Дейвиса и Эйлворда для $\alpha = 1,18$. Согласно следует считать удовлетворительным, с учетом ошибки, обусловленной применением теории идеальной жидкости. На рис. 6.7 помещена также кривая, полученная путем усреднения результатов опытов Мея⁷⁰, измерившего эффективность четырех

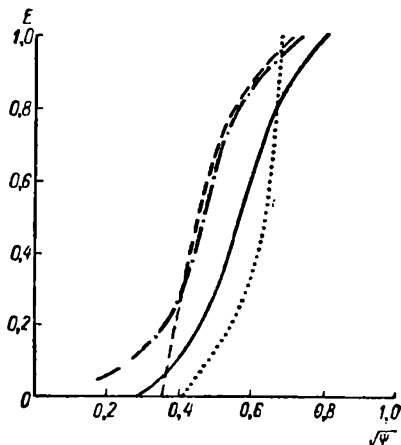


Рис. 6.7. Теоретические и экспериментальные значения эффективности инерционного осаждения частиц из аэрозольных струй^{36, 45}:

— опыты Ранца и Уонга; опыты Мея; --- теория Ранца и Уонга; теория Дейвиса.

ступеней каскадного импактора (см. рис. 7.9). Хотя размеры импактора во многом отличались от принятых при теоретическом расчете, форма кривой весьма близка к теоретической. При изменении эффективности осаждения капелек в каждой ступени каскадного импактора⁷¹ в функции P для ступеней 1 и 2 принималось $\alpha=1,9$, а для ступеней 3 и 4 $\alpha=1,0$. Согласно данных с теорией оказалось хуже, чем в случае полученных усреднением данных Мея. В приборах для мгновенного отбора проб — счетчиках Оуэнса и Бауша и Ломба — расхождения были очень заметными, чего и следовало ожидать ввиду наличия ряда искажающих факторов. Аналогичные расчеты и экспериментальная проверка для круглых струй были выполнены Ранцем и Уонгом. Здесь снова получилось хорошее согласие между теорией и опытом.

При исследовании работы струйных импакторов с круглыми и с прямоугольными соплами при пониженных давлениях⁷² применялись аэрозоли, полученные распылением монодисперсных суспензий полистироловых латексов в аэродинамической трубе, в которую помещался импактор. Установка могла действовать при пониженном давлении; концентрация аэрозоля измерялась по рассеянию света с помощью микрофотометра. Авторы нашли, что с понижением давления эффективность осаждения частиц при постоянной скорости воздуха повышается, очевидно, вследствие возрастания эффекта скольжения у поверхности частиц. Подставляя соответствующие значения канингэмовского коэффициента C в теоретические формулы, авторы сравнили свои данные с результатами других исследователей^{36, 69, 73, 74} и пришли к следующим выводам.

Данные для прямоугольных импакторов с большими отношениями $2d/h$ очень хорошо согласуются с теоретическими расчетами Ранца и Уонга, однако, как и данные Мея, дают более высокие значения эффективности осаждения для тех же $\sqrt{\Psi}$, чем опыты Ранца и Уонга. Результаты для импакторов с малыми $2d/h$ согласуются с теоретическими расчетами Дейвиса и Эйлворда; других экспериментальных данных об эффективности прямоугольных импакторов с малыми $2d/h$ не опубликовано, поэтому результаты, полученные Стерном и др.⁷² представляют большой интерес.

Учитывая разброс экспериментальных точек, следует признать, что данные Стерна и др. хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными Ранца и Уонга для круглых импакторов с большими отношениями $2d/h$. Вдобавок, они находятся в согласии с результатами других исследователей, установивших, что в круглых струях осаждение частиц более эффективно, чем в прямоугольных при равных значениях $\sqrt{\Psi}$. Результаты для круглых импакторов с малыми $2d/h$ согласуются с данными Митчелла и Пилчера⁷³. Хотя никаких теоретических расчетов для этого случая не имеется, Эйбиндер⁷⁴ показал, что с понижением $2d/h$ можно ожидать повышения эффективности осаждения частиц.

В общем и целом Стерн и др. получили несколько более высокие значения эффективности осаждения, чем другие исследователи; впрочем это расхождение можно объяснить разбросом экспериментальных данных *.

ОСАЖДЕНИЕ В ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Если в аэрозоле существует температурный градиент, то частицы движутся вдоль линий температурного поля в сторону понижения температуры. Поэтому, если частицы находятся между теплой и холодной поверхностями, они двигаются к последней и осаждаются на ней. Подобным же образом, интенсивный пучок света, односторонне нагревая поверхность частиц, принуждает их двигаться либо в направлении излучения, либо против него, т. е. вызывает явление фотофореза.

Движение частиц в поле температурного градиента (термофорез) изучалось рядом исследователей, особенно в связи с возникновением вокруг нагретых тел свободного от пыли слоя⁷⁵⁻⁷⁸.

После того как было установлено, что этот эффект обусловлен отталкиванием частиц нагретым телом, количественные исследования его на длительное время прекратились. Значительно позже были проведены измерения толщины свободного от пыли слоя в функции некоторых физических параметров^{79, 80}, и также величины действующей на частицы в поле температурного градиента силы и скорости движения частиц⁸¹⁻⁸³. Теоретический анализ явления при этом базировался, главным образом, на основополагающих работах Эйнштейна⁸⁴ и Эпштейна^{85, 86}.

ФОТОФОРЕЗ

Многие интересные эффекты, связанные с фотофорезом, описаны в книге Уайтлоу-Грея и Паттерсона⁸⁷, стр. 120. При положительном фотофорезе частицы перемещаются вдоль световых лучей от источника света; обратный же эффект именуется отрицательным фотофорезом. У одних веществ наблюдается только положительный фотофорез; частицы других веществ могут двигаться в разные стороны.

Фотофорез отсутствует или проявляется очень слабо у веществ, хорошо отражающих свет, например фторида кальция, трехоксида сурьмы и окиси магния, и очень заметно у сильных поглотителей света: сажи, железных опилок, алюминиевых квасцов и красителей. В некоторых зонах светового пучка частицы могут совершать очень быстрые колебания, двигаться по спиральным и зигзагообразным траекториям и т. д.⁸⁸.

Одно время фотофорез рассматривался как эффект давления света, однако оказалось, что он не наблюдается в вакууме,

* Механизм действия импакторов весьма подробно изучен Ребером¹⁴⁶. (Прим. ред.)

и поэтому теперь всеми признается, что он обусловлен радиометрическими силами. Если сильнее нагревается сторона частицы, обращенная к источнику света, то благодаря усилившейся бомбардировке этой стороны молекулами окружающего газа частица смещается от источника света и, следовательно, имеет место положительный фотофорез, если же сильнее нагревается противоположная сторона частицы, то получается обратный эффект. Будет ли иметь место положительный или отрицательный фотофорез зависит от ряда факторов, а именно от размера и формы частиц, прозрачности вещества частиц для света различной длины волны и разности фаз в падающих, проходящих и отраженных лучах.

Общая качественная картина явления изложена в статьях Тозена⁸⁹⁻⁹², некоторые же количественные данные о фотофоретической силе, полученные путем измерения скорости подъема и падения частиц в вертикальном световом пучке, приведены в работе Розена и Орра⁹³. В согласии с радиометрической теорией, в их опытах установлена зависимость фотофоретической силы от давления, а также показано, что она экспоненциально возрастает с увеличением размера частиц. Последние представляли собой, однако, агрегаты первичных частиц, и следовательно, их свойства, например плотность, были неизвестны; поэтому для полного исследования фотофореза требуется дальнейшая работа*.

ТЕРМОФОРЕТИЧЕСКИЕ СИЛЫ

При рассмотрении термофоретических сил необходимо делать различие между явлениями, возникающими при высоком и низком давлениях. В данном случае под «высоким» и «низким» давлением подразумевается давление, при котором средняя длина свободного пробега молекул газа мала или велика по сравнению с размерами частицы. Для промежуточного случая еще не существует какой-либо общепринятой теории.

Более важен случай термофореза при высоком давлении. Для этого случая при изучении сил, действующих в крыльчатых радиометрах, Эйнштейн⁸⁴ вывел, в качестве первого приближения, формулу:

$$F_t = - \frac{S}{2} \frac{\rho L^2}{T} G \quad (6.23)$$

где F_t — термофоретическая сила; S — длина периферии крыла; ρ — давление; L — средняя длина свободного пробега молекул газа; T — абсолютная температура; G — температурный градиент.

Многочратно проверявшаяся теория термофореза сферических частиц при высоких давлениях разработана Эпштейном⁸⁶, принявшим во внимание тепловое скольжение у поверхности частицы и передачу тепла в ней. Пренебрегая инерционными членами в урав-

* См. обзор Преининга¹⁵¹. (Прим. ред.)

нении движения вязкой жидкости и принимая скорость теплового скольжения в качестве граничного условия, Эпштейн нашел совместное решение уравнений теплопередачи, теплового скольжения и движения частиц.

Термофоретическую силу автор представил в виде интеграла по поверхности частицы для составляющей напряжения, параллельной направлению теплового потока, и в результате получил следующую формулу:

$$F_t = -9\pi \frac{D_q}{2} \frac{\eta^2}{\rho T} \cdot \frac{k_r}{2k_r + k_q} G \quad (6.24)$$

где η — вязкость газа; ρ — его плотность; k_r — коэффициент теплопроводности газа; k_q — то же для вещества частицы; D_q — ее диаметр.

В опытах Сакстона и Ранца⁸³ определялось влияние размера частицы, температурного градиента и вещества частицы на термофоретическую силу в воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Примененный метод был видоизменением опытов Милликена с капельками масла. Масса и заряд капельки вычислялись по скорости ее свободного падения в конденсаторе с горизонтальными пластинами; затем между ними создавался температурный градиент, причем, во избежание конвекции воздуха, при более высокой температуре поддерживалась верхняя пластина. Определялась напряженность электростатического поля, необходимая для подъема частицы в поле температурного градиента. Термофоретическая сила находилась как разница между электростатической силой и суммой сил тяжести и сопротивления среды:

$$F_t = qE/300 - (mg + v_{\text{под}}/Z) \quad (6.25)$$

где q — заряд частиц; E — напряженность электрического поля, в/см; $v_{\text{под}}$ — скорость подъема частицы; Z — ее подвижность. Опыты проводились с капельками касторового и парафинового масла, получаемыми путем распыления. На рис. 6.8 показан применявшийся прибор — конденсатор с устройством для поддержания температурного градиента.

Опыты показали, что термофоретическая сила пропорциональна диаметру частицы и температурному градиенту. Абсолютные значения термофоретической силы при различных температурных градиентах были в хорошем согласии с теоретически вычисленными по уравнению (6.24) и заметно отличались от вычисленных по уравнениям (6.23) и (6.28). Значения, вычисленные по уравнению (6.24), отличались от экспериментальных лишь на 5,4%, а для уравнений (6.23) и (6.28) расхождения составляли 68,5% и 249%. Далее, в согласии с теорией было показано, что термофоретическая сила убывает с ростом теплопроводности вещества частицы.

Шадтом и Кейдлом⁹⁵ получено хорошее согласие с теорией Эпштейна для частиц стеариновой кислоты и вообще для частиц с низкой теплопроводностью, но для частиц с высокой теплопроводностью, например хлорида натрия, термофоретические силы оказались намного больше вычисленных по уравнению Эпштейна⁹⁶. Однако предложенное Брокком^{97, 98} видоизмененное уравнение для $L/r \leq 0,25$ хорошо согласуется с другими данными^{81, 96, 99, 100}. Это уравнение может быть представлено в форме:

$$F_t = -12\pi r^2 \eta \frac{C_{tm}(L/r)}{[1 + 3C_m(L/r)]} \times \\ \times \frac{k_c/k_q + C_t(L/r)}{[1 + 2k_t/k_q + 2C_t(L/r)]} \cdot G \quad (6.26)$$

где C_m , C_t и C_{tm} — константы, связанные с коэффициентами тепловой и импульсной аккомодации и с коэффициентом теплового скольжения соответственно.

Если средняя длина пробега молекул газа значительно больше радиуса частицы, то величина теплопроводности частицы не имеет значения и термофоретическая сила представляет собой результирующую импульсов, сообщаемых частице бомбардирующими ее молекулами газа. Вальдманом¹⁰¹ для этой силы выведено следующее выражение:

$$F_t = \frac{8}{15} r^2 \sqrt{\frac{2\pi n}{kT}} \lambda_{tr} \cdot G \quad (6.27)$$

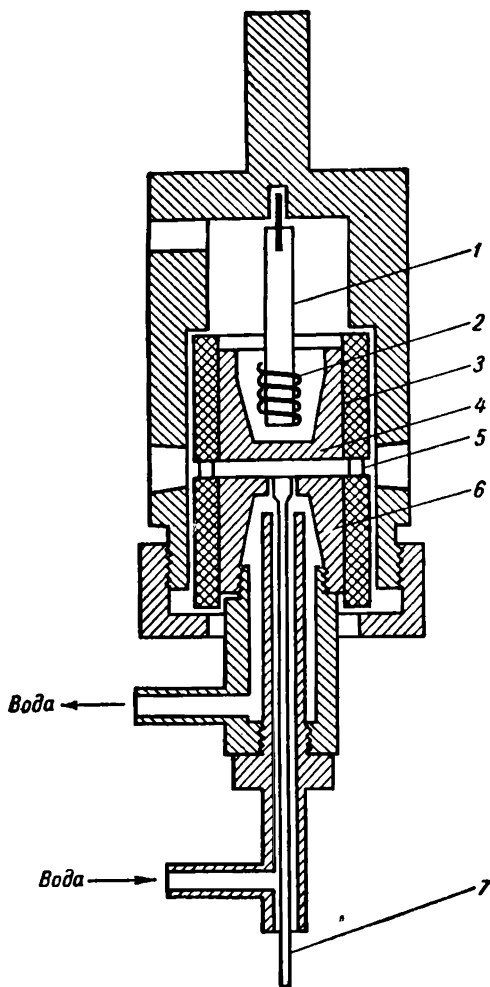
где m — масса молекул газа; k — постоянная Больцмана; λ_{tr} — трансляционная

Рис. 6.8. Прибор для определения термофоретической силы, действующей на частицу⁸³:

1 — алундовый цилиндр; 2 — нагревательная спираль; 3 — изолирующая втулка; 4 и 6 — верхняя и нижняя пластины конденсатора; 5 — прокладка между пластинами; 7 — центрирующее устройство.

составляющая теплопроводности газа. С помощью уравнений кинетической теории газов эта формула приводится к виду:

$$F_t = -\frac{4pL}{T} r^2 G \quad (6.27a)$$



Менее строго выведенная формула

$$F_t = - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{pL}{T} r^2 G \quad (6.28)$$

отличается от формулы (6.27а) лишь коэффициентом. Шадт и Кейдл⁹⁶ показали, что F_t/r^2 возрастает с увеличением L/r , приближаясь к значениям, получаемым по формуле (6.27).

СКОРОСТЬ ТЕРМОФОРЕЗА

Розенблатт и Ла Мер⁸¹ измерили скорость термофореза взвешенных в воздухе капелек трикрезилфосфата в зависимости от температурного градиента, давления воздуха и размера капелек. Они применяли аппаратуру, аналогичную показанной на рис. 6.8. Капельки получались путем пневматического распыления трикрезилфосфата и затем вводились в ультрамикроскопическую кюветку. Поскольку капельки при распылении заряжались, положение наблюдаемой капельки устанавливалось с помощью электрического поля, создаваемого между пластинами кюветки. Скорость движения одной и той же капельки в поле зрения измерялась 10—20 раз, сперва под действием одной силы тяжести, затем при наличии температурного градиента различной величины и, наконец, при пониженном давлении. С помощью специальных мер капельку можно было удерживать под наблюдением в течение 6 часов.

Полученный обильный экспериментальный материал, может быть объяснен на основе формулы Эпштейна. Розенблатт и Ла Мер скомбинировали ее с формулой Кнудсена — Вебера для подвижности частицы и путем подстановки формул кинетической теории газов, пришли к выражению:

$$v = - 17,9 \frac{P}{2 + k_q/k_r} \cdot \frac{L^2}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1 + L/r (A + Be^{-Cr/L})}{6\pi\eta} \quad (6.29)$$

где v — скорость частицы в поле температурного градиента dT/dx ; P — давление газа, см рт. ст.; A , B , C — константы в уравнении подвижности (3.8). Для данного газа произведение PL не зависит от давления P , поэтому, согласно уравнению (6.29), при малых L/r скорость частицы v обратно пропорциональна давлению P .

Уравнение (6.29) может быть упрощено для некоторых конкретных случаев. Если давление и радиус частицы постоянны, то скорость термофореза v_t определяется выражением:

$$v_t = \frac{K}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (6.30)$$

где K — константа.

Чтобы иметь возможность сравнивать скорости термофореза при различных температурах и давлениях, но постоянном температурном градиенте, можно ввести стандартную скорость $v_{ст}$

$$v_{ст} = \frac{v_t}{300 \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dx}} \quad (6.31)$$

с которой частица движется в поле температурного градиента 1 град/см при 300°K .

Как видно из рис. 6.9, результаты опытов подтверждают, что скорость термофореза прямо пропорциональна температурному градиенту. Кривые на рис. 6.10 построены по экспериментальным данным с помощью интерполяции и экстраполяции. При $L/r < 0,5$ скорость термофореза приблизительно пропорциональна $1/r$, но при $L/r > 0,5$ она возрастает с уменьшением радиуса до некоторого максимального значения. Этот максимум достигается, когда

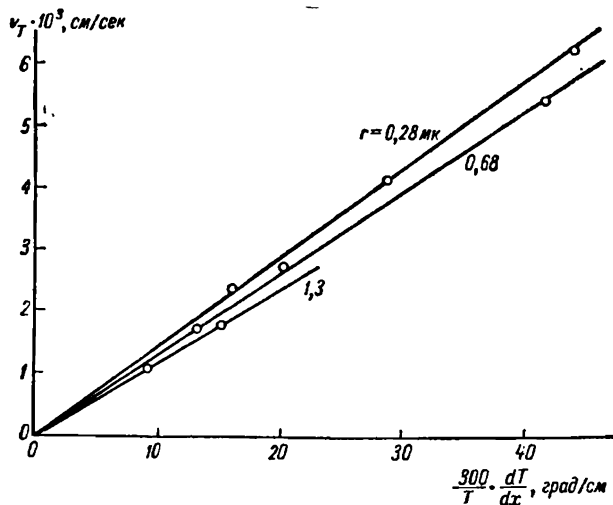


Рис. 6.9. Зависимость скорости термофореза от температурного градиента при различных размерах частиц и атмосферном давлении⁶¹.

средняя длина свободного пробега молекул газа составляет примерно 1,5 радиуса частицы.

График зависимости параметра $v_{\text{ст}}/A'$ [где A' — коэффициент скольжения, равный $1 + \frac{L}{r} (A + Be^{-Cr/L})$] от величины $1/P$ для более крупных частиц почти прямолинеен. Экспериментально найденный наклон графика, а следовательно, и величина термофоретической силы вдвое отличаются от вычисленных по формуле Эпштейна, однако по случайному совпадению согласуются с формулой Эйнштейна, выведенной на основе весьма упрощенной модели.

Если радиус частицы мал по сравнению со средней длиной свободного пробега газа, то скорость термофореза, как установлено исходя из уравнения (6.27), равна¹⁰¹:

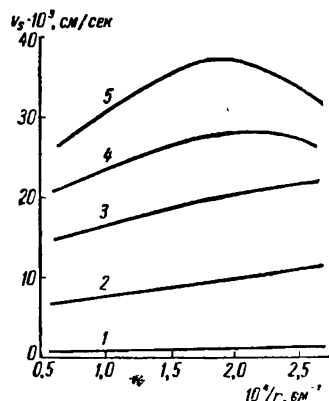
$$v = - \frac{1}{5(1 + \pi/8a)} \frac{\lambda_{Tr}}{P} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (6.32)$$

где a — коэффициент аккомодации.

Экспериментальная проверка этих формул для скорости термофореза^{99, 100} с помощью установки, изображенной на рис. 6.8, показала, что уравнение (6.32) хорошо согласуется с эксперимен-

Рис. 6.10. Зависимость скорости термофореза аэрозольных частиц от обратной величины радиуса частиц при различных давлениях (или различной длине среднего свободного пути молекул газа)⁸¹:

Кривая	Давление, мм рт. ст.	$L \cdot 10^5$, см
1	760	0,671
2	175	2,42
3	100	5,10
4	76	6,71
5	60	8,51



тальными данными для трех размеров частиц, если принять $a=1$. Согласие с уравнением Эпштейна для соответствующих размеров частиц также было хорошим.

ОСАЖДЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАДИЕНТА КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРА

Как и в случае нагретого тела, испаряющаяся с поверхности жидкость может создавать свободный от пыли слой — явление, впервые отмеченное Айткенем в 1883 г. Как обнаружил много позже Уотсон⁷⁹, при испарении жидкости с нагретой поверхности, не содержащий аэрозольных частиц слой значительно толще, чем у сухой поверхности, однако измерения его толщины были сделаны только в 1962 г. Деннисом (неопубликованная работа). Подобное явление было обнаружено в случае испаряющихся капель¹⁰²; при этом наблюдалось перемещение аэрозольных частиц по направлению к капле, на которой конденсировался пар. Этот эффект, по аналогии с фотофорезом, получил название «диффузиофореза».

При испарении с поверхности образуется градиент концентрации пара. Поскольку общее давление должно оставаться постоянным, возникает гидродинамическое течение воздуха к поверхности, называемое «стефановским течением», которое компенсирует диффузионный поток пара.

Вальдман¹⁰¹ и, независимо от него, Баканов и Дерягин¹⁰³ вычислили скорость диффузиофореза сферических частиц, меньших средней длины свободного пробега молекул газа на основе кинетической теории Чепмена — Энскога. В газовой среде скорость аэрозольной частицы равна:

$$v_4 = - \frac{V \overline{m_1}}{\gamma_1 V \overline{m_1} + \gamma_2 V \overline{m_2}} \cdot \frac{D d\gamma_1}{\gamma_2 dx} \quad (6.33)$$

где D — коэффициент диффузии пара в газе; m_1 и m_2 — масса молекул; γ_1 и γ_2 — молярная доля пара и газа; $\gamma_1 = n_1/(n_1 + n_2)$; n_1 и n_2 — концентрации молекул пара и газа. По данным Шмитта и Вальдмана¹⁰⁴, формула (6.33) приближенно применима также для частиц, больших средней длины свободного пробега молекул газа. Она была подтверждена экспериментально путем прямых измерений на капельках или диффузии газа¹⁰⁴ и водяного пара¹⁰⁵. В опытах с субмикронными частицами нихрома (полученными из нагреваемой электрическим током нихромовой проволоки, меченой торием В), двигавшимися под действием градиента концентрации водяного пара, показано, что если давление водяного пара мало по сравнению с общим давлением, то скорость частиц определяется простой формулой¹⁰⁶:

$$v_c = -1,9 \cdot 10^{-4} \frac{dp}{dx} \quad (6.34)$$

где dp/dx — градиент давления водяного пара, мбар/см. Авторы пришли к выводу, что эффективность диффузиофореза при вымывании из атмосферы радиоактивных частиц конденсирующимися облачными каплями невелика. Из этого вовсе не следует, что эффект мал и в других системах, где через аэрозоль падают растущие за счет конденсации капли; желательны, поэтому, дальнейшие экспериментальные исследования этого явления*.

ОСАЖДЕНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Заряженные аэрозольные частицы, находящиеся в электрическом поле, движутся к электродам и осаждаются на них. Движение частиц в электрическом поле легко поддается расчету (см. главу 3).

Быстрое и эффективное осаждение аэрозольных частиц достигается при их искусственной зарядке, и это составляет основу электростатического метода осаждения аэрозолей. Высокая скорость зарядки частиц достигается при помощи коронного разряда, создаваемого, например, между проволокой и окружающим ее цилиндрическим электродом. Обычно на проволоке поддерживают отрицательный потенциал, так как при этом получается без пробоя более сильный ток. В процессе разряда движущиеся с ускорением электроны соударяются с молекулами газа и ионизируют их.

Электронные лавины образуются периодически; при этом положительные ионы притягиваются назад к отрицательному электроду, и корона принимает форму узкой светящейся зоны вблизи этого электрода. Вышедшие за пределы короны электроны при-

* Точные формулы для термо- и диффузиофореза аэрозольных частиц при $L/r \gg 1$ получены в последнее время и приведены в статьях: Ю. И. Яламов, Б. В. Дерягин, ДАН СССР, 165, 364 (1965); Б. В. Дерягин, Ю. И. Яламов, ДАН СССР, 155, 886 (1964). См. также обзоры по термо- и диффузиофорезу^{147, 148}. (Прим. ред.).

соединяются к молекулам, образуя отрицательные ионы, которые, в свою очередь, осаждаются на аэрозольных частицах за счет дрейфа в поле и диффузии. Следуя Лау и Лукасу¹⁰⁷, мы рассмотрим эти два процесса раздельно.

Зарядке под действием дрейфа ионов посвящен ряд работ^{108–111}. Ионы движутся в электрическом поле вдоль силовых линий, и некоторые из них соударяются с частицами и захватываются ими. Заряд на частицах можно считать предельным, когда он способен противодействовать подходу новых одноименно заряженных ионов.

Заряд q , приобретаемый за время t сферической частицей радиуса r с диэлектрической постоянной ϵ в электрическом поле с напряженностью E_0 , определяется выражением:

$$q = ne = E_0 \left(1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) r^2 \frac{t}{t + \tau} \quad (6.35)$$

где τ — время, за которое частица приобретает половину предельного заряда; n — число элементарных зарядов e на частице. Если k' — подвижность ионов, а ρ_i — плотность пространственного заряда, то:

$$\tau = 1/\pi k' \rho_i \quad (6.36)$$

Согласно формуле (6.35), за 10τ сек заряд q достигает 91 % своей предельной величины Q , определяемой выражением:

$$Q = p E_0 r^2 \quad (6.37)$$

Множитель p равен 1,5—2 для большинства непроводящих и 3 для проводящих частиц.

Для частиц с радиусом менее 1 мк преобладает зарядка, вызванная диффузией и зеркальными силами, не зависящая от внешнего электрического поля. По мере зарядки газовые ионы все сильнее отталкиваются от частиц, и в результате скорость зарядки постепенно снижается.

Первая теоретическая работа по диффузионной зарядке аэрозольных частиц принадлежит Арендту и Кальману¹¹², которые вывели уравнение для скорости зарядки уже частично заряженных частиц. Это уравнение можно интегрировать лишь численным методом, поэтому Уайт¹¹³ вывел более простую, хотя и менее точную формулу для числа элементарных зарядов, накопленных частицей за время t :

$$n = \frac{rkT}{e^2} \ln \left(1 + \frac{\pi r \bar{c} N_0 e^2 t}{kT} \right) \quad (6.38)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\bar{c}$ — средняя квадратичная скорость теплового движения ионов; N_0 — число ионов в единице объема.

Лау и Лукас¹⁰⁷ рассчитали теоретическое число элементарных зарядов, приобретаемых частицами разного размера по двум рассмотренным механизмам (табл. 6.3). Авторы отмечают, что

в опытах ряда исследователей получено лишь посредственное согласие с теоретическими формулами и что в коронном разряде процесс диффузионной зарядки превалирует лишь у частиц с радиусом менее 0,1 мк.

Таблица 6.3

Число элементарных зарядов, приобретаемых частицами за счет дрейфа и диффузии ионов за различное время¹⁰⁷

$T = 300^\circ\text{K}$; $N_0 = 5 \cdot 10^7$ ионов/см³; $E = 2$ кв/см; $p = 1,8$.

Радиус частиц, мк	Дрейф				Диффузия			
	0,01 сек	0,1 сек	1 сек	10 сек	0,01 сек	0,1 сек	1 сек	10 сек
0,1	0,7	2	2,4	2,5	3	7	11	15
1,0	72	200	244	250	70	110	150	190
10,0	7200	20000	24400	25000	1100	1500	1900	2300

Потенье и Моро-Ано^{110, 111} получили подтверждение выведенной ими формулы (6.35) в опытах с шариками из сплава Розе (Pb+Bi+Sn) радиусом 5—100 мк и частицами диэлектриков: эбонита, парафина и нафталина радиусом 80—125 мк. Фукс с сотрудниками¹¹⁴ получили хорошее согласие с уравнением (6.35) для капелек масла радиусом 0,5—3 мк; аналогичный результат был получен Гойером и др.¹¹⁵, работавшими с монодисперсными каплями диоктилфталата радиусом 0,26—0,55 мк*.

СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В случае применимости закона Стокса нетрудно найти, что скорость движения заряженной частицы к электродам определяется формулой:

$$u = \frac{neE}{6\pi\eta} \quad (6.39)$$

где E — напряженность поля. Если частицы заряжаются посредством дрейфа ионов в поле с напряженностью E_0 , то из формулы (6.37) мы получаем:

$$u = \frac{pEE_0r}{6\pi\eta} \quad (6.40)$$

Если частицы имеют радиус менее 1—2 мк и заряжаются посредством диффузии в поле с очень малой ионной плотностью, то заряд связан с радиусом частицы линейно^{109, 112, 116}. В этом случае

$$u = \frac{KE(1 + A\lambda/r)}{6\pi\eta} \quad (6.41)$$

* Униполярная и биполярная зарядка аэрозольных частиц в ионной атмосфере и свойства заряженных аэрозолей рассмотрены в недавно опубликованном обзоре Уитби и Лиу¹⁵². (Прим. ред.)

Отсюда видно, что скорость частиц не зависит от их размера, если не считать поправки Канингэма. Для капелек масляного тумана радиусом $0,5\text{--}2\text{ мк}$ Арендт и Кальман¹¹², нашли, что $K \approx 3,8 \cdot 10^{-4}$ при $N_0 = 500\text{ ионов/см}^3$ и $K \approx 7,1 \cdot 10^{-4}$ при $N_0 = 67\,000\text{ ионов/см}^3$. Ладенбург¹⁰⁹ дает $K = 9,5 \cdot 10^{-4}$ при условии, что радиус частиц равен или меньше $0,5\text{ мк}$, а плотность тока не превышает $0,1\text{ ма}$ на 1 м коронирующего электрода.

Эффективность осаждения аэрозолей в электрическом поле зависит от ряда факторов, которые подробно обсуждаются в части II при рассмотрении практики электростатического осаждения.

ФИЛЬТРАЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

С этим специфическим случаем осаждения аэрозолей на препятствиях, имеющим важное практическое значение, мы встречаемся при пропускании аэрозоля через слой волокон. Идеализируя этот процесс, мы приходим к проблеме осаждения аэрозольных частиц на системе цилиндров с определенным геометрическим расположением.

Если частицы очень малы, а скорость течения низка, то помимо инерции и зацепления важным фактором осаждения становится броуновская диффузия частиц; для крупных частиц существенное значение может приобрести также их гравитационное оседание.

Главное различие между фильтрацией и простым случаем осаждения частиц на индивидуальном цилиндре заключается во влиянии большого числа препятствий на поле течения воздуха. Этот эффект становится особенно заметным, когда цилиндры или волокна расположены близко друг к другу, однако случай столь плотной упаковки, при котором имеет место «ситовой эффект», здесь не рассматривается. Для поддержания требуемой скорости течения воздуха через слой волокон необходим определенный перепад давления в слое, и для полного представления о работе фильтра его эффективность нужно рассматривать с учетом его проницаемости для газов.

Осаждение частиц, особенно твердых, на волокнах может сопровождаться их агрегацией с соответствующим изменением геометрии системы, ее проницаемости, а, следовательно, и эффективности фильтра. В некоторых случаях соударения частиц с волокнами могут быть неэффективными. Кроме того, прилипшие к волокнам частицы могут быть затем сдуты воздушным потоком и вновь осадиться на фильтрующем слое или проскочить через него.

На процесс фильтрации аэрозолей могут оказывать значительное влияние электрические эффекты, обусловленные наличием заряда на волокнах или частицах, или на тех и других одновременно; они рассматриваются отдельно в конце главы.

Рассмотрим течение аэрозоля через слой волокон, например стеклянных, диаметром в несколько микронов. Если исключить очень высокие скорости, то течение воздуха можно считать ламинарным, так как обычно $Re < 1$, что значительно ниже требуемого для турбулизации потока. Как и в случае отдельных цилиндров, поле течения зависит от числа Рейнольдса, однако точной теории для случая течения воздуха через ряд близко расположенных цилиндров не имеется. Если размер частиц порядка нескольких микронов или десятых долей микрона, то инерционное и гравитационное осаждение не играют существенной роли и основными факторами в процессе фильтрации становятся эффект зацепления и броуновская диффузия частиц. Эффект зацепления, из-за которого частицы не могут рассматриваться как точечные массы и должны учитываться их геометрические размеры, состоит в том, что частица,двигающаяся вдоль линии тока, приходит в соприкосновение с волокном и может примкнуть к нему, если расстояние от центра частицы до поверхности волокна оказывается меньше ее собственного радиуса.

Благодаря броуновскому движению частицы отклоняются от линии тока, а это увеличивает вероятность их соприкосновения с волокном, резко возрастающую с уменьшением размера частиц. Для частиц диаметром менее $0,2 \text{ мк}$ диффузионный эффект преобладает и более чем компенсирует уменьшение эффекта зацепления. Увеличение скорости течения уменьшает время прохождения аэрозоля через фильтр, а тем самым и диффузионный эффект, однако при этом возрастает инерционное осаждение частиц.

Таким образом, при любых условиях имеется размер частиц, при котором суммарная эффективность фильтрации минимальна, а проскок максимален. Этот размер должен зависеть от природы аэрозоля и волокон, их диаметра и плотности упаковки, а также скорости воздуха, что и подтверждается опытом.

ТЕОРИЯ ФИЛЬТРАЦИИ

Попытка приближенного теоретического решения задачи фильтрации аэрозолей была впервые предпринята Кауфманом¹¹⁷, исходившим из более ранних работ Селла³³ и Альбрехта³² по инерционному осаждению аэрозолей на цилиндрах; эту попытку нельзя признать удачной, так как автор рассматривал воздух как идеальную, а не вязкую жидкость. Ту же ошибку допустили Стерменд¹¹⁸ и Ранц и Уонг⁸⁶, учитывавшие только инерционное осаждение частиц. Более строгая теория Ленгмюра¹¹⁹, основывающаяся на гидродинамике вязкой жидкости, применима лишь к тем случаям, когда инерционные эффекты пренебрежимо малы. Теория, предложенная Дейвисом³⁰, учитывает инерцию во всем диапазоне размеров аэрозольных частиц и скоростей течения. Все эти и ряд других

теорий критически рассмотрены в обзоре Чена¹²⁰, который ввел при этом унифицированную систему обозначений. Мы, однако, предпочли пользоваться, насколько это возможно, обозначениями, применявшимися самими авторами*.

Во всех теориях фильтрации аэрозолей предполагается, что каждое соударение между частицей и волокном эффективно и что частица прилипает к волокну под действием молекулярных сил. В справедливости этого предположения были высказаны сомнения, а экспериментально было доказано, что частицы, осаждаемые в фильтре при одной скорости течения, могут быть сдуты с него воздушным потоком, обладающим большей скоростью. Кроме того, для согласования всех экспериментальных данных об эффективности фильтров с волокнами различного диаметра для частиц различной величины, необходимо ввести «коэффициент прилипания» частиц, т. е. принимать во внимание возможность неэффективных соударений и последующего отрыва частиц от волокон.

В своей теории, учитывающей лишь диффузию и зацепление частиц, Ленгмюр¹¹⁹ вначале рассмотрел осаждение частиц на изолированном цилиндре, а затем на модельном фильтре, состоящем из слоя цилиндрических волокон с осями, параллельными поверхности фильтра. При этом он пользовался вычисленным Лембом полем течения вязкой жидкости при поперечном обтекании цилиндра. При вычислении эффекта зацепления рассчитывался объем аэрозоля (на единицу длины цилиндра), протекающего в единицу времени между крайними линиями тока, двигаясь по которым частица еще может соприкоснуться с цилиндром; зная этот объем, можно рассчитать число столкнувшихся с цилиндром частиц. Полученное выражение для коэффициента захвата частиц цилиндром содержит постоянную, величина которой изменяется при наличии других цилиндров; она может быть вычислена из перепада давления в слое волокон.

Подобным же образом вычислялась минимальная толщина прилегающего к цилиндру слоя, из которого частицы успевают продиффундировать к поверхности цилиндра. Эту минимальную толщину Ленгмюр обозначил $\epsilon_0 r_{\text{ц}}$, где $r_{\text{ц}}$ — радиус цилиндра (волокна). Для учета эффекта зацепления принималось, что частицы диффундируют из слоя, отстоящего от поверхности цилиндра на расстояние, равное радиусу частиц $r_{\text{ч}}$.

Учитывая эффект скольжения газа у поверхности волокон, Ленгмюр получил, в конце концов, два следующих уравнения:

$$\frac{P}{\alpha\beta b} = \frac{2,24\eta D}{(\epsilon_0 + \epsilon_{\lambda})(\epsilon_0 - \epsilon_s)^2 r_{\text{ц}}^3} \quad (6.42)$$

$$\gamma = \frac{r_{\text{ц}} A R \epsilon_0 (\epsilon_0 + 2\epsilon_{\lambda})}{\pi \eta} \quad (6.43)$$

* См. также недавно опубликованную Пихом¹⁴⁹ обзорную статью по теории волокнистых аэрозольных фильтров. (Прим. ред.)

где P — перепад давления в фильтре; α — коэффициент порядка 1, обусловленный неточностью теоретических расчетов; β — доля объема фильтра, занимаемого волокнами (плотность упаковки); b — толщина фильтра; η — вязкость газа; D — коэффициент диффузии частиц; $\epsilon_s = r_{\text{ц}}/r_{\text{ц}}$; $\epsilon_\lambda = 0,68\lambda/r_{\text{ц}}$; λ — средняя длина свободного пробега молекул газа; γ — показатель фильтрующего действия, определяемый выражением $n/n_0 = e^{-\gamma}$; n/n_0 — проскок аэрозоля; A — площадь фильтра; R — сопротивление фильтра, равное p/F ; F — объемная скорость течения.

Если в уравнения (6.42) и (6.43) подставить значения η и λ для воздуха при 20°C и атмосферном давлении и выразить все величины в системе CGS, то эти уравнения принимают следующий вид:

$$\frac{P}{\alpha\beta b} = \frac{4,05 \cdot 10^{-4} D}{(\epsilon_0 r_{\text{ц}} + 9 \cdot 10^{-6})(\epsilon_0 r_{\text{ц}} - r_{\text{ц}})^2} \quad (6.44)$$

$$\frac{r_{\text{ц}}\gamma}{AR} = 1760\epsilon_0 r_{\text{ц}} (\epsilon_0 r_{\text{ц}} + 18 \cdot 10^{-6}) \quad (6.45)$$

В большинстве случаев можно пренебречь эффектом скольжения и вместо (6.43) пользоваться более простым уравнением:

$$\gamma = \epsilon_0^2 r_{\text{ц}} AR / \pi \eta \quad (6.46)$$

Исключение вспомогательной величины r_0 из уравнений (6.44) и (6.45) — очень громоздкая операция. Вместо этого Ленгмюр построил в билогарифмических координатах графики $P/\alpha\beta b$ в функции $r_{\text{ц}}\gamma/AR$ для различных значений $r_{\text{ц}}$. С их помощью можно из экспериментальных данных об эффективности и сопротивлении фильтра определять величину α . Далее из этих графиков видно, что при любом значении $P/\alpha\beta b$ существует такое значение радиуса частиц $r_{\text{ц}m}$, при котором величина $r_{\text{ц}}\gamma/AR$ минимальна, т. е. проскок аэрозоля через данный фильтр максимален. Этот вывод согласуется и с результатами экспериментальных исследований фильтрации аэрозолей. Было также найдено, что $r_{\text{ц}m}$ уменьшается с повышением перепада давления, а именно $r_{\text{ц}m}$ пропорционально $P^{-0,22}$. Показатель же фильтрующего действия γ при максимальном проскоке пропорционален скорости течения в степени $-0,43$. Для тех случаев, когда имеет значение лишь диффузия и зацепление, предложен полуэмпирический метод расчета эффективности фильтрации^{121, 122}. Беря в качестве модели изолированный цилиндр, расположенный перпендикулярно потоку аэрозоля, авторы выразили эффективность с помощью безразмерных критериев:

$$\gamma = 6Sc^{-2/3}Re^{-1/2} + 3R^2 Re \quad (6.47)$$

где $Sc = \eta/D$ — число Шмидта; $Re = 2rv/\eta$ — число Рейнольдса; $R = r_{\text{ц}}/r_{\text{ц}}$ — параметр зацепления.

Экспериментальные данные по фильтрации аэрозолей, выраженные через эти критерии^{120, 123, 124}, более или менее удовлетвори-

тельно ложатся на кривую, построенную по уравнению (6.47), а отклонения, вероятно, обусловлены влиянием инерции или оседания частиц.

ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИИ

Влияние инерции частиц разного размера на эффективность их фильтрации рассмотрено Дейвисом³⁰. Как и в случае инерционного осаждения частиц на отдельном цилиндре, можно определить такое расстояние x от оси течения, за пределами которого движущиеся к волокну частицы не соприкасаются с ним; очевидно, $x/r_{ц}$ есть коэффициент захвата. Для системы цилиндрических волокон Дейвис полагает:

$$x/r_{ц} = f(\beta, P_{ц}, r_{ч}/r_{ц}) \quad (6.48)$$

где $P_{ц} = P_{и} + P_{д}$; $P_{и} = 2\nu r_{ч}^2 / 9\eta r_{ц}$ — инерционный параметр, а $P_{д} = D/\nu r_{ц}$ — диффузионный параметр.

Точное определение вида функции в правой части уравнения (6.48) невозможно, в качестве же первого приближения Дейвис вывел формулу:

$$x/r_{ц} = [r_{ч}/r_{ц} + (0,25 + 0,4r_{ч}/r_{ц}) P_{ц} - 0,0263r_{ч} P_{ц}^2 / r_{ц}] (0,16 + 10,9\beta - 17\beta^2) \quad (6.49)$$

Показатель фильтрующего действия, т. е. отрицательный логарифм коэффициента проскока частиц, может быть в этом случае найден по формуле:

$$\gamma = \frac{\beta}{1 - \beta} \cdot \frac{2}{\pi r_{ц}} \frac{x}{r_{ц}} b \quad (6.50)$$

Необходимо отметить, что подставляемая в уравнение (6.50) величина $r_{ц}$ представляет не геометрический радиус волокна, а некий «эффективный» радиус, который может быть с хорошим приближением вычислен из формулы:

$$\frac{4Pr_{ц}^2}{\eta v_{в} (1 - \beta) b} = 70\beta^{1,5} (1 + 52\beta^{1,5}) \quad (6.51)$$

где $v_{в}$ — средняя скорость течения воздуха через фильтр.

Уравнение (6.50) позволяет вычислить эффективность фильтра, принимая в расчет инерцию, диффузию и зацепление. Выяснить вопрос о влиянии инерции частиц на эффективность фильтрации аэрозолей можно, сравнивая результаты, полученные по формуле Дейвиса и согласно теории Ленгмюра. Так, размер частиц, соответствующий максимальному проскоку, сдвигается при учете инерции в сторону меньших значений. Различие между теориями Ленгмюра и Дейвиса иллюстрирует табл. 6.4.

По теории Дейвиса, повышение скорости фильтрации приводит к снижению размера частиц с максимальной величиной проскока и к повышению их проскока. Для крупных частиц инерция становится настолько значительной, что проскок частиц уменьшается с увеличением скорости (табл. 6.5).

Таблица 6.4

**Расчетные коэффициенты проскока (в %) частиц разного размера
через волокнистый фильтр¹²⁴**

Площадь фильтра 75 см², толщина 1 см, объемная скорость течения 500 см³/сек,
перепад давления ~ 10 мм вод.ст.

Радиус частиц, мк	Радиус волокон 1,0 мк		Радиус волокон 10 мк	
	по формуле Ленгмюра *	по формуле Дейвиса	по формуле Ленгмюра	по формуле Дейвиса
0,01	—	45,0	—	67,0
0,02	—	72,0	—	84,5
0,03	—	72,0	—	84,5
0,04	4,6	69,0	—	81,7
0,05	7,2	63,5	26,7	78,0
0,07	10,1	53,0	37,5	71,0
0,10	11,0	41,5	44,8	62,5
0,12	10,2	34,5	47,2	56,5
0,20	5,0	17,0	49,8	38,5
0,30	0,87	6,0	44,8	23,0
0,50	—	0,5	27,6	6,8

* Исправив ошибку в расчетах Ленгмюра, Дорман¹²⁵ получил более высокие цифры.

Анализ экспериментальных данных о работе различных видов волокнистых фильтров, приведенный в обзоре Грина и Томаса¹²⁶, показывает, что теория Ленгмюра завышает, а теория Дейвиса занижает действительную эффективность фильтров. С другой стороны, Уонг и др.¹²⁷ пришли в результате исследования фильтрации монодисперсных аэрозолей серной кислоты через маты из стеклянных волокон к обратному заключению. Эти авторы относили полученные ими данные к эффективности отдельных волокон и указали, что теория Дейвиса переоценивает влияние инерции частиц и взаимодействия между соседними волокнами, видоизменяющего поле

Таблица 6.5

**Расчетные коэффициенты проскока (в %) частиц через волокнистый фильтр
при различных объемных скоростях течения¹²⁴**

Площадь фильтра 75 см², толщина 1 см, диаметр волокон 1 мк.

Радиус частиц, мк	Объемная скорость, см ³ /сек			
	74,6	373	746	7460
0,01	0,7	37,0	55,5	88,0
0,02	24,3	68,0	75,0	83,0
0,03	43,9	70,0	72,0	75,0
0,04	50,5	68,0	68,5	67,0
0,05	52,0	63,0	62,3	59,5
0,10	39,0	42,0	39,5	30,0
0,20	16,0	18,0	15,0	—
0,50	0,9	0,75	0,30	0,001

течения в фильтре. Из их работы можно заключить, что для вязкого течения значение инерционного параметра K (см. стр. 183), при котором инерция начинает приобретать значение, равно 0,32 (по Ленгмюру — 0,54).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И ДРУГИХ ПАРАМЕТРОВ

При проведении опытов трудно найти такие условия, которые дали бы возможность оценить влияние на процесс фильтрации каждого фактора в отдельности. Прежде всего, еще никому не удалось приготовить фильтр, соответствующий идеальной модели, т. е. состоящей из однородной системы одинаковых цилиндрических нитей, расположенных в определенном геометрическом порядке.

Данные, полученные различными исследователями, зачастую трудно сравнить между собой, поскольку в их работах применялись разные фильтрующие материалы и разнообразные виды аэрозолей. Поэтому все экспериментальные работы по фильтрации аэрозолей целесообразно разделить на группы, в которых главной целью опытов было изучение влияния одного или двух факторов.

Зависимость эффективности фильтрации от размера частиц при постоянной скорости течения

Целью первых опытов было установить существование радиуса частиц, при котором их проскок через фильтр максимален. В книге Фройндлиха¹²⁸ указывается, что для фильтровальной бумаги этот радиус равен 0,1—0,2 $\mu\text{к}$ (скорость течения не упоминается), а Грин в примечании к статье Томаса¹²⁹ указывает величину $\sim 0,08 \mu\text{к}$ для фильтров с волокнами диаметром 7 $\mu\text{к}$ при скорости течения $\sim 7 \text{ см/сек}$. Бартон¹³⁰ привел цифру 0,2 $\mu\text{к}$ для аэрозоля метиленового голубого, когда фильтрующей средой был хлопок, а скорость течения составляла $\sim 26 \text{ см/сек}$. Позже Ла Мер¹³¹ с сотрудниками исследовали фильтрацию незаряженных монодисперсных аэрозолей стеариновой и олеиновой кислот и диоктилфталата через асбесто-целлюлозную бумагу (СС5), а двух последних аэрозолей также через фильтровальную бумагу ватман № 2 и другие материалы. Авторы не нашли никакого пика в кривой проскока, наблюдая непрерывный рост последнего с уменьшением радиуса частиц, вплоть до 0,03 $\mu\text{к}$.

Томасу и Гаррису¹³² удалось расширить диапазон исследуемых размеров частиц, используя полидисперсный аэрозоль, образованный путем испарения капелек распыленного разбавленного раствора полистирола в четыреххлористом углероде. Для определения счетной концентрации и размера частиц авторы использовали электронный микроскоп и нашли для асбесто-шерстяного фильтра отчетливый пик на кривой проскока при радиусе 0,06 $\mu\text{к}$. Такой же

максимум был обнаружен Ченом¹²⁰ при фильтрации аэрозолей через стекловолокнистые маты со средним диаметром волокон 2,5 мк при скорости течения ниже 4 см/сек.

Фитцджеральд и Детуайлер¹³³ исследовали проскок полидисперсного аэрозоля перманганата калия через бумажный фильтр (измерения частиц производились оптическим и электронным микроскопами). На бумаге ватман № 40 и 41 авторы нашли, что радиус максимального проскока находится в интервале 0,01—0,04 мк при скорости течения 150 см/сек, а на трех других сортах бумаги — в пределах 0,01—0,2 мк при скоростях 2—10 см/сек. Эти цифры настолько ниже сообщаемых другими исследователями для аналогичных систем, что, по-видимому, необходима проверка применявшейся методики.

Джилеспи¹³⁴ показал, что форму кривой проскока может изменить наличие даже слабых электрических зарядов на фильтре. Выводы из этой работы рассматриваются ниже под заголовком «Фильтрация и электрические силы».

Зависимость эффективности фильтрации от скорости течения при постоянном размере частиц

Наиболее полная серия опытов по выяснению связи между эффективностью фильтрации и скоростью течения была предпринята Рамскиллом и Андерсоном¹³⁵. Авторы провели испытания восьми фильтрующих материалов на двух различных аэрозолях (H₂SO₄ и диоктилфталат) при линейных скоростях течения, достигавших 285 см/сек. На некоторых из полученных кривых зависимости проскока от скорости вслед за начальным ростом проскока наблюдалось его убывание, на других проскок непрерывно падал с увеличением скорости течения. Начальное повышение проскока авторы объясняют уменьшением времени пребывания аэрозоля в фильтре, и следовательно, уменьшением влияния броуновской диффузии, а снижение проскока — влиянием инерционного осаждения. Когда основным механизмом фильтрации аэрозолей является эффект зацепления, проскок не зависит от скорости течения.

Рамскилл и Андерсон считали, что область, в которой доминирует инерционный механизм фильтрации, можно определить с помощью уравнений:

$$K_{\text{пр}} d_3 = 2r^2 \rho v_{\text{пр}} / 9\eta \quad (6.52)$$

$$K_m d_3 = 2r^2 \rho v_m / 9\eta \quad (6.53)$$

где d_3 — «эффективный» диаметр волокна; r — радиус частиц; ρ — их плотность; $v_{\text{пр}}$ — скорость, при которой инерционный эффект начинает преобладать (проскок начинает понижаться с увеличением скорости); v_m — скорость, при которой проскок достигает нуля; $K_{\text{пр}}$ и K_m — соответствующие значения инерционного параметра; η — вязкость газообразной среды. Значения $K_{\text{пр}}$ и K_m , вычислен-

ные из экспериментальных данных, полученных при различных размерах частиц и скоростях течения, но на одном и том же фильтре, были довольно постоянными, однако для сохранения постоянства $K_{\text{пр}}$ и K_m приходилось брать не действительный, а эффективный диаметр волокон, иногда значительно отличавшийся от первого и зависящий от расстояния между волокнами.

Соображения Рамскилла и Андерсона слишком упрощены. Инерционный параметр, несомненно, входит в уравнения фильтрации, но не в отдельности, а в сочетании с другими параметрами; поэтому для объяснения случаев явного расхождения их теории с экспериментальными данными авторам приходилось вводить разные изменения в теорию. Большого успеха добился здесь Дорман¹³⁶, сделавший попытку оценить относительную роль инерции, диффузии и зацепления в опытах Рамскилла и Андерсона по фильтрации частиц диоктилфталата диаметром 0,3 мк. Он принял, что фильтрующее действие может быть выражено в виде суммы всех трех составляющих: зацепления, не зависящего от скорости течения v ; диффузии, пропорциональной $v^{-1/2}$, и инерции, пропорциональной v^x . Коэффициент проскока P (в %) может быть выражен в виде:

$$\lg P = 2 - (Av^x + Dv^{-1/2} + I) b \quad (6.54)$$

где A , D и I — члены, представляющие эффекты инерции, диффузии и зацепления. Дорман нашел, что это уравнение соответствует опытным данным Рамскилла и Андерсона, если положить $x=2$.

Дифференцируя уравнение (6.54), получаем:

$$\frac{1}{2,3} \frac{dP}{dv} = -2Avb + \frac{1}{2} Dv^{-3/2}b \quad (6.55)$$

При скорости v_{max} , соответствующей максимальному проскоку, производная $dP/dv=0$, и тогда $D=4Av_{\text{max}}^{5/2}$. Подстановка этого выражения в уравнение (6.54) дает:

$$2 - \lg P = A(v^2 + 4v_{\text{max}}^{5/2}v^{-1/2})b + Ib \quad (6.56)$$

На графике зависимости $2 - \lg P$ от $(v^2 + 4v_{\text{max}}^{5/2}v^{-1/2})$ были получены прямые линии, давшие возможность найти значения A , D и I . Проведя такого рода расчеты для пяти различных фильтров, Дорман сравнил значения D и I со значениями, вычисленными по теории Ленгмюра. Он получил хорошее согласие для зацепления и плохое для диффузии, что привело его к заключению, что фактический угол охвата волокна, в пределах которого совершается диффузионное осаждение, меньше угла в 120° , принятого Ленгмюром в его теории диффузионного осаждения аэрозольных частиц на цилиндре.

В опытах Томаса и Леппла¹³⁷ измерялась эффективность улавливания аэрозолей матами из стеклянных волокон со средним (определяемым по удельной поверхности) диаметром 2—30 мк при скорости течения 1—600 см/сек. Авторы нашли формальное

согласие с теорией Ленгмюра, однако значение γ было примерно втрое больше предсказываемого этой теорией [см. формулу (6.43)]. Из данных Томаса и Леппла можно сделать вывод, что инерционный член в уравнении (6.54) приблизительно пропорционален v^2 , как это нашел и Дорман¹³⁶.

Как показано Фуксом и Стечкиной¹³⁸, теория чисто диффузионного осаждения аэрозолей в фильтрах, базирующаяся на системе параллельных цилиндров, как модели волокнистого фильтра (взамен изолированного цилиндра) дает лучшее согласие с данными Стерна и др.¹³⁹. Значительное все же расхождение между этой теорией и опытом обусловлено, очевидно, беспорядочной ориентацией волокон и неоднородностью реальных фильтров.

Анализируя данные по эффективности различных фильтрующих материалов^{37, 135}, Джилеспи¹³⁴ счел необходимым ввести коэффициент сдувания частиц, для того чтобы получить возможность охватить все экспериментальные результаты единой теорией. Вместо предположения о том, что при столкновении с волокном частица прилипает к нему и далее не отрывается, Джилеспи принял, что когда угол между направлением течения и нормалью с поверхностью волокон в точке соударения выше определенной величины θ_0 , то не все соударения эффективны, а доля f эффективных соударений зависит от природы частиц, их размера и скорости течения. Коэффициент сдувания α , т. е. общая доля неэффективных соударений, определяется выражением:

$$\alpha = (1 - f) \left[1 - \frac{6\pi\epsilon_a\sigma}{C_\theta} \left(\frac{1}{V_0} + \frac{V_0}{V_{\max}^2} \right) \right] \quad (6.57)$$

где ϵ_a — энергия адгезии на единицу площади контакта; σ — постоянная; V_0 — средняя скорость течения в фильтре; $V_{\max}$ — скорость, при которой эффект сдувания частиц максимален; C_θ — коэффициент лобового сопротивления частицы.

Значение коэффициента α может быть определено путем сравнения экспериментально определенной доли отфильтрованных частиц с теоретически вычисленной. Теория сдувания, вероятно, может в ряде случаев объяснить форму кривых зависимости проскока от скорости. Исследования Галлили¹⁴⁰ на модельных фильтрах из параллельных проволок подтвердили, что непрлипание частиц к волокнам может иметь существенное значение.

ФИЛЬТРАЦИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СИЛЫ

Выше уже упоминалось о влиянии электрических зарядов на процесс фильтрации. Если частицы слабо заряжены, то эффект невелик, однако если на фильтрующих волокнах имеются хотя бы малые заряды, то форма кривой «проскок — размер частиц» в области мелких частиц может заметно измениться.

Наиболее сильные эффекты наблюдаются в фильтрах, волокна которых покрыты слоем наэлектризованных трением частиц смолы,

очень долго сохраняющих, вследствие низкой проводимости, свои заряды. Такие фильтры гораздо эффективнее в заряженном состоянии, чем в отсутствие зарядов (разница достигает нескольких порядков). Заряды на частицах смолы могут достигать максимальной величины (выше которой происходит разряд), однако на волокнах индуцируются заряды обратного знака, так что фильтр не создает внешнего электрического поля. По расчетам Уолтона¹⁴¹, эффективный радиус действия электрических сил, притягивающих частицы к волокнам, составляет ~ 3 мк. Таким образом, электростатический эффект для мелких аэрозольных частиц значительно превышает эффект зацепления. В зависимости от степени электризации волокон и частиц могут вступать в действие как кулоновские, так и зеркальные и индукционные силы*.

Помимо повышения эффективности большие заряды в фильтре изменяют диаметр, соответствующий максимальному проскоку заряженных частиц. Опыты по фильтрации полидисперсных заряженных частиц, полученных распылением раствора полистирола¹³², показали, что в высокоэлектризованных фильтрах этот диаметр равен $\sim 0,25$ мк, а в незаряженных $0,05$ мк.

Для незаряженных частиц в заряженном фильтре не было обнаружено размера, соответствующего максимальному проскоку, но форма кривых проскока монодисперсных аэрозолей стеариновой кислоты с радиусами частиц $0,2$ — $0,6$ мк (рис. 6.11) заставляет предполагать, что этот размер лежит в той же области, что и в незаряженных фильтрах.

Если частицы заряжены, а фильтр не заряжен, то величина проскока изменяется в соответствии с величиной заряда, однако форма кривой проскока остается неизменной. В опытах с бумажным волокнистым фильтром и искусственно заряженными аэрозолями олеиновой кислоты¹⁴⁵ было найдено, что кривые проскока для умеренно заряженных аэрозолей лишь чуть ниже, чем для

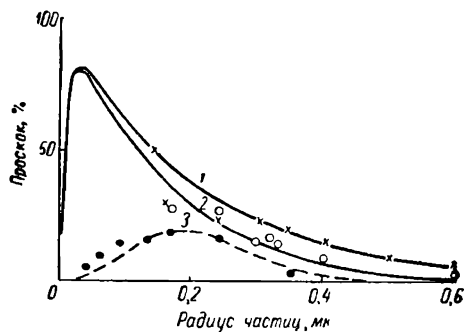


Рис. 6.11. Зависимость проскока аэрозоля от размера частиц при различном характере электризации фильтра и частиц¹³⁴: 1 — $q=0$; 2 и 3 — $q=0,014$ единиц заряда CGS/cm ; X — незаряженные частицы стеариновой кислоты и незаряженный фильтр; O — незаряженные частицы стеариновой кислоты и заряженный фильтр; ● — заряженные полистироловые шарики и заряженный фильтр.

* В последнее время большой интерес вызывают волокнистые фильтры с наложением на них при помощи двух металлических сеток электрическим полем¹⁵⁰. Поле поляризует волокна фильтра и частицы притягиваются к последним, в результате эффективность фильтров заметно возрастает. (Прим. ред.)

незаряженных. Для сильно заряженных аэрозолей, в которых средний заряд капелек с радиусом от 0,15 до 0,5 $\mu\text{к}$ изменялся от 47 до 130 элементарных зарядов, средний проскок был на 45% меньше, чем в незаряженных аэрозолях при скорости течения 2,7 см/сек и на 20% меньше при скорости 28 см/сек . Более сильный эффект зарядки частиц при меньшей скорости течения обусловлен тем, что в этом случае больше время пребывания частиц в фильтре.

В теоретическом исследовании роли электрических сил в процессе фильтрации аэрозолей, предпринятом Джилеспи, было принято, что поле течения потенциально и что инерцией можно пренебречь. Тем не менее автор смог получить кривые проскока, близкие по характеру показанным на рис. 6.11 экспериментальным кривым. При этом, чтобы получить достаточно хорошее согласие теории с опытом, пришлось сделать некоторые допущения о величине эффективных зарядов на волокнах. Кроме того, Джилеспи установил экспериментально, что слабые электрические заряды могут существовать и в таких фильтрах, механизм действия которых считался ранее чисто механическим, причем этих зарядов достаточно для того, чтобы объяснить высокие значения размера частиц максимального проскока, найденные Бартоном и другими исследователями. Согласно теории Джилеспи, для незаряженного фильтра с волокнами диаметром 20 $\mu\text{к}$ радиус максимального проскока составляет примерно 0,05 $\mu\text{к}$ при линейной скорости течения около 11 см/сек . Когда же на волокнах появляется заряд, этот радиус сдвигается в сторону больших значений и при величине заряда $6 \cdot 10^{-3}$ электростатических единиц на 1 см длины волокна достигает $\sim 0,2 \mu\text{к}$.

Наличие индукционных сил снижает проскок крупных частиц и ведет к уменьшению радиуса максимального проскока. Если фильтруется полидисперсный аэрозоль, полученный каким-нибудь методом, при котором частицы заряжаются, максимум на кривой проскока частиц лежит при более высоких значениях радиуса, зависящих от величины электрического заряда на единицу длины волокна и распределения электрических зарядов в исследуемом аэрозоле. Мы не сочли целесообразным приводить здесь математические выкладки, на которых основаны выводы Джилеспи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фукс Н. А., Механика аэрозолей, Изд. АН СССР, 1955.
2. Фукс Н. А., Успехи механики аэрозолей, Изд. АН СССР, 1961.
3. Fuchs N. A., Mechanics of Aerosols, London, 1965.
4. Slack G. W., Nature, **200**, 1306 (1963).
5. Smoluchowski M., Ann. Phys., **48**, 1103 (1915).
6. Davies C. N., Proc. Roy. Soc. A, **200**, 100 (1950).
7. Richardson J. F., Wooding E. R., Chem. Eng. Sci., **7**, 51 (1957).
8. Hawksley P. G. H., Brit. Coal Utilisation Res. Assoc. Bull., **15** (4), 105 (1951).
9. Green H. L., Flow Properties of Disperse Systems, Amsterdam, 1953, p. 360.

10. Townsend J. S., *Trans. Roy. Soc.*, **193A**, 129 (1900).
11. Townsend J. S., *Electricity in Gases*, Oxford, 1915.
12. McAdams W. H., *Heat Transmission*, New York, 1942, p. 188.
13. Davies C. N., *Proc. Roy. Soc. B*, **133**, 282 (1946).
14. Gormley P. G., Kennedy M., *Proc. Roy. Irish Acad.*, **52A**, 163 (1949).
15. Радужкевич Л. В., *Acta phys. chim. U. R. S. S.*, **6**, 161 (1937).
16. Радужкевич Л. В., *Acta phys. chim. U. R. S. S.*, **11**, 265 (1939).
17. Nolan J. J., Nolan P. J., *Proc. Roy. Irish Acad.*, **45**, 47 (1938).
18. De Marcus W. C., Thomas J. W., *Oak Ridge National Laboratory Report*, № 413, 1952.
19. Nolan J. J., Guerrini V. H., *Proc. Roy. Irish Acad.*, **43A**, 4 (1935).
20. Nolan J. J., Guerrini V. H., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1176 (1936).
21. Nolan P. J., Kennan E. L., *Proc. Roy. Irish Acad.*, **52A**, 171 (1949).
22. Pollak L. W., *Int. J. Air Poll.*, **1**, 292 (1959).
23. Rodebush W. H., Holley C. E., Lloyd B. A., *O. S. R. D. Report* № 2050 (Washington: Office of Technical Services), 1943.
24. Thomas J. W., *Oak Ridge National Laboratory Report* № 1648, 1954.
25. Thomas J. W., *Colloid Sci.*, **10**, 246 (1955).
26. Fuchs N. A., Stechkina I. B., Starosselskii W. I., *Brit. J. Appl. Phys.*, **13**, 280 (1962).
27. Fuchs N. A., Sutugin A. G., *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 39 (1963).
28. Morton W. B., *Proc. Roy. Irish Acad.*, **43**, 1 (1935).
29. Findeisen W., *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, **236**, 367 (1935).
30. Davies C. N., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **1B**, 185 (1952).
31. Taylor G. I., *Aeronautical Research Committee Report* № 4350, London, 1940.
32. Albrecht F., *Phys. Z.*, **32**, 48 (1931).
33. Sell W., *V. S. I. Forschungsheft*, № 347 (1931).
34. Glauret M., *Aeronautical Research Committee Report* № 2025, London, 1940.
35. Landahl H. D., Herrmann R. G., *J. Colloid Sci.*, **4**, 103 (1949).
36. Ranz W. E., Wong J. B., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1371 (1952).
37. Langmuir I., Blodgett K. B., *O. S. R. D. Report* № 3460 (Washington: Office of Technical Services), 1944.
38. Langmuir I., Blodgett K. B., *General Electric Research Laboratory, Report* № R. L. 225, 1944—45.
39. Davies C. N., Peetz C. V., *Proc. Roy. Soc., A*, **234**, 269 (1956).
40. Brun R. J., Mergler H. W., *Tech. Notes Nat. Adv. Comm. Aero.*, № 2904, Washington, 1953.
41. Davies C. N., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 199 (1960).
42. Thom A., *Proc. Roy. Soc., A*, **141**, 651 (1933).
43. Davies C. N., *Proc. Phys. Soc., B*, **63**, 288 (1950).
44. Gregory P. H., *Annal. Appl. Biol.*, **38**, 357 (1951).
45. Ranz W. E., Wong J. B., *Arch. Ind. Hyg.*, **5**, 464 (1952).
46. Wong J. B., Ranz W. E., Johnstone H. F., *J. Appl. Phys.*, **26**, 244 (1955).
47. Golovin M. N., Putnam A. A., *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **1**, 264 (1962).
48. Амелин А. Г., Беляков М. И., *ДАН СССР*, **108**, 31 (1956).
49. Gregory R. H., Stedman O. H., *Ann. Appl. Biol.*, **40**, 651 (1953).
50. Dawes J. G., Slack A., *S. M. R. E. Report* № 105, Sheffield; *S. M. R. E.*, 1954.
51. Davies C. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, **11**, 535 (1960).
52. Owen P. R., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 8 (1960).
53. Kraemer H. F., Johnstone H. F., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2426 (1955).
54. Langmuir I., *J. Met.*, **5**, 175 (1948).
55. Vasseur M., *Rech. Aero.*, **9**, 1 (1949).
56. Bosanquet C. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 130 (1950).
57. Das P. K., *Ind. J. Met. Geophys.*, **1**, 137 (1950).
58. East T. W. R., Marshall J. S., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **80**, 26 (1954).

59. Fonda A., Heiple H., цит. по⁶³.
60. Pearsey T., Hill G. W., Quart. J. Roy. Met. Soc., 83, 77 (1957).
61. Hocking L. M., Quart. J. Roy. Met. Soc., 85, 44 (1959).
62. Hocking L. M., Int. J. Air. Poll., 3, 154 (1960).
63. Herne H., Int. J. Air. Poll., 3, 26 (1960).
64. Walton W. H., Woolcock A., Int. J. Air Poll., 3, 129 (1960).
65. Picknett R. G., Int. J. Air. Poll., 3, 160 (1960).
66. Oakes B., Int. J. Air Poll., 3, 194 (1960).
67. Fletcher N. H., The Physics of Rainclouds, Cambridge, 1962, p. 137.
68. Mason B. J., Clouds, Rain and Rainmaking, Cambridge, 1962, p. 140.
69. Davies C. N., Aylward M., Proc. Soc., B, 64, 889 (1951).
70. May K. R., J. Sci. Instrum., 22, 187 (1945).
71. Davies C. N., Aylward M., Leacey D., A. M. A. Arch. Ind. Hyg. 4, 354 (1951).
72. Stern S. C., Zeller H. W., Schekman A. I., Ind Eng. Chem. (Fundamentals), 1, 273 (1962).
73. Mitchell R. I., Pilcher J. M., Ind. Eng. Chem., 51, 1039 (1959).
74. Einbinder H., Battelle Memorial Inst. Tech. Rept BMI 2409-1, Contract DA-18-064-CML-2569 (1955).
75. Tyndall J., Proc. Roy. Inst., 6, 3 (1870).
76. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 34, 414 (1882).
77. Lodge O. J., Clark J. W., Phil. Mag., 17, 214 (1884).
80. Paranjpe M. K., Proc. Indian Acad. Sci., 4a, 423 (1936).
79. Watson H. H., Trans. Faraday Soc., 32, 1037 (1936).
80. Paranjpe M. K., Proc. Indian Acad. Sci., 4a, 423 (1936).
81. Rosenblatt P., La Mer V. K., Phys. Rev., 70, 385 (1946).
82. Weber R., Z. Naturf., 2a, 48 (1947).
83. Saxton R. L., Ranz W. E., J. Appl. Phys., 23, 917 (1952).
84. Einstein A., Z. Phys., 27, 1 (1924).
85. Epstein P., Phys. Rev., 23, 710 (1924).
86. Epstein P., Z. Phys., 54, 537 (1929).
87. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., Smoke, London, 1932.
88. Keng E. Y. H., Orr C., Nature, 200, 352 (1963).
89. Tauzin P., Compt. rend., 225, 350 (1947).
90. Tauzin P., Compt. rend., 232, 493 (1951).
91. Tauzin P., Compt. rend., 235, 1119, 1718 (1952).
92. Tauzin P., Génie Chim., 74, 33 (1955).
93. Rosen M. H., Orr C., J. Colloid Sci., 19, 50 (1964).
94. Cawood W., Trans. Faraday Soc., 32, 1068 (1936).
95. Schadt C. F., Cadle R. D., J. Colloid Sci., 12, 356 (1957).
96. Schadt C. F., Cadle R. D., Phys. Chem., 65, 1689 (1961).
97. Brock J. R., J. Colloid. Sci., 17, 768 (1962).
98. Brock J. R., J. Phys. Chem., 66, 1763 (1962).
99. Schmitt K. H., Z. Naturf., 14a, 870 (1959).
100. Schmitt K. H., Staub, 19, 416 (1959).
101. Waldmann L., Z. Naturf., 14a, 589 (1959).
102. Facy L., Arch. Meteor., A8, 229 (1955).
103. Bakanov D. P., Derjaguin B. V., Disc. Faraday Soc., 30, 130 (1960).
104. Schmitt K. H., Waldmann L., Z. Naturf., 15a, 843 (1960).
105. Schmitt K. H., Z. Naturf., 16a, 144 (1961).
106. Goldsmith P., Delafield H. S., Cox L. C., Quart. J. Roy. Met. Soc., 89, 43 (1963).
107. Lowe H. S., Lucas D. H., Brit. J. Appl. Phys., 4, 40 (1953).
108. Rohmann H., Z. Phys. 17, 253 (1923).
109. Ladenburg R., Ann. Phys., 4, 863 (1930).
110. Pauthenier M. M., Moreau-Hanot M., J. Phys. Radium, 3, 590 (1932).
111. Pauthenier M. M., Moreau-Hanot M., Electrician (Aug. 10), 187 (1934).
112. Arendt P., Kallmann H., Z. Phys., 35, 421 (1925—6).

113. White H. J., Trans. Am. Inst. Electr. Eng., **76**, 1186 (1951).
114. Fuchs N., Petrijanoff I., Rotzeig B., Trans. Faraday Soc., **32**, 1131 (1936).
115. Goyer G. G., Gruen R., La Mer V. K., J. Phys. Chem., **58**, 137 (1954).
116. Schweitzer H., Ann. Phys., **4**, 33 (1930).
117. Kaufmann A., Z. Verein. Dtsch. Ingen., **80**, 593 (1936).
118. Stairmand C. J., Trans. Inst. Chem. Eng., **28**, 130 (1950).
119. Langmuir I., O. S. R. D. Report № 865 (Washington: Office of Technical Services), 1942. См. также Collected Works of Irving Langmuir, vol. 10, London, 1961, p. 394.
120. Chen C. Y., Chem. Rev., **55**, 595 (1955).
121. Friedlander S. K., Ind. Eng. Chem., **50**, 1161 (1958).
122. Pasceri R. E., Friedlander S. K., Can. J. Chem. Eng., **38**, 212 (1960).
123. Wong J. B., Johnstone H. F., Tech. Rept. № 11 Eng. Exptl Station, Univ. of Illinois, 1953.
124. Thomas J. W., Joder R. E., Arch. Ind. Health, **13**, № 6, Sec. 1, 545 (1956).
125. Dorman R. G., High Efficiency Air Filtration, London, 1964.
126. Green H. L., Thomas D. J., Proc. Inst. Mech. Eng., **1B**, 203 (1952).
127. Wong J. B., Ranz W. E., Johnstone H. F., J. Appl. Phys., **27**, 161 (1956).
128. Freundlich H., Colloid and Capillary Chemistry, London 1926, p. 785.
129. Thomas D. J., J. Inst. Heat Vent. Eng., **20**, 35 (1952).
130. Burton E. F., Report C. E. 42, University of Toronto, 1944.
131. La Mer V. K., A. E. C. Report NYO-512 (Oak Ridge, Tennessee: Technical Information Service), 1951.
132. Thomas D. J., Harris W. J., Unpublished Report, 1952.
133. Fitzgerald J. J., Detwiler C. G., Am. Ind. Hyg. Assn Quart., **18**, 47 (1957).
134. Gillespie T., J. Colloid Sci., **10**, 266, 299 (1955).
135. Ramskill E. A., Anderson W. L., J. Colloid Sci., **6**, 416 (1951).
136. Dorman R. G., Int. J. Air. Poll., **3**, 112 (1960).
137. Thomas D. G., Lapple C. E., J. Am. Inst. Chem. Eng., **7**, 203 (1961).
138. Fuchs N. A., Stechkina I. B., Ann. Occup. Hyg., **6**, 27 (1963).
139. Stern S. C., Zeller H. W., Schekman A. I., J. Colloid Sci., **15**, 546 (1960).
140. Gallily I., J. Colloid Sci., **12**, 161 (1957).
141. Walton W. H., Unpublished Ministry of Supply Report, 1943.

Примечание. Статьи, цитированные из Int. J. Air. Poll., **3**(1960), воспроизведены в Aerodynamic Capture of Particles. Ed. E. G. Richardson (London).

Дополнительная литература

142. Twomey S., J. Franklin Inst., **275**, 121 (1963).
143. Pollak L., Metnieks A., Geofis. pura e appl., **37**, 183 (1957).
144. Левин Л. М., Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей, Изд. АН СССР, 1961.
145. Davies C. N., Deposition from Moving Aerosols, in «Aerosol Science», Ed. by C. N. Davies, Academic Press, 1966.
146. Röber R., Staub, Heft 48, 49 u. 50 (1957).
147. Waldmann L., Schmitt K. H., Thermophoresis and Diffusiophoresis of Aerosols, in «Aerosol Science».
148. Goldsmith P., May F. G., Diffusiophoresis and Thermophoresis in Water Vapour Systems, in «Aerosol Science».
149. Pich J., Theory of Aerosol Filtration by Fibrous and Membrane Filters, in «Aerosol Science».
150. Billings C., Dennis R., Silverman C., U. S. Atom. Commiss., NYO-1592, 1954.
151. Preining O., Photophoresis, in «Aerosol Science».
152. Whitby K. T., Liu B. Y. H., The Electrical Behaviour of Aerosols, in «Aerosol Science».

Глава 7

МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ И ИССЛЕДОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Исследования аэрозолей имеют обычно целью определение счетной и весовой концентрации, размеров и формы частиц, их удельной поверхности, объема и т. д.

Ввиду малости размеров, а нередко и концентрации аэрозольных частиц, для получения этих данных требуются чувствительные методы; приходится пользоваться оптическим и электронным микроскопом и рентгенографией. Лишь изредка такие измерения удастся провести непосредственно на взвешенных частицах; большей частью их приходится сперва осадить. Если определяется размер частиц, необходимо при отборе проб предотвратить агрегацию, слияние или разрушение частиц, иными словами, любое их изменение.

Применяемый метод отбора проб должен быть одинаково эффективным во всем диапазоне размеров частиц исследуемого аэрозоля. Иные проблемы возникают при работе с жидкими частицами, так как их размеры могут изменяться вследствие испарения или растекания капелек по подложке. При определении весовой концентрации или химического состава аэрозолей последние предварительно осаждают на твердую подложку или в жидкую среду. В этом случае агрегация частиц не имеет значения, однако, испарение или химические изменения в осадке могут привести к ошибкам.

Определение концентрации частиц, находящихся во взвешенном состоянии, производится путем счета частиц, либо визуального, либо с помощью фотографирования или фотоэлектрическим методом. Для этой цели служат ультрамикроскоп, камера Вильсона с фотоприставкой и прибор Гакера, подсчитывающий число импульсов света, рассеиваемого частицами при пересечении ими светового пучка. Размеры взвешенных частиц могут быть определены по скорости их оседания визуально или путем фотографирования. Если частицы заряжены, то при этом может быть также определена скорость их движения в электрическом поле.

Предварительное осаждение частиц может быть осуществлено путем седиментации или инерционного осаждения частиц, с помощью термо- или электропреципитатора. Жидкие капельки ино-

гда осаждают в слой несмешивающейся с ними жидкости или на проявляющую подложку. Счет частиц и измерение их величины производится в этом случае при помощи сильного оптического или, в случае надобности, электронного микроскопа.

Существуют также косвенные методы исследования аэрозолей, основанные на конденсационном укрупнении частиц и на измерении рассеяния или ослабления света аэрозолями. Дисперсность осажденного аэрозоля с твердыми частицами может быть определена по газопроницаемости осадка и другими методами, использующими законы течения через пористые среды.

Для осаждения аэрозолей с целью определения их весовой концентрации можно просасывать их через фильтр, термопреципитатор, электропреципитатор или механический осадитель. Разработаны как макро- так и микроаналитические методы взвешивания и определения химического состава осадков. Помимо известных методов микрохимического анализа имеются и более современные физические методы — интерференционная микроскопия, рентгеновская флуоресцентная микроскопия и электронографический метод анализа, с помощью которых можно определить химическую природу отдельных частиц.

Проблема отбора проб и исследования аэрозолей была осложнена необходимостью разработки эмпирических методов для промышленных, метеорологических и иных целей. Многие из этих ценных для практики методов дают лишь приближенные данные или же имеют ограниченную область применения, что не было в полной мере учтено при их разработке; пришлось затратить немало усилий для того, чтобы определить эффективность основанных на этих методах приборов, однако выяснение сущности протекающих в них процессов и определение точности этих методов было сделано лишь в последние годы. В этом нет ничего удивительного, ибо в науке открытие нового явления нередко предшествует его пониманию.

«СРЕДНИЕ» РАЗМЕРЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ *

Размер сферических частиц полностью определяется одной единственной величиной — их диаметром. Если такие частицы находятся во взвешенном состоянии, то в известном диапазоне их размеры можно с большой точностью определить косвенно — по скорости оседания (при условии, что известны плотность частиц и вязкость и плотность газообразной среды). Величину частиц неправильной формы можно характеризовать по-разному, однако в любом случае знания протяженности частиц в каком-нибудь одном измерении недостаточно для определения всех свойств, зависящих от линейных размеров. Для таких частиц предложены

* См. книгу С. Е. Андреева, В. В. Товарова и В. Л. Церова ¹⁹⁹. (Прим. ред.)

различные «эквивалентные» диаметры, в зависимости от измеряемой величины. Производные величины, например объем или поверхность частицы, сопротивление среды движению частицы или рассеяние света частицами, могут быть определены различными методами.

Частицы пылей иногда характеризуют с помощью различных факторов формы (см. стр. 81). Коэффициентом сферичности частиц ψ называется отношение поверхности сферы, имеющей объем, равный объему данной частицы, к поверхности последней. Обратная величина называется коэффициентом неровности (rugosity) ¹ или угловатости (angularity) ². Фактор круглости (circularity) частиц χ есть отношение периметра круга, площадь которого равна площади проекции частицы, к периметру проекции последней. Для характеристики формы частиц порошкообразных материалов Хейвудом ³ предложены иные факторы, а именно факторы сплюснутости (flakiness) и продолговатости (elongation). Следуя Грину ⁵, Хетч и Чоуэйт ⁴ определяют «средний» диаметр частицы как диаметр гипотетической частицы, являющейся представителем всех частиц в пробе. В качестве параметров, характеризующих размер частиц, можно взять их диаметр или радиус, поверхность, периметр, объем, удельную поверхность и скорость оседания (табл. 7.1).

Счетное распределение частиц по размерам можно представить в виде гистограммы, выражающей процент частиц с размерами, лежащими в данных интервалах, и переходящей в пределе, при бесконечном уменьшении этих интервалов, в кривую распределения по размерам. Распределение частиц по размерам в аэродисперсных системах является результатом ряда случайных причин, и кривая распределения, казалось бы, должна быть гауссовой кривой, соответствующей нормальному распределению. В действительности нормальное распределение частиц по размерам в аэрозолях встречается довольно редко, например в так называемых монодисперсных конденсационных аэрозолях, впервые полученных в лаборатории Ла Мера ⁸. В общем же случае наблюдается ясно выраженная асимметрия кривой распределения. Но если по оси абсцисс откладывать логарифм диаметра частиц (вместо самого диаметра), асимметричная кривая весьма часто переходит в гауссову. Логарифмически нормальное распределение выражается формулой

$$F(d) \delta d = \frac{\sum n}{\lg \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\lg d - \lg d_g)^2}{2 \lg^2 \sigma_g} \right] \delta d \quad (7.1)$$

где $F(d) \delta d$ — число частиц с диаметром, лежащим в интервале $d, d + \delta d$; $\sum n$ — общее число частиц; σ_g — геометрическое квадратичное отклонение; d_g — средний геометрический диаметр частиц.

Если на логарифмически-вероятностной сетке откладывать общее процентное содержание частиц, меньших данного размера, то в случае логарифмически-нормального распределения теоретически должен получаться прямолинейный график ⁹ (рис. 11.1). Этот ме-

тод выражения распределения частиц по размерам применялся преимущественно к пылям и туманам и лишь изредка к дымам, поскольку дисперсному составу этих весьма неустойчивых систем уделялось мало внимания. Для пылей этот метод был впервые предложен Дринкером ¹⁰.

Таблица 7.1

Математические определения различных „средних“ диаметров, применяемых для характеристики размеров частиц

Наименование диаметра	Описание	Обозначение среднего диаметра	Математическое определение среднего размера n частиц
Средний диаметр	Средний арифметический диаметр сферических частиц Средняя величина частиц, измеренных в определенном направлении	d или d_1	$\Sigma nd/\Sigma n$
Проекционный диаметр	Диаметр круга с площадью, равной площади проекции частицы ⁶	d_p	$\Sigma nd/\Sigma n$
Проекционно-линейный диаметр	Величина, полученная делением площади проекции частицы на измеренный диаметр	d_a	$\Sigma nd^2/\Sigma nd$
Объемно-поверхностный диаметр	Величина, полученная делением объема частицы на ее поверхность *	d_v или d_0	$\Sigma nd^3/\Sigma nd^2$
Поверхностный диаметр	Диаметр сферы с поверхностью, равной поверхности частицы	d_2	$(\Sigma nd^2/\Sigma n)^{1/2}$
Объемный (или весовой) диаметр	Диаметр сферы с объемом (весом), равным объему (весу) частицы **	d_3	$(\Sigma nd^3/\Sigma n)^{1/3}$
Стоксовский (седиментационный) диаметр	Диаметр сферы со скоростью оседания, равной скорости оседания частицы	d_s	$\Sigma nd/\Sigma n$
Периметрический диаметр	Диаметр окружности, имеющей периметр, равный периметру проекции частицы ***	d_{pr}	$\Sigma nd/\Sigma n$

* В применении к каплям, получаемым распылением жидкости, d_v или d_0 называют „средним диаметром Саутера“.

** Объемный (или весовой) медианный диаметр определяется из условия, что 50% общего объема (или веса) частиц содержится в частицах с меньшим диаметром. Другие медианные диаметры могут быть определены подобным же образом.

*** Среднее расстояние между парой параллельных касательных к проекции частицы (диаметр Фере) равно периметрическому диаметру⁷.

Из прямолинейного графика, соответствующего логарифмически нормальному распределению, можно непосредственно найти счетный медианный (50%-ный) диаметр, равный среднему геометрическому диаметру d_g . Нетрудно вычислить также геометрическое

квадратичное отклонение σ_g , так как из свойств интеграла вероятностей следует:

$$\sigma_g = \frac{84,13\% - \text{ный размер}}{50\% - \text{ный размер}} = \frac{50\% - \text{ный размер}}{15,87\% - \text{ный размер}} \quad (7.2)$$

(«84,13%-ный размер» означает, что 84,13% частиц меньше данного размера и т. д.).

Аналогичным образом, имея весовое распределение частиц, можно в случае логарифмически-нормального распределения вывести выражения для весового медианного диаметра M_g и весового геометрического квадратичного отклонения σ_g .

Так как весовое и счетное геометрические квадратичные отклонения равны между собой, Хетч⁴² предложил упрощенный метод расчета M_g по формуле:

$$\lg M_g = \lg d_g + 6,9078 \lg^2 \sigma_g \quad (7.3)$$

С помощью аналогичных формул, также предложенных Хетчем, можно вычислить также средний арифметический диаметр, средний диаметр, характеризующий удельную поверхность и средний объемный диаметр. Хотя во многих случаях вычерчиваемая на логарифмически нормальной сетке кривая распределения размеров отличается от прямой, особенно на участке, соответствующем более крупным частицам, значения параметров d_g и σ_g , снятые с проведенной через экспериментальные точки прямой, обычно достаточно точны для характеристики пылей. Как и из других подобных выражений, из формулы (7.1) следует, что в системе содержатся частицы всех размеров, от нуля до бесконечности, тогда как практически всегда имеются конечные низший и высший пределы.

Котлер^{43, 44} показал, что более надежна не графическая, а алгебраическая обработка экспериментальных данных, допускающая к тому же применение статистических методов. Пока что эта, более точная методика применяется лишь к фотоэмульсиям.

При исследовании конкретных систем были предложены и другие способы аналитического выражения распределения частиц по размерам. Так, Нукияма и Танасава⁴⁵ вывели экспоненциальную формулу (2.20) для распределения по размерам капелек, образующихся при распылении жидкостей. Экспоненциальный закон распределения в той или иной форме оказался применимым также при изучении процессов измельчения твердых тел, в частности получения пылевидного топлива, а позднее его распространили и на взвешенную в воздухе пыль⁴⁶⁻⁴⁸.

Позднее было предложено следующее двухчленное экспоненциальное уравнение для распределения по размерам частиц пыли в шахтах⁴⁹:

$$\frac{dn}{dx} = \alpha Q e^{-\alpha x} + \beta (1 - Q) e^{-\beta x} \quad (7.4)$$

где α , β и Q — коэффициенты, величина которых зависит от рода пыли. При $Q=1$ второй член обращается в нуль и остается одно-

членное экспоненциальное выражение, справедливое в ряде случаев (см. стр. 327). Предложено также двухчленное экспоненциальное уравнение с более широкой областью применимости²⁰.

Для распределения по размерам капелек, получаемых распылением жидкостей, Мьюджел и Эванс²¹ предложили логарифмически нормальное уравнение с конечным верхним пределом размеров капелек. Рассмотрев имеющиеся экспериментальные данные, авторы установили, что их уравнение во всех случаях правильно описывает общий характер распределения капель и дает также хорошее количественное согласие с опытом. Что касается экспоненциальных распределений¹⁵⁻¹⁸ и логарифмически нормального, то в одних случаях они дают хорошее согласие с экспериментальными данными, в других — плохое. В частности, по уравнению Нукиямы—Танасавы иногда получается совершенно неверное распределение частиц по объемам, если параметры уравнения вычисляются из данных о распределении частиц по линейным размерам; впрочем, возможно, что это связано с ошибками при отборе крупных капель. Более полное представление о статистических аспектах распределения частиц по размерам читатель может найти в монографиях²²⁻²⁴.

ОШИБКИ ПРИ СЧЕТЕ ЧАСТИЦ

Вопрос о величине ошибки при счете частиц, обусловленной случайным распределением их в пространстве, является общим для всех методов счета, независимо от того, подсчитываются ли частицы во взвешенном состоянии или в осадке. Так, например, если записывать число частиц, появляющихся в малом счетном объеме ультрамикроскопа в последовательные моменты времени и группировать случаи, когда в поле зрения встречается 0, 1, 2 и т. д. частиц, то вероятность $P(x)$ того, что счетный объем будет содержать x частиц, подчиняется закону Пуассона:

$$P(x) = \frac{e^{(-m)} m^x}{x!} \quad (7.5)$$

где m — среднее число частиц в счетном объеме. Грином⁵ показана применимость закона Пуассона к распределению частиц в камере Вильсона, а Скрейзом²⁵ — к распределению капелек, осаждающихся в счетчике Айткена. В качестве примера ниже приводятся полученные Грином результаты подсчета числа частиц в одной клеточке окулярной сетки микроскопа при среднем числе $m=5,37$:

Число частиц в клеточке . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Наблюдаемое число таких случаев	0	7	6	13	16	24	23	14	7	5	3	2	0
Теоретически вычисленное число случаев	1	3	8	14	19	21	19	14	10	6	3	1	1

Из беспорядочности распределения частиц в объеме следует, что относительная квадратичная ошибка при счете равна $1/\sqrt{n}$, где n — общее число подсчитанных частиц. При определении числа частиц в пробах, полученных путем гравитационного осаждения или с помощью термопреципитатора, обычно подсчитывают 400 частиц, чтобы снизить ошибку до 5% ($100/\sqrt{400}=5$). Оценивая распределение частиц по размерам, необходимо соблюдать одинаковую точность для частиц всех размеров. Чтобы обеспечить выполнение этого условия для наименьших и наибольших частиц, приходится измерять весьма большое число частиц. Так, чтобы получить удовлетворительную кривую распределения по размерам частиц, 5% которых составляли частицы диаметром свыше 0,25 мк, пришлось обработать 36 электронномикроскопических снимков с изображениями 4000 частиц²⁶. Позднее был предложен упрощенный способ счета частиц: определяется лишь процент клеток окулярной сетки, не содержащих частиц, а затем по формуле Пуассона вычисляется общее число частиц²⁷.

ТЕХНИКА СЧЕТА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ОСАЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ

Прямое измерение числа и размеров осажденных частиц, позволяющее определить величину средних диаметров d_p и d_0 (см. табл. 7.1), лежит в основе большой группы методов исследования аэрозолей. Техника измерений одинакова для всех типов аэрозолей и методов их осаждения. В качестве основных инструментов применяются оптический и электронный микроскопы.

ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

При подсчете и измерении мелких частиц необходимо применять оптику с максимально возможной разрешающей способностью и весьма сильное освещение. Как указывает классическая теория микроскопа, минимальный размер частиц, форму которых можно различить в микроскопе, равен

$$d_{\min} = 0,61\lambda/A \quad (7.6)$$

где λ — длина световых волн; A — численная апертура объектива.

Если, например, $\lambda=0,48$ мк и используется объектив с максимальной разрешающей способностью, а именно с апертурой 1,4, то $d_{\min}=0,21$ мк. Две близко расположенные частицы не сливаются в одну при наблюдении через микроскоп, если первые дифракционные кольца, образуемые частицами, не перекрываются. Для обнаружения одной частицы достаточно, чтобы было видно хотя бы первое дифракционное кольцо. При подсчете числа частиц не обязательно различать их форму, достаточно, чтобы их можно было отличать от фона. Поэтому зачастую можно видеть и считать ча-

стицы, размер которых меньше разрешающей способности используемого микроскопа. Так, под микроскопом с теоретической разрешающей способностью $0,27 \text{ мк}$ можно было обнаружить частицы метиленового голубого с диаметром $0,13\text{--}0,14 \text{ мк}$ ²⁸. Эта величина почти совпадает с указанной ранее Уотсоном²⁹ ($0,16 \text{ мк}$) и несколько меньше приведенной в книге Уайтлоу-Грея и Паттерсона³⁰ ($0,2 \text{ мк}$).

В большинстве приборов для отбора проб аэрозольные частицы улавливаются на сухие покровные стекла, что не дает возможности использовать максимальную разрешающую способность оптического микроскопа с помощью иммерсионного объектива, так как погружение частиц в иммерсионную жидкость может изменить распределение их по размерам вследствие изменения степени их агрегации. Покровное стекло кладется на предметное стекло осадком вниз, а чтобы предотвратить соприкосновение осадка с предметным стеклом, на последнее предварительно помещается тонкая кольцеобразная прокладка.

Очень важно хорошее освещение с тщательной центровкой конденсора и объектива микроскопа, как описывается, например, в статье Уотсона²⁹ и в Британском стандарте № 3406, часть 4, 1963.

Разные авторы предпочитают различные типы освещения. Наилучшие результаты достигаются при применении почти монохроматического света, получаемого с помощью светофильтров (например, фильтра Раттена «Н»). Некоторые исследователи предпочитают монохроматические источники света, например, натриевую лампу³¹ с тем, чтобы получить более контрастное изображение и уменьшить утомление глаз, даже ценой некоторого снижения разрешающей способности микроскопа. Другие отдают предпочтение проекционному методу, когда изображения частиц отбрасываются на матовое стекло или непрозрачный белый экран. Для точных исследований этот метод не может быть рекомендован, так как в этом случае невозможно достичь такого же точного фокусирования и резкости изображения частиц, как при их непосредственном рассматривании под микроскопом. На матовом стекляном экране плохо видны детали в изображениях очень мелких частиц; существенно лучшие результаты получают при применении «беззернистого» экрана: вместо простого матового стекла берут два соприкасающихся матовыми сторонами стекла и одно из них медленно ($\leq 1 \text{ мм/сек}$) двигают относительно другого. В этом случае свойственные освещенной матовой поверхности отблески исчезают и становятся видимыми мельчайшие детали изображения³².

Непосредственное определение размеров частиц производится при помощи окулярного микрометра с сеткой или шкалой. Для ускорения работы обычно применяются различные компараторные сетки. Наиболее удобна сетка, состоящая из прямоугольника, определяющего счетную площадь, и расположенных по обе стороны светлых и черных кружков с возрастающим диаметром³⁴ (см. рис. 7.1). Осадок рассматривается участок за участком; при этом подсчитывается число частиц и путем сравнения с ближайшим по величине светлым или черным кружком определяются их размеры. Методика и порядок записи результатов таких измерений обстоятельно описаны Дейвисом^{34а}. Предварительная калибровка окулярного микрометра с помощью объект-микрометра дает возможность рассчитывать число частиц на единицу площади и получить распределение частиц по размерам в виде гистограммы. Для оптического микроскопа с максимальной разрешающей способностью, состоящего из объектива с фокусным расстоянием 2 мм и численной апертурой 1,4 и компенсирующего 17-кратного окуляра, первый (наименьший) кружок соответствует диаметру порядка $0,2 \text{ мк}$ (в зависимости от длины тубуса микроскопа).

Отношение диаметров смежных кружков вначале выбиралось несколько произвольно, однако позднее Ферс³¹ предложил взять для этого отношения величину $\sqrt{2}$, удобную для статистического выражения распределения при переходе от одной степени увеличения к другой. На рис. 7.1 изображен такого рода окулярный микрометр, предложенный Меем³⁵. Определять размер частиц здесь можно с помощью штрихов, расстояния между которыми образуют геометрическую прогрессию с отношением $\sqrt{2}$. Для специальных целей, например подсчета частиц угольной пыли, разработаны другие типы окулярных сеток³⁶. Следует отдать предпочтение положительным окулярам Рамсдена, так как отрицательные окуляры Гюйгенса вызывают некоторое искажение изображений. К сожалению,

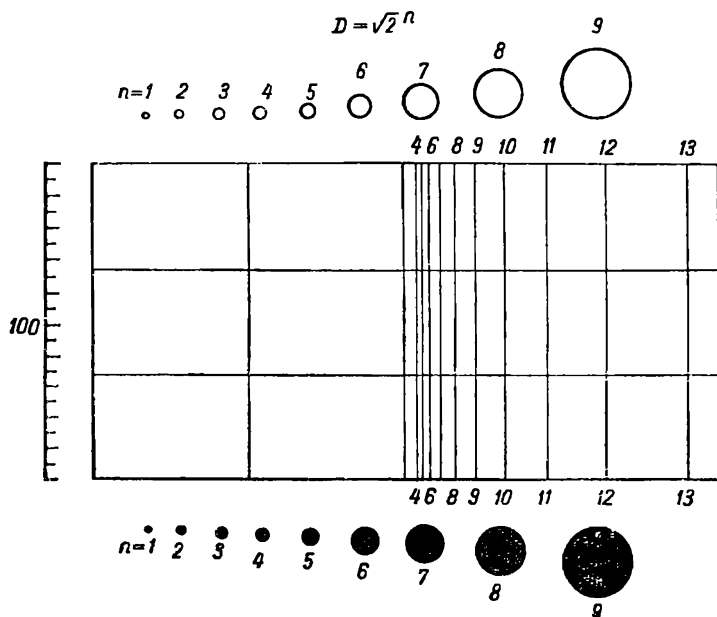


Рис. 7.1. Окулярный микрометр Мее, применяемый для счета и определения размеров частиц³⁵.

современные окуляры, в которые можно вставить измерительную сетку, обычно принадлежат к отрицательному типу.

Принцип сравнения изображений частиц с кружками известной величины был применен к проекционному микроскопу³⁷. Сетка наносилась непосредственно на экран, состоявший из стеклянной пластины, покрытой слоем матового желатина. В качестве источника света применялась 250-ваттная ртутная лампа высокого давления с оранжевым или зеленым фильтром. Измерение числа и размеров частиц производилось на статистической основе, причем весовое распределение частиц по размерам определялось с одинаковой точностью во всем диапазоне размеров. Для этого во всех фракциях частиц сохранялся постоянным «фактор точности» $\sqrt{n} d^3/a$ (где d — средний размер, а n — число частиц данной функции, подсчитанных на площади a). Было также установлено, что ошибки, возникающие при сравнении частиц неправильной формы с кружками, незначительны для частиц менее 76 мк (за исключением особенно вытянутых) и получено хорошее согласие между результатами микроскопирования и седиментометрического анализа в жидкой среде для частиц диаметром 76—0,3 мк. Предварительные опыты показали, что такая же методика применима и при ра-

боте с электронным микроскопом для частиц диаметром 4—0,01 мк. Для этого используют в качестве окулярной сетки флуоресцирующий экран, выцарапывая эталонные кружки на покрытой слоем флуоресцирующего вещества латуинной пластинке.

При измерении малых частиц могут возникнуть весьма значительные ошибки, обусловленные дифракционными эффектами и приводящие к завышению размеров частиц при визуальном измерении под оптическим микроскопом. В результате гистограммы распределения размеров частиц могут смещаться в сторону больших размеров.

В табл. 7.2 приведены результаты визуальных измерений отверстий в металлических пленках и их сравнения с действительными размерами. Хотя они относятся к отверстиям в пленках, но весьма наглядно иллюстрируют величину ошибок, которые могут получаться при определении размеров частиц. Микроскоп, с которым проводились эти опыты, имел объектив с численной апертурой 1,3, а длина световых волн составляла 0,53 мк.

Таблица 7.2

Определенные под микроскопом размеры
круглых отверстий³²

Действительный размер отверстия, мк	Определен- ный под микроскопом размер, мк	Действитель- ный размер отверстия, мк	Определен- ный под микроскопом размер, мк
0,138	0,518	0,811	1,104
0,264	0,552	1,171	1,489
0,365	0,577	1,83	1,997
0,511	0,747	2,79	2,863
0,556	0,780		

При исследованиях мелких частиц может принести пользу фазоконтрастный микроскоп, который позволяет производить более точные измерения, благодаря большей четкости контуров частиц за счет устранения дифракционных эффектов^{35, 39}. Кроме того, вследствие большей резкости контуров легче отличить индивидуальные частицы от агрегатов.

Метод, позволяющий измерять не только проекции, но и толщину частиц, заключается в том, что в пространстве между линзой, лежащей на плоском предметном или покровном стекле, и этим последним частица соприкасается как с линзой, так и со стеклом. Толщина частицы T рассчитывается по формуле⁴⁰:

$$T = r^2/2R \quad (7.7)$$

где R — радиус кривизны линзы, а r — расстояние от частицы до точки соприкосновения линзы с плоской поверхностью (при условии, что $R \gg T$). Линза может быть составной частью осветительного конденсора. Применяя три линзы с различными радиусами кривизны, можно измерять толщины от 100 до 3 мк с точностью порядка 10%. Для облегчения измерений можно применяться окулярная сетка, состоящая из ряда концентрических окружностей. При этом центр окружностей совмещается с центром колец Ньютона, образующихся между линзой и плоской поверхностью.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Разрешающая способность современных электронных микроскопов достигает 0,001 мк, таким образом, эти приборы расширяют область применимости микроскопа на два порядка, позволяя

определять строение и размеры частиц, которые раньше можно было исследовать лишь косвенными методами.

Электронная микроскопия практически применима лишь к частицам нелетучих веществ. Существенной частью электронномикроскопического исследования является получение пробы аэрозоля на коллодиевой пленке; контрастность изображения частиц можно повысить путем их подтенения^{41, 42} (см. рис. 3.1, 3.3—3.8) или получения реплики. Большие трудности возникают при отборе пробы, так как получаемый осадок должен быть настолько плотным, чтобы при сильном увеличении в поле зрения попало представительное число частиц; в то же время степень агрегации частиц не должна изменяться в процессе их осаждения. Ниже дается краткое описание основных методов отбора проб аэрозолей для электронной микроскопии, почерпнутое из работы Уолтона²⁶.

Простейший метод состоит в том, что непокрытой коллодиевой пленкой сеточкой машут в аэрозоле; при этом частицы осаждаются на проволочках сетки. Этот, сугубо качественный метод применяется главным образом при исследованиях аэрозолей с хлопьевидными частицами, например, сажи и окиси цинка. При изучении процесса фильтрации аэрозолей Бартон⁴³ и Уотсон⁴⁴ улавливали частицы, продувая аэрозоль мимо тонких изолированных волокон. Таким путем были получены одни из первых превосходных электронномикроскопических снимков аэрозольных частиц.

Седиментационные методы отбора проб аэрозолей применяются здесь редко, так как во избежание агрегирования оседающих частиц концентрация их в осадке должна быть небольшой. Этот метод применялся для качественного исследования минеральных пылей и возгонов окислов металлов⁴⁵.

Кальмус⁴⁶ описал методику электронномикроскопического исследования осадков пыли, получаемых путем фильтрации аэрозоля через мембранные фильтры «Миллипор», изготавливаемые из эфиров целлюлозы^{47, 48}.

Мембранный фильтр с осажденными частицами кладется на покрытую формваровой пленкой медную сеточку и затем растворяется ацетоном, в результате чего частицы остаются на пленке формвара. Потери частиц при этом незначительны, фон от фильтра устраняется и создаются идеальные условия для электронной микроскопии частиц. Другой способ перенесения частиц с мембранного фильтра на сеточку был применен для определения дисперсного состава частиц⁴⁹.

Наиболее успешные методы отбора представительных проб аэрозолей для электронной микроскопии основаны на применении термо- и электропреципитатора. Стандартный термопреципитатор (см. стр. 252) можно использовать для отбора проб, вставляя покрытую коллодием сеточку в несколько смещенное от центра углубление в одной из пробок; поворачивая пробку, можно осадить на одной сеточке несколько проб.

Такого рода пробка показана на рис. 7.2; поворотом винта можно установить сеточку вровень с поверхностью пробки.

Полученные таким путем осадки частиц можно считать представительными по дисперсному составу только в том случае, если исследуется все поперечное

сечение полоски осадка, а это длительная и трудоемкая работа. Для получения более однородного осадка и снижения числа участков, которые следует просмотреть, разработан специальный осциллирующий термопреципитатор, в котором сеточке придается медленное возвратно-поступательное движение. Осажденные частицы равномерно распределены по сравнительно большой площади, и осадок можно считать представительным в любой точке как по числу, так и по дисперсному составу⁵⁰.

Как показано Картрайтом⁵¹, на покрытых пленкой покровных стеклах получается более однородный осадок, чем на покрытых такой же пленкой сеточках, так как частицы предпочтительнее осаждаются на участках пленки против проволоки сеточки. В разработанной Картрайтом методике полученный на покровном стекле осадок вначале просматривается под оптическим микроскопом, затем пленка отрывается от покровного стекла и исследуется с помощью электронного микроскопа. Таким образом, в одной пробе можно определить дисперсный состав частиц с диаметрами от 10 до 0,01 мк. Использованный автором электронный микроскоп давал возможность передвигать пленку с осадками в поперечном направлении, что позволяло просматривать частицы по всей ширине полоски осадка. Для большей резкости изображения частиц они подтенялись сплавом золота с палладием. В диапазоне размеров частиц, перекрываемых обоими микроскопами, иногда получались некоторые расхождения в результатах, обусловленные более высокой разрешающей способностью электронного микроскопа, однако эти расхождения были невелики.

Менее трудоемок предложенный Фуком и Янковским⁵² метод, заключающийся в осаждении частиц на коллоидной пленке, покрывающей круглое отверстие в сеточке, однако, при этом в термопреципитаторе пришлось заменить круглую нагревательную проволоку лентой сечением $0,1 \times 1$ мм.

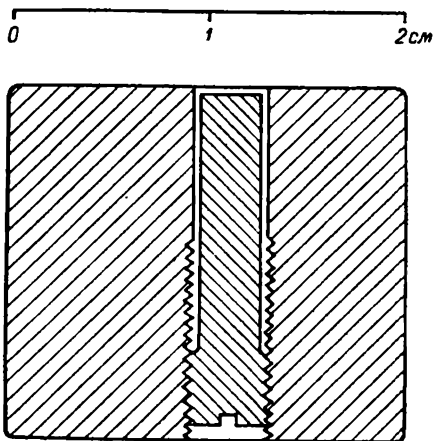


Рис. 7.2. Пробка термопреципитатора с углублением для сеточки, применяющейся при отборе проб аэрозолей для электронномикроскопического исследования.

Электропреципитатор дает возможность отбирать пробы из значительно больших объемов аэрозолей. Разработан прибор, в котором девять покрытых пленкой сеточек расположены на некотором расстоянии друг от друга вдоль длинного цилиндрического осадительного электрода⁵³. Но в нем плотность осадка и распределение частиц по размерам изменяются вдоль электрода, и поэтому для полного исследования осадка необходимо подсчитать и измерить очень большое число частиц. Была попытка исправить этот недостаток, заряжая узкую ламинарную струю аэрозоля, а затем осаждая частицы в однородном электрическом поле плоско-параллельного конденсатора⁵⁴. При этом происходит некоторая сегрегация частиц по величине, но диапазон размеров осажденных частиц на каждом участке конденсатора остается довольно широким. Применяя электропреципитатор с расположенными вдоль него четырьмя сеточками, Фрезер⁵⁵ нашел, что в субмикронной

области размеров более мелкие частицы осаждаются легче, чем крупные.

Электронная микроскопия капелек затрудняется их растеканием по подложке и испарением.

Один способ преодоления этих трудностей был предложен Гаррисом⁵⁶, осаждавшим в электропреципитаторе капельки сравнительно малолетучих жидкостей на влажную желатиновую пленку, по которой они растекались, образуя двояковыпуклые линзы. После высыхания пленки капельки удалялись с помощью растворителя, с образовавшихся на поверхности пленки ямок делались реплики и фотографировались в электронном микроскопе. Зная размеры ямок, можно рассчитывать размеры капелек.

Позднее автор распространил этот метод на капельки, осаждаемые импактором или термопреципитатором, применив сухую желатиновую пленку и увлажняя ее дыханием уже после осаждения капелек⁵⁷. Тюрмер⁵⁸ и Биллингс и др.⁵⁹ предложили в качестве подложки угольную пленку, нанесенную на покрывное стекло конденсацией в высоком вакууме. После осаждения частиц в термопреципитаторе пленка осторожно удалялась с покрывного стекла флотацией. Последующее перенесение пленки на сеточку электронного микроскопа производилось с помощью специальной методики.

Для получения однородного осадка частиц в термопреципитаторе применялась методика, предложенная Уолтоном и др.²⁸ и Валкенхорстом⁶⁰.

Для количественного исследования осажденных частиц под электронным микроскопом обычно фотографируют ряд участков осадка с увеличением $\times 10\,000$, а затем подсчитывают число частиц и определяют их размеры на увеличенном изображении негатива, получаемом проектированием его на экран. Для регистрации числа частиц каждой группы размеров очень полезен механический счетчик. Как и при работе с оптическим микроскопом, применяется способ измерений, зависящий от того, каким образом желательно характеризовать величину частиц, причем и в этом случае можно пользоваться увеличенными компараторными сеточками, предотвращающими утомление глаз при измерениях. В качестве примера в табл. 7.3 приведены результаты электрономикроскопического определения распределения частиц по размерам в аэрозоле, полученном распылением 0,05%-ного раствора полистирола в четыреххлористом угле-роде.

Таблица 7.3

Распределение частиц по размерам в аэрозоле полистирола

Диаметр частиц, мк	Число частиц	Процентное содержание частиц	Суммарное процентное содержание частиц в данной группе и во всех предыдущих
0,05	101	9,95	9,95
0,05—0,10	285	28,10	38,05
0,10—0,15	250	24,60	62,65
0,15—0,20	148	14,60	77,25
0,20—0,25	102	9,95	88,30
0,25—0,30	56	5,50	93,80
0,30—0,40	43	4,25	98,05
0,40—0,50	20	1,97	99,02
0,50—0,60	6	0,59	99,61
0,60—0,70	4	0,40	100,00

Как видно из электрономикроскопического снимка с этих частиц (рис. 3.6), они имеют сферическую форму, агрегаты легко различимы, и их измерение не вызывает затруднений. Исследование частиц неправильной формы труднее.

При анализе электронномикроскопических снимков в настоящее время начинают входить в употребление автоматические методы счета и определения размеров частиц (см. стр. 255).

РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Размер частиц в осажденных пробах аэрозолей в некоторых случаях можно определить с помощью рентгенографических измерений по методу Дебая—Шерера. При диаметре частиц менее 0,1 мк дифракционные кольца в порошкограммах начинают расширяться, и по их ширине можно определить средний размер частиц.

Из-за ряда экспериментальных трудностей метод нашел лишь ограниченное применение в специальных исследованиях (см. стр. 74).

Если диаметр частиц лежит в интервале 0,1—10 мк, никакого расширения дифракционных колец не наблюдается; при диаметре же свыше 10 мк на кольцах появляются дискретные пятна, которые также можно использовать для определения размеров частиц. Краткие обзоры рентгенографических методов измерения величины частиц можно найти в книгах Кейдла⁶¹ и Орра и Далла Валле²³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВО ВЗВЕШЕННОМ СОСТОЯНИИ

Счет и определение размеров частиц во взвешенном состоянии особенно ценны при исследовании неустойчивых аэрозолей, например быстро коагулирующих дымов и испаряющихся туманов. В основу измерительной аппаратуры положен известный щелевой микроскоп Жигмонди.

Аэрозоль просасывается через небольшую кюветку, где он освещается узким пучком света, и образующийся при этом конус Тнидаля рассматривается через оптический микроскоп под небольшим увеличением; для сужения поля зрения в окуляр вставляется прямоугольная или круглая диафрагма. В последние годы разработана аппаратура для микрофотографирования взвешенных в воздухе частиц без предварительного их осаждения; описана установка для фотографирования взвешенных частиц диаметром от 2 до ~100 мк^{61, 62}. Применяется весьма интенсивное импульсное освещение с большой частотой импульсов, поскольку частицы находятся в непрерывном движении, а число их в поле зрения (при использовании микроскопического объектива) в любой момент времени обычно очень мало.

Если требуется измерить величину частиц, поток аэрозоля периодически останавливают и определяют размер частиц по скорости их оседания, а если они заряжены, то по их движению в электрическом поле.

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ

Применительно к аэрозолям метод Жигмонди был введен в практику Уайтлоу-Греем и его сотрудниками; они ввели усовершенствования, обеспечившие более высокую точность счета частиц³⁰.

В первой конструкции щелевого микроскопа поток аэрозоля просасывался через кюветку, состоящую из отрезка латунной трубки с тремя плоскими заплатами, образующими три окошка, на которые наклеивались пиценном кусочки покровных стекол. Скорость аэрозоля регулировалась игольчатым вентилем, находившимся между кюветкой и аспиратором. Для освещения служила дуговая лампа, питаемая током 5—10 а; пучок света получался при помощи двух конденсорных линз, щели с регулируемой шириной и микроскопического объектива с фокусным расстоянием 25 мм. Наблюдение производилось под прямым углом к освещающему пучку света с помощью катетометра с 25-миллиметровым объективом и шестикратным окуляром. В окуляр предпочтительнее вставлять диафрагму с постоянным, а не регулируемым диаметром; диаметр зависит от счетной концентрации аэрозоля и подбирается так, чтобы среднее число частиц в поле зрения не превышало 3 или 4. Делая последовательно 50 или, лучше, 100

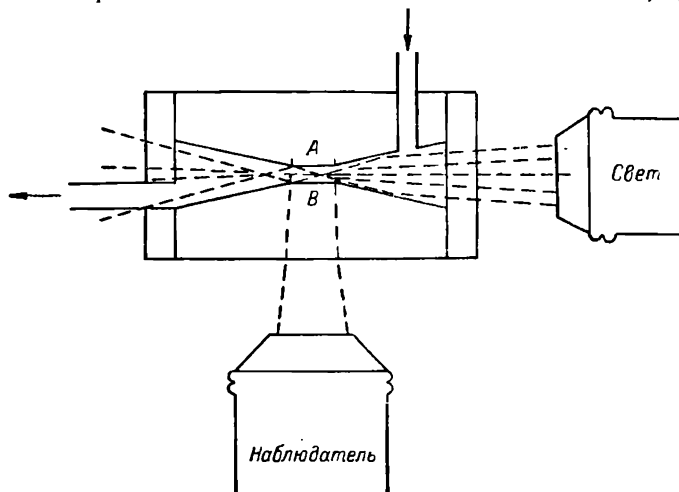


Рис. 7.3. Ультрамикроскопическая кювета⁶⁹.

мгновенных отсчетов и усредняя результаты, рассчитывают число частиц в единице объема. Величину счетного объема определяют из измеренной с помощью объект-микрометра площади вырезаемого диафрагмой поля зрения и по толщине светового пучка, измеренной после поворота осветительной щели на 90°.

Позднее были предложены другие конструкции щелевого микроскопа, нашедшие применение в работах ряда исследователей⁶³⁻⁶⁵; кроме того, были созданы два портативных прибора для работы в полевых условиях^{66, 67}. Много усилий было приложено к тому, чтобы сделать контуры освещающего пучка возможно более резкими. Это необходимо для того, чтобы исключить обнаруженную в коллоидных золях⁶⁸ и аэрозолях⁸⁰ ошибку, вызванную включением в счет частиц, находящихся вне светового пучка (но вблизи его) и освещаемых лучами, рассеиваемыми частицами, находящимися внутри пучка. Это — трудно устранимый источник ошибок, поскольку глубина фокуса микроскопа не должна быть меньше толщины светового пучка и при подсчете частиц полидисперсного аэрозоля невозможно отличить слабо освещенные крупные частицы, находящиеся вне пучка, от мелких частиц внутри его. Допускаемые при этом ошибки могут иногда достигать 100%, что послужило толчком к разработке новой конструкции ультрамикроскопа. Идея ее принадлежит Северу; окончательное же конструктивное оформление прибора выполнено Нонхелем и др.⁶⁹. Чтобы исключить упомянутые ошибки счета, глубина счетного объема определяется не толщиной светового пучка, а глубиной самой кюветки (рис. 7.3).

Она сделана из стекла, и ее внутренний канал, образованный несколькими оптически плоскими поверхностями, имеет такую форму, что лучи освещающего

пучка, проникающие через стенки юветки, не могут выйти обратно из-за полного внутреннего отражения, а глаза достигает лишь свет, рассеиваемый частицами, находящимися между параллельными плоскостями *A* и *B*. Некоторого рассеяния света на поверхности канала все же не удастся избежать, и поэтому фон получается не вполне черным. Нежелательные эффекты, вызываемые поверхностями цаппинами, различными дефектами стекол, а также осевшими на параллельных плоскостях частицами, в значительной степени устраняются путем покрытия этих плоскостей свободной от пыли пленкой хорошо растекающейся по стеклу жидкости с низким давлением пара, например хинолина или силикона. Осевшие на такую пленку аэрозольные частицы практически не рассеивают света, если только их показатель преломления не слишком сильно отличается от показателя преломления жидкости.

Вторым нововведением было периодическое прерывание потока аэрозоля с помощью вращающегося краи; благодаря этому весьма облегчается счет. Когда краи полностью закрывается, в приборе раздается щелчок, и в этот момент наблюдатель отмечает число частиц в поле зрения. Это также облегчает работу, особенно в случае «пустых» (не содержащих частиц) полей. Для обеспечения точности измерений необходимы специальные меры: жесткий монтаж, минимальное мертвое пространство между краиом и юветкой, постоянная скорость мотора (обычно патефонного), приводящего в движение краи, и, самое главное, хорошо притертый краи с острыми кромками отверстий.

При работе с юветкой Нонхебеля удобно пользоваться предложенным Конради упрощенным осветительным устройством. Источником света служит дуговая лампа, расположенная возможно ближе к ней вертикальная щель охлаждается водой. Изображение щели фокусируется с помощью плоско-выпуклой линзы диаметром ~ 19 мм и фокусным расстоянием 38 мм и проекционного объектива в середине юветки. Для предотвращения чрезмерного нагревания юветки на пути светового пучка помещается поглощающий тепловые лучи фильтр или ювета с жидкостью. Ширина щели должна быть такова, чтобы ультрамикроскопическая ювета с шириной зазора 0,1 или 0,2 мм была полностью заполнена светом. Глубина фокуса микроскопа, в свою очередь, не должна быть меньше ширины зазора в ювете, а это обычно вынуждает снижать численную апертуру объектива до $\sim 0,1$, т. е. соглашаться на уменьшение яркости изображений частиц.

Таким образом, применение специальной юветки приводит к некоторому повышению минимального размера частиц, обнаруживаемых в ультрамикроскопе. Предел видимости частиц отвечает диаметру менее 0,2 мк, однако иногда видимы и частицы размером 0,1 мк; возможно, что они укрупняются за счет конденсации на них паров смачивающей стенки юветки жидкости. Для исследования аэрозолей со счетной концентрацией 10^5 — 10^7 частиц/см³ обычно применяются объектив с фокусным расстоянием 16 мм, 10-кратный окуляр и квадратная диафрагма сечением $0,5 \times 0,5$ мм. Для сильно же разбавленных аэрозолей необходим 36-миллиметровый или даже 50-миллиметровый объектив, 6-кратный окуляр и более широкая диафрагма, чтобы число частиц в поле зрения было достаточным для статистически точного подсчета.

При работе со специальной ультрамикроскопической юветкой возникают ошибки, связанные с диффузионными потерями частиц на стенках и их оседанием во входной трубке. Эти ошибки, по видимому, велики лишь для частиц с диаметром менее 0,5 мк и более 5 мк. По мнению Фукса⁷⁰, такого рода ошибки в значительной степени устранены в поточном ультрамикроскопе Дерягина и Власенко.

В этом приборе (рис. 7.4) световой пучок от источника *S* направлен под прямым углом к оси микроскопа, а сам аэрозоль движется ламинарно по трубке *T*. Наблюдатель видит вспышку света, когда частица пересекает освещенную зону; в одну минуту можно сосчитать до 100 вспышек. Скорость аэрозоля вдоль оси трубки вычисляется по объемной скорости потока, а поперечное сечение

потока, в котором считаются частицы, определяется окулярной диафрагмой. Поскольку в этом случае погрешности, связанные с вторичным рассеянием света частицами и потерями частиц в узких трубках и на стенках кюветки, исключены, авторы полагают, что этот метод счета точнее других. Изменяя размеры диаграммы и скорость течения аэрозоля, можно считать от 1 до 10^7 частиц в 1 см^3 .

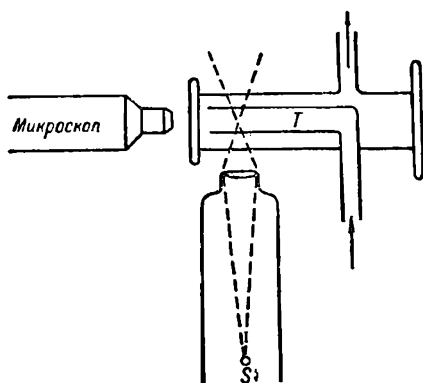


Рис. 7.4. Поточный ультрамикроскоп Дерягина и Власенко⁷¹.

Прибор можно приспособить для автоматического счета частиц, а также в качестве поточного дифференциального счетчика ядер конденсации⁷¹. Вводя в оптическую систему фотометрический клин, можно сделать невидимыми вспышки света от частиц, меньших некоторого определенного размера. Если измерять число частиц при различных положениях клина, прокалибрав последний предварительно по частицам известного размера, то с помощью данного прибора можно получить кривую распределения частиц аэрозоля по размерам.

СЧЕТ ЧАСТИЦ ВО ВЗВЕШЕННОМ СОСТОЯНИИ ПОСЛЕ ИХ КОНДЕНСАЦИОННОГО УКРУПНЕНИЯ

Для непосредственного счета очень малых, не видимых в ультрамикроскопе частиц Грин⁷² разработал на принципе камеры Вильсона автоматически действующий прибор, предназначенный специально для исследования неустойчивых аэрозолей с высокой счетной концентрацией. Прибор позволяет производить быстрое, почти адиабатическое расширение пробы аэрозоля и фотографировать образующиеся капельки при темнопольном освещении. Число обнаруженных частиц подсчитывается на фотонегативе. См. также^{73, 74}.

К недостаткам метода следует отнести предпочтительное осаждение влаги на более крупных частицах, а также трудность конденсации влаги на гидрофобных ядрах, например на весьма мелких капельках парафинового масла. Для укрупнения частиц можно также применить диффузионную камеру с температурным градиентом⁷⁵ или же воспользоваться «химическим» диффузионным методом⁷⁶. Уместно обратить внимание читателя также на описанный в главе 2 (стр. 31) другой метод укрупнения частиц, позволяющий определять размеры субмикроскопических частиц монодисперсных аэрозолей, и на методы, описанные на стр. 30 и 32.

АВТОМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СЧЕТА ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЧЕТЧИКИ

Гакером и др. разработан автоматический прибор для счета частиц диаметром $\geq 1 \text{ мк}$ со скоростью до 20 частиц/сек , что соответствует счетной концентрации порядка 10^2 — 10^3 частиц/см^3 , и

видоизмененный вариант этого прибора, предназначенный для определения размеров частиц^{77, 78}. Эта модель, в свою очередь, была позднее заменена прибором с улучшенной оптикой. Основной принцип работы всех этих приборов состоит в улавливании рассеиваемых отдельными частицами световых импульсов фотоэлементом, усилении импульсов и подсчете числа импульсов с помощью счетчика-дискриминатора. На рис. 7.5 показана оптическая часть прибора, а на рис. 7.6 блок-схема его электронной части. При применении такого рода приборов необходимо достаточно большое отношение сигнал/шум, чтобы снизить счетный фон достаточно малого уровня. Потребовалось создать специальное темнопольное оптическое устройство и принять ряд мер для устранения паразитного света.

Как видно из рис. 7.5, аэрозоль поступает в кювету по внутренней трубке; по наружной с той же скоростью подается фильтрованный воздух. Благодаря такой обдувке струя аэрозоля имеет четкий контур, частицы не могут попасть на стенки кюветки, а интенсивность света, рассеянного последними, сравнительно

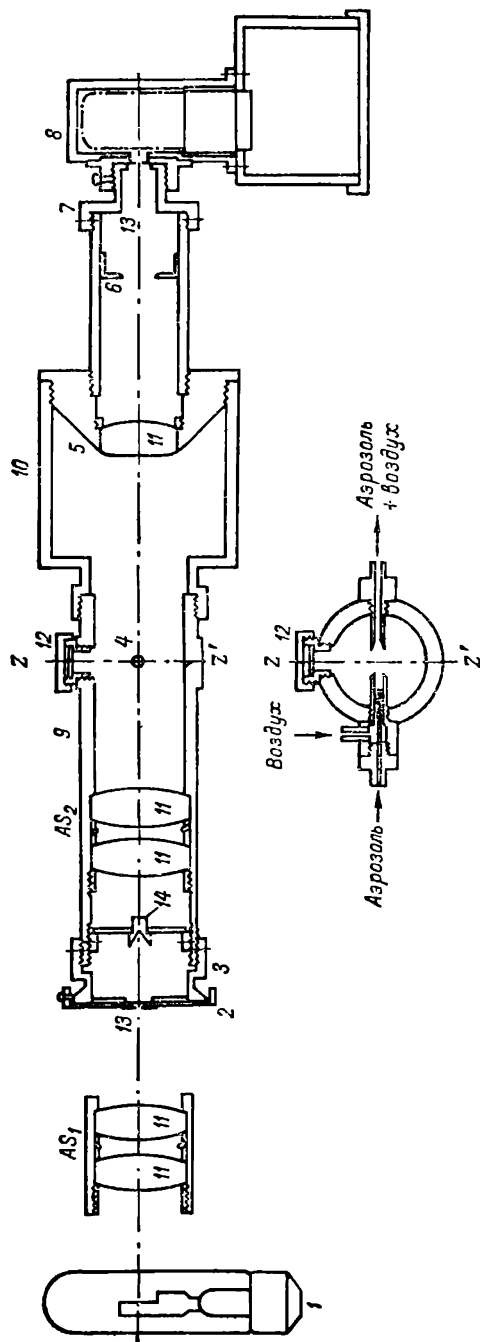


Рис. 7.5. Разрез оптической части автоматического счетчика частиц⁷⁹:

1 — лампа; 2 — стакан; 3 — втулка; 4 — освещенная зона; 5 — ловушка паразитного света; 6 — экран; 7 — винтовое соединение; 8 — кожух фотоумножителя; 9 — труба; 10 — приемная камера; 11 — линзы; 12 — крышка смотрового отверстия; 13 — щели; 14 — затвор.

невелика. На фотоумножитель δ попадает лишь свет, рассеиваемый частицами вперед. Чтобы свести к минимуму флуктуации освещенности частиц, оптическая система прибора должна быть массивной и жесткой. Скорость автоматического счета сравнительно невелика; аэрозоли приходится сильно разбавлять воздухом с тем, чтобы уменьшить вероятность одновременного попадания более 1 частицы в чувствительную зону до 1% или еще меньше.

Первая модель прибора позволяла считать частицы с диаметром $\geq 0,6 \text{ мк}$. Во второй модели, стабильность показаний которой была повышена путем перехода к рассеянию света под прямым углом, предельный диаметр составлял 1 мк; третья, разработанная Гакером и Роузом, позволяла считать частицы диаметром $\geq 0,34 \text{ мк}$ при показателе преломления вещества аэрозоля 1,5. Этот прибор был снабжен новой системой щелей и диафрагм для уменьшения паразитного света и давал гораздо более совершенное темнопольное освещение частиц. Свет, рассеиваемый частицами вперед под углом от 1 до 20° , фокусировался на фотоумножитель. Для определения размеров частиц применялся одноканальный

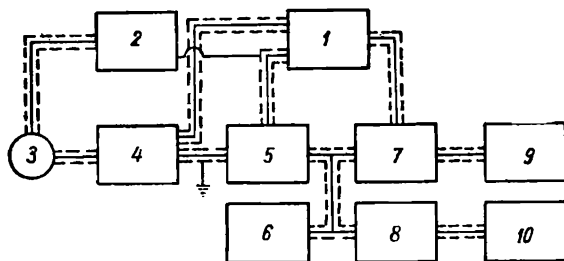


Рис. 7.6. Блок-схема электронной части автоматического счетчика частиц ⁷⁹.

1 — блок питания анода и накала; 2 — источник высокого напряжения; 3 — фотоумножитель; 4 — предварительный усилитель; 5 — усилитель; 6 — электроннолучевой осциллограф; 7 — интегральный анализатор импульсов; 8 — одноканальный анализатор импульсов; 9 — измерительный прибор 1; 10 — измерительный прибор 2.

анализатор импульсов; в остальном же электронная схема оставалась прежней. Для частиц диаметром 0,5—1,0 мк импульсы напряжения в этом приборе были пропорциональны диаметру частиц; чувствительность прибора соответствовала 0,001 мк, а воспроизводимость показаний — 0,01 мк. Поскольку применялся одноканальный анализатор импульсов, время, необходимое для получения 16-ступенчатой гистограммы по 3350 отсчетам, составляло 40 мин, однако его можно было снизить до 2 мин при использовании 16-канального анализатора. Точность счета более мелких частиц невысока из-за малости отношения сигнал/шум.

Калибровка импульсов напряжения в функции размеров частиц проводилась с помощью монодисперсных аэрозолей диоктилфталата, размеры частиц которых определялись по числу и угловому положению красных полос в спектрах Тиндалля (см. стр. 135), а также по длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения (см. стр. 133). Неточность получаемых этим методом данных соответствует квадратичному отклонению в ~4%. Это, однако, намного меньше разброса размеров частиц во многих так называемых монодисперсных аэрозолях, поэтому прибор может быть использован для измерения квадратичного отклонения размеров частиц в таких аэрозолях. О'Конски и Дойл⁸⁰ разработали еще одну модель прибора, в которой свет рассеивается под прямым углом; для частиц радиусом 0,16—0,5 мк в этой модели импульсы напряжения пропорциональны квадрату радиуса частиц.

Сравнительные достоинства методик с применением света, рассеянного под прямым углом и вперед, сходящегося и параллель-

ного светового пучка, монохроматического и белого света обсуждены в статье Гакера и Роуза⁸¹. Позднее О'Конски и его коллеги⁸² опубликовали обзор аппаратуры для определения размеров аэрозольных частиц и описали в нем усовершенствования в точной и электронной системах прибора О'Конского и Дойла. Из-за своеобразного характера рассеяния света частицами, размер которых сравним с длиной световых волн, все три упомянутых выше прибора обладают тем недостатком, что их показания линейно возрастают с квадратом радиуса частиц лишь в ограниченном диапазоне размеров, за пределами которого необходимо калибровать прибор. При этом интенсивность света, рассеянного частицами, весьма сильно флуктуирует с увеличением их размера. В общем и целом приборы с рассеянием света вперед все же имеют некоторые практические преимущества перед приборами с рассеянием под прямым углом.

Для частиц размером 1—60 мк разработан прибор с рассеянием света под прямым углом, известный под названием «Аэрозолоскоп»⁸³. Прибор позволяет подсчитывать до 2000 частиц/мин, давая импульсы, которые после усиления сортируются в 12-канальном анализаторе и регистрируются 12 электромеханическими счетчиками, соответствующими 12 интервалам размеров. Отношение верхнего и нижнего пределов в каждом интервале равно $\sqrt{2}$. Поскольку амплитуда сигнала пропорциональна квадрату диаметра, то отношение амплитуд смежных сигналов равно 2.

Несколько моделей фотоэлектрических счетчиков аэрозольных частиц в настоящее время выпускается в США: счетчик частиц модель РС200А фирмы Royco Instruments Inc. и аэрозольный фотометр Южного научно-исследовательского института. Оба прибора обладают прочной конструкцией, причем второй из них портативен. Согласно полученных с их помощью данных о числе и размерах аэрозольных частиц с найденными под микроскопом то лучше, то хуже — в зависимости от нижнего предела разрешающей способности прибора. Такого рода приборы, несомненно, открывают широкие перспективы при исследовании аэродисперсных систем, при условии тщательной их калибровки и учета возможных границ их применения.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СЧЕТЧИКИ ЧАСТИЦ

Гайтоном⁸⁵ был разработан счетчик аэрозольных частиц, основанный на передаче электрических зарядов частиц проводящему коллектору. Аэрозоль просасывается через суживающуюся трубку, и частицы, соударяясь с находящейся в ней медной проволокой, сообщают последней свой заряд. Полученный проволокой электрический импульс подается после усиления на механический счетчик. Частицы диаметром ≥ 3 мк могут быть подсчитаны со скоростью 1800 в минуту, что соответствует 300 частицам в литре. Выведена эмпирическая зависимость между диаметром частиц и величиной импульса, позволившая откалибровать прибор.

Метод вызывает ряд существенных возражений. Во-первых, некоторые частицы могут прилипать к проволочке; другие могут отскакивать от нее при соударениях; уже прилипшие частицы могут быть сорваны воздушным потоком. Во-вторых, величина импульсов сильно зависит от рода вещества частиц, а также от наличия свободных зарядов на частицах. В-третьих, процент частиц, сталкивающихся с проволокой, зависит от их размера. Гакер и О'Конски⁸⁶ высказали ряд интересных мыслей по теории этого прибора: по-видимому, он может быть использован лишь после предварительной калибровки при помощи аэрозолей с известными и неизвестными свойствами; ввиду этого возможная область применения прибора очень ограничена.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПО СКОРОСТИ ИХ ОСЕДАНИЯ

ОСЕДАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Классический метод определения размеров сферических частиц состоит в измерении скорости их свободного оседания при темнопольном освещении. Его приходится применять в тех случаях, когда частицы слишком малы для точного измерения под микроскопом.

Применяемая аппаратура сходна с аэрозольным ультрамикроскопом или с конденсатором Миллика, применявшимся в его классической работе по измерению заряда электрона. Частицы освещаются интенсивным пучком света, прошедшим через тепловой фильтр, и рассматриваются через горизонтальный микроскоп под прямым углом к световому пучку. В окуляр микроскопа (обычно шестикратный) помещается микрометр с параллельными штрихами и отмечается время прохождения оседающей частицей определенного расстояния. Затем по уравнению Стокса — Канингэма вычисляется размер частицы.

Менее трудоемок метод фотографирования оседающих частиц при прерывистом освещении и последующего измерения расстояния между изображениями частицы на негативе^{65, 67, 68}. Этот метод в несколько видоизмененной форме был применен для измерения величины частиц монодисперсных аэрозолей⁸. Для устранения конвекции в ультрамикроскопической кювете Швекендик³⁸ изготовил ее из массивного куска меди, теплоизолировал слоем ваты и установил теплопоглощающие фильтры на пути освещающего пучка. Нижний предел размеров частиц, к которым применим этот метод, определяется броуновским движением. Для частиц с радиусом $< 0,2$ мк броуновское движение делается столь интенсивным, что маскирует оседание; за время замера частица может переместиться не вниз, а вверх. Другим ограничением является необходимость знать эффективную плотность частиц, а она не всегда известна, в особенности, если частицы представляют собой рыхлые агрегаты. Однако путем зарядки частицы и измерения ее скорости движения в электрическом поле можно определить размеры частиц, не зная их эффективной плотности³⁰.

ОСЕДАНИЕ АЭРОЗОЛЯ КАК ЕДИНОГО ЦЕЛОГО

Размер частиц в монодисперсном аэрозоле можно определить также по скорости оседания аэрозоля в целом двумя методами. В одном из них⁸⁹ измеряется скорость оседания верхней границы аэрозоля, находящегося в осадительной камере при устранении конвекционных токов. Удобна камера в форме трубы из стекла пирекс диаметром 75 мм и длиной 450 мм, закрытой сверху латунной крышкой, приклеенной к стеклу, а снизу — резиновой пробкой. Труба погружена в сосуд с не содержащей пыли водой, температура которой благодаря перемешиванию одинакова во всем ее объеме. Аэрозоль поступает в трубу сверху через латунную трубку, припаянную к латунной крышке, и выходит снизу через такую же трубку. С помощью нитьчатых вентиля, приводимых в действие издали проволокой или шнуром, находящийся в трубе аэрозоль может быть полностью изолирован от внешних возмущений. Прибор устанавливают в защищенной от сквозняка и других возмущений затемненной комнате и наблюдают верхнюю границу аэрозоля с помощью конуса Тиндала от лампы, находящейся в руке наблюдателя или на подвижной стойке, и включаемой лишь на время наблюдения. Тепловые лучи от лампы поглощаются с помощью кюветы с водой или специального стекла. Уровень верхней границы аэрозоля отмечается через определенные интервалы времени восковым карандашом на стенке сосуда с водой. Из четырех измерений можно определить скорость оседания аэрозоля с точностью порядка 5%. Метод пригоден при скоростях оседания от ~ 4 до 160 см/ч, что соответствует частицам с диаметром 0,6—4 мк при плотности 1.

Интенсивность броуновского движения частиц мельче $0,4 \text{ мк}$ настолько велика, что верхняя граница аэрозоля размывается и определение ее уровня становится недостаточно точным.

Второй метод более точен и требует меньшего объема аэрозоля. Измерения производят в массивной металлической кюветке, известной под названием кюветки Шефера⁹⁰ (рис. 7.7). Световой пучок от шестивольтовой проекционной лампы или от дуговой лампы с тепловым фильтром, направленный под углом 45° к оси микроскопа, фокусируется линзой 3 через окошко 4 в центр кюветки 1. Аэрозоль пропускается через кюветку в виде узкой струйки при открытых

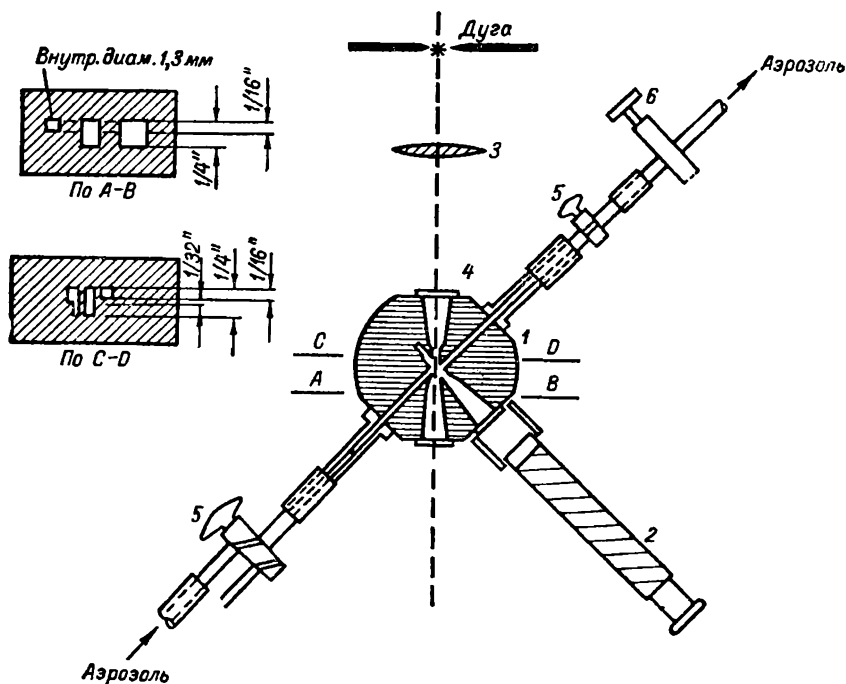


Рис. 7.7. Кюветка Шефера⁹⁰.

кранах 5; скорость течения регулируется вентилем 6. После закрывания кранов частицы наблюдают через микроскоп 2, снабженный объективом с фокусным расстоянием 45 мм и 4-кратным окуляром с окулярной сеткой. Обычно выбирают группу оседающих частиц и отмечают время прохождения ими определенного расстояния, а затем рассчитывают средний их размер по уравнению Стокса — Канингэма.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЛА И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

СЕДИМЕНТАЦИЯ

Седиментация — простейший метод осаждения твердых аэрозольных частиц с целью определения их числа и размера, пригодный с известными ограничениями и для жидких частиц. Для отбора и осаждения определенного объема аэрозоля применяются различные седиментационные ячейки, например открытый

металлический цилиндр диаметром 7,5 см и высотой 10 см, который промахивался через аэрозоль, затем ставился на подложку с покровными стеклами и быстро закрывался сверху крышкой⁹¹. Осевшие на покровные стекла частицы сосчитывались и измерялись описанными способами (см. стр. 226). Видоизмененная ячейка этого типа применялась для отбора проб промышленных пылей⁹². Для уменьшения конвекции и возможности применения ячеек для отбора проб из непрерывного потока аэрозоля ячейка с массивными стенками⁹³. Во избежание перекрытия частиц на подложке и коагуляции их во время оседания при отборе аэрозолей с концентрацией порядка $10^6/\text{см}^3$ должны применяться ячейки высотой в несколько миллиметров. В ячейке Уайтлоу-Грея и его сотрудников⁹⁴ оптически полированные стеклянные пластинки одновременно вдвигались в верхнюю и нижнюю часть ячейки и отсекали объем высотой 2—10 мм. Осадок исследовался при интенсивном освещении сверху под некоторым углом к вертикали, создающим темное поле и дающим возможность подсчитывать мельчайшие частицы, едва видимые в ультрамикроскоп. Для удаления дефектов с поверхности стекла необходима чрезвычайно тщательная полировка; очистка поверхности от загрязнений требует большого искусства, а для предотвращения ее повторного загрязнения должны приниматься жесткие меры. По этой причине метод нашел лишь ограниченное применение. При отборе проб в такую ячейку важно, чтобы пластинки быстро вдвигались в нее и притом с одинаковой скоростью. Если верхнюю пластинку вдвигать быстрее, чем нижнюю, то некоторые частицы успеют выпасть из отсекаемого объема; если же вдвигать быстрее нижнюю пластинку, то проба будет содержать избыток частиц. Другие погрешности этого метода указаны Ричардсоном и Вудингом⁹⁵.

В двух работах^{96, 97} рассмотрена ошибка, вызванная перекрытием частиц в осадке. Теоретически рассчитанное отношение фактического числа круглых плоских частиц $n_ч$ в осадке к числу подсчитываемых агрегатов $n_{агр}$ равно:

$$\frac{n_ч}{n_{агр}} = \frac{A}{\pi n_{агр} d^2} \ln \left(1 - \frac{\pi n_{агр} d^2}{A} \right) \quad (7.8)$$

где A — площадь, на которой беспорядочно расположены частицы, а d^2 — средний квадрат диаметра частиц. Если отношение $n_ч/n_{агр}$ должно быть меньше 1,05, (т. е. допустимо перекрытие менее 5% частиц), то $n_ч$ должно быть меньше $0,0312 A/d^2$.

Седиментационный метод пригоден либо при сравнительно больших концентрациях частиц, либо при большой скорости оседания. Если частицы очень малы, а концентрация их невелика, то для получения необходимой плотности осадка требуется высокая ячейка, в которой становится слишком долгим время полного осаждения частиц под действием силы тяжести или слишком велико их диффузионное осаждение на стенках. Высокие ячейки можно применять для веществ с большой плотностью при концентрациях до $1000 \text{ частиц}/\text{см}^3$ и диаметрах частиц выше 0,5 мк.

Особые трудности встречаются при исследовании капелек из-за их растекания по подложке и испарения. Если капельки нелетучи, то можно внести поправку на увеличение их диаметра при растекании на поверхности⁹⁸. Капелька образует на подложке маленькую линзу и, измерив ее диаметр D и фокусное расстояние, можно рассчитать ее действительную величину d . Такой метод применим лишь к линзам диаметром более 5 мк; размеры меньших капелек можно найти лишь путем экстраполяции значений «коэффициентов растекания» D/d , полученных для более крупных капелек, что может привести к ошибкам. Можно использовать жидкую среду — это особенно удобно при исследовании капелек летучих жидкостей. Некоторые авторы применяют стеклянные пластинки, покрытые сажей, однако опятнее работать с пластинками, покрытыми окисью магния, получаемой сжиганием магниевой ленты⁹⁹. Размер отпечатка, образуемого каплей при падении на мягкую поверхность, очень близок к диаметру самой капли⁹⁸, точная зависимость между ними устанавливается предварительной калибровкой. Однако, если капельки мельче 15 мк, импульс падающей капельки недостаточен для получения отпечатка. Применяются также окрашенные под-

ложки. В случае водяных капелек можно, например, покрыть стеклянную пластинку слоем желатина, содержащего краситель, хотя бы нафтоловый зеленый⁹⁹, предварительно установив соотношение между размерами получаемого пятна и самой капельки. Еще более простой и вместе с тем более чувствительный метод¹⁰⁰ основан на применении фазоконтрастного микроскопа, дающего возможность видеть растекшиеся по поверхности желатина водяные капельки диаметром вплоть до 0,6—1,0 мк. Недостаток этого метода заключается в том, что отношение размеров капельки и пятна варьирует от одного препарированного таким образом стекла к другому в пределах 0,55—0,65.

В физико-химическом методе измерения капелек водяного тумана¹⁰¹ последние осаждают на прозрачную пленку из ацетата целлюлозы, покрытую слоем поливинилового спирта, содержащего нитрат серебра и перекись водорода. Затем пленку обрабатывают парами фенилгидразина, аммиаком и водяным паром и облучают ультрафиолетовым светом. На ней появляются отпечатки капелек с резкими контурами. Размер капелек определяется по калибровочной кривой.

Капельки можно осаждать также в слой иелетучей маловязкой, не смешивающейся с ними жидкости и накрывать их покровным стеклом во избежание испарения⁸⁵. Но иногда капельки не проникают сразу в жидкий слой и могут преждевременно испариться. По этой причине метод непригоден для осаждения капелек природных туманов с диаметром менее 15 мк. В общем и целом седиментационные методы не вполне применимы для измерения числа и размеров летучих жидких капелек, за исключением крупных капель (15—100 мк). Если в распыляемую жидкость удается предварительно ввести нерастворимые в ней твердые частицы, то размеры образующихся капелек можно определить по числу частиц в пятнах на подложке с учетом статистических флуктуаций. Для этой цели удобны споры головни с средним диаметром 7,4 мк и шарики латекса с средним диаметром 0,514 мк. Метод применим в диапазоне размеров капелек 1—100 мк и особенно удобен в случае мелких капелек¹⁰².

СЕДИМЕНТАЦИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНДЕНСАЦИОННЫМ УКРУПНЕНИЕМ ЧАСТИЦ

Очень мелкие частицы, например атмосферные ядра конденсации, оседают чрезвычайно медленно, а их диффузионные потери на стенках сосуда очень велики, причем они обычно видимы лишь в электронном микроскопе. Для таких частиц Айткеном^{103, 104} был разработан конденсационный счетчик. В основу его были положены наблюдения Кулье¹⁰⁵, показавшего, что находящиеся в сосуде взвешенные частицы можно сделать видимыми, быстро снижая давление в сосуде. Это приводит к конденсации влаги на частицах и их укрупнению. Вначале Айткен создал лабораторный прибор этого типа, а впоследствии переносный прибор для полевых работ. Последний состоял из низкого сосуда с плоским стеклянным дном и с таким же верхом, стоящего на двух соединенных с ним цилиндрах. Один цилиндр представлял собой воздушный насос, второй же был снабжен тремя кранами. Посредством этого устройства в сосуд засасывался определенный объем запыленного воздуха, разбавленного фильтрованным воздухом, и производилось его расширение; образовавшиеся при этом капельки воды оседали на расчерченное на клетки дно и подсчитывались. Измерения шли медленно, отбирался сравнительно небольшой объем аэрозоля, и было трудно предотвратить подсос воздуха в прибор. Тем не менее счетчик Айткена и разработанные позднее на том же принципе более совершенные приборы^{106, 107} применяются до настоящего времени при исследованиях ядер конденсации с радиусом 0,1—0,001 мк, называемых «ядрами Айткена»*.

В так называемых относительных конденсационных счетчиках капельки непосредственно не подсчитываются, а число их определяется по фотоэлектрическим измерениям ослабления пучка света, проходящего через образующийся при

* Методы исследования атмосферных ядер конденсации описаны в книге В. И. Грабовского²⁰⁰. (Прим. ред.)

расширении туман, либо же по интенсивности света, рассеянного туманом под прямым углом к пучку^{108, 109}.

Счет ядер конденсации и другие применения конденсационного метода укрупнения частиц подробно рассмотрены в обзоре Поллака¹¹⁰.

ФИЛЬТРАЦИЯ

Фильтрация обычно малопригодна для осаждения проб аэрозолей с целью их дисперсионного анализа ввиду агрегации частиц на фильтре; о применении же фильтров для исследования летучих и жидких частиц не может быть и речи.

Имеется, однако, два примера успешного применения фильтрации к аэрозолям с твердыми частицами. Для этой цели можно использовать мембранные фильтры «Миллипор» при условии, что осадок не слишком плотен и частицы не образуют агрегатов на фильтре⁴⁸. Если мембрану сделать прозрачной, смочив ее кедровым или иным маслом с примерно тем же показателем преломления (1,56), то уловленные частицы можно исследовать при очень сильном увеличении в проходящем свете. Мембранные фильтры задерживают почти все частицы на самой поверхности; видимо здесь играют большую роль электростатические заряды на мембранных фильтрах^{111, 112}. Однако было показано¹¹³, что эффективность этих фильтров не зависит от их электризации, а определяется диффузией частиц, если их диаметр не превышает 0,05 мк. С возрастанием их размеров основную роль в фильтрации приобретает инерционное осаждение частиц в порах фильтра, а затем и непосредственное отсеивание.

Другим важным примером применения фильтров к исследованию аэрозолей является автораддиографический метод для определения размеров частиц радиоактивных аэрозолей, излучающих α -частицы¹¹⁴. Отобравшую на бумажный фильтр пробу аэрозоля накладывают на фотопластинку для съемки ядерных треков и затем подсчитывают число треков в эмульсии при различном времени экспонирования. Диаметр d излучающих частиц можно вычислить по полуэмпирической формуле:

$$d = \left(\frac{KC}{t} \right)^{1/2} \quad (7.9)$$

где C — число треков от частицы, t — время экспонирования; K — постоянная для данного радиоактивного вещества.

Успех метода зависит также от правильного выбора фильтровального материала, улавливающего частицы на своей поверхности. Автор применял для этой цели бумагу, содержащую асбест, однако фильтры «Миллипор», по-видимому, еще лучше. Само собою разумеется, что частицы не должны сами проникать в эмульсию, однако этого по всей вероятности, никогда не случается. Изменяя время экспонирования, можно получить удобное для счета число треков и отличить агрегаты от индивидуальных частиц. Этим методом можно измерять частицы диаметром $\geq 0,1$ мк, однако если имеется большое число крупных частиц, то более мелкие трудно обнаружить в автораддиограмме. Он особенно полезен при очень малых концентрациях аэрозоля ($\sim 0,1$ мг/м³), когда другие методы уже недостаточно чувствительны. Поскольку счет треков представляет очень трудоемкую процедуру, метод применяется лишь в исследовательских работах.

Методы фильтрации широко применяются для обнаружения радиоактивных частиц, попавших в атмосферу в результате ядерных взрывов и различения их от неактивных частиц пыли. В одном из таких методов¹¹⁵ частицы улавливают на фильтр из стекловолокна и автораддиографируют на чувствительной рентгеновской фотопленке в течение 1—7 дней. При помощи отметок на фильтре и на пленке точно определяют положение радиоактивных частиц на фильтре и выбирают пробойником из фильтра маленькие кружки, содержащие такие частицы. Кружки кладут на покрытую слоем целлулоида стеклянную пластинку и зали-

вают ее ядерной фотоэмульсией; методом проявления с обращением получают радиографии активных частиц в виде светлых пятен на темном прозрачном фоне, по диаметру которых можно определить активность частиц. Активность крупных частиц можно измерять обычными счетчиками Гейгера.

ИМПАКТОРЫ И ИМПИДЖЕРЫ

Методы отбора проб аэрозолей путем инерционного осаждения частиц на твердых поверхностях или в жидкой среде образуют большую группу. Подробно описывать все приборы этой группы нет необходимости, однако полезно рассмотреть их в свете теории инерционного осаждения аэрозолей (глава 6). Ни один из этих приборов не может считаться идеальным, однако они позволяют отбирать пробы в различных встречающихся на практике условиях. Если некоторые из них неэффективны при жестких лабораторных испытаниях, то следует помнить о цели, для которой они были сконструированы, а не делать поспешного вывода об их непригодности.

Первыми приборами, разработанными для отбора проб аэрозолей, были инерционные. В статье Хеймана¹¹⁶ приведен рисунок такого прибора, изготовленного Микелем еще в 1879 г.

В целом ряде приборов аэрозоль засасывается через круглое или прямоугольное сопло. Все кониметры состоят в основном из камеры, на одной из стенок которой укрепляется предметное стекло, покрытое слоем липкой жидкости, а в противоположной стенке имеется отверстие. Аэрозоль через отверстие с большой скоростью засасывается с помощью приводимого в действие пружиной поршня, движущегося в соединенном с камерой цилиндре. Осажденные на стекле частицы можно сосчитать в проходящем свете под микроскопом с небольшим увеличением. Грин и Уотсон¹¹⁷ исследовали эффективность осаждения аэрозолей в кониметре Цейсса с круглым отверстием и пришли к выводу, что для частиц пыли песчаника, 84% которых имели диаметр ≤ 2 мк, эффективность осаждения невелика (за исключением пыли с малой счетной концентрацией). При большой концентрации в осадке получались агрегаты, затруднявшие подсчет частиц. Весьма тщательное параллельное исследование эффективности кониметров и термопреципитатора (см. стр. 252) при отборе проб угольной пыли¹¹⁸ показало, что число частиц мельче 1 мк, определенное с помощью кониметра, оказалось в несколько раз больше, чем определенное с помощью термопреципитатора; это, повидимому, вызвано разрушением крупных агрегатов при прохождении аэрозоля через сопло. Если стекло не покрывалось липким слоем, наблюдалось снижение эффективности, обусловленное уносом частиц с его поверхности воздушной струей. Эффективность осаждения неагрегированных частиц пыли песчаника не определялась.

В инерционных пробоотборниках другого типа аэрозоль засасывается через длинную узкую щель. К ним относятся струйный счетчик пыли Оуэнса¹¹⁹, счетчик фирмы Бауш и Ломб¹²⁰ и каскадный импактор Мея³⁵. Последний прибор (рис. 7.8) отличается тем, что засасывание аэрозоля производится с постоянной объемной скоростью при помощи насоса или другого устройства и осаждение происходит в четыре стадии. Аэрозоль просасывается сперва через самую широкую щель, т. е. с наименьшей скоростью. В остальных трех ступенях ширина щели последовательно уменьшается, а скорость струи соответственно возрастает. Благодаря этому на стеклянных пластинках B_1 , B_2 , B_3 и B_4 , установленных в четырех ступенях прибора, получаются четыре различных, частично перекрывающихся фракции частиц. Пластинки прикрепляются к крошечным из уголков при помощи пружин и могут быть вставлены в прибор и вынуты из него после снятия резиновых колпачков A_1 , A_2 , A_3 и A_4 .

В счетчиках Оуэнса и Бауша и Ломба аэрозоль сперва ручным насосом засасывается в трубку, выложенную влажной фильтровальной бумагой для увлажнения воздуха до пропускания его через щель. Объем, отбираемый за один

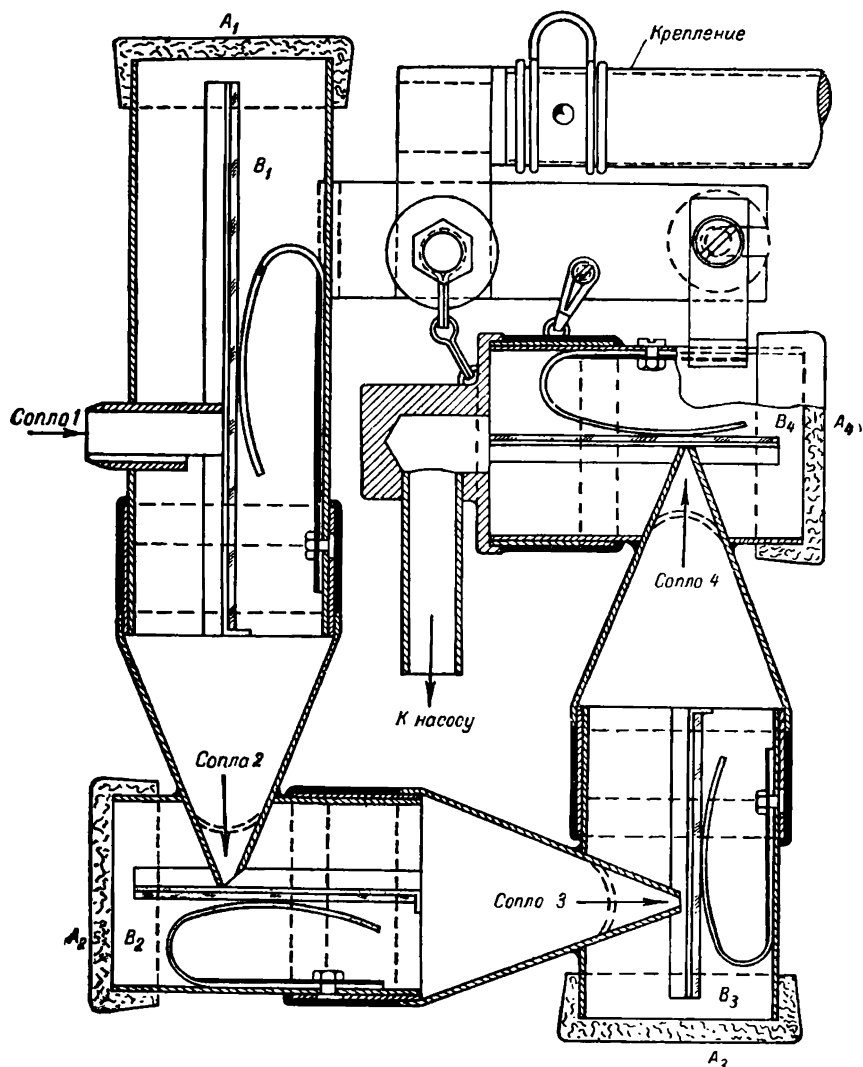


Рис. 7.8. Каскадный импактор Мея ⁸⁵.

ход поршня (50 см³), больше чем у коинметров. Расширение увлажненного воздуха при выходе из щели вызывает конденсацию влаги на частицах, что способствует их осаждению.

Эффективность этих приборов в значительной степени зависит от природы аэрозоля. Счетчики Оуэнса и Бауша и Ломба испытывались главным образом на аэрозолях с твердыми частицами, для капелек же трикрезилфосфата их эф-

фективность составляет лишь 20% эффективности термопреципитатора при диаметре капелек 0,1—0,2 мк и 59% при диаметре 1,0—1,25 мк. Теоретические кривые зависимости эффективности осаждения капелек в импакторах от инерционного параметра плохо согласуются с экспериментальными данными. Это обусловлено, по всей вероятности, тем, что скорость воздуха в соплах не постоянна в течение всего времени отбора пробы и что более крупные частицы в силу своей инерции не достигают максимальной скорости воздушных струй.

Каскадный импактор вначале предназначался для осаждения жидких частиц и обладал высокой эффективностью в том интервале размеров частиц, для которого он был сконструирован. Время отбора пробы в импакторах лимитируется тем, что плотность осадка на пластинках не должна быть слишком большой. Ввиду высокой скорости засоса аэрозоля при большой концентрации

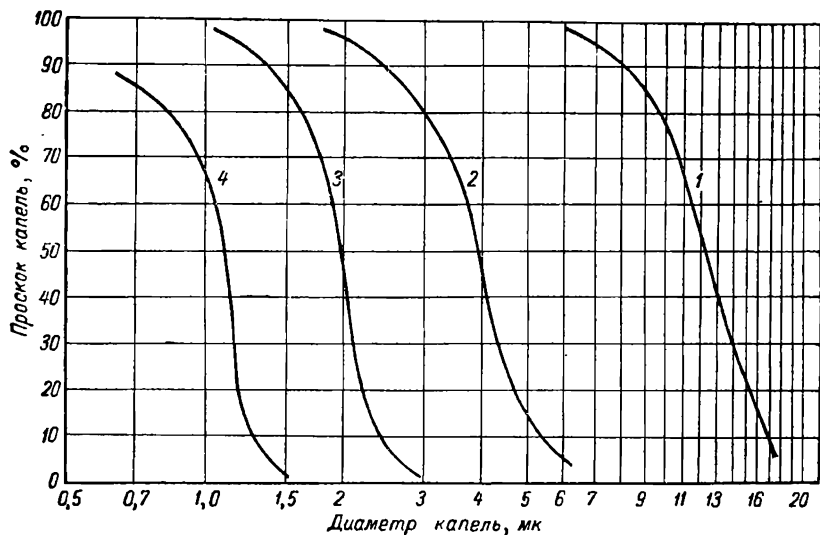


Рис. 7.9. Кривые эффективности четырех ступеней каскадного импактора ⁸⁵.

частиц это время слишком мало. Для преодоления этого недостатка Мей ¹²¹ разработал такую модель, в которой осадительные пластинки движутся во время отбора по специальным направляющим и в результате осадки расширяются. Новая модель позволяет также наблюдать за изменениями концентрации и дисперсного состава аэрозоля во времени. С помощью дистанционного управления на таком приборе можно осадить на стеклах до шести отдельных проб.

На рис. 7.9 показаны кривые эффективности осаждения капелек с плотностью 1 на четырех ступенях первой модели каскадного импактора при стандартной скорости отбора 17,5 л/мин. При этом скорость воздуха в соплах составляет соответственно 2,2, 10,2, 20,4 и 34 м/сек. Если средняя скорость течения в сопле 1 ступени равна 2,2 м/сек, поле течения у входа в сопло более всего приближается к идеальному при скорости воздушного потока, из которого отбирается проба (например, ветра), ~3,5 м/сек. В этом случае в середине входного отверстия сопла создаются условия отбора, близкие к изокинетическим. При скорости ветра < 6 м/сек вызванная неизокинетичностью отбора ошибка невелика для частиц мельче 20 мк, однако для более крупных частиц возможны серьезные ошибки. Эффективность отбора пробы минимальна при скорости ветра ~1,3 м/сек и возрастает с ее увеличением ¹²¹. Верхний предел размеров эффективно отбираемых капелек или твердых частиц является до некоторой степени неопределенным, однако установлено, что потери частиц на стенках сопел

становятся ощутимыми при диаметре капелек порядка 50 мк и еще более возрастают с их увеличением. Поэтому на первом стекле редко находят капельки крупнее 200 мк. Значительные отклонения от изокINETичности при отборе проб, содержащих крупные капельки, могут приводить к большим ошибкам. Из неподвижного воздуха пробу лучше всего отбирать через колоколообразный наколечник, направленный вверх¹²¹.

При отборе пылей эффективность счетчиков Оуэза и Бауша и Ломба сильно зависит от характера пыли и степени ее агрегации. По наблюдениям Грина и Уотсона¹¹⁷, при отборе пыли песчаника некоторые крупные частицы разрушаются, а образовавшиеся мелкие осколки прилипают к покровному стеклу и увеличивают таким образом кажущуюся эффективность отбора мелких частиц. В среднем кажущаяся эффективность прибора Оуэза для частиц диаметром 0,2, 1,0 и 5 мк равна соответственно 100, 33 и 7%. По мнению Грина и Уотсона, крупные частицы не осаждаются из-за того, что не могут следовать за линиями тока в щели. Замечено любопытное явление; по обеим сторонам основной полосы осадка в нескольких миллиметрах от него имеются едва заметные вторичные осадки, образованные, по-видимому, частицами, отскочившими от покровного стекла и вновь осажденными вихревыми течениями. При количественном исследовании отскакивания жидких капелек при ударе о твердую поверхность было показано¹²², что если капельки глицерина ударяются о гидрофобизированную поверхность стекла, отскок начинается при известной критической скорости соударений.

Для частиц угольной пыли мельче 1 мк обнаружена высокая эффективность осаждения в импакторе Оуэза, превышающая 100% при сравнении с осаждением в термопреципитаторе¹¹⁸. Когда же воздух не увлажнялся, а покровные стекла покрывались слоем глицеринового студия, эффективность возрастала еще более. Такая высокая эффективность осаждения обусловлена, по мнению авторов, дезагрегацией частиц при прохождении их через сопло, поскольку этот эффект уменьшается при увлажнении аэрозоля. Липкий слой на стеклах повышает эффективность отбора. Для кварцевой пыли она оказалась низкой, по-видимому, вследствие сдувания большей части осадка, так как скорость струи в импакторе была достаточной для осаждения большей части пыли. С импактором Бауша и Ломба были в общем получены сходные результаты; некоторые различия обусловлены меньшей скоростью струи. На несмазанных пластинках каскадный импактор дал более чем 200%-ную эффективность осаждения частиц угольной пыли из-за разрушения крупных агрегатов при ударе со второй и третьей пластинками и осаждения образовавшихся обломков на четвертой. Смазка пластинок снизила эффективность, и для частиц диаметром ≥ 2 мк она приблизилась к эффективности термопреципитатора, однако полностью остановить дробление частиц таким путем не удалось.

В импинджере струя аэрозоля из сопла ударяется о поверхность жидкости, в связи с чем он применяется в основном для осаждения твердых частиц. Первая модель этого прибора была разработана Гринбургом и Смитом¹²³, а получившая широкое применение миниатюрная модель (midjet impinger) — Литлфилдом и Шренком¹²⁴. В миниатюрный прибор засасывается 2,8 л аэрозоля в минуту, причем струя его вытекает из круглого стеклянного сопла диаметром 1 мм со скоростью 70 м/сек. В большой импинджере засасывается 28 л аэрозоля в минуту, а скорость истечения из 2-миллиметрового отверстия достигает 150 м/сек. Максимальная эффективность осаждения очень мелких частиц достигается при применении «критического» сопла, т. е. при звуковой скорости струи. Подсчет частиц, осажденных в импинджере, представляет некоторые трудности, так как для этого небольшая часть получившейся суспензии переносится в кюветку для счета кровавых шариков, и в этих условиях невозможно употребление микроскопа с большим увеличением. Эта методика обстоятельно изложена в книге Дринкера и Хетча¹¹, стр. 147.

Как и в других инерционных пробоотборниках, причиной завышения результатов при счете частиц, может быть разрушение частиц, в особенности при наличии в аэрозоле агрегатов^{117, 118}.

С другой стороны, показано¹²⁵, что скорость порядка 70 м/сек еще недостаточна для разрушения частиц кварцевой пыли в импинджере. Помимо оши-

бок, связанных с указанными эффектами, эффективность импиджера резко падает для частиц мельче 1 мк. Она определялась путем измерения проскока монодисперсных аэрозолей через импиджер с помощью нефелометра, благодаря чему отпадала необходимость в подсчете частиц, захватываемых жидкостью. Кривая зависимости проскока от размера частиц оказалась сходной с той же кривой для четвертой ступени каскадного импактора.

Мей и Друзт¹²⁶ создали полезный прибор, названный ими предимпиджером, разделяющий пробу аэрозоля на две фракции. Прибор состоит из стеклянной колбы с отверстием в верхней части баллона, горло которой соединено с входной трубкой импиджера. Колба наполовину наполнена жидкостью, улавливающей при ударе струи аэрозоля входящие через отверстие более крупные частицы. Выбирая диаметр отверстия, можно регулировать размер частиц, улавливаемый предимпиджером на 50%, в пределах 2,25—8 мк. В оригинальной модели предимпиджера такой медпипиный размер составлял 4 мк при плотности 1,33 и объемной скорости аэрозоля 11 л/мин. Такой уровень эффективности предимпиджера был выбран с целью моделирования осаждения бактериальных частиц в полости носа. В этих условиях предимпиджер задерживал практически все частицы больше 8 мк и пропускал все частицы ≤ 1 мк.

КОНИФУГА

Этот прибор¹²⁷ представляет собой дальнейшее развитие идеи каскадного импактора. Он дает возможность осадить взвешенные частицы с сегрегацией их по размеру, точнее по скорости оседания. Если частицы имеют одинаковую плотность и форму, то скорость оседания зависит только от размера, поэтому все частицы в данном узком участке осадка имеют одинаковую величину.

Конифуга (рис. 7.10) представляет собой центрифугу, состоящую из двух конусов, внутреннего 5 и внешнего 3 с углом раствора 60°, жестко скрепленных друг с другом и вращающихся вокруг вертикальной оси. Расстояние между конусами равно 5,8 мм. На неподвижной подставке 9 закреплена цилиндрическая коробка 4 с отверстием 1. При вращении конусов в коробке возникает циркуляция воздуха, поступающего через отверстие у вершины внешнего конуса в кольцеобразное пространство между конусами и выходящего у их основания обратно в коробку. Воздуху дают очень медленно вытекать через отверстие 1. При этом через трубку 2 засасывается с той же скоростью исследуемый аэрозоль, который растекается тонким слоем по поверхности внутреннего конуса. Частицы увлекаются течением вниз по кольцеобразному пространству и одновременно движутся под действием центробежной силы в радиальном направлении со скоростью, пропорциональной, но значительно превышающей скорость их оседания под действием силы тяжести.

Поскольку все частицы начинают свое движение практически с одинакового расстояния от внешнего конуса, происходит их сегрегация по размерам, причем самые крупные оседают близ вершины внешнего конуса, а самые мелкие — вблизи его основания. Разделение сферических частиц при этом весьма полное.

Скорость вращения прибора 3000 об/мин, а скорость отбора аэрозоля 25 см³/мин. Для микроскопического исследования осадок улавливается на двух стеклянных пластинках Т-образного поперечного сечения 13 (см. рис. 7.10, с), вставленных в диаметрально противоположные гнезда 14, вырезанные во внешнем конусе так, что поверхность пластинок лежит почти вровень с внутренней поверхностью конуса. На рис. 7.11 показаны микрофотографии с небольших участков осадка твердых сферических частиц парафина. Прибор пригоден для отбора аэрозолей с частицами диаметром 30—0,5 мк (при плотности 1). Частицы крупнее 30 мк частично теряются вследствие инерционного осаждения на поверхности внутреннего конуса. Это же происходит и при большой скорости отбора аэрозоля, однако в отсутствие частиц крупнее 10 мк (при плотности 1) допустима даже скорость отбора 75 см³/мин.

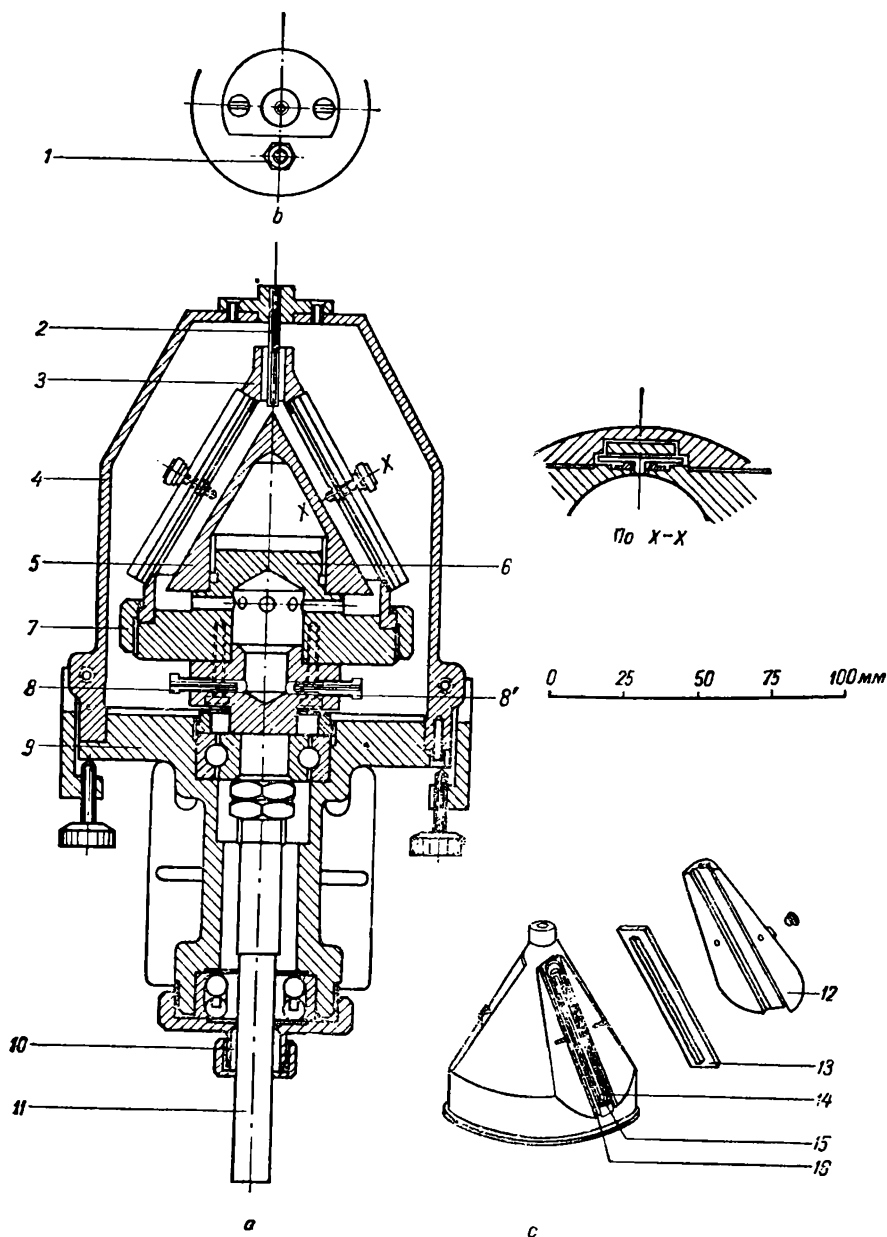


Рис. 7.10. Конифуга ¹²⁷.

1 — отверстие для регулировки скорости отбора аэрозоля; 2 — входная трубка для аэрозоля; 3 — внешний конус; 4 — цилиндрическая коробка для рециркуляции воздуха; 5 — внутренний конус; 6 — основание конуса; 7 — зажимное кольцо; 8, 8' — отверстие для ограничения перетекания воздуха; 9 — опорная плита; 10 — войлочная набивка; 11 — вал; 12 — вкладыш для стеклянной пластинки; 13 — стеклянная пластинка с T-образным поперечным сечением; 14 — гнездо во внешнем конусе; 15 — уплотнительная прокладка; 16 — осадительная поверхность.

Сегрегация частиц по размерам в осадках, получаемых в конифуге, позволяет сильно упростить обычную методику получения кривых распределения частиц по размерам, заключающуюся в измерении величины и числа частиц под микроскопом. Для этого пригоден графический метод, описываемый ниже.

Общее число частиц N , осажженных на поверхности внешнего конуса, равно:

$$N = 2\pi \sum n_D R \quad (7.10)$$

где n_D — число частиц на 1 мм^2 поверхности конуса на расстоянии D от его вершины; R — радиальное расстояние от поверхности конуса до оси вращения, мм. Суммирование распространяется на всю поверхность конуса. Зависимость n_D от D определяется путем исследования осадка под микроскопом и подсчета числа частиц на площадке в 1 мм^2 при разных значениях D . Чтобы построить график зависимости $n_D R$ от D , обычно достаточно 8—10 таких подсчетов. Площадь под графиком дает значение N . Если по оси D отложить значения разме-

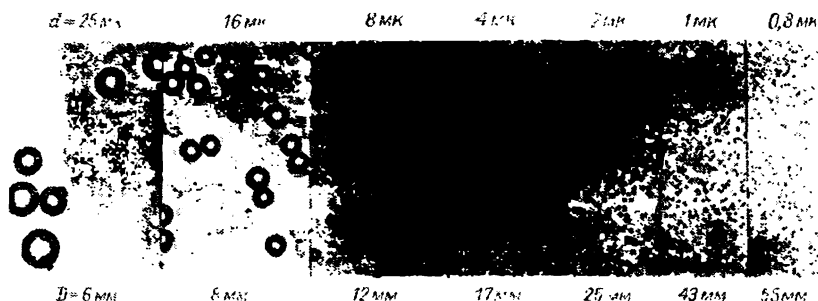


Рис. 7.11. Микрофотографии различных участков осадка сферических частиц парафина в конифуге ¹²⁷.

ров частиц, найденные с помощью предварительной калибровки прибора, то график превращается в кривую счетного распределения частиц по размерам.

Весовое распределение получается аналогичным образом по формуле:

$$M = \pi^2 \rho \sum n_D R \frac{d^3}{3} \quad (7.11)$$

где d — диаметр частиц; ρ — их плотность. Из формулы следует, что площадь под кривой зависимости $n_D R d^3$ от D , определяемой путем подсчета числа частиц, пропорциональна общей массе осадка M . Эта кривая может быть преобразована в кривую весового распределения частиц по размерам, если нанести последние на ось D .

Недостаток конифуги заключается в том, что частицы осаждаются на очень большой внутренней поверхности внешнего конуса ($92,6 \text{ см}^2$), тогда как в импакторах и в термопреципитаторе частицы концентрируются на очень малой площади. Для получения представительных проб на стеклянных пластинках концентрация аэрозоля должна быть достаточно высока или же отбор проб должен производиться в течение длительного времени. Вероятно, по этой причине прибор и не получил широкого применения. Заслуживает внимания использование прибора для определения степени осаждения аэрозолей в дыхательной системе путем подсчета числа

частиц и измерения их величины во вдыхаемом и выдыхаемом воздухе и для сравнения скорости оседания частиц неправильной формы и шариков известной плотности. Частицы неправильной формы и осаждающиеся рядом с ними шарики, очевидно, имеют одинаковую скорость оседания.

Гораздо более высокая скорость отбора проб достигается в более новом приборе, сконструированном Гёцем и названном «аэрозольным спектрометром»¹²⁸⁻¹³².

Конический ротор вращается со скоростью $\sim 25\,000$ об/мин, а воздух просасывается через осадительный канал со скоростью 4—8 м/мин. Ротор прибора имеет на внешней поверхности 2,5 витка двойного спирального канала*. Каналы закрываются плотно пригнанной конической крышкой, ее внутренняя поверхность выложена фольгой или бумагой, на которую двумя спиральными пылевыми дорожками осаждаются частицы. Пробы можно использовать не только для определения дисперсного состава аэрозоля, но и для химического или хроматографического анализа. Нижний предел размеров осаждающихся в приборе частиц составляет 0,15 мк, однако при этом разделение частиц по размерам получается неполным. Кроме того, во входном отверстии прибора могут происходить потери частиц.

ТЕРМОПРЕЦИПИТАЦИЯ

Термическое осаждение частиц пыли впервые было исследовано Айткеном^{133, 134}, сконструировавшим основанный на этом явлении прибор для очистки воздуха от взвешенных частиц, принцип которого был развит далее Бенкрофтом¹³⁵. Прибор запатентован¹³⁶. Устройство прибора и методика его применения подробно описаны в статье Уотсона²⁹.

Запыленный воздух просасывается через канал шириной 0,5 мм с натянутой поперек его проволокой диаметром 0,25 мм, нагреваемой электрическим током (рис. 7.12). По обе стороны проволоки помещены покровные стекла; они находятся, таким образом, в свободном от пыли пространстве, окружающей проволоку, и охлаждаются вставленными в металлический корпус прибора массивными металлическими пробками. Скорость течения аэрозоля регулируется так, чтобы частицы не проникали в свободный от пыли слой, а отталкивались от проволоки и осаждались на обоих покровных стеклах в виде полосок $9 \times 0,8$ мм. Сегрегации частиц при этом не происходит, хотя более крупные частицы и имеют тенденцию оседать ближе к проволочке, в согласии с теорией термофореза (см. стр. 195). Если проволочка не находится точно в середине канала, то концентрация частиц в обоих осадках различна, и в этом случае при определении счетной концентрации приходится считать частицы на обоих стеклах. В большинстве исследований отбор проб аэрозолей производился стандартными термопреципитаторами, в которых температура проволочки поддерживается на 100 град выше температуры воздуха, а объемная скорость течения аэрозоля составляет ~ 7 см³/мин. При этих условиях все частицы с диаметром ≤ 5 мк осаждаются практически полностью, но происходят потери более крупных частиц, осаждающихся на V-образных стенках конфузора и на самой проволочке и проскидывающих мимо нее¹³⁷. При засасывании аэрозоля в термопреципитатор сверху вниз эти потери до некоторой степени компенсируются увеличением в отбираемой пробе концентрации более крупных частиц, скорость оседания которых выше скорости течения во входном отверстии прибора. В четырех испытанных Пруэттом и Уолтоном¹³⁷ термопреципитаторах средняя эффективность осажде-

* Другая конструкция прибора со спиральными каналами описана в работе Каста [Staub, 21, 215 (1961)].

ния частиц с плотностью 1 и диаметром 2,5, 5, 10 и 20 $\mu\text{к}$ была соответственно 96, 91, 96 и 75% (рост эффективности при переходе от 5 к 10 $\mu\text{к}$, вероятно, обусловлен гравитационным оседанием частиц).

Была теоретически рассмотрена ошибка при отборе проб аэрозолей термопреципитатором, вызванная оседанием крупных частиц в его входном отверстии, однако эти расчеты относятся к частицам, падающим во входной конфузор термопреципитатора, а не в канал прибора, скорость течения в котором намного выше¹³⁸. Как указал Уолтон²⁶, большинство упавших в конфузор крупных частиц оседает на его наклонных стенках. Поэтому засасываемая в термопреципитатор проба будет содержать лишь столько избыточных частиц, сколько их осело

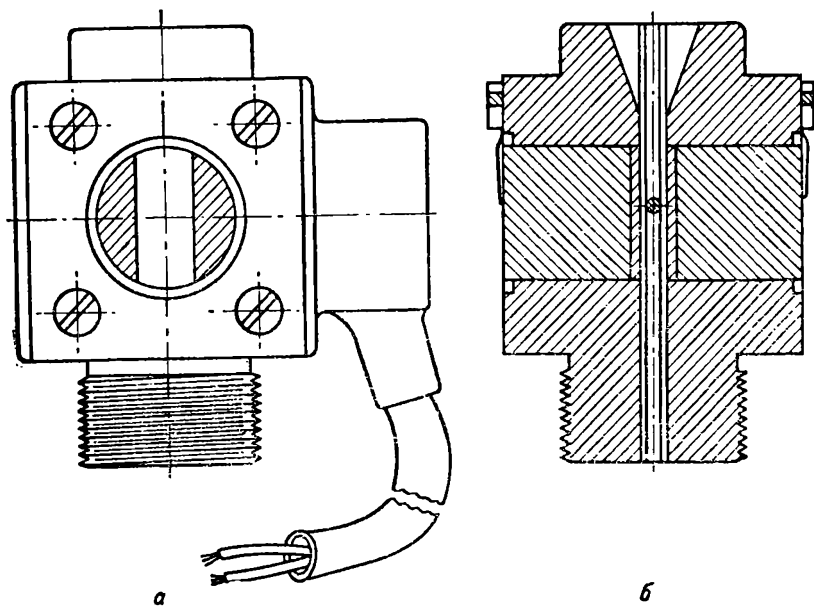


Рис. 7.12. Термопреципитатор¹¹⁷:

а — вид сбоку с удаленной пробкой; б — поперечный разрез.

бы непосредственно в канал в отсутствие течения воздуха через прибор. Если, например, скорость оседания частиц равна скорости воздуха в канале, а именно 2,4 см/сек (чему при плотности 2,7 соответствуют частицы диаметром 17 $\mu\text{к}$), то число таких частиц в отобранной пробе будет завышено вдвое. В действительности в осадке на стеклах крупных частиц будет несколько меньше, потому что некоторые из них проскакивают через осадительную зону или захватываются проволокой.

Уотсон¹³⁹ вывел следующую эмпирическую формулу для вычисления эффективности осаждения аэрозолей в термопреципитаторе:

$$S = \frac{v_s + v_1}{v_1} [1 - \varphi(p)] \cdot 100\% \quad (7.12)$$

где $\varphi(p)$ — функция инерционного параметра частиц (см. стр. 183), определенная экспериментально; v_s — скорость оседания частиц; v_1 — скорость воздуха во входном отверстии.

Одним из основных достоинств термопреципитатора является высокая эффективность осаждения субмикроскопических частиц. Сконструированный

Панетом и Розенблюмом¹⁴⁰ примитивный терморепреципитатор состоял из нагреваемой до 200°С проволоки диаметром 0,25 мм, натянутой между двумя параллельными покровными стеклами, расположенными на расстоянии 0,1 мм от нее. При медленном просасывании радона, находящегося в равновесии с продуктами его распада, последовательно через терморепреципитатор и плоскопараллельный конденсатор, с помощью счетчика Гейгера было установлено, что активность осадка на конденсаторе составляла лишь 33% активности, осаждаемой на нем в отсутствие терморепреципитатора. По мнению авторов, при правильном выборе скорости засасывания, температуры проволоки и т. д. можно было бы еще увеличить эффективность прибора. Уолтон и его сотрудники²⁸ получили на стандартном терморепреципитаторе почти 100%-ное улавливание дыма с диаметром частиц порядка 0,01 мк, генерированного в дуге с серебряными электродами.

Время от времени в стандартную конструкцию терморепреципитатора вводились изменения. Предложен способ центрирования проволоки для получения одинаковых по плотности осадков на обоих покровных стеклах¹⁴¹. Проволочку заменили сперва одной лентой* из нихрома, дающей более однородный осадок, а затем двумя такими лентами шириной 1,5 мм, толщиной 0,05 мм и длиной 10 мм; при этом ток накала лент составлял 1,25 а, а скорость отбора проб 10 см³/мин. Последняя конструкция дает на обоих стеклах однородные осадки пыли шириной 1,5 мм, расположенные между обеими лентами без сегрегации частиц разной величины¹⁴². В терморепреципитаторе Хазенклевера скорость отбора может быть в 12 раз выше, чем в оригинальной модели прибора. Нагревательный элемент извлекается из прибора и легко центрируется. Входной конфузор отсутствует, и канал имеет одинаковую ширину по всей своей длине. Автор утверждает, что при скорости течения 1 м/сек эффективность осаждения аэрозолей в этом приборе выше, чем в стандартном. Другие конструкции, предложенные для отбора проб пыли в специальных условиях, описываются в главе 10.

Определение числа и размеров частиц на стеклах терморепреципитатора производится, как описано в разделах, посвященных оптической и электронной микроскопии. Обычно просматриваются три расположенные на равных расстояниях друг от друга полоски поперек осадков. Терморепреципитатор следует считать одним из лучших приборов для отбора проб нелетучих твердых аэрозольных частиц. В отсутствие перекрывания частиц в осадке и с учетом статистических ошибок счета с помощью терморепреципитатора можно получать очень точные результаты. Для жидких капель он менее удобен, так как даже при очень низком давлении пара капелек они обычно растекаются по поверхности стекол, а ввести поправку на растекание для мелких частиц, для которых прибор в основном предназначен, затруднительно. Определение диаметра капелек по фокусному расстоянию линз, образующихся при растекании капелек, возможно лишь для капелек крупнее 5 мк, а экстраполяция получающихся этим методом значений коэффициента растекания к более мелким капелям ненадежна.

Верхний предел концентрации частиц, которую можно измерить при помощи терморепреципитатора, лимитируется главным образом точностью измерения объема отобранной пробы аэрозоля. Следует иметь в виду, что для исследования аэрозолей с концентрацией $\sim 10^6$ частиц/см³ приходится отбирать пробу порядка 1 см³. В некоторой степени верхний предел концентрации зависит и от размера частиц, так как наличие крупных частиц увеличивает ошибку, обусловленную их перекрыванием.

При низкой концентрации частиц время, необходимое для отбора пробы терморепреципитатором, становится слишком большим, из-за чего нельзя обнаружить быстрых изменений концентрации. Для получения осадка приемлемой плотности из аэрозоля, содержащего 1000 частиц/см³, достаточна проба объемом 50 см³, а при концентрации ниже 100 частиц/см³ необходимо отбирать ~ 500 см³ аэрозоля.

* Теория поля течения и температурного поля вблизи нагретой ленты дана в работе Вестерберга¹⁴⁴.

При описании техники отбора проб для электронной микроскопии уже упоминалось о некоторых методах электростатического осаждения аэрозолей. Для определения дисперсного состава аэрозолей с помощью оптического микроскопа применяются и другие электростатические приборы.

Разработан электростатический анализатор размеров частиц диаметром 1—20 $\mu\text{к}$, в котором частицы заряжаются в коронном разряде и затем осаждаются под действием электрического поля на стенках трубы¹⁴⁵. По существу он аналогичен приборам для измерения электрического заряда частиц (см. главу 3) и дает довольно полное разделение частиц. Разработан также сходный метод, пригодный для частиц диаметром выше 0,4 $\mu\text{к}$ ¹⁴⁶. Остроумный метод, предложенный Фостером^{147, 148}, дает возможность определять средний размер частиц униполярно заряженных аэрозолей по весу осадков на отдельных секциях цилиндрического осадительного электрода.

Описан более совершенный прибор, применимый к частицам размером от 0,1 $\mu\text{к}$ до нескольких микронов. Частицам сообщаются высокие положительные заряды с минимальной потерей частиц. Ламинарная струя аэрозоля, обдуваемая чистым воздухом, заряжается с большой скоростью и поступает со скоростью 1 м/сек в классификатор, представляющий собой плоский конденсатор. Разделение частиц по размерам настолько полное, что в различных участках осадка наблюдаются спектры Тиндала высшего порядка. Удастся зарядить даже аэрозоли, содержащие частицы диаметром менее 0,1 $\mu\text{к}$, и, если принять, что такие частицы приобретают не более одного элементарного заряда, то распределение частиц по размерам можно определить по подвижности частиц в электрическом поле¹⁵⁰.

АВТОМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАСТИЦ В ОСАДКЕ

В последние годы достигнуты значительные успехи в разработке методов автоматического счета и определения дисперсного состава частиц, осевших на поверхность. Наиболее успешны методы, основанные на фотоэлектрической развертке пробы аэрозоля, осуществляемой механическим либо электронным путем. Теория этих методов рассмотрена в работах Уолтона¹⁵¹ и Гиллингса¹⁵². Механическая развертка была впервые применена для дисперсионного анализа распыленных капелек Рупом¹⁵³, а для твердых частиц Пигфордом¹⁵⁴; в обоих случаях промерялись фотографические изображения частиц, имевшие размеры порядка нескольких миллиметров. Теория механической развертки применительно к определению размеров частиц развита в работе Хоксли¹⁵⁵; сконструированный по идеям Хоксли и Мейера¹⁵⁶ прибор описан Хоксли и др.¹⁵⁷.

Отличительной особенностью установки для механической развертки является применение микроскопа с предметным столиком (на нем укреплена стеклянная пластинка с осадком), совершающим возвратно-поступательное движение, и с неподвижной щелью, расположенной перед фотоумножителем на оптической оси микроскопа. Прибор определяет число приходящихся на единицу площади частиц с размерами, превышающими ряд заданных. Дискриминационное и масштабное устройства позволяют измерять величину частиц одновременно на пяти различных уровнях. После заданного числа перемещений в поперечном направлении предметный столик автоматически возвращается в исходное положение.

Практика работы с многоканальным сканирующим прибором хорошо освещена в статье Моргана и Мейера¹⁵⁸. Число и размеры частиц определяются лишь в несколько раз быстрее, чем в визуальном методе. При этом измеряется диаметр, соответствующий максимальной хорде. Испытания на пробах, осажденных термопреципитатором, показали, что прибор дает приемлемую точность при счете частиц гомогенных непрозрачных материалов, например каменного угля; число частиц в диапазоне 1—5 мк определялось со средней квадратичной ошибкой 10%. В описанных Морганом и Мейером испытаниях продолжительность счета частиц была чрезмерно большой (24 мин), в основном из-за большой затраты времени на установку стекла с осадком на предметном столике. Удовлетворительные результаты получаются также при анализе прозрачных частиц с профилем, оттененным по методу Гамльтона и Фелпса¹⁵⁹. Для частиц с различной степенью прозрачности результаты несколько хуже, но даже в этом случае они в среднем отличаются от данных визуальных наблюдений не более чем на 20%.

Сведений о возможности автоматического измерения частиц мельче 1,5 мк не имеется, однако это можно осуществить с помощью электронооптического преобразователя; скорость движения предметного столика при этом необходимо снизить. Главная трудность при измерении частиц мельче 3 мк вызывается требованием, чтобы частицы по всей исследуемой площади находились в одной оптической плоскости. Затем следует учесть то обстоятельство, что хотя площадь величиной, скажем, в 50 мм² излишне велика для частиц диаметром 3 мк, она недостаточна для частиц крупнее 50 мк. Так как не существует способа введения поправки на ошибку, обусловленную одновременным попаданием двух или более частиц в сканирующую щель, этой ошибки избегают, поддерживая малую концентрацию частиц. Стабильность показаний прибора и точность установки уровней дискриминации достаточны и не являются источником колебаний в результатах.

В приборах с электронной разверткой нет никаких механических частей, за исключением устройства для фокусирования микроскопа. Фирмами Rank Cintel и Mullard сконструированы два удачных прибора. Первый из них основан на идее Робертса и Янга¹⁶⁰, разработавших микроскоп с бегущим лучом, в конструкцию которого Тейлором¹⁶¹ были внесены некоторые упрощения. Одним из первых применений этого метода было определение размера частиц в различных порошках¹⁶². Эта идея нашла воплощение в промышленном приборе «Анализатор частиц с бегущим лучом», изготовляемом фирмой Rank Cintel Ltd. Точность прибора рассмотрена Фурмиджем¹⁶². Кроме автоматического счета и измерения величины частиц, прибор дает также их изображение на экране. Электронолуэчевая трубка дает телевизионный растр на 700 строк (12,5 кадров в секунду), который проходит оптическую систему (обычно обращенный микроскоп), образуя весьма яркое маленькое пятнышко, пробегающее осажденные частицы. Изменения интенсивности света улавливаются фотоумножителем, передающим сигнал на видеоусилитель, выходной сигнал которого модулирует электронный луч перемещающийся синхронно со сканирующим лучом. Используя проходящий свет, на экране можно получить изображение, увеличенное в 7000 раз, а с отраженным светом — от 20 до 50 раз. Всякий раз, когда сканирующий луч проходит через частицу, возникает электрический импульс, причем от каждой частицы, как бы она ни была велика, в счетчик поступает лишь один импульс. Ошибки счета возможны в том случае, когда на профиле частицы имеются впадины и она дважды попадает в сканирующий луч. Ошибки могут также возникнуть в случае агрегатов или частиц, лежащих близко друг от друга. Размеры частицы определяются с помощью устройства, формирующего импульс, длительность которого соответствует размеру частицы. Таким образом измеряется максимальный размер частицы в направлении развертки. Частица, размер которой меньше заданного, не регистрируется во время развертки. Полный дисперсионный анализ выполняется путем последовательных разверток импульсами различной длительности.

По заключению Фурмиджа, основанному на анализе результатов визуального (методом окрашенных пятен) и автоматического определения числа и размеров капелек, полученных путем распыления жидкости, скорость и надежность

автоматического измерения частиц значительно выше, чем визуального. Однако точность, с которой фактически анализируются данные частицы, в сильной степени зависит от их природы.

Прибор фирмы Mullard в основном дает такие же результаты; его отличие состоит в том, что оптическая часть сконструирована для развертки 35-миллиметрового снимка осадка (негативного или позитивного, полученного фотографическим, микрофотографическим или электронномикроскопическим способом). Это существенно упростило оптическую систему и первоначальную юстировку прибора, однако возможность непосредственного рассматривания частиц под микроскопом при этом исключается. В статье Делла, Хоббса и Ричардса¹⁶⁴ описывается история разработки этого прибора и подробно освещаются вопросы.

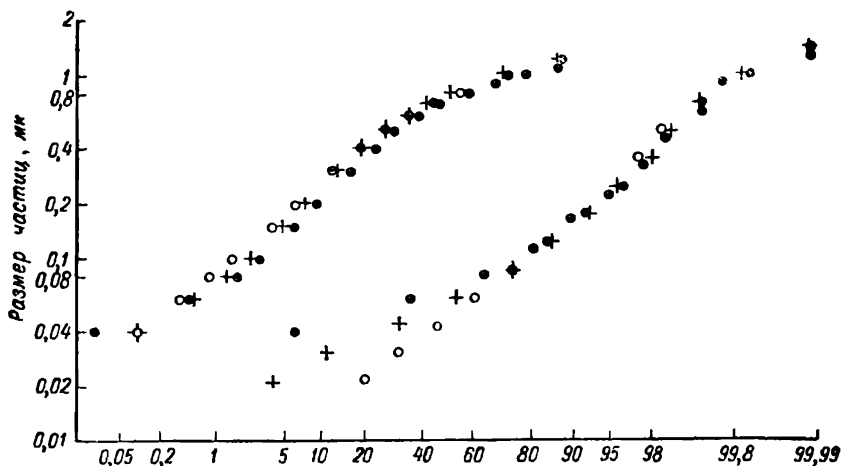


Рис. 7.13. Сравнение результатов визуального и автоматического определения размеров электронномикроскопических изображений частиц хлорида натрия¹⁶⁵.

+ — визуально; • — прибор фирмы Mullard; ○ — прибор фирмы Rank Cintel Ltd.

связанные с автоматическим счетом и измерением частиц. Авторы доказывают, что развертка бегущим лучом по описанной ими схеме дает весьма эффективное решение. На рис. 7.13 результаты визуального измерения числа частиц на электронномикроскопических снимках сравниваются с получаемыми при помощи описанных выше двух электронных приборов. Согласно хорошему, за исключением мелких частиц, изображения которых несколько расплывчаты и поэтому трудно поддаются точному измерению.

ИЗОКИНЕТИЧЕСКИЙ ОТБОР ПРОБ

Если частицы, находящиеся в газовом потоке, обладают незначительной инерцией и малой скоростью оседания, то отбираемая из потока проба аэрозоля получается представительной при любой скорости отбора и любом направлении пробоотборной трубки. Уолтон^{26, 166} постулировал две теоремы, относящиеся к отбору проб аэрозолей: 1) изменение поля течения (вызванное, например, введением пробоотборной трубки) в потоке аэрозоля,

состоящего из оседающих безинерционных частиц с равномерной начальной концентрацией, не вызывает изменений концентрации частиц в любой точке аэрозоля и 2) число частиц, проходящих в единицу времени через любую горизонтальную площадку внутри такого аэрозоля, равно числу частиц, которые упали бы через эту площадку в неподвижном аэрозоле, плюс произведение концентрации частиц на поток воздуха, прошедшего через площадку.

Из этих теорем следует, что проба, полученная засасыванием аэрозоля в прибор, отличается от истинной лишь на число частиц, которые попали бы в прибор за счет седиментации в отсутствие засасывания (при условии, что равномерное распределение частиц сохранилось бы и в неподвижном аэрозоле). В случае отбора проб горизонтальной трубкой в поток попадает сверху столько же частиц, сколько выпадает из него, и проба будет правильной. Траектории частиц в этом случае, рассчитанные Друзеттом¹⁶⁷, приведены в статье Дейвиса¹³⁸.

В действительности инерция частиц имеет большое значение при отборе проб аэрозолей. Рассмотрим пробоотборную трубку, направленную точно навстречу горизонтальному ламинарному потоку аэрозоля. Если скорость течения аэрозоля (в дальнейшем мы будем называть ее «внешней» скоростью течения) больше скорости засоса в трубке, то более крупные частицы будут пересекать линии тока, и некоторые такие частицы, которые в отсутствие инерции прошли бы мимо трубки, войдут в нее, тогда результаты определения концентрации частиц окажутся завышенными. Если же скорость засоса превосходит внешнюю скорость течения, то некоторые более крупные частицы в силу инерции не успеют отклониться в отверстие трубки, и найденная концентрация окажется меньше истинной. При скорости засоса, равной внешней скорости течения, линии тока входят в отверстие без каких-либо искривлений, и таких ошибок не будет; в этом случае отбор проб называется изокINETическим. Частицы с эквивалентным диаметром $< 5 \text{ мк}$ и с плотностью 1 следуют за линиями тока, и их инерция настолько мала, что нет необходимости соблюдать изокINETические условия отбора, но при больших частицах это необходимо.

Возможность ошибок, обусловленных нарушением изокINETичности, впервые была осознана при отборе проб пыли из дымовых газов. Первые исследования в этой области рассмотрены в обзоре Харди¹⁶⁸. Хотя данные различных исследователей и не согласуются друг с другом (вероятно, из-за различия в размерах частиц), они указывают на необходимость избегать любых отклонений скорости и направления течения в пробоотборной трубке от скорости и направления внешнего течения. Такого рода ошибки имели место при отборе проб из дымовых газов тепловых электростанций¹⁶⁹, в связи с чем в Британский стандарт № 893 (1940) были внесены соответствующие рекомендации по обеспечению изокINETичности отбора проб.

Грин¹⁷⁰ указал на возможность таких ошибок при отборе проб рудничной пыли, однако лишь в 1939—40 гг. это было доказано экспериментально¹⁷¹.

В статье Уотсона¹⁷² приводятся экспериментальные данные, полученные Мейхуодом и Ленгстротом в аэродинамической трубе; эта работа проводилась с полидисперсным аэрозолем из окрашенных капелек диоктилфталата ($\rho = 1,123 \text{ г/см}^3$), полученных распылением. Для отбора проб применялся импиджер; дисперсность капелек характеризовалась их весовым медианным диаметром. За истинную концентрацию аэрозоля C_0 была принята концентрация, полученная при скорости засоса, равной внешней скорости течения в трубе U_0 .

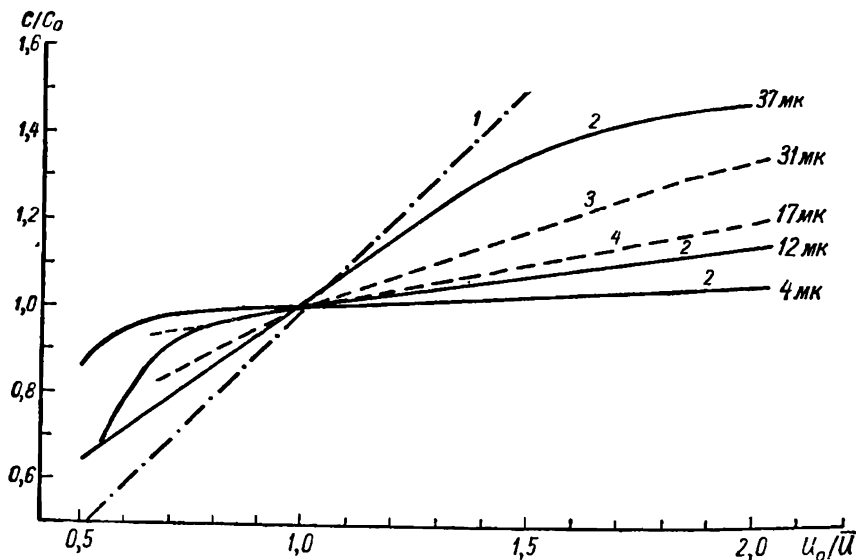


Рис. 7.14. Изменение отношения измеренной концентрации к истинной концентрации аэрозоля при отклонении от изокINETИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ отбора проб¹⁷²:

1 — предельная кривая для очень крупных частиц; 2 — данные Уотсона¹⁷²; 3 — данные Гриффитса и Джонса¹⁷¹; 4 — данные Мей¹⁷³.

В опытах определялись значения концентрации C , получаемые при различной величине отношения U/U_0 для частиц с различным средним диаметром. Полученные результаты представлены на рис. 7.14, на котором для сравнения приведены также данные, полученные Гриффитсом и Джоисом¹⁷¹ для угольной пыли ($\rho = 1,3$), Меем¹⁷³ для капелек дибутилфталата ($\rho = 1,05$) и Уотсоном¹⁷² для спор грибов. В этих опытах наблюдался некоторый разброс экспериментальных точек (не показан на рисунке), однако, учитывая различия в плотности частиц и экспериментальных условиях в этих работах, следует признать, что данные, в общем, хорошо согласуются между собой. Определенные этими кривыми значения отношения C/C_0 можно еще сопоставить с данными табл. 7.4. Хотя не сообщается, каким образом получены эти данные, однако они удовлетворительно согласуются с кривыми на рис. 7.14. Заметим, что внешняя скорость течения в работе Мейхуда и Ленгстрота составляла 4,5 м/сек; цифры же, приведенные в табл. 7.4, получены при скорости 9,1 м/сек.

При внутреннем диаметре пробоотборной трубки меньше 7 мм отношение C/C_0 отклоняется от единицы даже при изокINETИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ отбора проб. Поэтому не рекомендуется применять трубки с диаметром $< 9 \text{ мм}$.

Экспериментально исследовалось также влияние отклонения пробоотборной трубки от направления внешнего потока. Эти данные приведены на рис. 7.15. Исследуя влияние отношения скорости засоса к скорости внешнего течения на эффективность улавливания в предимпиджере, Мей и Друзт¹²⁶ нашли, что при внешней скорости, равной нулю, эффективность прибора высока для частиц всех размеров. При внешней скорости течения, равной скорости засоса, а именно 5,4 м/сек, эффективность остается высокой для частиц всех размеров, несмотря

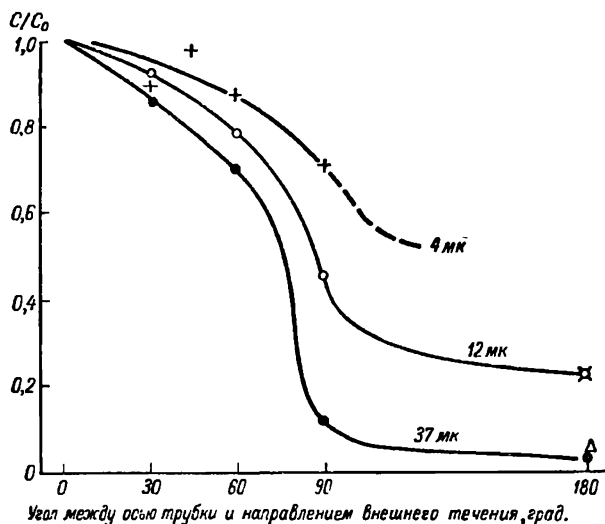


Рис. 7.15. Зависимость отношения измеренной концентрации к истинной от угла отклонения пробоотборной трубки для капелек диоктилфталата с весовым медианым диаметром 4,12 и 37 мк и спор диаметром 4 и 32 мк¹⁷⁰:
+ — 4 мк; Δ — 32 мк.

на наклонное положение входного отверстия предимпиджера по отношению к направлению внешнего течения. Максимальное снижение эффективности улавливания частиц больше 10 мк, вызванное пересечением линий тока частицами, наблюдается при внешней скорости течения 2,7 м/сек, и оно увеличивается с ро-

Таблица 7.4

Отношение измеренной концентрации C к истинной концентрации C_0 при изоккинетическом отборе проб¹⁷⁴

Плотность частиц $\rho = 1$.

Диаметр частиц, мк	Отношение внешней скорости течения к скорости засоса	C/C_0	Диаметр частиц, мк	Отношение внешней скорости течения к скорости засоса	C/C_0
100	2	1,99	100	0,67	0,67
10	2	1,54	10	0,67	0,82
1	2	1,013	1	0,67	0,996

стом размера частиц. Для частиц диаметром 30 мк при внешней скорости течения 2,7 м/сек эффективность равна лишь 58%, а для еще более крупных частиц, скажем, 50 мк, вероятно, не достигает и 50%. При внешней скорости течения, превышающей скорость засоса, эффективность больше 100% для всех частиц крупнее 10 мк. Частицы же с диаметром менее 10 мк засасывались с 100%-ной эффективностью в любых условиях отбора.

В теории изокинетического отбора сделано еще очень мало. Уотсоном¹⁷² предложено следующее полуэмпирическое уравнение:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{U_0}{\bar{U}} \left\{ 1 + f(p) \left[\left(\frac{\bar{U}}{U_0} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\}^2 \quad (7.13)$$

где $\bar{U}$ — средняя скорость течения в пробоотборной трубке с диаметром D ; $f(p)$ — функция инерционного параметра $p = \left(\frac{d^2 \rho U_0}{18 \eta D} \right)$.

Вид функции $f(p)$ автор определил экспериментально, измеряя отношение C/C_0 для двух видов спор. Ввиду некоторой неопределенности в величине спор, значения p были определены не очень точно; тем не менее автору удалось вычислить C/C_0 для сферических частиц различной величины с плотностью 1 при скорости течения $U_0 = 4,5$ м/сек и объемной скорости отбора $Q = 10$ л/мин. Полученные Уотсоном кривые очень сходны с экспериментальными кривыми на рис. 7.14.

В более основательной работе Бадзиоха^{175, 176} рассмотрена поправка на неизокинетичность отбора частиц пыли через трубку. Как нетрудно показать, отношение массы M частиц, поступающих в трубку при скорости засоса U , к массе M_0 , поступающей в нее при скорости засоса, равной внешней скорости течения аэрозоля U_0 , определяется формулой:

$$\frac{M}{M_0} = (1 - \alpha) \frac{U}{U_0} + \alpha \quad (7.14)$$

где α — параметр, зависящий от инерции частиц и поля течения газа у входа в пробоотборную трубку. Для мелких частиц α близко к нулю и $M/M_0 \approx U/U_0$. В общем случае:

$$C = \frac{M}{AU} = \frac{M_0}{AU} \left[(1 - \alpha) \frac{U}{U_0} + \alpha \right] \quad (7.15)$$

где A — площадь поперечного сечения трубки.

Поскольку истинная концентрация частиц $C_0 = M/AU_0$, то, подставляя это выражение в уравнение (7.15), имеем:

$$C = C_0 \left[\alpha \frac{U_0}{U} + (1 - \alpha) \right] \quad (7.16)$$

Бадзиох получил выражение для α в функции длины L — расстояния от отверстия трубки, на которое распространяется искажение поля течения, вызванное отбором пробы, а именно:

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} (1 - e^{-L/\lambda}) \quad (7.17)$$

где λ — инерционный пробег частиц.

Сопоставление кривых изменения концентрации аэрозолей при отборе пробы, рассчитанных по приведенным формулам при внешней скорости течения, отличающейся от скорости засоса, с кривыми на рис. 7.14 показывает, что теория Бадзиха удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, за исключением данных Уотсона. Необходимо дальнейшее экспериментальное исследование этого вопроса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Прямые измерения удельной поверхности аэрозольных частиц не предпринимались, однако ее можно рассчитать из результатов измерения ослабления света монодисперсными аэрозолями (см. главу 4). Много таких исследований было проведено с осажденной пылью, редиспергированной в жидкой среде. Недостатком этого метода является отсутствие уверенности в том, что размер диспергированных в жидкости и взвешенных в газе частиц одинаков, ибо степень агрегации аэрозольных частиц может и увеличиваться и уменьшаться при погружении их в жидкую среду. Другим источником ошибок является угол приема фотоэлемента, на который падает проходящий пучок света, о чем упоминалось в главе 4. Хотя этой ошибки удастся в настоящее время избежать, интерес к данному методу измерений уменьшился. Все же, он остается полезным контрольным методом.

Для порошков и волокнистых материалов широко применяются методы, основанные на измерении их проницаемости для газа; эти методы были применены и к осажденной пыли, однако и в этом случае степень агрегации частиц может меняться при осаждении. Литература по методам, основанным на газопроницаемости, очень обширна; они были обстоятельно обсуждены на симпозиуме по определению размеров частиц¹⁷⁷, а также в обзоре Хоксли¹⁷⁸. Теоретические основы метода хорошо освещены в статьях Баррера¹⁷⁹ и в монографиях Кармана¹⁸⁰ и Орра и Далла Валле²³.

Известен лишь один метод определения удельной поверхности, разработанный Ригденом¹⁸¹ специально для аэрозолей в качестве стандартного микрометода для навесок порядка 50 мг. Пыль плотно спрессовывается в цилиндрический столбик диаметром 2 мм и длиной 10 мм. Проницаемость такого столбика (вдоль оси) для газов очень мала даже при перепаде давления 1 ат, поэтому Ригдеи разработал два специальных метода измерения объемной скорости течения через цилиндрик: прямое взвешивание воздуха, поступающего из столбика в небольшую колбочку, на чувствительных автоматических весах или же измерение возрастания давления в колбочке. Результаты измерений обрабатываются по довольно громоздкой формуле, приведенной в оригинальной статье. При этом значения удельной поверхности меньше полученных методом ослабления света, однако, учитывая свойственные последнему ошибки, лучшего нельзя было и ожидать.

Для определения удельной поверхности частиц применялись также некоторые другие косвенные методы, но так как они представляют интерес главным образом для гигиенических исследований, мы рассмотрим их в части II.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕСОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

Переходя к определению весовой концентрации аэрозолей, следует отдельно остановиться на методиках осаждения проб и измерения веса осадка. Выбор метода осаждения пробы сильно зависит от характера аэрозоля, в особенности от того, находятся ли частицы в твердом или жидком состоянии. В данной главе мы дадим лишь общее описание этих методов, различные же приборы, предназначенные для специальных целей, описаны в части II.

ОТБОР И ВЗВЕШИВАНИЕ ПРОБ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

К таким аэрозолям можно отнести аэродисперсные системы из твердых частиц, а также туманы из жидкостей с очень низким давлением пара. Пробы можно отбирать при помощи фильтров, либо осаждением в электро- или термопреципитаторе. Применяемые методы отбора весьма разнообразны, начиная от больших проб, которые можно взвешивать на обычных аналитических весах, и кончая микропробами, для которых необходимы микровесы.

В макрофильтрационных методах аэрозоль просасывается через фильтр с известной скоростью в течение определенного времени. Фильтр взвешивается до и после отбора пробы. Основное затруднение заключается в возможности изменения веса самого фильтра при изменении влажности воздуха. Если нужна высокая точность, необходимо применять негигроскопичные фильтры; в большинстве случаев необходимо также выдерживать фильтр до и после отбора пробы в воздухе с определенной влажностью.

Фильтровать можно через обычные аналитические бумажные фильтры, специальные высокоэффективные фильтры с содержанием асбеста, а если сопротивление фильтра не играет особой роли, то и через слой чистых асбестовых волокон.

Многие аэрозоли обладают очень низкой весовой концентрацией (порядка нескольких миллиграммов в 1 м^3), и если нельзя отбирать чрезвычайно большой объем аэрозоля, приходится прибегать к микрофильтрационным методам. Если, например, весовая концентрация аэрозоля составляет 10 мг/м^3 , то из 10 литров получится лишь 0,1 мг осадка на фильтре.

Некоторые микрометоды определения весовой концентрации аэрозолей описаны в книге Уайтлоу-Грея и Паттерсона³⁰. Они применяли фильтры в виде тонкой стеклянной трубки длиной около 2 см с небольшим сужением внизу. В трубку вдавливался до сужения небольшой комочек асбеста и закреплялся в этом положении с помощью разбавленного раствора коллодия. Некоторые высокодисперсные аэрозоли неполностью задерживаются такими фильтрами, и для устранения проскока в стенку трубки вплавлялась платиновая проволока, соединенная во время отбора пробы с источником высокого напряжения с целью повышения эффективности фильтра. Эти фильтры взвешивались на кварцевых микровесах, позволяющих взвесить 100 мг с точностью $\pm 0,0002 \text{ мг}$. Другой метод, применявшийся для дыма хлорида аммония, состоит в пропускании аэрозоля через нагретую до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ трубку, где частицы возгоняются; затем образовавшийся пар поступает в другую охлаждаемую водой трубку и конденсируется на ее стенках, а вес конденсата определяется на микровесах. Ла Мер подобным же образом определял весовую концентрацию туманов серной кислоты, конденсируя ее пары в охлаждаемой жидким кислородом спиральной трубке.

Для измерения весовой концентрации аэрозолей могут с успехом применяться микровесы, дающие точность $\pm 0,001 \text{ мг}$. В настоящее время появились обладающие очень слабой зависимостью веса от влажности среды мембранные

фильтры «Миллипор»^{47, 48}, изготавливаемые из микропористой пленки сложного эфира целлюлозы. Этот материал особенно удобен для микровзвешивания и был с успехом применен Блайтом и Лейном¹⁸² для определения весовой концентрации аэрозолей микрометодом.

Для специальных целей разработаны и другие фильтрующие материалы. При определении весовой концентрации пылей применяют фильтрацию аэрозоля через слой растворимых кристаллов, например, салициловой кислоты, или летучих веществ, например нафталина. Уловленная таким образом дисперсная фаза аэрозоля извлекается для взвешивания путем растворения или сублимации фильтрующего слоя. Этот метод был разработан Метьюсом и Бриско¹⁸³ и применялся в различных вариантах в работах Авни и Райера^{184, 185} и Хольта¹⁸⁶. Вначале он предназначался для микроанализа пыли в рудничном воздухе, однако имеются и другие области применения его при исследовании аэрозолей. Авни и Райер употребляли кристаллы тетрахлорнафталина, а Хольт изготавливал свои фильтры из диметилтерефталата; первое вещество сублимируется при $\sim 80^{\circ}\text{C}$, а второе при $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$.

УЛАВЛИВАНИЕ ПРОБ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ ЛЕТАЧИХ ВЕЩЕСТВ

Если вещество аэрозоля обладает значительным давлением пара, а газообразная среда не насыщена последним, то обычные фильтрационные методы отбора пробы малопригодны, так как часть осадка на фильтре испаряется при отборе. В этом случае для предотвращения испарения должны предприниматься специальные меры.

Для уменьшения испарения взвешенных летучих частиц их можно осаждать при низкой температуре или же в среду, растворяющую их или реагирующую с ними. Например, в работе Ла Мера, Инна и Вильсона¹⁸⁷ аэрозоль серной кислоты пропускался через спиральную трубку из пирекса. Верхние витки трубки нагревались электрическим током, а нижние были погружены в баню из твердой углекислоты и ацетона. Поступающий в спираль аэрозоль испарялся в верхних витках трубки, а затем конденсировался в нижних. Количество конденсата можно было определять путем химического анализа или взвешиванием. При этом неизбежна небольшая ошибка, обусловленная конденсацией пара, содержащегося в аэрозоле при комнатной температуре. Другой метод состоит в просасывании аэрозоля через импинджер (см. стр. 245), содержащий жидкость, которая подвергается затем колориметрическому или химическому анализу. Такой способ особенно удобен при определении весовой концентрации аэрозолей, эффективно улавливаемых импинджерами.

ЭЛЕКТРО- И ТЕРМОПРЕЦИПИТАТОРЫ

Многие исследователи применяли при определении весовой концентрации пылей и дымов различные типы малогабаритных электропреципитаторов. Основной составной частью этих приборов является осадительный электрод, выполняемый в виде вертикальной трубки, через которую аэрозоль просасывается сверху вниз, и центральный коронирующий электрод, находящийся под высоким напряжением. Напряженность электрического поля в межэлектродном пространстве такова, что частицы приобретают высокие заряды и, двигаясь к внешнему электроду, осаждаются на нем. Ввиду того, что эти приборы довольно громоздки и частицы осаждаются на очень большой площади, этот метод больше подходит для отбора больших проб аэрозолей в течение длительного срока, чем

малых проб, отбираемых за короткое время. Прибор обладает тем крупным достоинством, что пригоден для отбора больших объемов аэрозоля, а сопротивление его незначительно.

Большой вклад в разработку отбора проб при помощи электропреципитаторов сделан в работах ^{188–193}. Лаутербах с сотрудниками ¹⁹⁴ подтвердили высокую эффективность лабораторного электропреципитатора в своих исследованиях осаждения радиоактивных аэрозолей в дыхательной системе.

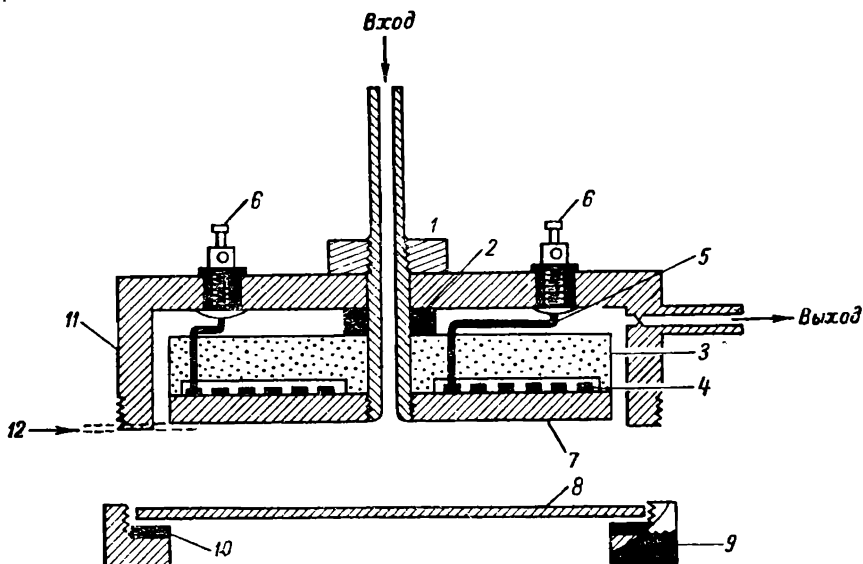


Рис. 7.16. Поперечный разрез термопреципитатора для определения весовой концентрации ¹⁹⁷:

1 — контргайка; 2 — пластмассовая втулка; 3 — асбестовый диск; 4 — нагревательный элемент; 5 — проводка к нагревательному элементу; 6 — клеммы; 7 — нагреваемая алюминиевая пластина; 8 — осадительная пластина; 9 — зажимное кольцо; 10 — резиновая прокладка; 11 — алюминиевый корпус; 12 — зазор между горячей и холодной пластинами (0,38 мм).

В этой работе применялся алюминиевый осадительный цилиндрический электрод диаметром 38 мм и длиной 190 мм и коронирующий электрод, находящийся под отрицательным напряжением 14 кВ при токе 0,3 мА. Проскок аэрозолей определялся при помощи мембранных фильтров. При скорости течения 8–23 л/мин и средних диаметрах частиц от 0,2 до 0,7 мкм средний проскок составлял лишь 0,02%. Концентрация аэрозолей при этом изменялась от 0,11 до 7,7 мг/м³.

Термопреципитаторы применяются для определения весовой концентрации аэрозолей довольно редко. Бенкрофтом ¹³⁵ сконструирован в 1920 г. термопреципитатор, состоявший из двух концентрических трубок, однако он не получил практического применения. Бредл и Грив ¹⁹⁵ описали нагреваемую электрическим током трубчатую модель термопреципитатора, успешно примененную для отбора взвешенной в дымовых газах сажи, а Кетли, Гордон и Опп ¹⁹⁶

применили прибор плоскопараллельного типа для исследования взвешенных в воздухе бактерий.

Сходящая модель прибора для отбора проб пыли (рис. 7.16) была независимо разработана Райтом¹⁹⁷. Аэрозоль поступает через входную трубку и осаждается на холодной алюминиевой пластинке 8. Последняя легко извлекается для взвешивания. Зазор между горячей и холодной пластинками равен ~0,4 мм; при объемной скорости 100 л/мин и расходе 10 вт на нагрев пластинки 7 получается полное осаждение частиц. Подробные данные о работе прибора еще не опубликованы, так как он нуждается в небольшой доработке. Зависимость длины осадка от размеров частиц и других параметров в плоскопараллельной модели термопреципитатора была теоретически исследована Гордоном¹⁹⁸, рассмотревшим равновесие действующих на частицу сил: сопротивления среды, тяжести и термофорической силы. Из уравнения Эпштейна (стр. 196) автор вывел следующую полуэмпирическую формулу:

$$\frac{q}{\pi z(z+2a)} = \frac{d(\rho_c - \rho)g}{18\eta} + \frac{3}{2} \left(\frac{R\eta}{Mp} \right) \left(\frac{k}{2k + k_c} \right) \frac{\Delta t}{x} \quad (7.18)$$

где q — объемная скорость аэрозоля; z — длина осадка (радиус осадка минус радиус выходного отверстия); a — радиус входного отверстия; k — теплопроводность газа; k_c — теплопроводность вещества аэрозольных частиц; $\Delta t/x$ — температурный градиент в пространстве между горячей и холодной пластинами (остальные обозначения прежние).

ЛИТЕРАТУРА

- Robertson R. H. S., Emödi B., *Nature*, **152**, 539 (1943).
- Davies W., Rees W. J., *J. Iron Steel Inst.*, **150**, 19 (1944).
- Heywood H., *Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng.*, **25**, 14 (1947).
- Hatch T. F., Choate S. P., *J. Franklin Inst.*, **207**, 371 (1929).
- Green H. L., *Phil. Mag.*, **4**, 1046 (1927).
- Vouk V., *Nature*, **162**, 330 (1948).
- Walton W. H., *Nature*, **162**, 329 (1948).
- Wootton N. W., Green H. L., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1953.
- Hazen A., *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.*, **77**, 1539 (1914).
- Drinker P., *J. Ind. Hyg.*, **7**, 305 (1925).
- Drinker P., Hatch T. F., *Industrial Dust*, New York, 1954.
- Hatch T. F., *J. Franklin Inst.*, **215**, 27 (1933).
- Kottler F., *J. Franklin Inst.*, **250**, 339, 419 (1950).
- Kottler F., *J. Phys. Chem.*, **56**, 442 (1952).
- Nukiyama S., Tanasawa Y., *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan*, **5**, 62 (1939).
- Martin G., Blyth C. E., Tongue H., *Trans. Ceram. Soc.*, **23**, 61 (1923—4).
- Heywood H., *J. Inst. Fuel*, **6**, 241 (1933).
- Rosin P., Rammner E., *J. Inst. Fuel*, **7**, 29 (1933).
- Wynn A. H. A., Dawes J. G., *S. M. R. E. Research Report № 28*, Sheffield, 1951.
- Sichel H. S., *J. S. Afr. Inst. Min. Met.*, **171** (1957).
- Mugele R. A., Evans H. D., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1317 (1951).
- Herdan G., *Small Particle Statistics*, London, 1960.
- Orr C., Dalla Valle J. M., *Fine Particle Measurement*, New York, 1960.
- Irani R. R., Caillis C. F., *Particle Size*, New York, 1963.
- Scraper F. J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **61**, 367 (1935).
- Walton W. H., *Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng.*, **25**, 64, 69, 136, 1947.
- Chapman H. M., A. M. A. Arch. Ind. Hyg. **8**, 234, 1953.
- Walton W. H., Faust R. C., Harris W. J., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1947.

29. Watson H. H., Trans. Inst. Min. Met., **46**, 155 (1936—7).
30. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., Smoke, London, 1932.
31. Fairs G. L., Chem. and Ind., **40**, 374 (1943).
32. Welford W. T., Times Science Review, № 40, 6 (1961).
33. Green H. L., J. Ind. Hyg., **16**, 29 (1934).
34. Patterson H. S., Cawood W., Trans. Faraday Soc., **32**, 1084 (1936).
- 34a. Davies C. N., Dust is Dangerous. London, 1954.
35. May K. R., J. Sci. Instrum., **22**, 187 (1945).
36. Hamilton R. J., Holdsworth J. F., Walton W. H., Brit. J. Appl. Phys. (1954).
37. Fairs G. L., J. R. Micr. Soc., **71**, 209 (1951).
38. Richards O., J. Am. Phot. Soc. B, **16**, 94 (1950).
39. Crossman G., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **6**, 416 (1952).
40. Robins W. H. M., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S 189 (1954).
41. Williams R. C., Wyckoff R. W. G., J. Appl. Phys., **15**, 712 (1944).
42. Williams R. C., Wyckoff R. W. G., Nature, **156**, 68 (1945).
43. Burton E. F., Nature, **152**, 540 (1943).
44. Watson J. H. L., J. Appl. Phys., **17**, 121 (1946).
45. Friess H., Müller H. O., Die Gasmaske, **11**, 1 (1939).
46. Kalmus E. H., J. Appl. Phys., **25**, 87 (1954).
47. Goetz A., Am. J. Publ. Health, **43**, 150 (1953).
48. First M. W., Silverman L., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **7**, 1 (1953).
49. Fraser D. A., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **8**, 412 (1953).
50. Walton W. H., J. R. Micr. Soc., **70**, 51 (1950).
51. Cartwright, J. Brit. J. Appl. Phys., **5**, S 109 (1954).
52. Фукс Н. А., Янковский С. С., Коллоид. ж., **21**, 132 (1959).
53. Riedel G., Kolloidzshr., **103**, 228 (1943).
54. Limpscomb W. N., Rubin T. R., Sturdivant J. H., J. Appl. Phys., **18**, 72 (1947).
55. Fraser D. A., Am. Ind. Hyg. Ass. Quart., **17**, 75 (1956).
56. Harris W. J., Brit. J. Appl. Phys., **10**, 139 (1959).
57. Harris W. J., Brit. J. Appl. Phys., **12**, 348 (1961).
58. Thürmer H., Staub, **20**, 6 (1960).
59. Billings C. E., Megaw J. W., Wiffen R. D., Nature, **189**, 336 (1961).
60. Walkenhorst W., Staub, **15**, 40 (1955).
61. Cadle R. D., Particle Size Determination, New York, 1955.
62. Cadle R. D., Wiggins E. J., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **12**, 584 (1955).
63. Ротцеф Б., Фукс Н. А., Acta phys. chim. U. R. S. S., **5**, 893 (1936).
64. Ротцеф Б., Фукс Н. А., ЖФХ, **9**, 35 (1937).
65. Stumpf K. E., Kolloidzshr., **86**, 339 (1939).
66. Blackitt S., J. Soc. Chem. Ind., **57**, 361 (1938).
67. Зайденберг Я. З., ДАН СССР, **46**, 227 (1945).
68. Westgren A., Arkiv. Mat. Astr. Fys., **11**, № 8 (1918).
69. Nonhebel G., Colvin J., Patterson H. S., Whytlaw-Gray R., Proc. Roy. Soc. A, **116**, 547 (1927).
70. Фукс Н. А., Усп. хим., **19**, 175 (1950).
71. Дерягин Б. В., Власенко Г. Я., Коллоид. ж., **17**, 605 (1962).
72. Green H., J. Franklin Inst., **204**, 713 (1927).
73. Saunders B. G., Cloud Chamber for Measuring the Particle Density of an Aerosol, Oak Ridge National Laboratory Report, 1655, 1954.
74. Saunders B. G., Rev. Sci. Instrum., **27**, 273 (1956).
75. Langsdorf A., Phys. Rev., **49**, 422 (1936).
76. Twomey S., Geofis. pur. appl., **43**, 227, 243 (1959).
77. Gucker F. T., O'Konski C. T., Pickard H. B., Pitts J. N., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2422 (1947).
78. Gucker F. T., O'Konski C. T., J. Colloid Sci., **4**, 541 (1949).
79. Gucker F. T., Rose D. G., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S 138 (1954).
80. O'Konski C. T., Doyle G. J., Anal. Chem., **27**, 694 (1955).
81. Gucker F. T., Rose D. G., Proc. Third Nat. Air Poll. Symp., Stanford 1955, p. 120.

82. O'Konski C. T., Bitron M. D., Higuchi W. I., *Instrumentation in Atmospheric Analysis*, Philadelphia, 1959, p. 2.
83. Fisher H. A., Katz S., Lieberman A., *Proc. Third Nat. Air Poll. Symp.*, Stanford, 1955, p. 112.
84. Channell J. K., Hanna R. J., *Arch. Environ. Health*, **6**, 386 (1963).
85. Guyton A. C., *J. Ind. Hyg.*, **28**, 133 (1946).
86. Gucker F. T., O'Konski C. T., *Chem. Rev.*, **44**, 373 (1949).
87. Tauzin P., *Cah. Phys.*, № 20, 16 (1944).
88. Schweckendiek O. E., *Z. Naturf.*, **5a**, 153 (1950).
89. Sinclair D., *Handbook of Aerosols*, Washington, 1950.
90. Axford D. W. E., Sawyer K. F., Sugden T. M., *Proc. Roy. Soc. A*, **195**, 13 (1948).
91. Owens J. S., *Technical Methods of Chemical Analysis*, London, 1931.
92. Green H. L., *J. Ind. Hyg.*, **16**, 29 (1934).
93. Davies C. N., *Proc. Roy. Soc. B*, **133**, 282 (1946).
94. Whytlaw-Gray R., Cawood W., Patterson H. S., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1055 (1936).
95. Richardson J. F., Wooding E. R., *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 26 (1955).
96. Irwin J. O., Armitage P., Davies C. N., *Nature*, **163**, 809 (1949).
97. Armitage P., *Biometrika*, **36**, 257 (1949).
98. May K. R., *J. Sci. Instrum.*, **27**, 128 (1950).
99. Liddell H. E., Wootten N. W., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **83**, 263 (1957).
100. May K. R., *Nature*, **183**, 742 (1959).
101. Farlow N. H., *J. Colloid Sci.*, **11**, 184 (1956).
102. Farlow N. H., French F. A., *J. Colloid Sci.*, **11**, 177 (1956).
103. Aitken J., *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, **16**, 135 (1888—9).
104. Aitken J., *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, **18**, 259 (1890—1).
105. Coulter P., *Pharm. Chim. Paris*, **22**, 165 (1875).
106. Scholz J., *Met. Z.*, **49**, 381 (1932).
107. Pollak L. W., *Geofis. pur. appl.*, **22**, 75 (1952).
108. Pollak L. W., Metnieks A. L., *Geofis. pur. appl.*, **37**, 174 (1957).
109. Rich T. A., цит. по ¹¹⁰.
110. Pollak L. W., *Int. J. Air Poll.*, **1**, 293 (1959).
111. Kubie G., Jech C., Spurný K., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 1065 (1961).
112. Spurný K., Polydorova M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 921 (1961).
113. Megaw J. W., Wiffen R. D., *Int. J. Air Wat. Poll.*, **7**, 501 (1963).
114. Leary J. A., *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **23**, 850 (1951).
115. Sisefsky J., *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 526 (1959).
116. Heymann B., *Zbl. Ges. Hyg.*, **24**, 1 (1932).
117. Green H. L., Watson H. H., *Med. Res. Coun. Sp. Rept. Ser. № 199* (London: H. M. S. O.), 1935.
118. Davies C. N., Aylward M., Leacey D., *A. M. A. Arch. Ind. Hyg.*, **4**, 354 (1951).
119. Owens J. S., *Proc. Roy. Soc. A*, **101**, 18 (1922).
120. Gurney S. W., Williams S. R., Meigs R. R., *J. Ind. Hyg.*, **20**, 24 (1938).
121. May K. R., *A. M. A. Arch. Ind. Health*, **13**, 5 (1956).
122. Gallily I., La Mer V. K., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1295 (1958).
123. Greenburg L., Smith G., U. S. Bur. Mines R. I. № 2392 (1922).
124. Littlefield J. B., Schrenk H. H., U. S. Bur. Mines R. I. № 3387 (1938).
125. Silverman L., Franklin W., *J. Ind. Hyg.*, **24**, 80 (1942).
126. May K. R., Druett H. A., *Brit. J. Ind. Med.*, **10**, 142 (1953).
127. Sawyer K. F., Walton W. H., *J. Sci. Instrum.*, **27**, 272 (1950).
128. Goetz A., *Geofis. pur. appl.*, **36**, 49 (1957).
129. Goetz A., In «*Inhaled Particles and Vapours*», London, 1961, p. 299.
130. Goetz A., Stevenson H. J. R., Preining O., *J. Air Poll. Control Assoc.*, **10**, 378, 414, 416 (1960).

131. Goetz A., Preining O., *Acta Phys. Austriaca*, **14**, 292 (1961).
132. Preining O., *Staub*, **22**, 129 (1962).
133. Aitken J., *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, **32**, 329 (1883—4).
134. Aitken J., *Collected Papers*, Cambridge, 1923.
135. Bancroft W. D., *J. Phys. Chem.*, **24**, 421 (1920).
136. Whytlaw-Gray R., Green H. L., Lomax R., Watson H. H., *B. P.* 44551 (1936).
137. Prewett W. C., Walton W. H., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1948.
138. Davies C. N., *Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng.*, **25**, 25 (1947).
139. Watson H. H., *Brit. J. Appl. Phys.*, **9**, 78 (1958).
140. Paneth F. A., Rosenblum C., *Nature*, **139**, 796 (1937).
141. Donoghue J. K., *J. Sci. Instrum.*, **30**, 59 (1953).
142. Walkenhorst W., *Staub*, **22**, 103 (1962).
143. Hasenclever D., *Staub*, **22**, 99 (1962).
144. Westerboer I., *Staub*, **21**, 466 (1961).
145. Yoshikawa H. H., Swartz G. A., McWaters J. T., Fite W. L., *Rev. Sci. Instrum.*, **27**, 359 (1956).
146. Drozin V. G., La Mer V. K., *J. Colloid Sci.*, **14**, 74 (1959).
147. Foster W. W., *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 206 (1959).
148. Foster W. W., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 89 (1960).
149. Langer G., Pierrard J., Yamata G., *Int. J. Air Wat. Poll.*, **8**, 167 (1964).
150. Hurd F. K., Mullins J. C., *J. Colloid Sci.*, **17**, 91 (1962).
151. Walton W. H., *Nature*, **169**, 518 (1952).
152. Gillings D. W., *Instrum. Pract.*, **9**, 763 (1955).
153. Rupe J. H., *Jet Propulsion Laboratory, Cal. Inst. Techn. Report № 20-162*, 1952.
154. Pigford R. L., *Proc. U. S. Tech. Conf. Air Pollution*, New York, 1952, p. 672.
155. Hawksley P. G. W., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S 125 (1954).
156. Meyer E. W., *British Patent Application № 25647*, 1951.
157. Hawksley P. G. W., Blackett J. H., Meyer E. W., Fitzsimmons A. E., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S 165 (1954).
158. Morgan B. B., Meyer E. W., *J. Sci. Instrum.*, **36**, 492 (1959).
159. Hamilton R. J., Phelps S. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, **7**, 186 (1956).
160. Roberts F., Young J. Z., *Proc. Inst. Electr. Eng.*, **99**, 747 (1952).
161. Taylor W. K., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S 173 (1954).
162. Causley D., Young J. Z., *Research*, **8**, 430 (1955).
163. Furmidge C. G. L., *Brit. J. Appl. Phys.*, **12**, 268 (1961).
164. Dell H. A., Hobbs D. S., Richards M. S., *Philips Tech. Rev.*, **21**, 253 (1960).
165. Creasey J. M., *Unpublished data* (1963).
166. Walton W. H., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, Suppl. 3, S 121 (1954).
167. Druett H. A., *Unpublished Ministry of Supply Report* (1942).
168. Hardie P. H., *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, **59**, 355 (1937).
169. Electricity Commission, *Report on Measures to Obviate Emission of Soot, Ash, Grit and Gritty Particles from Chimneys of Electric Power Stations*, London, 1932.
170. Green H. L., *J. Chem. Soc. S. Afr.* **35**, 319 (1934—5).
171. Griffiths J. H., Jones T. D., *Trans. Inst. Min. Eng.*, **99**, 150 (1939—40).
172. Watson H. H., *Am. Ind. Hyg. Ass. Quart.*, **15**, 21 (1954).
173. May K. R., *Unpublished Ministry of Supply Report*, 1942.
174. Stairmand C. J., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 15 (1951).
175. Badzioch S., *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 26 (1959).
176. Badzioch S., *J. Inst. Fuel*, **33**, 106 (1960).
177. Particle Size Analysis Symposium, *Suppl. to Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1947, p. 25.
178. Hawksley P. G. W., *Brit. Coal Utilisation Res Assoc. Bull.*, **15** (4), 105 (1951).

179. Barrer R. M., Brit. J. Appl. Phys., **5**, Suppl. 3, S 41 (1954).
180. Carman P. C., Flow of Gases through Porous Media, London, 1956.
181. Rigden P. J., Dust in Industry, Soc. Chem. Ind. Conf. Leeds, 1948, p. 75.
182. Blyth D. A., Lane W. R., Unpublished Ministry of Supply Report, 1954.
183. Matthews J. W., Briscoe H. V. A., Trans. Inst. Min. Met., **44**, 111 (1934—5).
184. Avy A., Railleres R., Compt. rend., **217**, 605 (1943).
185. Avy A., Railleres R., Met. Serv. Chim. l'Etat, **31**, 74 (1944).
186. Holt P. F., Metallurgia, **45**, 156 (1952).
187. La Mer V. K., Inn E. C. Y., Wilson I. B., J. Colloid Sci., **5**, 471 (1950).
188. Drinker P., Thomson R. M., Fitchet S. M., J. Ind. Hyg., **5**, 19, 162 (1923—4).
189. Drinker P., Thomson R. M., J. Ind. Hyg., **7**, 261 (1925).
190. Drinker P., J. Ind. Hyg., **14**, 364 (1932).
191. Barnes E. C., Penney G. W., J. Ind. Hyg., **20**, 259 (1938).
192. Keenan R. G., Fairhall L. T., J. Ind. Hyg., **26**, 241 (1944).
193. Robinson M., Anal. Chem., **33**, 109 (1961).
194. Lauterbach K. E., Mercer T. T., Hayes A. D., Morrow P. E., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **9**, 69 (1954).
195. Bredl J., Grieve T. S., J. Sci. Instrum., **28**, 21 (1951).
196. Kethley T. W., Gordon M. T., Orr C., Science, **116**, 358 (1952).
197. Wright B. M., Science, **118**, 195 (1953).
198. Gordon M. T., Science, **119**, 816 (1954).

Дополнительная литература

199. Андреев С. Е., Товаров В. В., Перов В. Л., Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава, Металлургиздат, 1959.
200. Грабовский В. И., Атмосферные ядра конденсацин, Гидрометеоздат, 1956.

Глава 8

ДИФФУЗИЯ АЭРОЗОЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ *

Турбулентная диффузия взвешенных в атмосфере частиц представляет не только узко специальный интерес для физиков-теоретиков и метеорологов, но является также проблемой большой практической важности. Распространение дыма промышленных предприятий приобрело в настоящее время серьезное значение в связи с охраной общественного здоровья. В сельском хозяйстве инсектициды нередко применяются в виде аэрозолей для получения равномерного осадка на почве, воде или растениях, а в некоторых случаях и для нанесения на летящих насекомых. Распространение спор грибов, вызывающих различные болезни растений, и перенос пыльцы и других дыхательных аллергенов — примеры других практически важных случаев атмосферной диффузии. Законы турбулентной диффузии в атмосфере применяются также при изучении распространения ядовитых газов, выпадения радиоактивной пыли, образующейся при атомных взрывах, и при маскировке военных объектов дымовыми завесами.

В этой главе мы перейдем от индивидуальных частиц к аэрозольным облакам в целом, представляющим собой неустойчивые системы частиц, которые в процессе переноса по ветру рассеиваются турбулентными вихрями, выпадают на землю и вымываются дождем. Поведение аэрозольных облаков в свободной атмосфере сильно зависит от метеорологических факторов, подробное обсуждение которых выходит за рамки этой книги. Здесь мы попытаемся лишь указать на значение некоторых из этих факторов, отсылая читателя к «Микрометеорологии» Сеттона¹ и к «Атмосферной диффузии» Паскуилла² — исчерпывающему критическому обзору последних работ по атмосферной диффузии и распространению примесей от промышленных и других источников.

Форма аэрозольного облака в атмосфере зависит прежде всего от расположения, типа и формы выпускающего его источника. Источник может находиться практически на уровне земли (например, наземный дымовой генератор) или на значительной

* См. также работы советских авторов⁴⁰⁻⁴⁴ и сборник переводных статей⁴⁵.
(Прим. ред.)

высоте (например, заводская труба). Это — примеры *непрерывно действующих* источников. Но иногда выпуск аэрозольного облака происходит практически *мгновенно*, как, например, в случае взрыва дымовой гранаты или при выбрасывании спор грибами. Мы различаем также *точечные источники* — изолированные дымовые генераторы или трубы; *линейные источники*, состоящие из ряда точечных источников, расположенных вдоль прямой линии, обычно под прямым углом к направлению ветра, и *плоские источники*, состоящие из ряда точечных источников, расположенных внутри ограниченного участка земной поверхности.

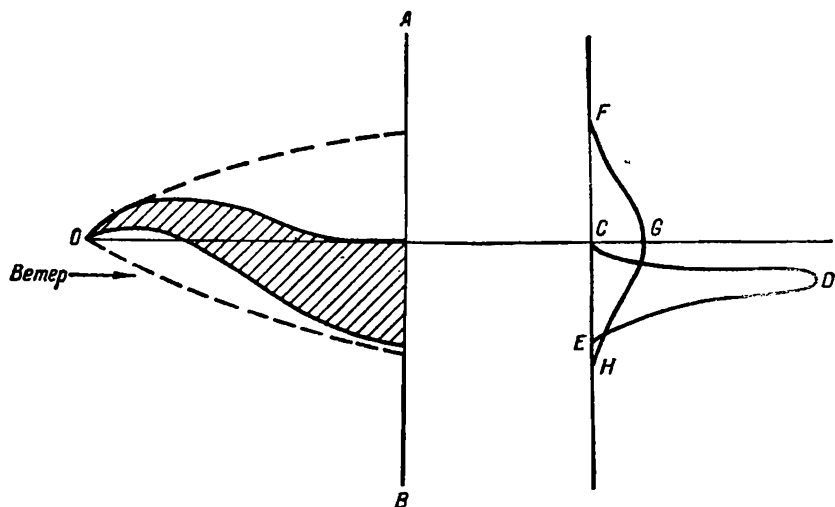


Рис. 8.1. Мгновенный (CDE) и осредненный по времени (FGH) профили концентрации аэрозольного облака от непрерывного точечного источника.

При умеренном ветре дым от непрерывного точечного источника распространяется по ветру в виде длинного конического факела, расширяющегося в вертикальном и горизонтальном направлении по мере удаления от источника. Если смотреть сверху, то в некоторый произвольный момент времени факел имеет вид, показанный штриховкой на рис. 8.1. Он колеблется из стороны в сторону и в течение нескольких минут может покрыть площадь, заключенную между пунктирными линиями. Если произвести мгновенный отбор проб дыма в точках, расположенных вдоль прямой AB , и построить кривую распределения концентрации в поперечном сечении факела, то получится кривая CDE с высоким пиком и узким основанием. Однако, если производится непрерывный отбор проб в тех же точках в течение нескольких минут, то поперечный профиль концентрации FGH становится значительно шире и ниже. В этой главе мы будем иметь в виду именно эти осредненные по времени значения концентрации.

ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ И ТУРБУЛЕНТНОСТЬ

При ламинарном ветре дым смешивался бы с воздухом лишь за счет молекулярной диффузии и степень распыливания облака была бы чрезвычайно мала. Однако естественный ветер обычно турбулентен и характеризуется наличием многочисленных беспорядочно движущихся вихрей различной протяженности, начиная с нескольких сантиметров. Мы еще не имеем полного представления о природе вихрей. Современная метеорология стремится выделить их структуру через соотношение между турбулентными скоростями в разные моменты времени или в разных точках пространства, но для наших целей проще рассматривать вихри как объемы воздуха, которые, подобно молекулам в газе, переносят массу, момент движения и тепло из одного участка пространства в другой за счет непрерывного перемешивания с окружающим воздухом. Если невозможно указать свойства, отличающие отдельный вихрь от остальной массы воздуха, это означает, что данный вихрь полностью «растворился» в окружающем воздухе. Таким образом, распространяющееся по ветру облако аэрозоля непрерывно рассеивается, при этом частицы диффундируют по всем направлениям и концентрация в облаке быстро падает.

Турбулентность нижних слоев атмосферы вызвана как механическими, так и тепловыми процессами. Вследствие трения слоев воздуха о земную поверхность ветер становится порывистым, а тепловая турбулентность обусловлена неустойчивостью воздушных слоев, получающих тепло от нагретой солнцем земли. Степень турбулентности нижних слоев атмосферы сильно зависит от времени дня, облачности и топографии местности. Если нижние слои воздуха не приобретают и не теряют тепла, то и с высотой температура меняется очень мало; атмосфера находится в состоянии безразличного равновесия, и турбулентность воздуха вызывается, главным образом, механическими причинами. С усилением солнечного нагрева устойчивость атмосферы нарушается, падение температуры с высотой увеличивается, и турбулентность значительно возрастает. Температурный градиент, при котором дым быстро рассеивается во всех направлениях, обычно достигается в ясные дни, приблизительно через час после восхода солнца и кончается за час до заката. В ясные тихие ночи тепловое излучение с поверхности земли вызывает *инверсию* температурного градиента. Атмосферная турбулентность при этом минимальна, и рассеяние дыма замедляется чрезвычайно сильно. Таким образом, в степени турбулентности атмосферы вблизи земной поверхности ясно выражены суточные изменения. Из среднего вертикального температурного градиента и скорости ветра можно составить безразмерную функцию, известную под названием числа Ричардсона. Согласно экспериментальным данным, именно это число, а не указанные выше факторы в отдельности определяет степень турбулентности. Турбулентность проявляется в виде флуктуации

скорости ветра по отношению к среднему значению. Кроме того, флуктуации усиливаются под действием препятствий на пути ветра — деревьев, зданий, пересеченной местности. Резко выраженные топографические особенности (холмы, долины, города) могут вызывать крупные устойчивые вихри. Когда долина нагревается солнцем, воздух движется вверх по склонам и вновь опускается вниз в центре долины. Позднее ветер, дующий вверх по склону, стихает, и в результате вечернего охлаждения воздуха, соприкасающегося с верхними частями склонов, создается «катабатическая» циркуляция, при которой воздушные потоки устремляются вниз по склонам и при наличии источника промышленных выбросов в долине могут возникнуть очень высокие местные концентрации воздушных загрязнений. В городских улицах наличие зданий приводит к появлению крупных вихрей, значительно увеличивающих как вертикальную, так и горизонтальную диффузию, а, следовательно, уменьшающих загрязненность воздуха (исключением является тот случай, когда источник загрязнений закрыт от ветра) *.

Чтобы перейти от чисто качественных описаний к количественной теории турбулентного рассеяния в нижних слоях атмосферы, необходим соответствующий математический аппарат. Он должен оперировать с такими измеряемыми величинами, которые при известной метеорологической структуре нижней атмосферы давали бы возможность рассчитать концентрацию и другие свойства облака в любой точке. Вполне удовлетворительной теории турбулентной диффузии еще не создано, однако существует несколько приближенных теорий.

НАЗЕМНЫЙ ИСТОЧНИК

Два выражения, полученные Сеттоном^{3,4}, позволяют определить концентрацию дыма χ (г/см³) в данной точке облака, если известны скорость эмиссии вещества и некоторые метеорологические данные.

Непрерывный точечный источник, расположенный на уровне земли, производительностью Q г/сек дает:

$$\chi_T(x, y, z) = \frac{2Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp \left[-x^{n-2} \left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{z^2}{C_z^2} \right) \right] \quad (8.1)$$

Непрерывный бесконечно длинный линейный источник, расположенный перпендикулярно направлению ветра, производительностью Q г/(сек · см) дает:

$$\chi_L(x, z) = \frac{2Q}{\pi^{1/2} C_z \bar{u} x^{1-n/2}} \exp \left[-\frac{z^2}{C_z^2 x^{2-n}} \right] \quad (8.2)$$

* С другой стороны, при слабом ветре, особенно ночью, движение воздуха в городских улицах может фактически прекратиться.

Здесь пространственные координаты x , y и z (источник находится в начале координат) относятся соответственно к направлениям вдоль ветра, поперек ветра и к вертикальному; $\bar{u}$ — средняя скорость ветра, C_y и C_z — обобщенные коэффициенты турбулентной диффузии; n — параметр, числовое значение которого изменяется между 0 и 1 в зависимости от устойчивости атмосферы (Сеттон принял $n = 1/5$ при сильной неустойчивости, $1/4$ при нейтральных условиях, $1/3$ для умеренной инверсии и $1/2$ для сильной инверсии).

Интегрирование обеих частей уравнений (8.1) и (8.2) по времени дает соотношения между полным количеством выпущенного источником за определенное время вещества и массой вещества, собранного при непрерывном пропускании дыма в данной точке через фильтр в течение этого же времени. Эти соотношения справедливы независимо от того, будет ли производительность источника постоянной во времени или нет, и полезны на практике, так как проще измерить полный привес фильтра, чем концентрацию. Другой полезный вывод: проинтегрированная по y от $-\infty$ до $+\infty$ концентрация от точечного источника производительностью Q численно равна концентрации на таком же расстоянии от линейного источника с производительностью $Q/\text{см}$.

Из этих уравнений следует, что концентрация прямо пропорциональна производительности источника и приблизительно обратно пропорциональна скорости ветра. Измерения в дымовых облаках подтвердили, что для точечного источника распределение концентрации в поперечном и вертикальном направлениях приближенно выражается гауссовской кривой с тем лишь отличием, что вследствие отражения от поверхности земли вертикальное распределение соответствует лишь одной половине этой кривой. При $n = 1/4$, что соответствует диффузии над поросшей травой ровной возвышенностью в условиях адиабатического градиента, из уравнений (8.1) и (8.2) следует, что максимальная концентрация (соответствующая $y = z = 0$) должна убывать с расстоянием в направлении ветра как $x^{-1,75}$ для точечного источника и как $x^{-0,88}$ для бесконечного линейного источника. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для газовых и дымовых облаков на Британской военно-химической экспериментальной станции в Портоне.

Для предсказания абсолютных значений концентрации в широком диапазоне метеорологических условий формулы (8.1) и (8.2) не всегда удовлетворительны, главным образом, вследствие трудности определения коэффициентов C и неопределенности в выборе параметра n по измерениям профиля скорости ветра. Однако они очень полезны для предсказания рассеяния и распространения аэрозольных облаков, а также при анализе экспериментальных данных о поведении таких облаков в различных атмосферных условиях.

Теория Колдера⁵ в случае диффузии в адиабатических условиях приводит к приближенным формулам:

$$\chi_T = \frac{Q\bar{u} \exp \left[-\frac{\bar{u}}{ku_*x} \left(\frac{y}{a} + z \right) \right]}{2k^2 a u_*^2 x^2} \quad (8.3)$$

$$\chi_L = \frac{Q}{ku_*x} \exp \left(-\frac{\bar{u}z}{ku_*x} \right) \quad (8.4)$$

где k — постоянная Кармана; a — отношение поперечной и вертикальной степени турбулентности; $u_* = (\tau_0/\rho)^{1/2}$; τ_0 — напряжение трения ветра о поверхность земли (см. ¹); ρ — плотность воздуха. С помощью этих уравнений можно выразить концентрацию дыма от точечного или линейного источника, расположенного на уровне земли, через легко определяемые метеорологические величины, а именно: отношение a , которое легко определить из записей порывистости ветра, и скорости трения u_* , которую можно рассчитать по профилю ветра.

Эти данные применимы лишь к условиям малых температурных градиентов (полная облачность, умеренный или сильный ветер). Возрастание градиента приводит к более быстрому рассеянию, особенно по вертикали, тогда как переход от положительного градиента к отрицательному (инверсии) очень заметно уменьшает скорость диффузии. Влияние термической неустойчивости наиболее ясно выражено при слабом ветре. Хотя в теории Колдера, несомненно, устранены некоторые трудности теории Сеттона, однако при сопоставлении результатов вычислений с экспериментальными данными по распространению газа и дыма вплоть до расстояний порядка 1000 м оказывается, что точность формул одинакова. Впрочем, сам Колдер⁵ указывал на применимость своей теории лишь до расстояний порядка 1000 м, так как она основана на предположении, что напряжение трения постоянно по всей высоте атмосферного слоя, в котором заключено облако. Для расстояний порядка нескольких километров и, следовательно, высоты облака, измеряемой многими сотнями метров, это предположение уже неверно.

Здесь следует также указать на весьма обширные статистические данные по распределению концентраций в поперечном ветру направлении в случае наземного точечного источника, полученные в США⁶⁻⁹. Важной особенностью этих исследований было то, что они включали точные метеорологические измерения продольных и вертикальных флуктуаций ветра с помощью малоинерционных приборов и проводились в местностях со значительно различавшейся аэродинамической шероховатостью.

ВОЗВЫШЕННЫЙ ИСТОЧНИК

Если газ или дым выпускается из фабричной трубы, то на любом расстоянии от источника концентрация на уровне земли будет меньше, чем от такого же наземного источника. Сеттон получил

выражение для концентрации дыма от непрерывного точечного источника, расположенного на высоте h над землей:

$$\chi(x, y, z) = \frac{Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp\left(-\frac{y^2}{C_y^2 x^{2-n}}\right) \times \\ \times \left\{ \exp\left[\frac{-(z-h)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right] + \exp\left[\frac{-(z+h)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right] \right\} \quad (8.5)$$

При $h=0$ оно переходит в уравнение (8.1), а при $z=0$ дает концентрацию на уровне земли:

$$\chi(x, y) = \frac{2Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp\left[-x^{n-2} \left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{h^2}{C_z^2}\right)\right] \quad (8.6)$$

Отсюда следует, что максимальная концентрация равна

$$\chi_{\max} = \frac{2Q}{\pi e \bar{u} h^2} \left(\frac{C_z}{C_y}\right) \quad (8.7)$$

Точки максимума концентрации удалены от источника на расстояние:

$$x_{\max} = \left(\frac{h^2}{C_z^2}\right)^{\frac{1}{2-n}} \quad (8.8)$$

Таким образом, концентрация дыма на уровне земли возрастает до максимума на расстоянии, приблизительно пропорцио-

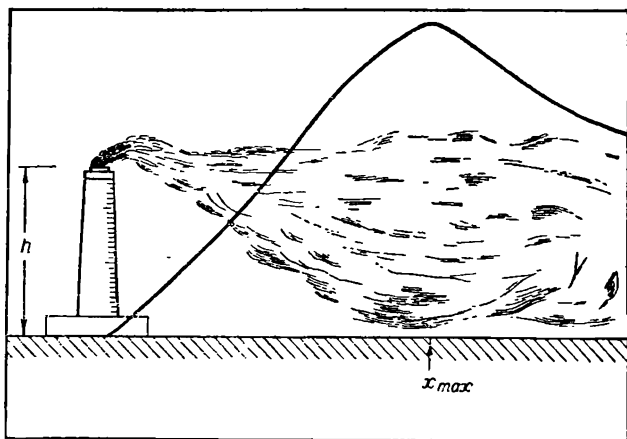


Рис. 8.2. Наглядное изображение изменения приземной концентрации дыма с расстоянием от трубы ⁴.

нальном высоте источника и затем медленно падает до нуля (рис. 8.2). Величина максимальной концентрации прямо пропорциональна производительности источника и обратно пропорциональна квадрату его высоты над землей. Следовательно, высокие дымовые трубы могут значительно снизить загрязненность

воздуха в непосредственной близости от них, однако на расстояниях в несколько километров, влияние высоты источника становится менее заметным¹⁰.

Как показал Сеттон, расстояние от зоны максимальной концентрации до источника значительно изменяется в зависимости от степени турбулентности. В обычных условиях в дневное время это расстояние равно 5—10-кратной высоте источника, но при очень стабильных условиях дымовой факел может уноситься очень далеко. По данным Национальной лаборатории в Брукхевене (США), факел, выпущенный на высоте 110 м в очень стабильных условиях, распространился на расстояние свыше 30 км без заметного изменения его высоты над землей и толщины по вертикали. Это указывает на возможность загрязнения воздуха в отдаленных пунктах утром, когда факел начнет рассеиваться конвекционными токами, тогда как в непосредственной близости от источника воздух может остаться чистым.

Полезные графические решения уравнений, основанных на теории Сеттона, опубликованы Центральным бюро прогнозов США¹¹.

ДИФФУЗИЯ НА СРЕДНИХ РАССТОЯНИЯХ

Формулы Сеттона, первоначально выведенные для расстояний в несколько сот метров, были экстраполированы рядом авторов на гораздо большие расстояния. Недавно Паскуилл¹² предложил практический способ расчета концентрации вплоть до расстояний порядка 100 км от источника. Концентрация выражается в функции углового рассеяния θ и вертикального рассеяния h ; при этом условно принимается, что концентрация на контуре факела равна 0,1 концентрации на его оси у поверхности земли.

На расстоянии d по ветру концентрация C_0 на уровне земли на оси факела от точечного источника производительностью 1 г/мин равна:

$$C_0 = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{u d \theta h} \text{ г/м}^3$$

причем u выражается в м/сек, d — в км, θ — в градусах и h — в м. Величина C_0 равна также количеству вещества, собранного на фильтре при прохождении облака, если из источника выпускается за некоторый промежуток времени 1 г вещества, а скорость засоса через фильтр равна 1 м³/мин. Так как в уравнениях Сеттона концентрация обратно пропорциональна скорости ветра, то для расстояний менее ~1,5 км уравнения Паскуилла и Сеттона приблизительно совпадают как по форме, так и численно.

Паскуилл дал подробные указания, как следует рассчитывать h и θ по данным измерений турбулентности, а при отсутствии последних выбирать значения h и θ в зависимости от погоды и прочих условий. Рассматриваются шесть типов атмосферной устойчивости, от солнечной летней погоды со слабым ветром до условий, соответствующих ясной ночи с ветром 2—3 м/сек.

Для подробного знакомства с методикой расчета распределения концентрации на уровне земли следует обратиться к оригиналу¹². При поднятии источника над землей приземная концентрация вблизи него значительно уменьшается, но по мере того, как облако расширяется по вертикали, положительный эффект эмиссии с возвышенного источника постепенно теряется и на расстоянии от источника равном $10 h$ концентрация на уровне земли составляет $\sim 0,98$ концентрации от наземного источника. В черте города или в промышленном районе степень расширения факела может увеличиваться вследствие дополнительной динамической турбулентности, возникающей у зданий, но этот эффект, по-видимому, имеет значение лишь вблизи от источника; в этом случае следует, впрочем, учитывать и дополнительное влияние нисходящих течений.

Кроме простоты теория Паскуилла имеет то крупное преимущество, что в ней фигурируют размеры факела θ и h , легко наблюдаемые визуально. Поэтому вероятность того, что для них будут приняты неверные значения, меньше, чем для виртуальных коэффициентов диффузии Сеттона.

ОСАЖДЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ АТМОСФЕРЫ

Приведенные выше формулы применимы лишь к аэрозолям с настолько мелкими частицами, что можно пренебречь потерями за счет их осаждения. При наличии крупных частиц выпадение на землю может сильно уменьшить концентрацию аэрозоля. Частицы разных размеров, выпущенные с некоторой высоты h над землей, при ламинарном ветре осели бы на землю на расстояниях hu/v по горизонтали (где u — скорость ветра, а v — скорость оседания частицы). Таким образом, частицы с малой скоростью оседания достигли бы земли лишь очень далеко от источника. В турбулентной атмосфере частицы переносятся к поверхности земли турбулентной диффузией и осаждаются на поверхности за счет седиментации, инерционного осаждения, диффузии и, возможно, также под действием электрического поля Земли. Взаимодействие факторов, управляющих осаждением аэрозолей из атмосферы, весьма сложно и еще недостаточно изучено. Все же полезно оценить скорость осаждения хотя бы приблизительно, предполагая, что вертикальное распределение вещества в облаке не изменяется в процессе осаждения и что скорость выпадения (количество вещества, выпадающего на единице площади за секунду) в любой точке вдоль пути облака выражается произведением концентрации аэрозоля у самой земли χ и скорости оседания частиц v . Используя метод, примененный при оценке осаждения взвешенных в воздухе спор¹³ и для расчета радиоактивных выпадений¹⁴, мы можем вычислить количество вещества, выпавшего из облака от непрерывного наземного точечного источника, заменив постоянную производительность источника Q величиной $Q(x)$. Последняя представляет

собой массу вещества, пересекающую в единицу времени вертикальную плоскость, перпендикулярную направлению ветра и находящуюся на расстоянии x от источника. Запишем:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = - \int_{-\infty}^{+\infty} v\chi(x, y, z) dy = - \frac{2vQ(x)}{\pi^{1/2} C_z \bar{u} x^{1-n/2}} \quad (8.9)$$

Интегрируя это уравнение*, можно получить выражение для исправленной на эффект выпадения частиц производительности источника:

$$Q(x) = Q \exp\left(-\frac{4vx^{n/2}}{\pi^{1/2} C_z \bar{u} n}\right) \quad (8.10)$$

Подставляя $Q(x)$ в уравнение (8.6) вместо Q , получим выражение для исправленного значения концентрации в точке x, y, z :

$$\chi(x, y, z) = \frac{2Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp\left(-\frac{4vx^{n/2}}{\pi^{1/2} C_z \bar{u} n}\right) \exp\left[-x^{n-2} \left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{z^2}{C_z^2}\right)\right] \quad (8.11)$$

При этом скорость выпадения в точке x, y равна:

$$v\chi = \frac{2vQ}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp\left(-\frac{4vx^{n/2}}{\pi^{1/2} C_z \bar{u} n}\right) \exp\left(-\frac{x^{n-2} y^2}{C_y^2}\right) \quad (8.12)$$

Максимальную приземную концентрацию облака и скорость выпадения в любой точке на его оси можно теперь вычислить по уравнениям (8.11) и (8.12) при $y=z=0$, если заданы производительность источника и метеорологические параметры.

На любом расстоянии x в направлении ветра максимум выпадения будет достигаться при определенной скорости оседания $v_{\max}(x)$, которую можно вычислить, дифференцируя уравнение (8.12) по v и приравнявая результат нулю. При этом мы получим выражение

$$v_{\max}(x) = 0,25\pi^{1/2} C_z x^{-n/2} \quad (8.13)$$

которое при $n=0,25$; $\bar{u}=5$ м/сек; $C_z=0,12$ превращается в

$$v_{\max}(x) = 0,0665x^{-0,125} \text{ м/сек} \quad (8.14)$$

Путем аналогичного преобразования можно учесть осаждение в формуле Сеттона для концентрации от возвышенного точечного источника. Расчеты выпадений были опубликованы в ряде других работ^{15, 16}. В первой из них определено, какая часть монодисперсного облака выпадает в открытой ровной местности на различных расстояниях по ветру от непрерывного линейного наземного источ-

* В уравнении (8.9) и последующих v — эффективная скорость оседания, определяемая отношением массы осадка, выпавшего за 1 сек на 1 см² поверхности земли, к приземной весовой концентрации аэрозоля.

ника. Построены графики, изображающие долю облака, выпавшую на единице расстояния, в функции расстояния от источника, его высоты, диаметра частиц и атмосферных условий¹⁷. Эти графики ясно указывают, что с уменьшением атмосферной турбулентности максимальная скорость выпадения аэрозолей растет, а точка максимального осаждения смещается в направлении ветра, и этот эффект тем сильнее, чем мельче частицы и чем слабее атмосферная турбулентность. Все эти расчеты применимы, конечно, лишь в случае диффузии облака над ровной поверхностью без деревьев, кустарников или крупных зданий. Вопросы аэродинамики проникновения частиц сквозь листву и их осаждения на неподвижных или летающих насекомых затрагиваются в упомянутой статье¹⁵.

ВЫПАДЕНИЕ ПЫЛИ, ВЫБРАСЫВАЕМОЙ ДЫМОВЫМИ ТРУБАМИ

Прежде чем применять изложенные принципы к расчету скорости выпадения или концентрации взвешенной в воздухе пыли, выходящей из фабричных труб, следует принять во внимание некоторые дополнительные факторы. На расстоянии в несколько сот метров от трубы дымовой факел постепенно поднимается вверх благодаря начальной скорости, с которой газы выходят из трубы, а также вследствие их меньшей плотности по отношению к воздуху. Поэтому эффективная высота точки эмиссии пыли больше высоты трубы и тем больше, чем горячее дым. По мере подъема факела он охлаждается за счет адиабатического расширения. Если температурный градиент атмосферы меньше адиабатического, то температура факела понизится в конце концов до температуры окружающего воздуха, и подъем прекратится. Эти эффекты приняты во внимание в расчетах выпадения пыли, выбрасываемой дымовыми трубами¹⁸. Если пыль со скоростью свободного падения частиц v выпускается горизонтально на эффективной высоте H при скорости эмиссии Q и при горизонтальной скорости ветра u , то средняя скорость выпадения в точке P земной поверхности на расстоянии x от основания трубы выразится следующим образом:

$$32 \cdot 10^{-4} \frac{Qb}{H^2} \frac{\left(\frac{20H}{x}\right)^{\frac{20v}{u}+2}}{\Gamma\left(\frac{20v}{u}\right)} \exp\left(-\frac{20H}{x}\right) \quad (8.15)$$

где b — доля времени, в течение которого направление ветра отклоняется не более, чем на 45° от линии, соединяющей основание трубы с точкой P ; Γ — гамма-функция. Если v и u выражаются в метрах в секунду, H и x — в метрах, а Q — в граммах в секунду, то можно записать:

$$\text{Средняя скорость выпадения} = \frac{Qb}{H^2} \cdot 3,5 \cdot 10^3 \cdot F\left(\frac{v}{u}, \frac{x}{H}\right) \frac{\text{тонн}}{\text{км}^2 \cdot \text{год}}$$

где

$$F\left(\frac{v}{u}, \frac{x}{H}\right) = 1,01 \frac{\left(\frac{20H}{x}\right)^{\frac{20v}{u}+2}}{\Gamma\left(\frac{20v}{u}\right)} \exp\left(-\frac{20H}{x}\right) \quad (8.16)$$

Сократить расчеты при оценке скоростей выпадения помогает график функции F для различных значений v/u и x/H (рис. 8.3). Если по ветру, дующему с известной скоростью, выпускаются частицы одинаковой величины, то среднюю скорость выпадения пыли можно вычислить непосредственно по формуле (8.16). Однако в действительности выбрасываемая из труб пыль обычно содержит частицы разных размеров, и поэтому среднее значение $F(v/u, x/H)$ должно вычисляться из отдельных значений, соответствующих процентному содержанию частиц каждого размера в общей массе пыли. Метод иллюстрируется расчетами для конкретных случаев выпадения пыли^{18, 19}.

На основании результатов экспериментальной проверки приведенного выше выражения для скорости выпадения пыли можно, по-видимому, заключить, что теоретические и наблюдаемые данные различаются не более чем в 2 раза. Такая степень согласия достаточна для многих целей, но для уточнения следует, однако, провести еще большую работу; например, коагуляция пыли может значительно исказить результаты расчетов.

ВЫМЫВАНИЕ ПЫЛИ ДОЖДЕМ

Хорошо известно, что дождь вымывает аэрозольные частицы из атмосферы; интересно подсчитать порядок величины этого эффекта. Оседание и инерционное осаждение истощают лишь самые нижние слои аэрозольного облака, дождь же уносит частицы из всей массы облака, если оно находится ниже дождеобразующего слоя. Во время падения дождевые капли собирают взвешенные в воздухе частицы, и это приводит к существенному увеличению скорости выпадения аэрозолей.

Рассмотрим 1 см³ монодисперсного аэрозоля, через который падают со скоростью v сферические водяные капли одинакового диаметра d . Пусть в момент времени t концентрация водяных капель равна N , а концентрация частиц аэрозоля n . Коэффициент захвата частиц каплями E зависит от диаметра и скорости капель, а также от диаметра частиц, и скорость уноса их каплями выразится следующим образом:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\pi d^2}{4} E v n N \quad (8.17)$$

В случае естественного дождя, содержащего капли с широким диапазоном размеров, доля аэрозольных частиц, захваченных за 1 сек, равна $p = \sum \frac{\pi d^2 E v N}{4}$, причем суммирование производится

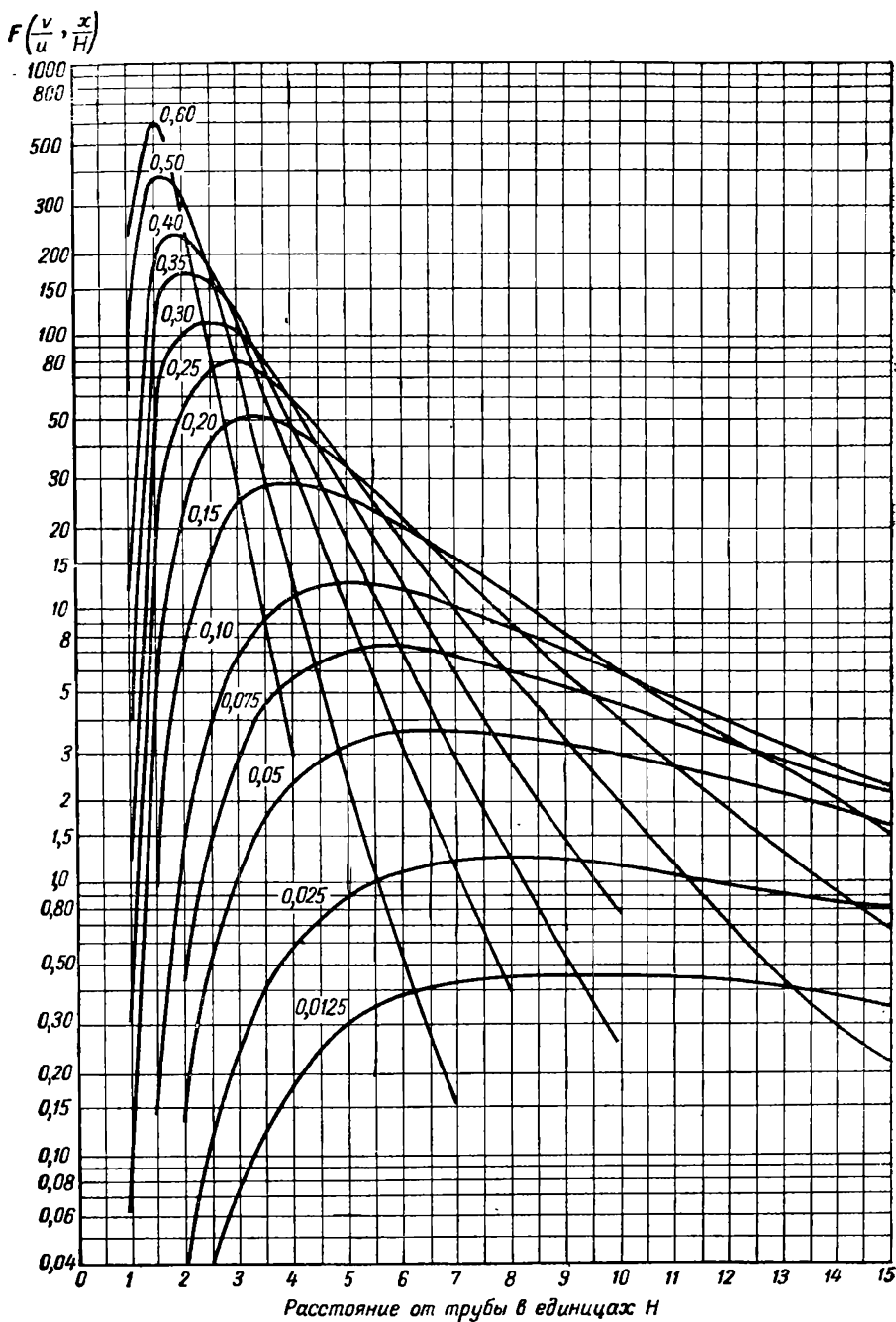


Рис. 83. Изменение скорости выпадения с расстоянием от трубы для частиц разных размеров¹⁸.
Цифры на кривых — отношение v/u .

по всей области размеров дождевых капель. Таким образом, отношение концентрации частиц в аэрозольном облаке в момент времени t к начальной концентрации n_0 выразится уравнением:

$$\frac{n}{n_0} = \exp(-pt) = \exp\left(-\sum \frac{\pi d^2}{4} E v N t\right) \quad (8.18)$$

Численные значения коэффициента захвата E были рассчитаны в связи с изучением роста дождевых капель путем слияния их с более мелкими капельками²⁰. Эти значения были получены без

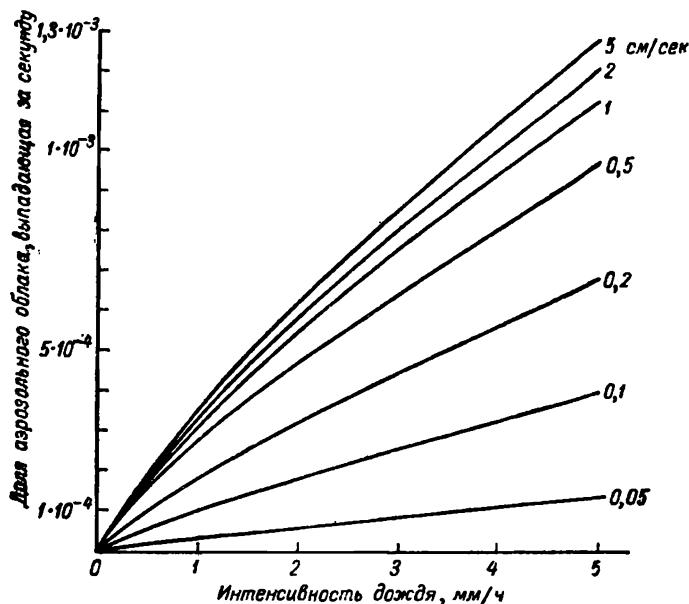


Рис. 8.4. Вымывание аэрозольных частиц дождем¹⁴.
Цифры на кривых — скорость оседания аэрозольных частиц.

учета конечного размера и собственной скорости оседания мелких капелек, но вносимая этим ошибка была исправлена при составлении табл. 6.2 (стр. 191). Из нее видно, что при диаметре частиц (с плотностью 1) меньше ~ 4 мк $E \leq 0,17$ для дождевых капель любого размера. Однако при диаметре частиц 8 мк для капель крупнее ~ 800 мк $E > 0,5$, а для более крупных частиц и капель E еще выше. Таким образом, при частицах мельче 4 мк уменьшение концентрации аэрозоля за счет вымывания дождем незначительно, тогда как для более грубых аэрозолей этот эффект, по-видимому, становится заметным. Вымывание частиц дождем рассчитывается путем подстановки в уравнение (8.18) соответствующих значений E и v и данных по распределению капель дождя по размерам.

Результаты некоторых интересных расчетов такого рода приведены на рис. 8.4. При интенсивности дождя 1 мм/ч и диаметре

аэрозольных частиц (с плотностью 1) 10 мкг $n/n_0 = \exp(-2,2 \cdot 10^{-4}t)$, так что через час концентрация аэрозоля падает до 0,45 начальной величины.

Чтобы учесть вымывание дождем, мы можем записать уравнение (8.6) в виде¹⁴:

$$\chi(x, y, z) = \frac{2Q \exp\left(-\frac{px}{u}\right)}{\pi^{1/2} C_y C_z x^{2-n}} \exp\left[-x^{n-1} \left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{z^2}{C_z^2}\right)\right] \quad (8.19)$$

Отсюда по заданным значениям p можно найти концентрацию аэрозоля в любой точке. Аналогичным способом можно преобразовать уравнение (8.5) с тем, чтобы учесть потерю аэрозоля за счет вымывания дождем в облаке от возвышенного источника.

Легко вычислить массу аэрозоля, выпадающего за 1 сек за счет вымывания в точке $(x, y, 0)$, равную произведению p на интеграл от концентрации облака, взятой по высоте над этой точкой, т. е.

$$p \int_{z=0}^{\infty} \chi(x, y, z) dz = \frac{pQ \exp\left(-\frac{px}{u}\right)}{\pi^{1/2} \bar{u} C_y x^{1-n/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{C_y^2 x^{2-n}}\right) \quad (8.20)$$

Скорость выпадения с дождем не зависит от пространственного распределения концентрации в аэрозольном облаке при условии, что дождь падает через все облако. Поэтому выражение (8.20) применимо также для возвышенного источника, отличаясь лишь соответствующим значением C_y . Некоторое представление об относительном значении вымывания дождем по сравнению с другими видами осаждения дает рис. 8.5, на котором отложены скорости выпадения, рассчитанные по уравнениям (8.20) и (8.12) для точек, лежащих на оси облака от наземного источника в зависимости от расстояния от него по ветру.

Как видно из графиков, в нескольких километрах от источника скорость вымывания дождем может превысить скорость выпадения за счет других причин. Полевые измерения вымывания спор ликоподия, выпущенных из искусственного источника, дали удовлетворительное согласие с расчетными данными²². Однако расчеты могут давать завышенную величину вымывания, так как они основаны на предположении, что все сталкивающиеся с каплями частицы удерживаются ими, между тем, ясно, что в случае плохо смачиваемых частиц это не так. Результаты полевых опытов с несмачиваемыми и смачиваемыми флуоресцентными порошками, выпускавшимися с самолета во время дождя²³ показывают, что коэффициент захвата несмачиваемой пыли значительно ниже теоретического значения. Из теоретической работы Пембертона²⁴ следует, что для частиц с медианным диаметром 2 мкм при интенсивности дождя $2,5 \text{ мм/ч}$ в течение нескольких часов может быть вымыто 90% смачиваемых и лишь $\sim 25\%$ несмачиваемых частиц.

Коэффициент инерционного захвата частиц порядка $0,1 \text{ мк}$ дождевыми каплями очень мал^{25,26}, но атмосфера может очищаться от мелких частиц и путем их диффузионного осаждения на каплях. При обсуждении вопроса о вымывании радиоактивных осколков Гринфилд²⁷ учел возможность коагуляции очень мелких частиц с облачными капельками и последующего выпадения этих капелек в виде дождя. Его расчеты, выполненные для типичных условий, показывают, однако, что вымывание происходит, главным образом, путем прямого захвата частиц падающими каплями.

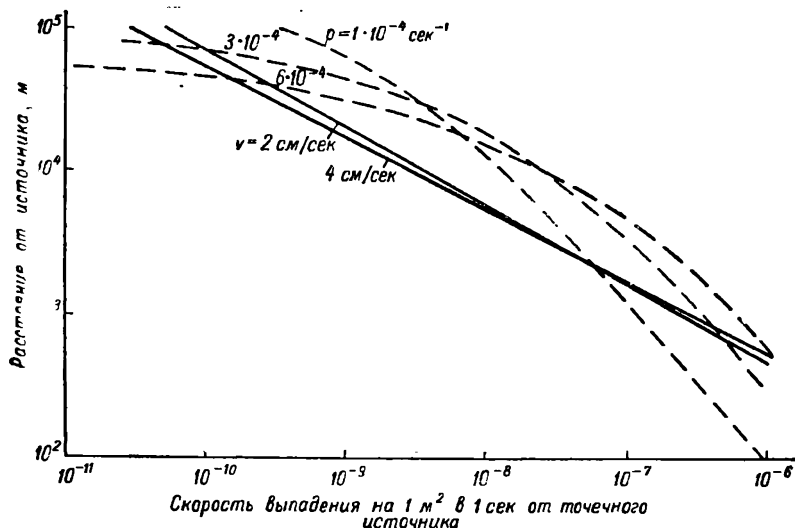


Рис. 8.5. Вычисленная скорость выпадения аэрозольных частиц от точечного источника за счет осаждения и вымывания дождем при скорости ветра 5 м/сек ¹⁴:
 — — — — осаждение дождем; — осаждение в отсутствие дождя.

Впрочем, этот вывод сделан в предположении, что средний диаметр частиц равен 2 мк . Вымывание же субмикронных частиц, по-видимому, вызывается другими процессами²⁸.

Осаждение частиц под действием градиента концентрации пара рассмотрено на стр. 201. Из расчетов эффективности этого процесса следует, что процент субмикронных частиц, захваченных растущими каплями облака, незначителен. Например, 100 водяных капель в 1 см^3 , вырастая до радиуса в 10 мк , захватили бы лишь $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ общего количества аэрозоля, находящегося в этом объеме воздуха²⁹.

Недавно были опубликованы результаты лабораторного исследования механизма осаждения аэрозолей, полученных путем взрыва тонких металлических проволочек³⁰. Было проведено три группы опытов: в камеру с аэрозолем вводилась 1) угольная пыль, 2) негигроскопический дым и 3) гигроскопический аэрозоль, образовавшийся при гидролизе паров SiF_4 во влажном воздухе. В по-

следнем случае осаждение было наибольшим, очевидно, вследствие увлечения частиц водяным паром, конденсирующимся на капельках.

ПЕРЕНОС АЭРОЗОЛЕЙ НА БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ

Хорошо известно, что пыль, пыльца и споры, попавшие в атмосферу в результате естественных процессов, могут переноситься на сотни и даже тысячи километров. Поразительным примером может служить извержение вулкана Кракатау в 1883 г., во время которого пыль распространилась, по крайней мере, на 11 000 км и выпадала в Европе с дождем и снегом. Тесная связь между метеорологическими условиями и переносом пыли в атмосфере была обнаружена во время пыльных бурь. Максимальное расстояние, на которое может переноситься пыль, вообще говоря, определяется скоростью ветра, скоростью вертикальной диффузии, предельной высотой, на которую поднимается пыль, а также скоростью ее оседания. Чем больше отношение высоты, на которую поднимается пыль, к скорости ее оседания, тем дальше она уносится. Таким образом, перенос пыли или пыльцы на очень большие расстояния является, вероятно, следствием быстрого конвективного подъема пыли от источника на значительную высоту и сильного ветра.

Перенос организмов на большие расстояния, обсуждавшийся Джекобсом³¹, — явление хорошо известное, например в связи с поражением пшеницы ржавчиной. Несмотря на то, что споры ржавчины относительно велики ($\sim 15\text{--}20$ мк), они переносятся на многие сотни километров в достаточном количестве, чтобы причинить серьезный ущерб урожаю.

Исследования с помощью меченых частиц (см. ниже) и анализ распространения пылевых облаков и дымовых завес свидетельствуют о том, что для определения направления и скорости распространения, а также вертикального движения аэрозолей в процессе их переноса на большие расстояния необходимо использовать синоптические данные.

В октябре 1957 г. в Уиндскейле, в результате аварии часть уранового топлива в ядерном реакторе распалилась добела, и продукты распада, в основном радиоактивный йод-131, умышленно или случайно были выброшены из трубы. Йод, вероятно, адсорбировался на ядрах субмикронного размера в процессе переноса облака, которое двигалось сперва с северо-запада на юго-восток Англии, а затем восточные ветры пронесли его над южной Англией и Уэллсом. Распределение радиоактивных загрязнений в атмосфере обсуждалось в работах Крабтри³² и Чемберлена^{28, 33}.

Очень мелкие частицы радиоактивных облаков, образовавшихся при испытаниях ядерного оружия, сохраняются во взвешенном состоянии в течение длительного времени и в результате движения воздуха могут переноситься на значительные расстояния. В конце концов они медленно выпадают на землю, причем преимущественно вымываются дождем. Характер радиоактивных

выпадения зависит от того, достигли ли частицы первоначально тропосферы или стратосферы. Мелкие частицы выпадают из тропосферы на землю постепенно в течение нескольких месяцев, причем основной механизм выпадения — вымывание дождем и снегом. За время своего пребывания в тропосфере радиоактивные осколки разносятся вокруг земли, главным образом, западными ветрами. При этом основная их масса выпадает в относительно узкой полосе у экватора, ограниченной приблизительно тридцатыми параллелями.

Медленное выпадение продуктов ядерных взрывов, проникших в стратосферу, происходит под действием различных по характеру процессов переноса. Из-за малой скорости вертикальных течений и недостаточного содержания влаги для вымывания частиц выпадение радиоактивных осколков из стратосферы происходит гораздо медленнее, чем из тропосферы. Радиоактивные вещества могут покинуть стратосферу практически лишь путем переноса воздушных масс, содержащих частицы, в тропосферу. Существует три пути такого переноса: 1) непосредственное перемещение вниз через тропопаузу, 2) перемещение тропопаузы вверх или возникновение ее вновь на большой высоте и 3) турбулентная крупномасштабная циркуляция через разрывы в тропопаузе. Относительное значение этих механизмов зависит от широты и долготы места взрыва и времени года.

Значительные успехи в изучении крупномасштабной диффузии были достигнуты после введения в практику исследования метода меченых флуоресцентных частиц³⁴. Высокая чувствительность метода достигается путем микроскопического подсчета отдельных частиц цинк-кадмий-сульфида при ультрафиолетовом освещении. По этому методу были проведены опыты в штате Нью-Мексико³⁵ (см. главу 12) и в Австралии³⁶. Аналогичные методы в течение нескольких лет использовались на Британской военно-химической экспериментальной станции в Портоне в связи с метеорологическими исследованиями диффузии льдообразующих аэрозолей, применяемых для искусственного вызывания дождя. Работа, проведенная в Портоне^{12, 37}, частично касалась изучения горизонтального рассеяния аэрозолей, но основной ее целью было получение надежных данных о вертикальной диффузии. Отбор проб из облака, создаваемого линейным источником меченых частиц, производился приборами, укрепленными на канате привязного аэростата, что позволило получить данные о вертикальном распределении аэрозоля на расстоянии ~80 км от источника*. Полученные данные указывают на более или менее постоянную концентрацию (по высоте) в конвективных слоях атмосферы и довольно резкий спад у нижней границы высокого инверсионного слоя (в исследованном случае на высоте ~1000 м). Кроме того, обнаружено, что в отсутствие конвекции, но без заметной стабилизации атмосферы у земной поверхности вертикальная диффузия может быть очень слабой. В двух опытах было установлено, что аэрозольное облако содержалось в основном в слое высотой 600 м над землей, хотя в одном из опытов аэрозоль выпускался на высоте 300 м. Такое медленное вертикальное рассеяние заслуживает тем большего внимания, что при экстраполяции данных по переносу аэрозолей на малые расстояния получилось бы облако высотой 3300 м. Во всяком случае,

* В таких опытах следует учитывать возможность кажущегося уменьшения числа взвешенных в воздухе частиц цинк-кадмий-сульфида с ростом расстояния от источника, обнаруженного Эгглтоном и Томпсоном³⁹. Этот эффект может быть результатом ослабления яркости флуоресценции частиц.

эти наблюдения качественно согласуются с измерявшейся в этих опытах малой вертикальной порывистостью ветра до высоты порядка 1 км. Эти данные, наряду с другими измерениями, сделанными на средних расстояниях, согласуются с новой статистической теорией рассеяния групп частиц (в отличие от сплошного факела).³⁸ Эта теория позволяет оценить величину рассеяния по одной лишь суммарной интенсивности турбулентности, хотя для более подробного анализа необходимо знание энергетического спектра турбулентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sutton O. G., *Micrometeorology*, New York, 1953.
2. Pasquill F., *Atmospheric Diffusion*, London, 1962.
3. Sutton O. G., *Proc. Roy. Soc. A*, **135**, 143 (1932).
4. Sutton O. G., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **73**, 257, 426 (1947).
5. Calder K. L., *Proc. U. S. Tech. Conf. on Air Pollution*, New York, 1952, p. 775.
6. Cramer H. E., Record F. A., Vaughan H. C., M. I. T. Dept. of Meteorology, Final Report under Contract № AF 19(604)-1058, 1958.
7. Barad M. L., *Geophysical Research Papers* № 59, vol. I and II, G. R. D., Bedford, Mass., 1958.
8. Haugen D. A. *Geophysical Research Papers* № 59, vol. III, Bedford, Mass., 1959.
9. Tank W. G., *Bull. Am. Met. Soc.*, **38**, 6 (1957).
10. Bosanquet C. H., Pearson J. L., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1249 (1936).
11. United States Weather Bureau, *Meteorology and Atomic Energy*, Washington, 1955.
12. Pasquill F., *Met. Mag.*, **90**, 33 (1961).
13. Gregory P. H., *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, **28**, 26 (1945).
14. Chamberlain A. C., A. E. R. E. Harwell Report HP/R1261, 1953.
15. Johnstone H. F., Winsche W. E., Smith L. W., *Chem. Rev.*, **44**, 353 (1949).
16. Csanady G. T., *Austral. J. Appl. Sci.*, **9**, 1 (1958).
17. Baron T., Gerhard E. R., Johnstone H. F., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2403 (1949).
18. Bosanquet C. H., Carey W. F., Halton E. M., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **162**, 355 (1950).
19. Hawkins J. E., Nonhebel G., *J. Inst. Fuel.*, **28**, 530 (1955).
20. Langmuir I., *J. Met.*, **5**, 175 (1948).
21. Best A. C., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **76**, 16 (1950).
22. May F. G., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **84**, 451 (1958).
23. McCully C. R. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 9, 1512 (1956).
24. Mernberton C. S., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 168 (1960).
25. Hocking L. M., *Quart. J. Met. Soc.*, **85**, 44 (1959).
26. Picknett R. G., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 160 (1960).
27. Greenfield S. M., *J. Met.*, **14**, 115 (1957).
28. Chamberlain A. C., *Int. J. Air Poll.*, **3**, 63 (1960).
29. Dolphin G. W., Megaw W. J., Rundo J., *Reports on Progress in Physics*, **25**, 363, 1962.
30. Rosinski J., Werle D., Nagamoto C. T., *J. Colloid Sci.*, **17**, 703 (1962).
31. Jacobs W. C., *Compendium of Meteorology*, Boston, 1951, p. 1103.
32. Crabtree J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **85**, 362 (1959).
33. Chamberlain A. C., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **85**, 350 (1959).
34. Perkins W. A., Leighton P. A., Grinnell S. W., Webster F. X., *Proc. 2nd Nat. Air Pollution Symp.*, U. S. A., 1952.
35. Brahm R. R., Seely B. K., Crozier W. D., *Trans. Am. Geophys. Un.*, **33**, 825 (1952).
36. Crozier W. D., Seely B. K., *Trans. Am. Geophys. Un.*, **36**, 42 (1955).

37. Pasquill F., Quart. J. Roy. Met. Soc., 88, 70 (1962).
38. Smith F. B., Hay J. S., Quart. J. Roy. Met. Soc., 87, 82 (1961).
39. Eggleston A. E., Thompson N., Nature, 192, 935 (1961).

Дополнительная литература

40. Андреев П. И., Рассеяние в воздухе газов, выбрасываемых промышленными предприятиями, Стройиздат, 1952.
41. Вопросы турбулентной диффузии и распространения примесей в атмосфере. Сборник статей под ред. М. Е. Берлянда, Гидрометеиздат, 1963.
42. Вопросы турбулентной диффузии в приземном слое атмосферы. Сборник статей под ред. Д. Л. Лайхмана и Л. Г. Качуркина, Гидрометеиздат, 1963.
43. Радиоактивные аэрозоли в атмосфере и их использование в метеорологии, Сборник статей, Атомиздат, 1965.
44. Монин А. С., Усп. физ. наук, 67, 119 (1959).
45. Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха. Сборник переводов под ред. А. С. Монина, ИЛ, 1962.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

**ПРОМЫШЛЕННОЕ
И ГИГИЕНИЧЕСКОЕ
ЗНАЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ**

ВВЕДЕНИЕ

Аэрозоли так широко распространены в природе и встречаются в столь многих областях человеческой деятельности, что в этой книге оказалось возможным привести лишь небольшую часть данных об их промышленном и гигиеническом значении. При отборе материала для этой части главное внимание было уделено практическому применению основных положений физики аэрозолей, изложенных в части I. Поэтому химические и токсические свойства аэрозолей упоминаются лишь для лучшего освещения физической сущности явлений.

Улавливание аэрозолей, образующихся во многих промышленных процессах, необходимо как для извлечения из них ценных веществ (которые могут содержаться и в дисперсной фазе и в газообразной среде), так и для устранения загрязнения окружающей местности, строений и т. д. и вреда, наносимого аэрозолями здоровью населения. Методы улавливания аэрозолей основаны главным образом на механических и электростатических воздействиях на движущиеся частицы. При недостаточной эффективности улавливания, а тем более при полном его отсутствии аэрозоли могут представлять серьезную угрозу, особенно для персонала промышленных предприятий. Помимо химической природы частиц, в основном определяющей профессиональную вредность аэрозолей, большое значение имеет их величина и некоторые другие физические факторы.

Угрозу для здоровья представляют не только пыли, смог и т. п., но и микробиологические аэрозоли. И в этом случае опасность заражения, а также выбор лучших методов дезинфекции и других защитных мероприятий зависит от условий образования и дисперсности аэрозолей.

Некоторые органические пыли, например сахарная или мучная, обладают способностью взрываться и вызывать пожары. Большое значение имеют проблемы распространения пламени в запыленном воздухе и инициирования взрыва электрическими искрами.

Выброс аэрозолей в атмосферу — одна из самых острых гигиенических проблем настоящего времени. Загрязнение атмосферы дымом и золой, химическими и радиоактивными выбросами вызвало необходимость в тщательном изучении концентрации и распределения воздушных загрязнений в различных местностях. Здесь помимо динамических свойств аэрозольных частиц большую

роль играют метеорологические факторы. Ими же в значительной степени регулируется процесс удаления загрязнений из атмосферы. Кроме опасности для здоровья населения атмосферные загрязнения приносят вред строениям, материалам и растительности.

Образование аэрозолей в природе, как метеорологическое явление, хорошо иллюстрирует физические процессы, описанные в главе 2. Серьезного исследования потребовало явление уменьшения видимости в атмосфере туманами и облаками. В последнее время большое внимание уделяется искусственному вызыванию атмосферных осадков, тесно связанному с явлениями образования конденсационных зародышей и роста частиц в парах. Осаждение капелек на самолетах, приводящее к их обледенению, представляет собой частный случай проблемы инерционного осаждения, рассмотренной в главе 6.

Наконец, практическое значение аэрозолей иллюстрируется рядом примеров их применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и военной технике.

Глава 9

УЛАВЛИВАНИЕ *

В настоящей главе рассматривается улавливание взвешенных в газах частиц способами, в основе которых лежат сформулированные ранее законы осаждения и фильтрации аэрозолей. Обеспыливание атмосферы производственных помещений вентиляционными устройствами здесь не рассматривается. Для нас главный интерес представляет удаление взвешенных частиц из запыленных потоков.

Из-за разницы в масштабах способы пылеулавливания, применяемые в лаборатории, не всегда могут быть перенесены на промышленные установки. Особенно важно гидравлическое сопротивление пылеулавливающей системы; если в лаборатории высокое гидравлическое сопротивление зачастую допустимо, то в промышленности экономические соображения делают нецелесообразным применение вентиляторов большой мощности, способных преодолеть такую нагрузку. По этой причине приходится отказываться, например, от высокоскоростных ударноструйных (щелевых) устройств и применять лишь те, в которых сопротивление потоку газа минимально. В фильтрационных установках необходимо избегать слишком большого повышения сопротивления ввиду забивания пылью фильтрующего слоя.

Выбор пылеулавливающего оборудования для конкретных целей зависит от свойств материала — размера частиц, физического и химического состояния, концентрации и объема аэрозоля; от температуры и влажности газообразной среды и, главное, от требуемой степени улавливания.

Последний фактор особенно важен, однако методы определения эффективности улавливания часто ошибочны, ввиду чего данные испытаний промышленных пылеулавливающих установок нередко оказываются ненадежными. Чтобы получить правильную картину работы установки, необходимо иметь подробные данные об аэрозоле и методике его отбора. Эффективность пылеулавливающих

* См. также работы советских авторов ^{64-75, 85-87}. (Прим. ред.)

установок обсуждалась на нескольких симпозиумах, проведенных в последние годы, и в ряде обзорных статей⁴⁻⁹.

Специальные вопросы очистки воздуха и газа в ядерной энергетике рассмотрены в работах Силвермена⁹, Уайта и Смита¹⁰, а также на конференциях по очистке воздуха, созываемых комиссией по ядерной энергии США каждые два года, начиная с 1949 г.; труды этих конференций реферируются в журнале «Nuclear Science Abstracts». Хороший обзор по эффективности и экономичности различных улавливающих устройств опубликован Стермендом^{11, 12}; он дополнен, в свете изменившейся стоимости пылеулавливания, Ундервудом⁸.

Следуя этим авторам, способы улавливания аэрозолей можно разделить на шесть обширных групп:

- 1) гравитационное осаждение;
- 2) сухое инерционное и центробежное улавливание;
- 3) мокрое пылеулавливание;
- 4) электростатическое осаждение;
- 5) фильтрация;
- 6) звуковая и ультразвуковая коагуляция.

Во многих промышленных установках комбинируется несколько способов, число же конструкций, различающихся часто лишь в деталях, огромно. Однако для иллюстрации перечисленных способов можно ограничиться описанием характерных образцов аппаратуры.

ГРАВИТАЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ

В этом способе используется свойство взвешенных частиц оседать под действием силы тяжести при ламинарном движении газа в длинной осадительной камере. При большой объемной скорости течения газа во избежание турбулизации потока должны применяться камеры большого поперечного сечения и длины, однако и при этом осаждаются лишь наиболее крупные частицы. Для уменьшения завихрений вводились отклоняющие перегородки и цепные завесы, а для снижения высоты осаждения частиц — горизонтальные полки (осадительная камера Говарда), но и такие камеры все же выходят из употребления, так как занимают много места. Даже 50-микронные частицы кварца ($\rho = 2,65 \text{ г/см}^3$) падают лишь со скоростью 20 см/сек, поэтому осадительные камеры практически непригодны для частиц диаметром менее 50—100 мк. Тем не менее способ еще применяется, в частности в пищевой промышленности США для осаждения крупных частиц порошков; оставшиеся частицы улавливаются затем с помощью других, более эффективных способов, например циклонов. Этот процесс может быть интенсифицирован путем конденсации водяного пара на частицах. Критический обзор гравитационного способа осаждения приводится в работе Джексона^{13а}.

СУХОЕ ИНЕРЦИОННОЕ И ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Инерционное осаждение основано на стремлении частиц пыли сохранять первоначальное направление движения при отклонении линий тока газа в сторону.

Например, в аппарате Линдерота (рис. 9.1) фильтруемый газ поступает с высокой скоростью в широкий конец конической трубы с большим числом щелей (жалюзи). Форма щелей и угол сужения

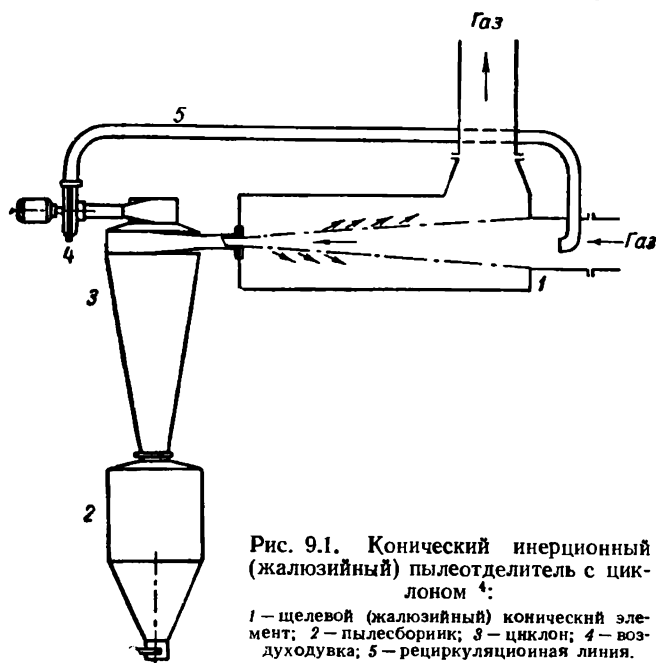


Рис. 9.1. Конический инерционный (жалюзийный) пылеотделитель с циклоном 4:

1 — щелевой (жалюзийный) конический элемент; 2 — пылесборник; 3 — циклон; 4 — воздуходувка; 5 — рециркуляционная линия.

трубы таковы, что воздух выходит через щели, меняя при этом направление своего движения, а пыль, содержащаяся в оставшихся ~5% первоначального объема газа, проходит через узкий конец трубы в циклон. Подробных данных об испытаниях этого аппарата не имеется, однако имеются сведения, что он обеспечивает осаждение 97% пыли, половина которой проходит через сито с отверстиями 200 меш (76 мк). Эффективность пылеотделителей сильно зависит от вида пыли и производительности, поэтому ее можно определить только путем испытаний при разных режимах работы.

Аппарат Колдера—Фокса применяется главным образом для улавливания туманов серной кислоты и состоит из ряда перфорированных листов, причем отверстия в соседних листах сдвинуты по отношению друг к другу. Изменения в направлении газового

потока вызывают осаждение капелек на листьях; эффективность улавливания достигает 97%. Этот тип уловителя, однако, эффективен лишь для капелек крупнее 2 мк. Ферс¹⁴ детально рассмотрел теорию и эффективность этого аппарата, а Джексон^{13b} дал обзор всех типов инерционных пылеуловителей.

ЦИКЛОНЫ

Циклон является, по-видимому, наиболее широко применяемым в промышленности аппаратом для осаждения взвешенных частиц. Аэродинамическая картина, возникающая в циклоне противоточного типа (рис. 9.2), такова. Воздух поступает тангенциально по патрубку *A* внутрь цилиндрической части высотой *h* и описывает спираль к дну конической части, а затем устремляется вверх через турбулизованное ядро у оси циклона на выход. Частицы отбрасываются центробежной силой к стенкам и уносятся вниз вращающимся потоком к герметизированному пылесборнику. Благодаря прочности, простоте и сравнительно низкому сопротивлению циклоны представляют собой излюбленный способ пылеулавливания в тех случаях, когда размер частиц превышает 20 мк, а иногда пригодны даже для частиц размером вплоть до 5 мк.

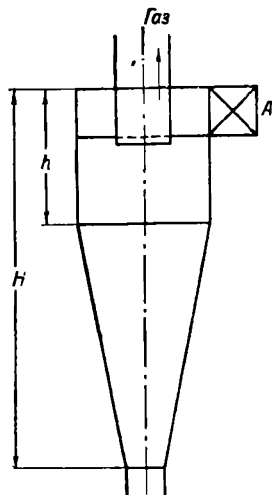


Рис. 9.2. Циклон

Позднее появился прямоточный циклон, в котором запыленный газ поступает с одного конца и проходит по спирали к другому концу; при этом как газ, так и пыль покидают циклон с одного конца: очищенный газ — близ оси циклона, а пыль — близ его стенок. Множество конструкций циклонов обоих типов описано в обзорах Джексона¹³, там же критически оценивается работа различных промышленных моделей.

О качестве работы циклона судят по эффективности улавливания частиц, гидравлическому сопротивлению и пропускной способности. Следует различать общую и фракционную эффективность улавливания. Последняя обычно представляется в виде графика, на который наносится процентное содержание (по весу) задерживаемых частиц в зависимости от их размера. Если известно распределение частиц улавливаемого аэрозоля по размерам, то из кривой фракционной эффективности аппарата может быть вычислена общая его эффективность. Таким образом, последняя зависит от распределения частиц аэрозоля по размерам, и без знания этого распределения нельзя по общей эффективности аппарата судить о его качестве.

Любой циклон может гарантировать осаждение только тех частиц, скорость оседания которых превосходит определенную

величину¹⁵. Эти более крупные частицы увлекают с собой, однако, много мелких, повышая тем самым фактическую эффективность циклона; таким образом, эксплуатационная характеристика циклона конкретного назначения может быть определена лишь практическим испытанием.

Имеются различные мнения об относительных достоинствах одиночных циклонов и батарейных циклонов («мультициклонов»). Согласно Эшману⁴, они обладают большей гибкостью, чем большие одиночные циклоны, поскольку оптимальную входную скорость газа в мультициклонах можно поддерживать, изменяя число циклонов, включенных в работу. Малый диаметр мультициклонов способствует их высокой эффективности. По мнению Шмидта¹⁶ и Леппла², в них достигается высокая эффективность улавливания при очистке больших объемов газов. Стерменд¹² же считает, что теоретически обоснованное преимущество циклонов малого диаметра не может быть достигнуто в полной мере, так как в этом случае сильнее сказывается эффект отскока и срыва частиц пыли со стенок и возврата осажденной пыли в очищенный газ. Кроме того, очень малые циклоны легко забиваются пылью, а их объединение в батареи может снизить эффективность^{13b}.

Разнообразие применения циклонов послужило толчком к весьма большому числу количественных исследований их работы, причем сравнивать полученные результаты с единой точки зрения очень трудно, а кратко резюмировать их невозможно. Анализ работы циклонов дан рядом авторов^{2, 17-19}.

В обзоре Джексона^{13c} приводится полезная эмпирическая зависимость, полученная на основе работы Розина с соавторами²⁰; она выражает диаметр частиц d , улавливаемых циклоном на 50 %:

$$d = \sqrt{\frac{9\eta D_{\text{ц}}}{2\pi N_{\text{об}} V_{\text{ц}} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})}} \quad (9.1)$$

где η — вязкость газа; $D_{\text{ц}}$ — диаметр выходного патрубка циклона; $N_{\text{об}}$ — эффективное число оборотов газового потока в циклоне; $V_{\text{ц}}$ — средняя входная скорость газа; $\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{г}}$ — плотности соответственно частиц и среды. Число оборотов должно определяться экспериментально; обычно оно находится в пределах от 3 до 5.

Вторым показателем работы циклона является величина потери энергии на трение в аппарате, которую удобно выражать в долях скоростного напора на входе в циклон, определяемого формулой²¹:

$$h = \frac{1}{2} \rho_{\text{г}} V_{\text{ц}}^2 \text{ мм вод. ст.} \quad (9.2)$$

где $\rho_{\text{г}}$ выражается в кг/м^3 , а $V_{\text{ц}}$ в м/сек . Джексон^{13b} приводит введенные различными авторами формулы для гидравлического сопротивления циклонов, однако даже лучшие из них могут давать значения, отличающиеся вдвое от наблюдаемых на опыте. С другой стороны, влияние размеров циклонов данной геометрии-

ческой формы на их пропускную способность может быть рассчитано без труда.

В табл. 9.1 приводятся некоторые теоретически вычисленные данные об эффективности циклонов указанной на рис. 9.2 формы.

Данные об эффективности циклонов

Таблица 9.1

$$N_{об} = 5; V_{ц} = 15 \text{ м/сек}; \eta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ пз.}$$

Диаметр циклона, мм	Пропускная способность, м³/ч	Плотность частиц, г/см³	Диаметр частиц, полностью задерживаемых циклоном, мк *
200	290	1,0	4,4
		2,0	3,4
		10,0	1,3
500	1870	1,0	7,0
		2,0	5,0
		10,0	2,2
1500	15600	1,0	12,0
		2,0	8,6
		10,0	3,8

* Данные о минимальном размере частиц, полностью улавливаемых циклонами, явно занижены. Следует заметить, что вполне надежных данных о фракционной эффективности циклонов до настоящего времени не имеется. (Прим. ред.)

Эффективность улавливания в циклоне может не достигать теоретически вычисленной из-за отскока частиц от его стенок и отрыва уже осевших на стенках частиц турбулентными вихрями. Эти ухудшающие работу циклона явления не происходят с жидкими частицами, однако о них имеется слишком мало данных.

Имеются данные²² об эффективности работы циклонов четырех типов: спирального (по существу пылеулавливающего вентилятора); крупного с высокой пропускной способностью; среднего и, наконец, мультициклона (ряд малых циклонов, объединенных в батарею). Все они существенно сокращают количество выбрасываемой в воздух грубой, быстро оседающей пыли, однако сравнительно малоэффективны как средство снижения оптической плотности дыма, выбрасываемого котельными установками, так как снижают ее соответственно лишь на 19, 38, 60 и 65%.

Вообще говоря, высокопроизводительный циклон может обеспечить практически полное улавливание частиц крупнее 30 мк ($\rho = 2 \text{ г/см}^3$); частицы диаметром 5 мк могут быть уловлены лишь на 80%, а 2 мк — менее чем на 40%. Сопротивление такого циклона при пропускной способности 430 000 м³/ч составляет 100 мм вод. ст., для чего требуется вентилятор мощностью ~ 185 кВт.

Из других осадителей центробежного действия можно указать на «Ротоклон», состоящий из вентилятора, помещенного в осадительный кожух; лопасти вентилятора направляют пыль в канал, ведущий в пылесборник².

МОКРОЕ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЕ

При удалении взвешенных частиц с помощью жидкости главная задача состоит в том, чтобы привести частицы в соприкосновение с жидкостью, после чего она удаляется из аппарата. Для указанной цели разработан ряд остроумных методов. Чтобы повысить вероятность удаления частиц из газа, жидкость обычно подают в виде крупных брызг или тумана, и дело сводится к улавливанию мелких частиц более крупными каплями, обладающими гораздо большей скоростью оседания.

Мокрое пылеулавливание осуществляется в оросительных башнях, скрубберах Вентури, циклонных (центробежных) скрубберах и вращающихся промывателях.

В оросительную башню запыленный газ поступает снизу и встречает поток распыленной жидкости. Частицы пыли захватываются падающими каплями; более крупные падают вниз, а более мелкие улавливаются рядом перегородок, с которых жидкость вместе с уловленными частицами стекает в отстойник; очищенный газ выходит из башни сверху. Такой способ, очевидно, может быть эффективным лишь для крупных частиц, поскольку, как показано в главе 6, эффективность захвата мелких частиц крупными каплями низка. Способ был испытан для обеспыливания рудничного воздуха, однако для очень мелких частиц результаты оказались плохими даже при использовании смачивающих добавок.

Стермендом²³ приведены кривые для эффективности улавливания водяными каплями частиц пыли диаметром от 2 до 10 $\mu\text{м}$ с плотностью 2 г/см^3 , основанные на расчетах Бозанке. Эти расчеты, не столь точные, как те, на которых основана табл. 6.2, показывают, что максимальная эффективность захвата мелких частиц пыли достигается при каплях диаметром $\sim 800 \mu\text{м}$ и что эффективность мало изменяется в диапазоне размеров капель 500—1000 $\mu\text{м}$, за исключением самых мелких частиц.

В циклонном скруббере и вращающемся промывателе вероятность соударений частиц пыли с жидкостью повышается путем придания распыленной жидкости вращательного движения, что способствует также быстрому освобождению газа от капелек промывной жидкости.

Особого упоминания заслуживает скруббер Вентури, одно из немногих промышленных устройств, работа которых исследована на научной основе, причем сделана попытка связать эффективность улавливания с инерционными свойствами частиц. Джонс²⁴ описывает его как разновидность циклонного оросительного скруббера Пиза—Энтони, в котором перед циклоном расположена труба Вентури. Орошающая жидкость впрыскивается в горловину трубы или немного не дходя до нее под низким давлением и распределяется в виде жидкой завесы по поперечному сечению горловины, где скорость газа максимальна (см. рис. 9.3). Запыленный газ протягивается через установку вентилятором, обычно установ-

ленным после циклона. Двигаясь со скоростью 60—120 м/сек, газ разбивает жидкость на капли, которые быстро набирают скорость, однако ввиду высокой начальной относительной скорости происходят соударения между каплями и частицами пыли.

Основной расход энергии в горловине скруббера определяется той долей затраченной на ускорение газа работы, которая не возвращается в расширяющейся части трубы Вентури. Ввиду этой потери энергии гидравлическое сопротивление трубы Вентури при

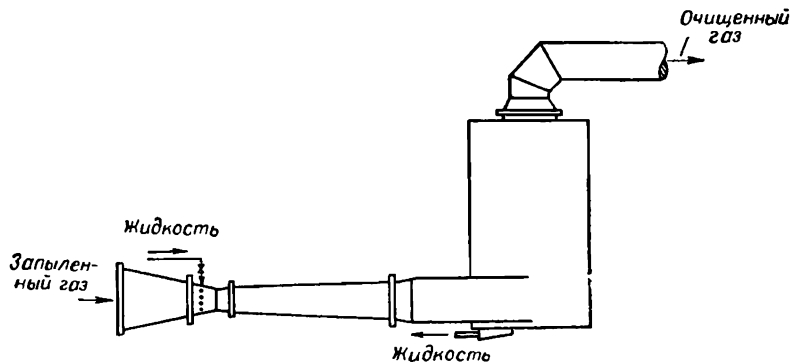


Рис. 9.3. Скруббер Вентури.

средней скорости газа в горловине 135 м/сек и температуре 93°С составляет 225 мм вод. ст.¹⁷.

Подсчитано²³, что при скорости газа 60 м/сек и диаметре капель 50 мк эффективность улавливания в трубе Вентури частиц кварца размером 0,3 мк должна составить 60%. При определении эффективности скрубберов Вентури по отношению к аэрозолям дибутилфталата, сульфита и хлорида аммония с известными диаметрами частиц, лежащими в интервале 0,27—10 мк, было обнаружено, что основным механизмом улавливания здесь является инерционное осаждение, а броуновская диффузия, электростатические заряды и природа аэрозольных частиц играют второстепенную роль, за исключением особых случаев^{24, 25}. Полученным результатам удовлетворяет следующая формула:

$$E = 1 - e^{-kL \sqrt{\psi}} \quad (9.3)$$

где E — эффективность улавливания; k — константа; L — количество жидкости в газе, л/м³; ψ — инерционный параметр, отнесенный к скорости течения в горловине.

На основе практических данных показано²⁶, что при эффективности скруббера Вентури $\geq 90\%$ она является однозначной функцией перепада давления в скруббере.

Для получения наивысшей эффективности улавливания необходима высокая скорость газа в горловине, и в современных установках эта скорость достигает 1200 м/сек.

В табл. 9.2 приведены эксплуатационные данные промышленных скрубберов Вентури типа Пиза—Энтони. При сравнении скрубберов Вентури, оросительных башен, мокрых ударнотруйных скрубберов и дезинтеграторов¹² эффективность улавливания серной кислоты в скрубберах Вентури оказалась неожиданно высокой, что, вероятно, обусловлено утяжелением капелек конденсирующимся на них водяным паром. Масштаб применения мокрых уловителей этого типа сравнительно невелик. Дело в том, что горячие выбросы в них значительно охлаждаются, в результате чего уменьшается подъемная сила дымовой трубы, а это ведет к повышению максимальной концентрации выбросов у поверхности земли.

Таблица 9.2

Данные по промышленным скрубберам Вентури типа Пиза—Энтони

Аэрозоль	Диаметр частиц, мк	Начальная концентрация, г/см ³	Удельный расход воды, л/м ³	Гидравлическое сопротивление, мм вод. ст.	Эффективность, %
Туман серной кислоты	—	6,70	0,40—0,97	225—760	99—100
Дым доменной печи	0,5—2,0	—	—	—	97
Дым SiO ₂	0,01—0,35	—	0,52	250	52,4
	0,01—0,35	—	0,63	280	86,7

Некоторым видоизменением скруббера Вентури является скруббер с инжекцией пара, успешно примененный при очистке газов, образующихся при сжигании радиоактивных материалов²⁷. В другой модификации⁸, предложенной Земрау, запыленный газ предварительно поступает в верхнюю часть камеры, где смешивается с тонкораспыленной водой, затем входит в горловину скруббера, там в результате падения давления происходит конденсация влаги на частицах пыли. За горловиной течение газа замедляется, что приводит к соударениям между капельками и частицами: очистка завершается с помощью грубораспыленной воды. Дым доменных печей, содержащий частицы со средним диаметром 0,3 мк, улавливается в таком четырехступенчатом скруббере Вентури на 99,9% *.

* Особым типом скруббера является разработанный М. Е. Позиним и его сотрудниками⁷⁶ пенный пылеуловитель, в котором запыленный газ барботируется через решетку в воду, образуя на решетке слой быстроразрушающейся пены. (Прим. ред.)

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Электростатическое осаждение следует считать одним из важнейших методов пылеулавливания; оно характеризуется очень низким гидравлическим сопротивлением, может справиться с большими объемами газов, забивание аппаратуры минимально, а ее очистка сравнительно проста. Способ пригоден для самых разнообразных аэрозолей, включая туманы агрессивных кислот, причем хорошо улавливаются и самые мелкие частицы. Начальная стоимость электрофильтров намного выше, чем других пылеулавливающих аппаратов, однако эксплуатационные затраты обычно намного ниже. Электростатическое осаждение с успехом применяют при улавливании пылей и туманов в цементной, сажевой, сернокислотной, металлургической, газовой и других отраслях промышленности, однако самой широкой областью его применения, несомненно, является улавливание летучей золы из дымовых газов электростанций.

История начального развития электростатического осаждения изложена в статье Лоджа²⁸ (1925 г.). С того времени были сделаны многочисленные усовершенствования, коснувшиеся, в основном, различных деталей конструкции, а не самой идеи. Описания установок и их эксплуатационные характеристики даны в статьях Онслоу²⁹ и Хеллиера и Кливса³⁰, а сопоставление теоретической и практической эффективности — в работах Лау и Лукаса³¹, Роуза и Вуда³² и Ундервуда⁸. Исчерпывающая монография об основных принципах и теории электростатического осаждения аэрозолей опубликована Уайтом³³.

Промышленные электрофильтры состоят из ряда заземленных параллельных пластин или труб, через которые пропускаются запыленные газы. Между заземленными поверхностями (осадительными электродами) находятся проволочные коронирующие электроды, на которые накладывается напряжение 25—100 кВ (обычно отрицательное). Механизм электростатического осаждения уже излагался на стр. 202, поэтому теперь нам остается рассмотреть лишь некоторые практические вопросы. В менее распространенном двухступенчатом электроfiltре частицы сперва заряжаются в коронном разряде, а затем проходят систему электродов, поочередно заряженных положительно и заземленных. Двухступенчатая схема применяется главным образом при очистке воздуха от очень мелких частиц. Один электрофильтр этого типа показан на рис. 9.4.

Обычно электроды устанавливаются вертикально; в электрофильтрах пластинчатого типа газ обычно движется горизонтально. Пластинчатые электроды обычно снабжаются жалюзи; полагают, что это способствует удалению осажденной пыли в бункеры и устраняет возможность перехода осевшей пыли обратно во

* См. также советские монографии ^{77, 78, 84}. (Прим. ред.)

взвешенное состояние. Осадок сухой пыли удаляется с электродов путем периодического постукивания молотками или электромагнитными вибраторами и падает в бункер. Для влажных или

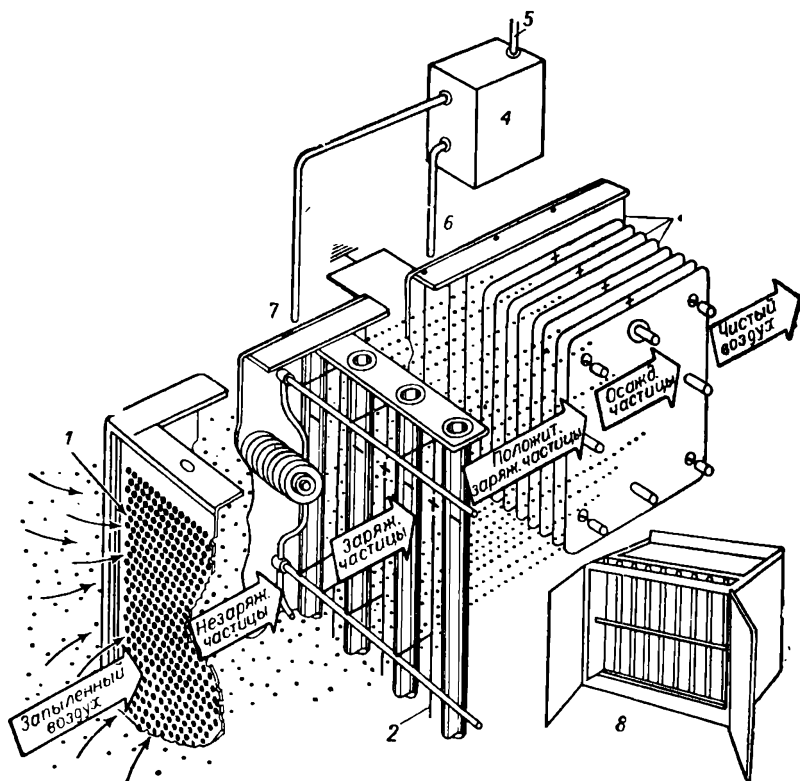


Рис. 9.4. Электрофильтр „Преципитрон“:

1 — решетка для выравнивания потока воздуха; 2 — нонизатор; 3 — осадительные пластины; 4 — источник высокого напряжения; 5 — сеть; 6 — ток 6 кВ (положительный полюс) к трубкам нонизатора; 7 — ток 13 кВ к проволочкам нонизатора; 8 — общий вид осадительного элемента.

липких частиц практикуется орошение осадительных электродов. Такие электроды нередко выполняются в виде группы вертикальных труб, по стенкам которых стекает вниз водяная пленка.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ

Теоретическое выражение для эффективности электрофильтров в отсутствие турбулентности имеет вид ³⁴:

$$\eta = 1 - e^{-\gamma} \quad (9.4)$$

где η — эффективность улавливания

$$\eta = \frac{2uL}{Rv} \quad (9.5)$$

u — скорость дрейфа частиц к электроду; L — длина внешнего электрода; R — его радиус; v — скорость газа.

Из формул (9.4), (9.5) и (6.40) можно рассчитать идеальную кривую эффективности улавливания частиц в функции их размера. Однако действительную форму кривой эффективности можно определить только экспериментальным путем. Тем не менее значения эффективности улавливания, вычисленные по формуле (9.4), не лишены интереса (рис. 9.5). При типичных рабочих условиях значение произведения $\rho E E_0 \approx 40$ для частиц, находящихся вблизи стенки трубчатого электрофилтра, и соответственно выше для частиц, достигающих своего предельного заряда вблизи оси трубы, где напряженность электрического поля наивысшая³¹. Кривые рис. 9.5 указывают на более высокую эффективность улавливания крупных частиц, однако практически установлено, что величина ее одного порядка как для крупных, так и для мелких частиц.

Для характеристики работы электрофилтра в практических условиях можно сравнить эффективную скорость дрейфа (э. с. д.) частиц к электродам, вычисленную при помощи формул (9.4) и (9.5), с теоретической скоростью.

Анализируя таким путем работы ряда авторов, Ундервуд установил, что труднее всего осаждаются частицы диаметром 1—4 мк; при этом на кривой зависимости э. с. д. от скорости газа имеется максимум, по одним данным, при скорости 1,8 м/сек, а по другим — при 4,8 м/сек.

Другие отклонения опытных данных от теории связаны, главным образом, с прилипанием частиц к электродам и аномальным электрическим сопротивлением осадка пыли. Прилипание частиц ведет к скоплению пыли на поверхности электродов, а это вызывает пробой филтра и ограничивает допустимое напряжение на электродах. Проводящая пыль имеет тенденцию нарастать на коронирующих электродах, тем самым повышая их диаметр и уменьшая или даже подавляя коронный разряд.

Низкое сопротивление слоя пыли ($< 10^4$ ом·см) ведет к быстрой разрядке осажденных частиц при соприкосновении

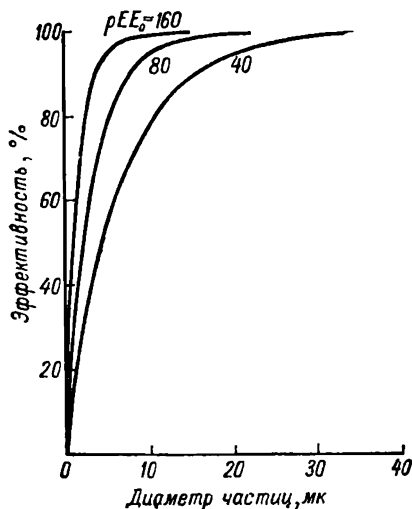


Рис. 9.5. Изменение эффективности электрофилтра с изменением размера частиц³¹.

с осадительными электродами; при этом электростатические силы, удерживающие частицы на электродах, исчезают, и частицы уносятся газом. При отрыве осадка тонкой пыли от электродов образуются большие агрегаты, а в случае грубой пыли — мелкие, частично уносимые потоком газа, потому что силы адгезии тем больше, чем мельче частицы³¹. С другой стороны, высокое электрическое сопротивление пылевого осадка ($>2 \cdot 10^{10}$ ом·см) препятствует стеканию зарядов к электродам, вызывая локальные очаги интенсивного коронного разряда и обратную ионизацию.

Теория и практика электростатического осаждения показывают, что современные электрофилтры не могут обеспечить 100%-ной эффективности улавливания, так как не все мельчайшие частицы достигают осадительных электродов из-за малой скорости их дрейфа и турбулентности газового потока, а крупные частицы легко срываются со стенок и уносятся потоком. Моделирование электрофилтров ведет к существенным ошибкам, и действительная эффективность улавливания может быть определена только испытаниями реальных аппаратов.

В крупных установках, состоящих из ряда одинаковых осадительных элементов, достаточно испытать один, при условии, что воздушный поток распределен равномерно по всем элементам; тогда эффективность одного элемента отражает эффективность установки в целом.

Электрофилтры могут работать в широком диапазоне температур и давлений. По мнению Спроула³⁵, максимальная температура очищаемого газа не должна превосходить 360°С, иначе аппаратура может покоробиться, однако Леппл² сообщает об установках, работающих при температурах вплоть до 1200°С. Сухие газы можно очищать при очень низких температурах, вплоть до —70°С, без заметного снижения эффективности улавливания. Наихудшие температурные условия лежат в диапазоне 90—150°С, в особенности если газ очень сух; здесь сопротивление пыли особенно велико, и она вызывает максимальную обратную ионизацию. Улавливание становится особенно трудным, когда сопротивление пыли поднимается выше $2 \cdot 10^{10}$ ом·см³⁶. Указанные затруднения можно до некоторой степени преодолеть путем увлажнения газа, изменения его температуры или введения некоторых веществ, повышающих проводимость пыли. Если слишком низкое сопротивление пыли вызывает большой унос частиц, можно установить после электрофилтра циклон, что практикуется, например, в производстве сажи³⁵. Температура и влажность газа могут иметь существенное влияние на процесс ионизации газа и создают более или менее благоприятные условия для осаждения частиц³⁷.

Общая эффективность электрофилтров обычно превышает 90%, достигая почти 100% при тщательно регулируемых условиях. Многие данные об эффективности электрофилтров ненадежны из-за отсутствия сведений о методике отбора проб. Надежные данные приводятся в ряде работ^{3, 8, 18, 36}.

ФИЛЬТРАЦИЯ

Фильтрация применяется при очистке газов от частиц самых различных размеров, однако высокие достоинства этого метода в полной мере проявляются при улавливании высокодисперсных аэрозолей. Учитывая легкую забиваемость фильтров пылью, грубые частицы целесообразно улавливать с помощью других методов, в данном случае не менее эффективных, но для очень мелких частиц другие методы непригодны. Преимуществами фильтрации следует считать низкую стоимость оборудования и высокую эффективность улавливания; к недостаткам же относятся высокое гидравлическое сопротивление фильтров, если требуется сочетать высокую эффективность улавливания с малыми габаритами фильтра, и быстрое забивание фильтра пылью с вытекающими отсюда повышенными затратами. Широко применяется фильтрация при кондиционировании воздуха, особенно когда к степени очистки воздуха предъявляются очень высокие требования, как например в производствах фото- и киноматериалов и антибиотиков.

Механизм процесса фильтрации аэрозолей уже описан в главе 6. В фильтрации крупных частиц участвуют зацепление и инерционное осаждение, а для очень мелких частиц основную роль играют броуновская диффузия, зацепление и электрические эффекты. Если известна скорость течения аэрозоля, то с помощью приведенных в главе 6 формул можно рассчитать диаметр изолированного волокна, обладающего требуемым коэффициентом захвата частиц заданного размера. Однако ввиду различия между обтеканием изолированного волокна и системы волокон в реальных фильтрах, их эффективность можно определить лишь экспериментально.

Когда размеры фильтра не имеют особого значения, для некоторых целей вместо волокон можно использовать слой фракционированного песка^{9, 38}. В установках высокого давления, где зачастую величина гидравлического сопротивления фильтра не играет роли, оказываются применимыми керамические фильтры*.

ТКАНЕВЫЕ ФИЛЬТРЫ **

Текстильные ткани применяются для фильтрации аэрозолей в тех случаях, когда уловленные частицы могут быть удалены из ткани или когда концентрация пыли настолько мала, что частой замены ткани не требуется. К этой группе относятся в основном рукавные фильтры, соединяемые в батареи. Обычно применяются шерстяные и хлопчатобумажные ткани; в последние годы вошли в употребление также синтетические ткани из полиэтилена, полистирола и терилена. Предельная рабочая температура, обеспечивающая

* См. книгу К. Агте и К. Оцетека⁷⁹. (Прим. ред.)

** См. также книгу Г. М. Гордона и И. А. Аладжалова⁸⁰. (Прим. ред.)

приемлемый срок службы фильтра, составляет 70° С для хлопчатобумажных тканей и 100° С для шерстяных.

Обычный рукавный фильтр имеет диаметр 125—450 мм и длину 0,6—9 м. Фильтры для минеральных пылей короче и уже, чем для дымов цветной металлургии, например окислов свинца и цинка. Рукава присоединяются открытыми концами к входному коллектору в нижней или верхней части корпуса фильтра, либо в обеих частях одновременно. Запыленный воздух, вступая в фильтр, ударяется об отражательную перегородку, при этом более крупные частицы отделяются и выпадают в бункер. Затем воздух проходит через фильтры, причем частицы осаждаются на внутренней их стороне. Для очистки рукавов фильтры периодически выключают и стряхивают пыль с ткани в приемники.

Рукавный фильтр Херси³⁹ дает возможность непрерывной очистки ткани. В нем используется жесткое шерстяное сукно, обладающее достаточно плотной текстурой для эффективной фильтрации частиц. Осадок пыли непрерывно удаляется из ткани обратным током воздуха из наружного продувочного кольца, автоматически перемещающегося по высоте рукава и выдувающего накопившуюся пыль. Таким образом, фильтр может экономично работать, несмотря на высокое начальное сопротивление. Несмотря на высокую стоимость, он успешно конкурирует с обычными рукавными фильтрами при фильтрации больших объемов запыленного газа. Фильтр, известный под названием «Микропульсер»⁷, не содержит движущихся частей — обратные воздушные струи создаются соплами, расположенными вертикально вдоль каждого рукава.

Ткани, вообще говоря, не вполне удовлетворительный материал для фильтрации аэрозолей; поскольку они не изготавливаются специально для этой цели, они не обладают требуемыми качествами: высокой эффективностью улавливания, прочностью на разрыв и устойчивостью к воздействию высокой температуры и агрессивных газов. Ткани имеют сравнительно крупные поры и толстые нити, тогда как для фильтрации аэрозолей предпочтительнее мелкие поры, равномерно распределенные между тонкими волокнами. Стекланные ткани, предпочтительно силиконизированные для повышения их сопротивления истиранию, и асбестовые ткани противостоят горячим и агрессивным газам намного лучше, чем ткани из органических волокон, однако плохо переносят длительное встряхивание, а асбест становится хрупким при продолжительном действии высокой температуры. Ткани с ворсом меньше забиваются пылью. Тонкие выступающие волокна ворса не дают образоваться непроницаемому слою, и поскольку частицы при этом не внедряются внутрь ткани, осадок пыли легко удаляется путем встряхивания или с помощью щеток.

В работе Стерменда²³ рассмотрена роль инерции и диффузии частиц в тканевых и подобных им фильтрах. Графики наглядно показывают существование минимума на кривой зависимости эф-

фективности фильтрации от скорости течения, однако положение минимума в реальных фильтрах, конечно, может заметно отличаться от рассчитанного.

МАСЛЯНЫЕ ФИЛЬТРЫ

Это фильтры с очень рыхлой структурой, и поэтому крупные частицы могли бы легко сдуться с них потоком газа, если бы фильтрующий материал не был покрыт слоем липкого вязкого вещества. Обычно применяются масла или консистентные смазки с высокой температурой вспышки, низким давлением пара и хорошо смачивающие пыль. В качестве фильтрующего материала обычно применяют металлическую вату, грубую стеклянную вату, волос животных или волокна пеньки, укладываемые в рамку размером 500×500 мм глубиной 100 мм. Волокна могут быть уложены так, чтобы в направлении движения воздуха плотность упаковки возрастала, тогда большая часть крупных частиц оседает прежде, чем достигнет более плотной зоны, благодаря чему повышается пылеемкость фильтра.

Фильтры из металлической ваты зачастую можно восстанавливать путем промывки и повторного промасливания. Другой самоочищающийся фильтр выполнен в виде конвейера из металлических фильтрующих панелей, движущихся перпендикулярно потоку воздуха. Конвейер проходит через масляную ванну на дне корпуса, где панели обмасливаются и очищаются; уловленная же пыль оседает в виде шлама.

Масляные фильтры предназначаются лишь для частиц диаметром более 10 мк; их эффективность при этом обычно превышает 85%. Учитывая, что эффективность этих фильтров определяется инерционным механизмом, для получения хороших результатов скорость течения газа на входе в фильтр выбирают в пределах 1,5—2,5 м/сек; в целях же экономии энергии, расходуемой вентиляторами, начальное гидравлическое сопротивление фильтров поддерживается в пределах 2,5—11,5 мм вод. ст.

Если фильтр перегружен настолько, что пыль уже не поглощается смазкой, может произойти серьезное падение эффективности фильтрации; обычно очищают или заменяют фильтр тогда, когда достигается предел поглощающей способности масла. При работе в горячей атмосфере, когда вязкость масла сильно падает, вместе с уходящим потоком воздуха могут уноситься и брызги масла.

ВОЛОКНИСТЫЕ ФИЛЬТРЫ

Для высокоэффективной фильтрации аэрозолей наилучшими являются специально изготовленные волокнистые материалы*. Они

* В Советском Союзе широкое применение получили разработанные акад. И. В. Петряновым волокнистые фильтры ФП, обладающие весьма высокой эффективностью при малом сопротивлении. (Прим. ред.)

могут быть подразделены на три группы: а) маты, состоящие из равномерно распределенных волокон; б) бумаги и в) электрически заряженные волокнистые материалы. Как показано в главе 6, чем тоньше волокна, тем выше эффективность при данном гидравлическом сопротивлении. Для очень мелких частиц должны применяться тонкие волокна, если только сопротивление не становится при этом слишком высоким. Тонковолокнистые фильтры пригодны и для улавливания крупных частиц, однако толщина фильтра при заданной скорости течения может при этом оказаться столь малой, что фильтр не пригоден в практике; в этом случае предпочтительнее рыхлые фильтры из более грубых волокон. Для грубой фильтрации аэрозолей лучше всего подходит металлическая и стеклянная вата, а для тонкой — асбестовые волокна в смеси с другими, более грубыми волокнами, служащими для предотвращения их слеживания.

Высокоэффективные фильтры изготавливаются из смеси шерсти с асбестом⁴⁰ и хлопка с асбестом⁴¹ на кардочесальных машинах. Широко применяются также фильтровальные бумаги, изготовленные на целлюлозной основе с добавлением асбеста⁴². Эти бумаги обладают тем преимуществом, что, складывая их в виде гармоник, в небольшом объеме можно вместить большую фильтрующую поверхность; гидравлическое сопротивление складчатого фильтра невелико, а скорость его забивания так же мала, как и у более толстых материалов. Для газов, нагретых выше 100, но ниже 275°С, а также для агрессивных газов могут применяться спрессо-

Таблица 9.3

Эффективность различных типов сухих волокнистых фильтров^{3, 46, 47}

Фильтрующий материал	Линейная скорость воздуха, м/сек	Гидравлическое сопротивление, мм вод. ст.	Коэффициент проскока, % (по метнеленовому голубому)	Описание фильтра		
				общая характеристика	толщина, мм	вес, г/м ² , кгс
Асбоцеллюлозный чесанный мат	9	100	0,10	50% асбеста	1,6	0,47
Асбоцеллюлозная бумага	0,5	10	0,001	43,5% асбеста	0,28	0,086
Стекловолоконный мат	9	40	5,0	Средний диаметр волокон 6 мк	12,7	3,7
Шерсть + асбест	9	35	0,5	Средний диаметр волокон 2 мк, 12% асбеста	12,7	0,6
	9	58	0,02		12,7	1,55
Шерсть + смола	9	53	0,005	Электризованный фильтр	50,8	2,75
	9	9,0	0,01		12,7	1,55
	9	6,0	0,01		50,8	2,23

Фильтрующий материал (бумага)	Линейная скорость воздуха, м/сек	Гидравлическое сопротивление, мм вод. ст.	Коэффициент проскока, % (по диоктил фталату)	Описание фильтра
АЕС № 1	10	74	0,045	Фетроподобная бумага, содержащая крафтцеллюлозные и хлопковые волокна и боливийский асбест (диаметр волокон < 1 мк)
CWS № 6	10	74	0,04	
Из стеклянных волокон	10	77	0,038	Целлюлозно-асбестовая фетроподобная бумага
АА	1,4	99	0,005	Очень тонкие волокна
ААА	1,4	98	0,003	Диаметр волокон 0,75—1,5 мм. Толщина бумаги 0,46 мм
				Диаметр волокон 0,75 мм. Толщина бумаги 0,25 мм

ванная вата и стеклянная бумага из сверхтонких волокон. Для температур до 1000°С разработаны фильтры из керамических волокон толщиной ≥ 4 мк, сравнимые по эффективности при более низких температурах с фильтрами из стеклянных и других волокон⁴³. Перспективный материал с точкой плавления 1800°С представляет собой «Фиберфрекс», состоящий из примерно равных частей глинозема и кремнезема с небольшими добавками окисей бора, циркония и пр.⁴⁴. Само собой разумеется, что корпус фильтра и цемент, применяемый для уплотнения фильтра в корпусе, также должны быть жаропрочными. Эффективность фильтров из тонковолокнистой ваты из нержавеющей стали при очистке горячих отходящих газов мартеновских печей с кислородным дутьем от окислов железа составляет 95—99%⁴⁵. Металлокерамические фильтры из нержавеющей стали могут применяться до температур порядка 500°С, если допустимо высокое гидравлическое сопротивление.

Фильтры из шлаковаты и ваты из нержавеющей стали могут быть очищены от сухой осажденной пыли с помощью слабой ударной волны, генерируемой лопающейся диафрагмой, пороховым патроном или взрывом газо-воздушной смеси. Такой метод особенно удобен для очистки фильтров от накопившихся частиц окиси железа, образующихся в металлургических печах.

Полная сводка результатов испытаний пылеулавливающей аппаратуры различных типов составлена Фридландером и др.³. Дополнительные данные по различным фильтровальным материалам, применяющимся при отборе проб атмосферной пыли, часть которых

используется также в промышленных фильтрационных установках, опубликованы Смитом и Серпенантом ⁴⁶.

Сравнительная характеристика фильтрующих материалов приведена в табл. 9.3. Методика испытаний эффективности фильтров по диоктилфталату и метиленовому голубому описывается на стр. 347. Указанные в таблице скорости фильтрации типичны для применяемых на практике аппаратов. При очень высоких скоростях фильтрации коэффициент проскока может быть даже ниже указанных в таблице значений, поскольку в этом случае инерционные эффекты преобладают даже для мелких частиц, однако сопротивление фильтра становится слишком высоким для практических целей (за исключением отбора проб аэрозолей).

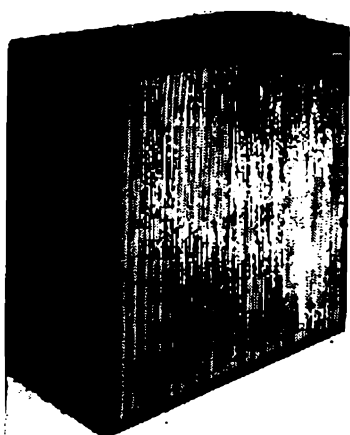


Рис. 9.3. Складчатый бумажный фильтр с гофрированными картонными сепараторами фирмы Vokes Ltd.

Габариты фильтра: 600×600×290 мм; гидравлическое сопротивление — 28 мм вод. ст. при 28 м³/мин; минимальная эффективность — 99,95% (для частиц со средним диаметром 0,5 мк).

Находят применение также другие типы тонковолокнистых фильтров, например фильтры, изготовленные из специального сорта шлаковаты, известного под названием «стиллит» ⁴⁸. Этот материал дешев, из него можно получать волокна тоньше 5 мк, однако производство их сложно. Материал хрупок, легко распыляется, и из него нельзя делать складчатых фильтров: он формируется в плиты. Стиллит применяется, в частности, для очистки воздуха от микроорганизмов в производстве пенициллина, главным образом, потому, что легко стерилизуется в сухом виде при 180°С.

Для фильтрации капелек с диаметром ≤ 2 мк, например капелек серной кислоты, смачивающих обычные волокна, созданы фильтры из стеклянной ваты, обработанной силиконом ⁴⁹. Волокна делаются несмачиваемыми, и благодаря этому устраняется их слеживание при фильтрации туманов, снижающее эффективность фильтра. Териленовые волокна, гидрофобные сами по себе, действуют подобным же образом, хотя и не так эффективно. Несмотря на высокое сопротивление, такие фильтры могут конкурировать с электрофильтрами вследствие более низких эксплуатационных расходов и высокого срока службы. Фильтры с желаемыми свойствами могут быть получены горячим прессованием в виде сборных фильтрующих матов из термопластических волокон таким же образом, каким изготавливаются противогазовые фильтры ⁵⁰. Волокна, более тонкие, чем обычно производимые в промышленности, могут быть получены выдавливанием расплавленных пластмасс (полистирола, полипропилена, нейлона) в быстро движущийся поток воздуха ⁵¹.

Из всех современных видов волокнистых фильтров, применяющихся для кондиционирования воздуха, наибольшее внимание привлекают в последнее время складчатые.

Большой гибкостью в работе обладают фильтры Томаса и Грина⁴¹, в которых используются такие рыхлые материалы, как смесь хлопка с асбестом или стеклянной ваты с шерстью. Объемный вес этих материалов легко регулируется, так что может быть достигнута почти любая желаемая эффективность фильтрации. Материал обычно покрывается муслином и складывается в гармошку вместе с гофрированной сеткой, закрепляемой гребенчатыми металлическими сепараторами; может применяться также гофрированный картон. Поскольку этот материал самоуплотняется в корпусе, в который его закладывают, никакой проклейки фильтра не требуется.

Бумажные складчатые фильтры изготавливаются из более дешевых материалов, причем в качестве сепараторов применяется гофрированный картон (рис. 9.6). Для предотвращения утечек аэрозоля на кромках складчатый фильтр должен заделываться в корпус (обычно деревянную рамку) с помощью битумного клея. Объем бумажного складчатого фильтра равен примерно половине объема сплошного целлюлозно-асбестового фильтра с теми же свойствами*.

ЭЛЕКТРИЗОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ ФИЛЬТРЫ

Теория работы фильтрующих материалов с волокнами, покрытыми заряженными трибоэлектричеством частицами смолы, изложена в главе 6, а их развитие описано ниже, в главе 10, при рассмотрении фильтров для респираторов. Как видно из табл. 9.3, электризованные фильтровальные материалы по эффективности далеко превосходят другие материалы. Их главный недостаток — способность к потере заряда, а следовательно, и эффективности при осаждении на них аэрозольных частиц, особенно капелек смачивающих жидкостей. Медленная потеря заряда может вызываться также длительным пропусканием воздуха через фильтр, однако после нескольких месяцев работы это явление ослабляется и далее эффективность остается на неизменном уровне. Разрядку могут вызывать и высокие дозы ионизирующего излучения. Такой материал, как шерсть с асбестом, объемист, однако он может применяться в виде складок или обернут вокруг цилиндров из металлической сетки, располагаемых вдоль воздушного потока.

Потеря заряда или «пробой» фильтра может компенсироваться забиванием фильтрующего слоя, если запыленность газа достаточно велика; этого, однако, не происходит в случае жидких частиц. Другой способ устранения пробоя фильтра состоит в применении предфильтра из шерсти с асбестом; на рис. 9.7 показан фильтр для перчаточного бокса, содержащий слой угля для поглощения газов и паров.

* См. также работы^{81, 82}. (Прим. ред.)

Большую часть осажженной на фильтре пыли удастся удалить пылесосом; при этом сопротивление фильтра может быть восстановлено почти до первоначальной величины. Таким путем фильтры могут быть использованы многократно.

ПЫЛЕЕМКОСТЬ ФИЛЬТРОВ

Как сопротивление фильтров, так и их эффективность возрастают по мере забивания их пылью. Исключение составляют фильтры из шерсти со смолой, при незначительном забивании которых эффективность может снижаться. Аэрозоли с жидкими частицами могут вызывать небольшое повышение сопротивления и некоторое снижение эффективности даже в фильтрах с чисто механическим действием.

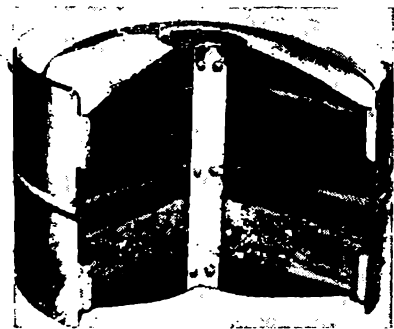


Рис. 9.7. Фильтр для перчаточных боксов, предназначенный для улавливания радиоактивных выбросов.

Верхний слой — древесный уголь; промежуточный слой — шерсть с асбестом; нижний слой — шерсть с частицами смолы. Диаметр корпуса — 165 мм; гидравлическое сопротивление — 30 мм вод. ст. при 85 л/мин; проскок аэрозоля метилевого голубого — менее 0,001%.

Скорость роста сопротивления и эффективности фильтров при их забивании зависит, в основном, от природы аэрозолей и материала фильтра. Так, липкие осадки смолистых дымов забивают фильтры гораздо быстрее, чем сухая пыль, в особенности состоящая из крупных цепочных агрегатов. Многое зависит и от характера фильтрующего материала. Плотные материалы без ворса, забиваются намного быстрее, чем рыхлые материалы типа фетра. Биллингтон и Саундерс⁵³ показали, что толстые ткани обладают высокой пылеемкостью, и привели кривые, демонстрирующие влияние пылевой нагрузки на гидравлическое сопротивление различных тканей. Они обобщили также американские исследования по этому вопросу⁵⁴. Если требуется длительный срок службы фильтра без его очистки, целесообразно применение конструкций с регулируемой степенью сжатия слоя⁵⁵.

Опыты показали, что при одной и той же площади и эффективности фильтрации целлюлозно-асбестовые маты забиваются намного медленнее, чем бумага с асбестовыми волокнами. Однако это преимущество теряется, если делать сравнение, исходя из занимаемого фильтрами объема; в таком случае скорость забивания фильтров становится в обоих случаях одинаковой, потому что в равном объеме можно разместить намного большую площадь бумаги, чем матов.

ЗВУКОВАЯ И УЛЬТРАЗВУКОВАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

Этот подающий надежды способ еще мало применяется на практике; он состоит в укрупнении аэрозольных частиц, облегчающем их улавливание обычными методами. Аппаратура состоит из генератора звука, коагуляционной камеры и осадителя, например циклона. Рабочие параметры процесса в установках промышленного масштаба рассмотрены в работе Дансера и Неймана⁵⁶.

Акустические колебания можно генерировать с помощью свистка Гартмана, возбуждаемого высокочастотным генератором электродинамического или магнитострикционного излучателя, либо генератора типа сирены. В установках промышленного масштаба, где потребная акустическая мощность составляет 10—50 кВт, пригодны лишь генераторы сиренного типа, но отнюдь не электрические и газоструйные генераторы⁵⁶. Сирена состоит из статора с расположенными по окружности отверстиями и вращающегося внутри него ротора с зубцами. Поток подаваемого в статор сжатого воздуха перекрывается зубцами ротора и периодически вытекает из отверстий статора; создаются интенсивные звуковые волны, направляемые на объект акустическим рупором. Скорость вращения ротора регулируется двигателем с переменным числом оборотов. Для сирены типа U-4 фирмы Ultrasonics Corporation требуется $\sim 6,3$ м³/мин сжатого до 1,56 ат воздуха; при этом можно обработать до 5000 м³ запыленного газа в час. Как видно из главы 5 (стр. 166), требуемая для коагуляции аэрозолей частота акустических колебаний зависит от размера частиц и может изменяться от слышимой до ультразвуковой. Испытания улавливающих установок с генераторами сиренного типа показали, что оптимальный диапазон частот колебаний простирается от ~ 1 кГц для частиц диаметром 10 мк до нескольких килогерц для частиц с диаметром порядка 0,1 мк.

Звуковые коагуляторы с генераторами сиренного типа применялись в США при улавливании тумана серной кислоты, зола из отходящих газов содового производства и сажи. Их задача состояла в агрегировании мелких частиц, после чего они легко улавливались циклонами. Этот метод применим к субмикронным частицам в широком диапазоне температур и не зависит от электрических свойств аэрозольных частиц. С другой стороны, для того чтобы частицы могли коагулировать, они должны находиться на близком расстоянии друг от друга; поэтому необходима высокая концентрация аэрозоля, не менее ~ 2 г/м³ (для частиц диаметром 1—10 мк).

ОТБОР ПРОБ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ

Наиболее важным показателем пылеулавливающей установки является ее эффективность в данных условиях. Эффективность промышленных фильтров нередко можно определить по результатам лабораторных испытаний, однако другие типы пылеулавли-

вающих устройств, особенно скрубберы и циклоны, необходимо испытывать в натуральном масштабе на тех аэрозолях и в тех условиях, в которых они будут эксплуатироваться*. В связи с этим приобретает большое значение правильная методика отбора проб взвешенных частиц из газового потока до и после пылеулавливающего аппарата.

Общие принципы отбора проб аэрозолей изложены в статье Стерменда⁵⁷. Особого внимания заслуживают: 1) представительность проб; 2) конструкция пробоотборной трубки и 3) выбор осадительного устройства.

1. Проба аэрозоля должна быть представительной как по концентрации, так и по дисперсному составу. Этого можно достичь либо с помощью экранов, обеспечивающих равномерное перемешивание газа в трубе, либо отбирая пробы из разных точек поперечного сечения трубы. При этом надо учитывать, что скорость газа изменяется по поперечному сечению. При ламинарном течении максимальная скорость газа (по оси трубы) вдвое больше средней скорости, а при турбулентном она лишь на 20% больше средней. Хотя турбулентность обеспечивает хорошее перемешивание газа и вблизи стенки трубы можно найти точку, в которой скорость газа равна средней скорости, предпочтительнее работать в условиях ламинарного течения, используя экраны. В круглых трубах укрепляют (посередине) диск диаметром $D/\sqrt{2}$ (где D — диаметр трубы). В каналах квадратного или прямоугольного сечения можно помещать экраны той же конфигурации, закрывающие половину поперечного сечения канала с равным зазором по периметру; но все же круглые трубы обеспечивают более точный отбор. Во всех случаях точка отбора должна располагаться по оси трубы на расстоянии трех ее диаметров (или трех длинных сторон для канала с прямоугольным сечением) за экраном; за точкой отбора должен быть прямой участок трубы длиной по меньшей мере равной двум ее диаметрам. Если длина трубы ограничена, перегородку следует устанавливать в специально суженном прямом участке трубы с тем, чтобы сократить общую длину прямого участка. Введение экрана создает дополнительное гидравлическое сопротивление, которое для круглого диска диаметром $D/\sqrt{2}$ составляет 5,5 скоростных напора.

Широко применяется многоточечный отбор проб аэрозолей; он регламентирован Британским стандартом № 893 (1940), в котором указано число точек отбора, располагаемых там, где изменение концентрации аэрозоля минимально. Позже были предложены упрощенные системы с небольшим числом точек отбора⁵⁸.

Какой бы метод отбора ни применялся, очень важно отбирать пробу изокинетически (см. стр. 257); если диаметр аэрозольных частиц превышает 5 мк (при плотности 1), становятся ощутимыми

* См. книгу Г. М. Гордона и И. Л. Пейсахова⁵⁹. (Прим. ред.)

инерционные эффекты. Для этого нужно знать скорость газа в точке отбора — обычно ее можно замерить трубкой Пито. Поскольку пробоотборная трубка представляет собой определенное препятствие для потока газа, линии тока около нее слегка искажаются, в результате чего становится неизбежным некоторое отклонение от идеальных условий отбора проб.

2. Конструкция пробоотборной трубки заслуживает серьезного внимания. В современных пробоотборных устройствах обычно применяются простые трубки с заостренными краями; при этом не имеет значения, срезан ли край изнутри или снаружи. В отдельных случаях необходимо опробовать пригодность трубки путем испытания ее в аэродинамической трубе, заполненной дымом для визуализации линий тока, как это было сделано, например, Меем⁵⁹ при конструировании входного сопла для каскадного импактора.

На практике применяют трубки такого диаметра, который обеспечивал бы изокINETический отбор проб аэрозоля при приемлемой объемной скорости в пробоотборнике. Трубки уже 10 мм нежелательны, так как они легко забиваются пылью; кроме того, в трубку необходимо засосать достаточно газа для точного определения количества уловленной пыли или тумана. Желательно, чтобы скорость пыли в трубке была порядка 10—15 м/сек, для того чтобы уменьшить затруднения, связанные с неоднородностью распределения пыли, а также устранить забивание трубки. Большая скорость неудобна, так как для осаждения пыли потребуется крупный пылеуловитель. В табл. 9.4 приведены объемные скорости отбора проб, соответствующие различным скоростям газового потока в дымоходах.

Таблица 9.4

Объемная скорость отбора проб трубками различного диаметра

Линейная скорость течения газа в дымоходе, м/сек	Объемная скорость отбора (в л/мин) трубкой диаметром			
	10 мм	12 мм	16 мм	20 мм
1,0	4,7	6,8	12,0	18,8
2,0	9,4	13,6	24,0	37,6
3,0	14,1	20,4	36,0	56,4
4,0	18,8	27,2	48,0	75,2
5,0	23,3	34,0	60,0	94,0
6,0	28,2	40,8	72,0	112,8
7,0	32,9	47,6	84,0	131,6
8,0	37,6	54,4	96,0	150,4
9,0	42,3	61,2	108,0	169,2
10,0	47,0	68,0	120,0	188,0
12,0	56,4	81,6	144,0	225,6
14,0	65,8	95,2	168,0	263,2
16,0	75,2	108,8	192,0	300,8
18,0	84,6	122,4	216,0	338,4
20,0	94,0	136,0	240,0	376,0

Трубка должна быть на одной прямой с входным патрубком пылеуловителя, или, если это невозможно, радиус изгиба соединительной трубки должен быть как можно больше, чтобы предотвратить инерционное осаждение частиц в ней. При отборе горячих газов необходимости в подогреве пробоотборной трубки нет, однако соединительная трубка должна подогреваться во избежание осаждения частиц до попадания в пылеуловитель. Если последний имеет низкое гидравлическое сопротивление (то есть практически лишь в случае электропреципитатора), может быть применена самоуравнивающаяся трубка⁵⁷, автоматически засасывающая аэрозоль с необходимой постоянной скоростью.

3. Выбор устройства для осаждения частиц из отбираемой пробы аэрозоля зависит от дисперсности и природы частиц, их концентрации и температуры газа. Применяемые при этом методы осаждения частиц в принципе те же, что и в научных исследованиях аэродисперсных систем; для разнообразных условий, встречающихся в промышленном пылеулавливании, используются циклончики, фильтры из стеклянной и шлаковой ваты, из смеси различных волокон и из растворимых и летучих материалов, патроны Сокслета, электропреципитаторы и ударноструйные (щелевые) приборы. Описан усовершенствованный прибор для отбора твердых частиц из топочных газов, состоящий из циклончика для улавливания частиц крупнее 5—10 $\mu\text{м}$ и расположенного за ним стекловолокнистого фильтра для более мелких частиц⁶⁰. Ниже рассматриваются некоторые вопросы, касающиеся применения перечисленных устройств при отборе проб аэрозолей.

Пробоотборные циклончики могут работать при высоких температурах и улавливать большие количества пыли без повышения сопротивления, т. е. применяясь при высокой запыленности. При правильной конструкции их эффективность может достигать 95%, в случае необходимости они могут быть дополнены волокнистым или другим более эффективным фильтром.

В табл. 9.5 приведены характеристики пробоотборных циклончиков, в том числе получаемая в них эффективность осаждения кварцевого песка ($\rho=2 \text{ г/см}^3$) с медианным весовым диаметром $\sim 15 \text{ мк}$. Практика показала, что циклончики могут улавливать значительное количество пыли мельче теоретически минимального задерживаемого размера и допускать унос небольшого количества более крупных частиц.

Характеристики пробоотборных циклончиков⁵⁷

Таблица 9.5

Диаметр циклончика, мм	Пропускная способность, л/мин	Гидравлическое сопротивление, мм. вод. ст.	Теоретически вычисленный минимальный диаметр полностью задерживаемых частиц, мк	Пылеемкость, г	Эффективность улавливания, %
25	56	140	1,2	12	98
50	280	254	1,6	94	97
75	560	305	2,0	315	97
100	840	229	2,3	750	97
200	4200	305	3,4	6000	94

Фильтры из стеклянной и шлаковой ваты особенно ценны при высокой рабочей температуре и могут быть весьма эффективными для очень мелких частиц при достаточно тонких волокнах. Вата набивается в стеклянную трубку диаметром 50 мм, которая включается в схему пробоотборника. Для определения концентрации аэрозоля, фильтр взвешивают, отбирают пробу, высушивают и взвешивают вторично, или же осадок (например, масляного тумана) экстрагируют из фильтра и определяют количество масла в экстракте. Одно время отдавалось предпочтение шлаковате, так как она обладала более тонкими, а поэтому и более эффективными волокнами, однако в настоящее время шлаковата не обладает никакими преимуществами перед стеклянной, кроме дешевизны. Кроме того, она хрупка, и образующиеся при разломе волокон фрагменты могут быть утеряны, если только в качестве меры предосторожности фильтр не покрыт стеклянной ватой.

Из стеклянной ваты можно изготовить фильтры диаметром 50 мм с сопротивлением ~ 50 мм. вод. ст. при объемной скорости 70 л/мин, способные уловить до 5—10 г пыли, пока их сопротивление не достигнет 250 мм. вод. ст. Пылеемкость двухслойных фильтров, в которых основная масса аэрозоля предварительно задерживается грубоволоконистым, медленно забивающимся слоем, значительно выше. Такой фильтр может состоять из двух слоев стеклянной ваты с волокнами различной толщины, разделенными сетками из нержавеющей стали с отверстиями 60 меш (230 мк).

Стекло становится хрупким при ~200°С, однако, если некоторая потеря точности терпима, то стеклянная вата может употребляться до 400°С. Для очень высоких температур пригодна вата из кварца, из которого могут быть изготовлены волокна диаметром до 6 мк. Может быть использован также асбест, однако он обладает высоким сопротивлением. При комнатной температуре можно применять волокнистые фильтры из различных натуральных и синтетических волокон, например хлопка и ацетицеллюлозы, но в этом случае необходимо сушить фильтры до постоянного веса, так как они гигроскопичны. Могут быть также применены фильтры «Миллипор» (см. стр. 244), особенно при наличии микровесов.

Фильтры из растворимых и летучих материалов для определения эффективности пылеулавливания применяются редко из-за высокого гидравлического сопротивления. Например, фильтр из кристаллов салициловой кислоты диаметром 50 мм имеет при объемной скорости 70 л/мин сопротивление 150 мм. вод. ст., а асенафтеный фильтр того же диаметра 175 мм. вод. ст.

К фильтрам Сокслета можно отнести керамические тигельные фильтры. Патроны Сокслета могут быть наполнены каким-нибудь рыхлым материалом. Их эффективность для частиц мельче 1 мк не высока, однако они удобны для улавливания больших количеств пыли. Керамические фильтры пригодны для работы при высоких температурах, но их начальное сопротивление очень высоко.

Электропреципитаторы отличаются низким гидравлическим сопротивлением; их применение ограничено тем, что для них требуется высокое напряжение. При определении концентрации аэрозолей удобно применять осадительную трубку из стекла пирекс, покрытую заземленной металлической обкладкой, с центральным электродом, находящимся под высоким напряжением. Осадок аэрозоля может быть взвешен вместе с трубкой. Сухой осадок можно также очистить со стенок трубки, а жидкий — смыть растворителем. Обычно берут трубку диаметром 25 мм и длиной 250—400 мм.

Стерменд⁵⁷ считает, что центральный электрод, представляющий собой полюс тонкой сетки из меди или нержавеющей стали, распущенной по краям, обеспечивает интенсивный коронный разряд и дает высокую степень выпрямления тока при питании его пульсирующим напряжением. Коронирующий электрод может питаться от простой индукционной катушки или более сложных устройств. Если осадок предполагается счищать, то лучше применять простой центральный электрод из вольфрамовой проволоки диаметром 0,25 мм. Если же отбирается проводящий туман, то, во избежание пробоя изоляторов, необходимо обдувать электроды изолирующим потоком чистого воздуха или азота.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ФИЛЬТРОВ

Если пылеулавливающую аппаратуру приходится испытывать не в условиях ее эксплуатации, то иногда целесообразны предварительные испытания на искусственных аэрозолях.

Эти методы применяются главным образом при испытаниях фильтров для очистки воздуха и для двигателей внутреннего сгорания.

ИСПЫТАНИЯ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Очень жесткий метод испытания фильтров для очистки воздуха по аэрозолю метиленового голубого предложен Грином и Уотсоном⁶¹. Он описан в главе 10.

Испытание по метиленовому голубому пригодно лишь для фильтров с проскоком, превышающим 0,01%, так как для более эффективных фильтров время испытания становится слишком длительным. Например, для фильтра с пропускной способностью 360 м³/ч для отбора пробы при проскоке 0,01% необходимо полчаса даже при использовании шести распылителей. Кроме того, ошибки метода при уменьшении проскока возрастают, в связи с чем в качестве британского стандарта был также принят фотоэлектрический метод испытания с помощью пламени натрия (см. стр. 348). Этот метод может быть также использован для отыскания утечек через проколы в фильтрах.

Размеры частиц при испытаниях по метиленовому голубому близки к размерам пылинок, содержащихся в атмосфере, следовательно, это испытание дает хорошее представление об эффективности фильтров по отношению к основной массе частиц, загрязняющих атмосферный воздух. Об этом свидетельствуют результаты испытаний на натуральной атмосферной пыли, искусственных пылях (двуокиси марганца, саже и копоти), дыме, полученном возгонкой метиленового голубого, и аэрозоле этого красителя, применяющемся в описанном выше методе⁶³. Пылеемкость фильтров лучше, однако, определять с помощью более грубодисперсных аэрозолей с высокой концентрацией, например пыли, рекомендованной Британским стандартом № 2831 (1957).

В США при испытаниях крупных пылеулавливающих установок применяется монодисперсный туман диоктилфталата, причем методика испытания сходна с описанной на стр. 347. Это очень жесткое испытание, тем более, что жидкие капельки задерживаются фильтром хуже, чем твердые частицы неправильной формы, поэтому в некоторых случаях этот метод может дать заниженную оценку эффективности фильтра. Недавно предложен портативный прибор для таких испытаний⁶². В 1933 г. Бюро стандартов США и Американское общество инженеров по отоплению и вентиляции разработали свои методы испытаний по довольно грубым пылям, содержащим сажу; эффективность в обоих методах определяется путем измерений весовой концентрации. Применяется также метод

испытаний, в котором об эффективности улавливания судят по степени почернения бумажных фильтров, установленных на входе и выходе пылеуловителя⁵⁴. Поскольку при этом через пылеуловитель пропускается загрязненный промышленными выбросами воздух с различным для разных мест дисперсным составом, метод не может считаться стандартным.

ИСПЫТАНИЯ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Воздушные фильтры в двигателях сравнительно невелики и поэтому обычно испытываются в контролируемых условиях на испытательном стенде в лаборатории. При этом необходимо знать дисперсность атмосферной пыли, которая может быть засосана в двигатель. Хейвуд⁶³ предложил классификацию атмосферной пыли по ее дисперсности; он считает, что в эти фильтры попадает в основном пыль, поднимаемая дорожным транспортом, с диаметром частиц 2—150 мк. Автор приходит к выводу, что в атмосферной пыли, с которой приходится встречаться в наземном транспорте и в авиации, размер, форма и минеральный состав частиц варьируют так сильно, что невозможно приготовить искусственную пыль для испытаний, которая точно имитировала бы все натуральные пыли. Лучшее, что можно сделать в данном случае, это использовать специально приготовленную пыль со стандартным регламентированным равномерным распределением размеров частиц, как это предусмотрено в Британском стандарте № 1701 (1950). Строго определяя характеристики пыли, стандарт дает, однако, лишь самые общие указания о методике ее распыления, и это может оказаться источником серьезных ошибок, если применяемый метод не обеспечивает полного распыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Symposium on Dust Control and Air Cleaning, Chart. Mech. Engr, 10, 146 (1963).
2. Chemical Engineers' Handbook, Ed. Perry, New York, 1950.
3. Friedlander S. K., Silverman S., Drinker P., First M. W., Handbook on Air Cleaning, Washington, 1952.
4. Ashman R., Proc. Inst. Mech. Eng. B, 1B, 157 (1952).
5. Smith I. J., Ind. Chem. Mfr., 31, 602 (1955); 32, 73 (1956).
6. Friedlander S. K., Chem. Eng. Progr., 55, 135 (1958).
7. Pilpel N., Brit. Chem. Eng., 5, 542 (1960).
8. Underwood G., Int. J. Air Wat. Poll., 6, 229 (1962).
9. Silverman L., International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Report A/Conf. 8/P 571 (Geneva: I. L. O.), 1955; A. M. A. Arch. Ind. Health, 14, 32 (1956).
10. White P. A. F., Smith S. E., Research, 13, 228 (1960).
11. Stairmand C. J., Conference on Steel Foundry Dust Control and Ventilation, Sheffield, 1955, p. 54.
12. Stairmand C. J., J. Inst. Fuel, 29, 58 (1956).
13. Jackson R., Brit. Coal. Utilisation Res. Assoc. Bull., a) 23, 349, (1959); b) 24, 397 (1960); c) 27, 233, 329, 413 (1963).

14. Fairs G. L., British Chemical Abstracts, **B1**, 83 (1945).
15. Ter Linden A. J., Proc. Inst. Mech. Eng., **160**, 233 (1949).
16. Schmidt W. A., Ind. Eng. Chem., **41**, 2428 (1949).
17. Jennings R. F., J. Iron Steel Inst., **164**, 305 (1950).
18. Lapple C. E., Chem. Eng., **58**, 144 (1951).
19. Dalla Valle J. M., Heating and Ventilating, June, 104 (1952).
20. Rosin P., Rammler E., Intelmann W., Z. V. D. I., **76**, 433 (1932).
21. Shepherd C. B., Lapple C. E., Ind. Eng. Chem., **31**, 972 (1939).
22. Stairmand C. J., Kelsey R. M., Chem. Ind., 1324 (1955).
23. Stairmand C. J., Trans. Inst. Chem. Eng., **28**, 130 (1950).
24. Jones W. P., Ind. Eng. Chem., **41**, 2424 (1949).
25. Johnstone H. F., Feild R. B., Tassler M. C., Ind. Eng. Chem., **46**, 1601 (1954).
26. Ekman F. O., Johnstone H. F., Ind. Eng. Chem., **43**, 1358 (1951).
27. Schauer P. J., Ind. Eng. Chem., **43**, 1532 (1951).
28. Lodge O., Electrical Precipitation, London, 1925.
29. Onslow D. V., Electricity Research Association, Report № Z/T 55, 1941.
30. Hellyer J. H., Cleaves J. C., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 49.
31. Lowe H. J., Lucas D. H., Brit. J. Appl. Phys., **4**, S. 47 (1953).
32. Rose H. E., Wood A. J., Introduction to Electrostatic Precipitation in Theory and Practice, London, 1956.
33. White H. J., Industrial Electrostatic Precipitation, London, 1963.
34. Deutsch W., Ann. Phys., **68**, 335 (1922); **9**, 249 (1931); **10**, 847 (1931).
35. Sproull W. T., Chem. Eng., **58**, 151 (1951).
36. White H. J., Baxter W. A., Mech. Eng., **82**, 54 (1960).
37. Sproull W. T., Nakada Y., Ind. Eng. Chem., **43**, 1350 (1951).
38. Thomas J. W., Yoder R. E., A. M. A. Arch. Ind. Health, **13**, 545 (1956).
39. Hersey H. J., Am. Ind. Hyg. Assn Quart., **14**, 177 (1953); Ind. Chem. Mfr., **31**, 138 (1955).
40. Green H. L., Brit. pat., 482137, 1936.
41. Green H. L., Thomas D. J., Brit. pat. 727975, 1955.
42. Stafford E., Smith W. S., Ind. Eng. Chem., **43**, 1346 (1951).
43. First M. W., Graham J. B., Butler G. M., Walworth C. B., Warren R. P., Ind. Eng. Chem., **48**, 696 (1956).
44. First M. W., Graham J. B., Ind. Eng. Chem., **50**, 63A (June 1958).
45. Billings G. E., Silverman L., Int. J. Air Wat. Poll., **6**, 455 (1962).
46. Smith W. J., Surprenant N. F., A. S. T. M., **53**, 1122 (1953).
47. Thomas D. J., J. Inst. Heat. Vent. Eng., **20**, 35 (1952).
48. Fairs G. L., Godfrey E., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 35.
49. Fairs G. L., Trans. Inst. Chem. Eng., **36**, 476 (1958).
50. Green H. L., Thomas D. J., Brit. pat. 770071, 1957.
51. Van Wente A., Ind. Eng. Chem., **48**, 1342, (1956).
52. Stokes E. A., Ind. Heat. Eng., **7**, 163 (1951).
53. Billington N. S., Saunders D. W., J. Inst. Heat. Vent. Eng., **15**, 46 (1947).
54. Rowley F. B., Jordan R. C., Heat. Pip. Air Condit., **13**, 246 (1941).
55. Silverman L., First N. W., Ind. Eng. Chem., **44**, 2777 (1952).
56. Danser H. W., Neumann E. P., Ind. Eng. Chem., **41**, 2439 (1949).
57. Stairmand C. J., Trans. Inst. Chem. Eng., **29**, 15, 356 (1951).
58. Fitton A., Sayles C. P., Engineering, **173**, 229, 261 (1952).
59. May K. R., J. Sci. Instrum., **22**, 187 (1945).
60. Hawksley P. G. W., Badzioch S., Blackett J. H., J. Inst. Fuel, **31**, 147 (1958).
61. Green H. L., Watson H. H., Unpublished Report, 1938.
62. Lindekin C. L., Petrock K. F., Beard E. L., Murrow J. L., Amer. Ind. Hyg. Ass. J., **23**, 473 (1962).
63. Heywood H., Proc. Inst. Mech. Eng. B, **1B**, 169 (1952).

Дополнительная литература

64. Ужов В. Н., Борьба с пылью в промышленности, Госхимиздат, 1962.
65. Гордон Г. М., Пейсахов И. Л., Пылеулавливание и очистка газов, Металлургиздат, 1958.
66. Кучерук В. В., Очистка вентиляционного воздуха от пыли, Машгиз, 1963.
67. Залогин Н. Г., Шухер С. Н., Очистка лымовых газов, Госэнергоиздат, 1954.
68. Руденко К. Г., Калмыков А. В., Обеспыливание и пылеулавливание при обработке полезных ископаемых, Госгортехиздат, 1963.
69. Серенко А. С., Проценко Г. А., Шелекетин А. В., Обеспыливание воздуха на дробильно-сортировочных и обогащительных фабриках железной руды, Metallurgizdat, 1957.
70. Сатарин В. Н., Перли С. Б., Движение и обеспыливание газов в цементном производстве, Госстройиздат, 1960.
71. Гервасьев А. М., Пылеуловители СИОТ, Профиздат, 1954.
72. Разумов И. М., Сычева А., Циклонные сепараторы, конструкции и методы их расчета, Гипронефтемаш, 1961.
73. Пирумов А. И., Аэродинамические основы инерционной сепарации, Госстройиздат, 1961.
74. Женишек Н. Н., Ротационные пылеотделители, Госстройиздат, 1958.
75. Пречистейский С. А., Центрофугирование аэрозолей в Ц. Р. П. (центробежном ротационном пылеотделителе), Госатомиздат, 1960.
76. Позин М. Е., Мухленов И. П., Тарат Э. Я., Пенный способ очистки газов от пыли, дыма и тумана, Госхимиздат, 1953.
77. Жебровский С. П., Электрофильтры, Госэнергоиздат, 1950.
78. Ужов В. Н., Очистка промышленных газов электрофильтрами, Изд. «Химия», 1967.
79. Агте К., Оцетек К., Металлокерамические фильтры, их изучение, свойства и применение, Судпромгиз, 1959.
80. Гордон Г. М., Аладжалов И. А., Газоочистка рукавными фильтрами в цветной металлургии, Metallurgizdat, 1956.
81. Уайт П., Смит С., Высокоэффективная очистка воздуха, Атомиздат, 1967.
82. Dogman R. G., Filtration, in «Aerosol Science», ed. by C. N. Davies, Academic Press, 1966.
83. Гордон Г. М., Пейсахов И. Л., Контроль пылеулавливающих установок, Metallurgizdat, 1961.
84. Шнейерсон Б. Л., Электрическая очистка газов, Metallurgizdat, 1950.
85. Ужов В. Н., Очистка отходящих газов, Госхимиздат, 1959.
86. Кучерук В. В., Очистка от пыли вентиляционных и промышленных газов, Госстройиздат, 1955.
87. Пречистенский С. А., Радиоактивные выбросы в атмосферу, Госатомиздат, 1961.

Глава 10

АЭРОЗОЛИ, ОПАСНЫЕ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ

КЛАССИФИКАЦИЯ

Помимо микробиологических аэрозолей опасность для здоровья могут представлять и другие аэродисперсные системы, которые по характеру их воздействия на организм могут быть разделены на две большие группы. К первой относятся аэрозоли из ядовитых веществ, опасных для организма в целом, а ко второй — аэрозоли, вредно действующие на органы дыхания. Вредность аэрозолей первой группы, например свинцовой пыли или некоторых пестицидов, в меньшей мере зависит от размера частиц. Поэтому проблема их изучения сравнительно проста. При вдыхании пылей, относящихся ко второй группе, может развиваться ряд заболеваний, известных под названием *пневмоконйозов*. Меньшая группа заболеваний, известная под названием *пневмонитов*, представляет собой особую форму пневмонии, вызываемую действием аэрозолей марганца, ванадия, кадмия и бериллия.

Потенциально опасные для органов дыхания пыли выделяются в самых различных производствах, например, минеральные пыли, образующиеся при шлифовке, в литейных цехах, в керамическом производстве, изготовлении силикатного и огнеупорного кирпича, обработке асбеста, в каменоломнях и, особенно, при добыче угля и золота. Число вредных органических пылей, образующихся при переработке хлопка, льна и конопли, значительно меньше, чем неорганических, однако органических пылей, которые приносят сравнительно небольшой вред, довольно много. К органическим пылям можно добавить цветочную пыльцу и различные пыли, выделяющиеся из мхов и перьев, при чистке ковров и т. д., способные вызвать аллергию. Многочисленные продукты сгорания и другие атмосферные загрязнения также могут способствовать возникновению заболеваний.

Пневмоконйозами называют болезни легких, возникающие при вдыхании пыли, при этом под термином «пыль» понимают только аэрозоли с твердыми частицами и исключают микроорганизмы. Болезни, обусловленные специфическими пылями, имеют различные названия. Силикоз возникает при вдыхании пыли, содержа-

шей свободный кремнезем, асбестоз — при вдыхании асбестовой пыли. Биссиноз вызывается пылью, образующейся при переработке хлопка, а багассоз — пылью, возникающей при размалывании жмыха сахарного тростника. Сидерозом заболевают сварщики, а также горнорабочие, добывающие гепатит. Иногда бывает трудно установить различие между этими заболеваниями, особенно, в случае смешанной пыли, поэтому обычно называют болезнь пневмокониозом в такой-то отрасли промышленности, например пневмокониоз углекопов.

В последнее время появилась новая опасность — от вдыхания радиоактивных аэрозолей. Их действие на органы дыхательной системы также зависит от размера, формы и плотности частиц. Дополнительную опасность может представлять осаждение этих аэрозолей на кожу и всасывание ею радиоактивных компонентов.

Микробиологические аэрозоли обычно заражают организм через органы дыхания, и это один из основных путей передачи инфекционных заболеваний.

Еще один источник опасности — способность некоторых органических пылей взрываться и распространять пламя, вызывающая много несчастных случаев в промышленности. К счастью, такие случаи возможны только при больших концентрациях пыли.

ПРИРОДА ПНЕВМОКОНИОЗОВ

Строение дыхательной системы описано во многих книгах и статьях, посвященных опасности пыли¹⁻⁴. Дыхательная система состоит из ряда разветвленных ходов, уменьшающихся по ширине, но растущих в числе. Воздух, вдыхаемый через нос или рот, последовательно проходит через трахею, бронхи, бронхиолы, альвеолярные ходы (диаметром $\sim 0,2$ мм) и, наконец, поступает в альвеолы (диаметром $\sim 0,3$ мм). Волоски, выстилающие полость носа, и его маленькие косточки, представляют собой эффективную фильтрующую систему для крупных частиц, а реснички, покрывающие дыхательные пути выше бронхиол, улавливают и переносят в рот нерастворимые частицы, осаждающиеся в этой области дыхательной системы. Только очень мелкие частицы проникают в глубину легких и осаждаются там в количествах, зависящих от их размера.

Раньше думали, что частицы, осевшие в альвеолах и альвеолярных ходах, поглощаются мигрирующими клетками — фагоцитами и переносятся в другие части тела. Однако в настоящее время все больше укрепляется мнение, что частицы проходят через альвеолярные мембраны в свободном состоянии. Некоторые попадают в систему кровообращения, но большая часть проникает в легочную ткань и собирается в лимфатической системе, вызывая изменения, приводящие к пневмокониозам. Некоторые фагоциты, содержащие частицы пыли, или свободные пылинки мигрируют к бронхиолам, достигают ресничек и выводятся ими из организма.

Изменения, вызываемые в легких осажденными в них частицами, развиваются, как правило, в течение нескольких лет. Предполагают, что при силикозе изменения происходят вследствие растворения кремнезема в легочной жидкости, в результате чего возникают ограниченные фиброзные очаги, достигающие диаметра 5 мм и имеющие характерное спиральное строение. При пневмокониозе углекопов частицы угля собираются в отдельных рассеянных по поверхности легких точках и связываются некоторым количеством ретикулина. При этом фиброз тканей выражен менее ярко, чем при силикозе. Вследствие потери эластичности стенок альвеол образуются зоны фокальной эмфиземы, которые через некоторое время разрушаются с образованием полостей диаметром 3—4 мм. В результате всех этих изменений происходят постепенно увеличивающиеся нарушения функций органов дыхания, которые могут привести к летальному исходу. В последних стадиях пневмокониоза больные нередко заражаются туберкулезом, ускоряющим наступление смерти.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В ПЫЛЯХ

Распределение частиц по размерам зависит не только от природы пыли, а также от условий ее образования, возраста и расстояния между источником пыли и местом отбора пробы. Вследствие наличия в пылевом облаке сравнительно быстро оседающих частиц распределение частиц по размерам непрерывно изменяется во времени. Таким образом, дисперсный состав пылей сильно варьирует в зависимости от местных условий. Ниже приведены некоторые данные⁵, позволяющие составить общее представление о размерах частиц (определенных в оптическом микроскопе) в зависимости от природы диспергируемого вещества и способа распыления:

Кремневая пыль, образующаяся при размалывании обожженной кремневой гальки (халцедонного кремнезема), содержащей ~96% SiO_2 . Медианный диаметр частиц 0,8—1,3 мк; 20—30% частиц имеют диаметр меньше 0,5 мк, 70—80% — меньше 2 мк, 1—6% — больше 5 мк.

Песчанниковая пыль, получающаяся при обработке зубилом белого умеренно мелкозернистого песчаника с высоким содержанием полевого шпата и с кварцевыми зернами. Медианный диаметр частиц 0,6—1,1 мк; 25—45% частиц меньше 0,5 мк, 70—90% — меньше 2 мк, 1—8% — больше 5 мк.

Гепатитовая пыль, получающаяся при взрывах в рудниках и состоящая из 80% окиси железа, 11,7% кремнезема и 0,5% окиси алюминия. Медианный диаметр частиц 0,9 мк; 30% частиц меньше 0,5 мк, 82% — меньше 2 мк, 1% — больше 5 мк.

Сланцевая пыль, образующаяся при бурении и подрыве твердой породы в угольной шахте или слоя твердого мелкозернистого сланца, содержащего 29% свободной SiO_2 . Медианный диаметр частиц 0,4—1,2 мк; 25—55% частиц меньше 0,5 мк, 65—92% — меньше 2 мк, 1—10% — больше 5 мк.

Асбестовая пыль, образующаяся при транспортировке, измельчении и расчесывании асбеста, а также при изготовлении асбестовых тканей. Для исследования были взяты пробы амозитового, хризолитового и кроцидолитового асбеста. Медианная длина волокон от 2,5 до 3,5 мк: 8—15% нитей короче 1 мк,

65—75% — короче 5 мк, 87—90% — короче 10 мк. Медианный диаметр (толщина волокон) около 0,55 мк; 43% волокон уже 0,5 мк, 82% — уже 1 мк; 98% — уже 2 мк. Кроме асбестовых волокон в пробах было обнаружено примерно столько же частиц пыли, образовавшихся из содержащихся в асбесте примесей — талька, серпентина, магнетита, а также карбонатов кальция и магния. Дисперсный состав этих частиц был следующий: медианный диаметр 0,45—0,8 мк; 30—55% частиц меньше 0,5 мк, 87—98% меньше 2 мк, 1—4% больше 5 мк.

Во всех рассмотренных пылях соблюдается логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. Однако в верхней части интегральная кривая, построенная в логарифмически-вероятностных координатах, несколько отклоняется от прямой линии вследствие потери частиц за счет седиментации перед отбором пыли.

Уинн и Доуэс⁶ исследовали около 130 образцов пыли, образующейся при различных операциях в угольной шахте, и показали, что в пределах микроскопических размеров распределение частиц по размерам в образцах почти одинаково и хорошо описывается уравнением (7.4). Большинство пылей имело средний диаметр частиц меньше 1 мк. Если пренебречь частицами мельче 0,15 мк и отделить частицы крупнее 10 мк, то результаты седиментационного анализа и измерения удельной поверхности хорошо согласуются с данными, полученными с помощью микроскопа.

Грин⁵ считал, что в большинстве пылей мало частиц размером меньше предела разрешения оптического микроскопа, но последующий электронномикроскопический анализ показал, что в этих пылях содержится много частиц мельче 0,15 мк. Не меньше 75% частиц угольной пыли на электронномикроскопических снимках имели диаметр меньше 0,2 мк⁷. В результате лабораторных исследований⁸, выполненных с помощью оптического и электронного микроскопов (для частиц размером $\geq 0,05$ мк), было найдено, что в некотором ограниченном интервале распределение частиц по размерам может быть выражено с помощью простого степенного уравнения:

$$\frac{dN}{dD} = KD^{-\gamma}$$

Можно полагать, что экстраполяция этого уравнения в область размеров меньше разрешающей способности электронного микроскопа позволит определить максимальное число мельчайших частиц угля или породы. Авторы⁸ полагали, что в указанном выше уравнении величина K пропорциональна концентрации частиц. Однако в действительности, как показал Дейвис⁹, сама форма кривой распределения зависит от K .

ВДЫХАНИЕ ПЫЛИ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Поскольку в случае пневмокониозов потенциальная опасность, связанная с вдыханием пыли, вызвана осаждением частиц в легких, важно знать, в какой мере величина осаждения зависит от физических свойств аэрозольных частиц. Для количественной

оценки степени и скорости осаждения аэрозолей в легких в функции размеров, плотности и формы частиц, необходимо знать строение дыхательной системы, ее физическое состояние, а также линейные и объемные скорости воздуха в различных дыхательных путях в различные периоды дыхательного цикла. Много труда было затрачено в последние годы как на изучение осаждения частиц в дыхательной системе, так и на разработку селективных пробоотборников, способных дать представительные пробы пыли, осаждающейся в глубине легких. Как и при фильтрации, осаждение аэрозолей в легких может происходить за счет инерционного, седиментационного и диффузионного механизмов и эффекта зацепления. Помимо этого, в различных участках дыхательной системы могут проявляться эффекты термо- и диффузиофореза¹⁰, однако вряд ли они имеют большое значение.

Экспериментально эта проблема изучалась как путем измерения распределения частиц по размерам во вдыхаемом и выдыхаемом людьми воздухе, так и путем исследования осадка частиц в легких умерших. Опубликованы исследования осаждения аэрозолей в дыхательной системе^{3, 11, 12, 15-20}, в частности анализ размеров частиц, осажженных в легких²¹⁻²⁵, и исследования фильтрации аэрозолей в полости носа^{13, 14, 26-28}. Наиболее надежным следует считать результаты, полученные в более поздних работах^{3, 25-28}. На примере монодисперсных аэрозолей трифенилфосфата изучена зависимость осаждения аэрозолей в дыхательной системе от частоты дыхания²⁹.

Такое же исследование было выполнено с помощью аэрозоля стеариновой кислоты²⁰.

В соответствии с известными размерами различных частей дыхательной системы рассчитано в отдельности осаждение аэрозолей за счет инерционного, диффузионного и седиментационного механизма и эффекта зацепления³⁰. Эти расчеты были сопоставлены с вновь полученными экспериментальными данными² и получено в общем и целом хорошее согласие. Расширив и несколько изменив эти расчеты, Ландаш³¹ получил удовлетворительное согласие с результатами своих собственных опытов¹⁶.

Результаты, полученные большинством упомянутых авторов, критически разобраны в целом ряде обзоров^{2, 4, 32-35}, а их значение для промышленной гигиены обсуждено Уотсоном^{36, 37}. При сравнении всех этих результатов необходимо учитывать различную плотность вещества аэрозолей. Кроме того, как указывает Уотсон, обычно под «диаметром» частицы понимают ее характеристический размер, в то время как частицы пыли редко бывают сферическими и с помощью микроскопа нельзя получить полные сведения об их форме и структуре. Измерения с помощью микроскопа, а также измерения пропускания света, дают, как правило, завышенный размер частиц, по сравнению с размером, рассчитанным по скорости оседания³⁸. Уотсон подчеркивает, что инерционное и седиментационное осаждение частиц зависят от параметра d_{sp}^2

(где d_s — диаметр шара с плотностью ρ и с той же скоростью оседания, что и у данной частицы, т. е. стоксовский диаметр).

В качестве более общей величины, характеризующей осаждаемость частиц в дыхательной системе, лучше все же взять диаметр d_s , сферической частицы с плотностью 1, имеющей ту же скорость оседания, что и рассматриваемая частица. Этот диаметр не следует смешивать с определенным выше стоксовским диаметром d_s , величина которого для частиц с плотностью отличной от 1 может быть вычислена путем деления d_s на корень квадратный из плотности частицы. Однако это имеет смысл лишь для частиц крупнее 0,2 мк, так как поведение меньших частиц определяется их броуновским движением, не зависящим от их плотности.

Экспериментальные исследования осаждения аэрозолей в дыхательной системе привели к следующим важным результатам. Частицы крупнее 10 или, по другим данным, 12 мк полностью осаждаются в полости носа, а при дыхании через рот не проникают дальше верхних бронхов. В носу задерживается большинство частиц крупнее 5 мк и очень мало частиц мельче 5 мк. Частицы больше 5 мк осаждаются (главным образом за счет седиментации) в бронхиолах, и только очень небольшая доля их проникает в альвеолы. Максимальное осаждение частиц диаметром 0,8—1,6 мк происходит в тонких бронхиолах и альвеолах. Около 80% частиц диаметром 0,2—0,3 мк выдыхается обратно. При диаметре меньше 0,2 мк осаждение частиц увеличивается с уменьшением их размера вследствие возрастания броуновского движения. Опыты на модели трахеи (диаметром 1,5—2 см) показали, что за счет диффузии полностью задерживаются частицы с размерами газовых ионов ($\sim 0,001$ мк)³⁹.

Основной механизм осаждения очень крупных частиц в бронхиолах и альвеолах — седиментация. Инерционное осаждение очень крупных частиц играет существенную роль только в носоглотке и главных бронхах. Осаждение за счет диффузии начинает сказываться лишь для частиц мельче 2 мк, а для частиц мельче 0,2 мк этот механизм осаждения становится преобладающим. Скорость воздуха в дыхательной системе по мере приближения к альвеолам непрерывно уменьшается. В альвеолах воздух почти неподвижен, поэтому значительная доля частиц, достигших альвеол, осаждаются в них. Когда при физической нагрузке скорость дыхания учащается, увеличение линейной скорости воздуха в дыхательных путях приводит к уменьшению доли частиц, осаждающихся благодаря седиментации. Однако инерционное осаждение при этом возрастает, а также увеличивается объем воздуха, достигающего альвеол, так что доля осажденных частиц изменяется сравнительно мало. В верхних же дыхательных путях осаждение аэрозолей, обусловленное в основном инерционным эффектом, в заметной степени зависит от частоты дыхания. Этот вопрос разобран подробно Дейвисом³² и Хетчем³⁵. По мнению Уотсона, наиболее надежные экспериментальные данные по осаждению частиц в

альвеолах получены Брауном и др.¹⁸ Они провели свыше 100 опытов на людях с помощью фарфоровой трубки и остроумной системы клапанов, позволившей им разделить выдыхаемый воздух на отдельные фракции, так что пыль, выходящую из альвеол, можно было отделить от пыли, вышедшей из других частей дыхательной системы. Полученная кривая осаждения представлена на рис. 10.1. Следует заметить, что кривая дает долю частиц, осевших в альвеолах, от общего числа частиц, а не от числа частиц, достигших альвеол.

Частицы пыли, осаждающиеся в трахее, бронхах и бронхиолах, обычно удаляются с помощью ресничек и, если пыль плохо раство-

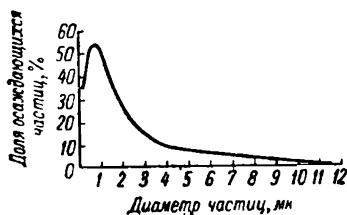


Рис. 10.1. Осаждение частиц в легких.

Плотность частиц 1, скорость дыхания 15 входов (по 600—800 мл) в минуту.

творима, по-видимому, не вызывают пневмокониоза. Если же частицы растворимы, то их общее токсическое действие может проявляться в зависимости от их химического состава.

При исследовании осаждения пыли в дыхательной системе необходим селективный отбор проб пыли. Полного дисперсионного анализа пыли на рабочем месте казалось бы вполне достаточно для определения количества наиболее вредной фракции пыли, вдыхаемой рабочим за смену. Однако,

как будет видно из дальнейшего, такие расчеты очень трудоемки, и лучше пользоваться специальными приборами для определения весовой или счетной концентрации частиц, которые непосредственно указывали бы количество пыли, осаждающейся в легких.

ОТБОР ПРОБ В ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Отбор проб пыли может производиться либо для определения ее потенциальной опасности, либо для выяснения того, соблюдается ли требуемый уровень безопасности. Если концентрация пыли постоянна и происходят лишь небольшие ее изменения или же установлено, что вредность пыли намного ниже допустимого предела, то измерения производятся очень просто, путем отбора проб за короткие промежутки времени. Если же концентрация пыли значительно варьирует во времени и в пространстве, эта проблема становится значительно сложнее. Установление предельных допустимых концентраций пыли — проблема особой трудности, поскольку пневмокониозы развиваются лишь за несколько лет. Основное значение здесь приобретает общее количество вдыхаемой пыли, и установление некоторой предельной допустимой концентрации не может служить реальным показателем безопасности, поскольку такая концентрация может быть совершенно безвредной при вдыхании в течение небольшого промежутка времени. Прежде

чем начинать отбор проб, необходимо решить, каким методом он будет производиться, в частности, нужно ли измерять весовую или счетную концентрацию вредных частиц. Желательно иметь прибор, позволяющий определять концентрацию или число частиц, способных проникнуть в глубину легких. Эти приборы описаны на стр. 334. Вопрос о том, как применять те или иные методы, лучше всего разобрать в связи с проблемой запыленности в английской угольной промышленности, так как благодаря хорошо поставленным статистическим методам здесь удалось в последние годы добиться большого успеха в борьбе с пневмокониозом.

Продолжая исследования⁴⁰, начатые Советом по медицинским исследованиям, группа по изучению пневмокониоза провела обширное обследование концентраций пыли в угольных забоях нескольких шахт Южного Уэльса. Результаты этой работы были подвергнуты статистической обработке, давшей ряд интересных выводов⁴¹. Пробы отбирались термопреципитатором в течение 3 мин, что эквивалентно 20 мл воздуха. Большая часть проб была отобрана в длинной лаве, в частности, на расстоянии около 4,5 м от конца штрека. Всего с 1947 по 1953 г. было отобрано 8000 проб, и по ним были рассчитаны счетные концентрации частиц диаметром 0,5—5,0 мк. В первые годы пробы отбирались систематически через определенные промежутки времени в течение всей смены с перерывом в середине смены. Позже была принята методика «случайного углекопа»⁴², и пробы стали отбираться беспорядочно по времени, на рабочих местах беспорядочно расположенных шахтеров.

Несмотря на то, что колебания концентрации пыли были очень высоки, количество пыли в отдельных пробах в значительной степени зависело от среднего уровня запыленности и хорошо описывалось логарифмически-нормальным распределением с почти постоянной величиной относительного квадратичного отклонения. Количество пыли колебалось в пределах 30—250% от среднего значения за смену. Путем анализа этих результатов можно было рассчитать точность, ожидаемую при определении средней концентрации, в зависимости от числа проб, отобранных термопреципитатором. При 10 пробах истинная средняя концентрация пыли с вероятностью 95% заключается в пределах 73—137% от измеренной средней концентрации, т. е. в интервале равном 64% последней. Даже при 50 пробах этот интервал снижается только до 23%.

При практически мгновенном отборе проб возникает очень большая ошибка в определении средней концентрации за смену, а тем более за год, следовательно, необходим автоматический прибор, позволяющий вести непрерывный отбор пыли в течение нескольких дней. На стр. 334 описан способ решения этой задачи. Выбрав в качестве примера утвержденные условия для английских неантрацитовых шахт, интересно рассмотреть стандарты на предельную допустимую запыленность. Как указывает Олдхем⁴³, Национальным угольным комитетом установлено, что максимальная

допустимая концентрация угольных частиц диаметром 1—5 $\mu\text{к}$ не должна превышать 850 $\text{частиц}/\text{см}^3$. Олдхем подчеркивает, что эту норму следует понимать не как допустимую среднюю концентрацию пыли в течение всей рабочей смены, а как среднюю запыленность в периоды максимального выделения пыли. Практически это означает, что запыленность допустима, если в 90% проб, отобранных в забое в период проведения работ, концентрация пыли не превышает 850 $\text{частиц}/\text{см}^3$. Олдхем смог сопоставить этот критерий с результатами своих собственных измерений, в которых были охвачены частицы диаметром $\geq 0,5 \mu\text{к}$. При этом были использованы результаты работы Уинна и Дейвиса⁶, показавших, что в интервале размеров частиц, различимых в оптическом микроскопе, распределение их по размерам в рудничных аэрозолях весьма постоянно. Поэтому, чтобы перейти от интервала размеров 1—5 $\mu\text{к}$ к интервалу 0,5—5 $\mu\text{к}$, достаточно ввести постоянный коэффициент — тогда отношение между средней допустимой концентрацией и указанной выше 90%-ной точкой остается неизменным.

Если 850 $\text{частиц}/\text{см}^3$ соответствуют 90%-ной точке на кривой, выражающей долю проб с концентрациями, превышающими среднюю концентрацию за смену на данную величину (выраженную в единицах квадратичных отклонений), то это эквивалентно средней концентрации 500 $\text{частиц}/\text{см}^3$, если использовать теоретическую кривую нормального распределения, и 600 $\text{частиц}/\text{см}^3$, если принять кривую, основанную на экспериментальных данных. Таким образом, при средней концентрации 500—600 $\text{частиц}/\text{см}^3$ можно ожидать, что пиковые концентрации, превосходящие 850 $\text{частиц}/\text{см}^3$, могут иметь место в течение 10% продолжительности смены. Некоторые считают, что пиковые концентрации представляют главную опасность для здоровья, но даже, если принять эту точку зрения, нельзя отказываться от измерения средней концентрации пыли⁴¹.

В обзоре⁴³ по вопросу, имеет ли решающее значение средняя концентрация и каково влияние пиковых концентраций, приводятся взгляды многих исследователей^{44—48}, однако автор приходит к выводу, что «пиковая» гипотеза никогда не была достаточно четко сформулирована для возможности ее экспериментальной проверки. Напротив, механизмы осаждения пыли и ее выведения из легких таковы, что маловероятно, чтобы легкие особенно сильно поражались высокими концентрациями пыли. Хотя и нельзя утверждать, что гипотеза «средней концентрации» абсолютно верна, зато она проста, разумна и не противоречит тому, что известно о механизме вдыхания пыли и ее осаждении. Эта точка зрения была принята в одной из рекомендаций Международной конференции по пневмокониозу¹⁶⁸, хотя и с той оговоркой, что можно регистрировать особенно высокие пики концентраций.

На основании гипотезы «средней концентрации» Роуч⁴⁷ связал величину экспозиции в угольных шахтах, выраженную в виде про-

изведения времени (в годах) на концентрацию (в *частицах/см³*) с появлением пневмокониоза. Широкие пределы величин экспозиции, необходимых для развития пневмокониоза, связаны с ошибками в измерении концентрации пыли и в истолковании рентгеновских снимков, а также различиями в индивидуальной восприимчивости. Результаты анализируются обычными методами биологической оценки с применением пробитов или логарифмических преобразований, из которых может быть рассчитана линия регрессии между числом заболеваний и величиной экспозиции.

Из таких данных может быть оценена предельная допустимая величина экспозиции. Согласно теории, экспозицию можно уменьшить, либо проводя защитные мероприятия, либо сокращая рабочий день. Но на одной из шахт средняя концентрация пыли превышала допустимый уровень, несмотря на то, что были приняты все возможные меры для борьбы с ней⁴⁷.

МАКСИМАЛЬНЫЕ ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЫЛИ

На основании результатов измерений, усредненных за длительный период времени, были намечены пределы допустимых концентраций пыли. Возражения против их применения уже приводились выше, однако они очень полезны для общей ориентировки.

В Англии существует несколько официальных норм допустимой запыленности. Ниже приведены данные для угольных шахт:

Антрацитовая пыль: 650 *частиц/см³* в интервале размеров 1—5 *мк*.
Все другие угольные пыли: 850 *частиц/см³* в интервале размеров 1—5 *мк*.

Каменная пыль: 450 *частиц/см³* в интервале размеров 0,5—5 *мк*.

Эти цифры установлены для проб, отобранных термопреципитатором, и размеров частиц, соответствующих среднему проектированному диаметру.

В соответствии с рекомендациями Совета по медицинским исследованиям^{3, 167}, результаты измерений следует пересчитать на проникающую в легкие фракцию пыли, приняв условно, что в легких осаждается 100% частиц диаметром $d_s \leq 1$ *мк*, 50% с диаметром ~ 5 *мк* и почти не задерживаются частицы диаметром свыше 7 *мк*. Для угольной пыли рекомендуется брать за основу весовую концентрацию пыли, хорошо проникающей в легкие и определяемой с помощью прибора «Хекслет» (стр. 337), а для кварцевой пыли — ее удельную поверхность (стр. 340).

На конференции американских правительственных промышленных гигиенистов⁴⁸ были приняты предельные допустимые концентрации минеральных и неметаллических пылей (табл. 10.1).

Таблица 10.1

**Предельные допустимые концентрации для минеральных
и неметаллических пылей,**

Вещество	Число частиц в см ³ , измеренное с помощью нмпинджера
Кремнезем кристаллический — кварц и кристобалит	8000 % SiO ₂ + 5
Кремнезем аморфный, включая при- родную диатомовую землю . . .	650
Силикаты, содержащие менее 1 % кристаллического кремнезема:	
асбест	160
слюда	650
мыльный камень	650
тальк	650
портландцемент	1600
разные силикаты	1600

МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ ИЗ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для облегчения правильного отбора проб в практических условиях и для быстрого получения надежных результатов нужны специальные методы. Описание применяющихся для этой цели приборов дано в книгах «Энциклопедия аппаратуры для промышленной гигиены»⁴⁹ и «Приборы для отбора проб воздуха»⁵⁰.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА И ЧИСЛА ЧАСТИЦ

Для исследовательских работ и даже для практических измерений запыленности в промышленности при частицах мельче 10 мк все большее значение приобретает термопреципитатор, ставший стандартным прибором для указанных целей. В большинстве случаев вполне пригоден прибор в его оригинальной форме, однако для того, чтобы приспособить его к рудничным условиям был предложен ряд новых конструкций. Модель с собственным источником питания, приспособленная для взрывоопасных шахт, показана на рис. 10.2. В этой модели, сконструированной по идее Бодди⁵¹, пробки с прикрепленными к ним покровными стеклами могут поворачиваться так, что на одном стекле можно получить несколько проб (как это было сделано в последних моделях счетчика пыли Оуэна). Угол поворота составляет ~30°, так что на одном стекле можно получить по пять проб.

Для оценки с помощью термопреципитатора опасности заболевания пневмокониозом было предложено подсчитывать только частицы диаметром свыше 0,5 или 1 мк, которые могут проникать в глубину легких. Гамильтон и Уолтон⁵² показали, что хорошее представление об осаждающейся в легких фракции пыли с размером частиц больше 0,5—1 мк может быть получено при подсчете всех частиц этого размера, осажденных в термопреципитаторе, снабженном специальным селектором, задерживающим крупные частицы. Бёрдекин и Доуэс⁵³ высказались против применения такого селектора. Другая модель, известная под названием «долгодействующего термопреципитатора»⁵⁴, также снабженная источником питания, предназначена для измерения всей достигающей легких пыли, вдыхаемой в течение 8 час. Фракция не проникающих в легкие крупных частиц удаляется при прохождении запыленным воздухом горизонтального канала,

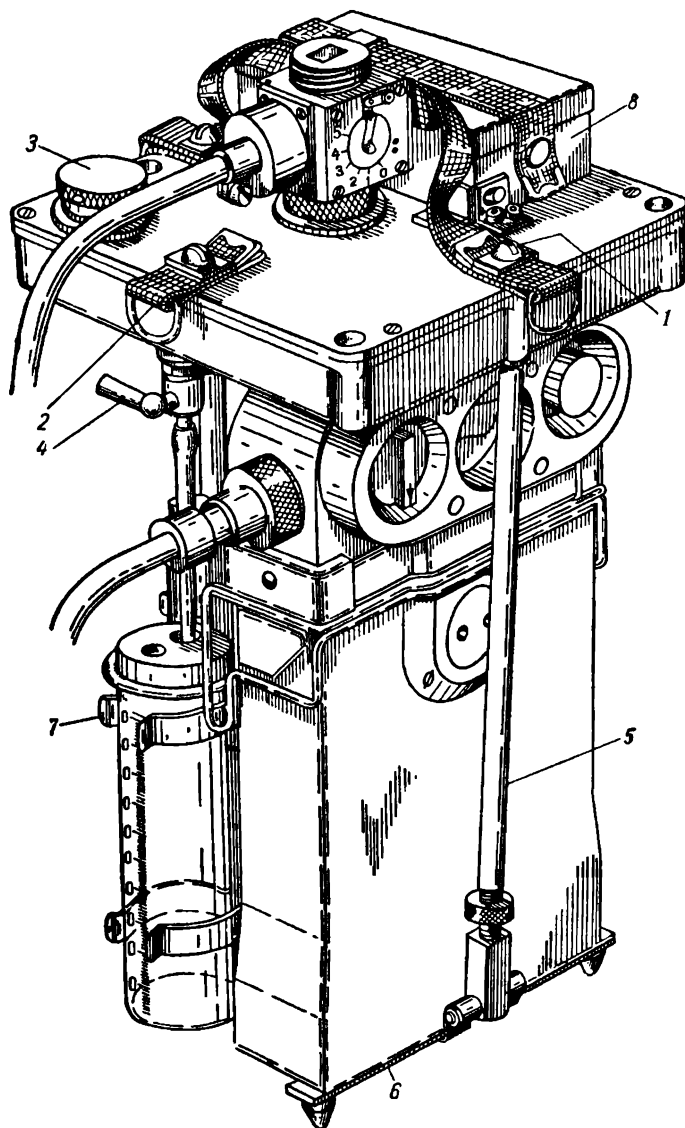


Рис. 10.2. Портативный термореципитатор фирмы Casella, предназначенный для работы в рудниках:

1 — лямка; 2 — кольцо для лямки; 3 — крышка отверстия для заливки воды в аспиратор; 4 — кран аспиратора; 5 — соединительный провод от батарей к термореципитатору; 6 — опора батарей; 7 — обойма измерительного цилиндра; 8 — коробка для пробок.

ведущего к осадительной ячейке, а пыль, способная достигнуть легких, осаждается на покровном стекле за счет гравитационного оседания и термофореза. В отсутствие заметного взаимного перекрывания частиц в осадке нет существенной разницы в результатах, полученных в долгодействующем термопреципитаторе и по обычной короткопериодной методике⁵⁵.

Точность измерений запыленности в шахтах и литейных цехах с помощью термопреципитатора подробно исследована Роучем^{56, 57}, пришедшим к выводу, что основная систематическая ошибка связана со взаимным перекрыванием частиц в осадке на покровном стекле. Эта ошибка возрастает с увеличением плотности осадка и среднего размера частиц. Относительно угольных шахт Роуч утверждает, что при обычно используемых и рекомендуемых плотностях осадков ошибка достигает 20%. Ходкинсон^{58, 59} подтвердил этот вывод, а затем путем очень тщательных опытов обосновал применимость формулы (7.8) для практических целей, хотя в некоторых лабораторных опытах неожиданно получались ошибки, как большие, так и меньшие рассчитанных по этой формуле. Он рассмотрел трудности, связанные с определением поправок на перекрывание частиц и пришел к выводу, что в серийных измерениях, когда максимальная допустимая концентрация пыли отнесена к определенному типу термопреципитатора и к стандартным условиям отбора пробы, можно отказаться от этих поправок.

В различных лабораториях нередко получают расходящиеся результаты при определении числа частиц одним и тем же термопреципитатором, причем в случае подсчета частиц угля в ограниченном интервале размеров 1—5 $\mu\text{м}$ разница может быть довольно большой. В результате исследований⁶⁰ оказалось, что удовлетворительное совпадение при подсчете частиц угольной пыли в разных лабораториях может быть достигнуто, если эти работы выполняются обученными лаборантами, находящимися в постоянном контакте. Расхождения, вероятно, возникают из-за систематического завышения или занижения размеров частиц неправильной формы различными лаборантами, а не от того, как они подсчитывают и измеряют агрегаты частиц. В статистических исследованиях⁶¹ оценена надежность термопреципитатора при определении концентрации кварцевых частиц после удаления углеродных частиц с покровных стекол путем прокаливании. Расхождения между измерениями, выполненными с помощью разных экземпляров прибора, и ошибки наблюдения меньше, чем в случае более агрегированных частиц угольной пыли.

Заслуживают внимания изменения в конструкции термопреципитатора⁶², сделанные с целью приспособить прибор для отбора проб аэрозолей с изменяющейся с течением времени концентрацией. Весь аэрозоль осаждали на одной стеклянной пластинке с помощью нагреваемой проволоки, вставленной заподлицо в изолирующую огнеупорную подложку. Это позволило избежать трудностей, связанных с неравномерным осаждением частиц по обе стороны проволоки и с необходимостью подсчета частиц в двух полосках осадка. Поскольку аэрозоль теперь осаждается только на одной стороне, оказалось возможным использовать предметное стекло вместо покровного и передвигать его с места на место с помощью зубчатой рейки и шестеренки и отбирать целую серию проб в течение длительного периода времени. Кроме того, водяной аспиратор заменен на насосик.

Поскольку в этом приборе запыленный воздух входит сбоку, эффективность его не так высока, как у стандартного термопреципитатора; с другой стороны, по утверждению авторов, новая конструкция прибора отбирает пробу селективно и дает в первом приближении представительную пробу частиц, осаждающихся в альвеолах.

Для отбора проб частиц крупнее 10 $\mu\text{м}$ можно использовать каскадный импактор. Он (вместе с конифугой) является единственным практически пригодным прибором для отбора проб токсичных туманов. Покрывая стекла импактора слоем подходящей смазки, можно определить величину и число капелек в туманах даже очень летучих жидкостей.

Увеличив скорость течения в последнем каскаде, можно осаждать в импакторе частицы меньше 1 $\mu\text{м}$ ^{63, 64}. На частицах радиоактивных аэрозолей предложено осажждать селен, чтобы сделать их лучше видными⁶⁵. Но в каскадном импакторе вследствие высокой скорости течения осадок образуется слишком

быстро, если только не отбирать пробу за очень короткое время или счетная концентрация аэрозоля не очень мала. Существуют конструкции прибора, в которых можно передвигать предметные стекла, а также вариант, описанный на стр. 247. В модели с автоматическим передвижением предметных стекол при обратном ходе поршня импактора⁶⁵ коммуникации между отдельными каскадами длинны и узки, что способствует потерям частиц на стенках.

Другие, менее точные и надежные приборы применяются для контроля и сравнения запыленности. Кониметр с коническим соплом, служащим для уменьшения вероятности разрыва частиц и агрегатов при отборе, используется на золотых рудниках в Южной Африке. К недостаткам этого прибора следует отнести низкую эффективность захвата мелких частиц и его пригодность лишь для мгновенного отбора пробы. Импинджер Гринбурга — Смита и его разновидность — миниатюрный импинджер — широко используется для контроля запыленности в США, но из-за недостаточной эффективности осаждения мелких частиц и возможности разрушения крупных частиц вряд ли абсолютные значения концентрации пыли, полученные с помощью этих приборов, можно считать правильными. Другие разновидности импакторов, например, счетчики пыли Оуэнса и Бауша и Ломба, имеют те же недостатки. Быстрые и простые способы исследования пылевых осадков, полученных в счетчике Оуэнса и в кониметре, описаны Блуэром и Лоури⁶⁶, а их применение обсуждается в отчете о гигиенических условиях в чугунолитейных цехах⁶⁷.

В некоторых случаях применяются также седиментационные ячейки. Автоматически действующая ячейка для периодического отбора проб пыли в течение недели и измерения ее средней концентрации за этот период времени была сконструирована Райтом⁶⁸.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЫЛИ

Существует мнение, что лучшим показателем вредности пыли является не весовая или счетная ее концентрация, а величина поверхности.

В случае силикоза доводы в пользу этого взгляда базируются на теории возникновения силикоза вследствие растворения силикатных частиц в легочной жидкости. Они были высказаны Бидлом⁶⁹ и подтверждены данными, полученными на Витватерсрандских золотых рудниках (ЮАР). По мнению Бидла, метод измерения, превышающий поверхность частиц размером 1—2 мк и занижающий ее для частиц меньше 0,5 мк, будет лучшим критерием вредности, чем измерение общей поверхности, так как хроническое токсическое действие частиц величиной в 1—2 мк намного больше, чем очень мелких частиц. Для того чтобы вызвать токсический эффект, частицы должны быть достаточно мелкими и выделять в течение длительного времени со своей поверхности растворимую кремнекислоту и тем самым производить хроническое местное раздражение. Однако очень мелкие частицы быстро растворяются, и действие их прекращается, а очень крупные частицы растворяются слишком медленно.

Основываясь на этих соображениях, Бидл⁷⁰ разработал прибор для измерения поверхности частиц в осадке, полученном в термореципитаторе, методом поглощения света. Вследствие зависимости светорассеяния от размера частиц прибор этот завышает величину поверхности более крупных частиц, как это и требуется. Прибор представляет собой фотометр с двумя фотоэлементами, в котором создаются два световых пучка равной интенсивности. При измерениях один пучок проходит через осадок пыли и предметное стекло упомянутого на стр. 334 модифицированного термореципитатора, а второй — через не содержащую осадка часть предметного стекла. Разница в интенсивности попадающих

на фотозлементы световых пучков обусловлена рассеянием и поглощением света частицами пыли. Хотя с помощью этого прибора возможно быстрое и воспроизводимое определение количества пыли в осадке, показания прибора зависят от величины частиц, так что при изменении распределения частиц по размеру не может быть постоянного соотношения между счетной концентрацией пыли и ее поверхностью.

Было сделано несколько других попыток разработать фотометрический метод измерения поверхности, например отбор проб пыли на бумажные фильтры с помощью ручного насоса с фотозлектрическим определением количества осадка на фильтре⁷¹. Метод оказался особенно удобным для черной пыли угольных шахт (в этом случае измеряется поглощение света осадком), однако позднее он был раскритикован самим автором⁷². Помимо того, что на фильтрах осаждаются все частицы независимо от их размера, соотношение между показаниями денситометра и количеством частиц недостаточно определено. Эти недостатки были рассмотрены Дейвисом и Эйлуордом⁷³, исследовавшими пригодность различных фильтровальных бумаг (ватман № 2 и эспарто) для указанных целей. Бумага эспарто, благодаря равномерной текстуре, значительно лучше других сортов. Определение поверхности осадка пыли, на основании фотометрических данных представляет значительные трудности из-за различной формы и размера частиц, их перекрывания в осадке, а также проникания в глубь фильтровальной бумаги*. Предложенная Дейвисом и Эйлуордом формула пригодна для очень тонкой пыли, но требует введения эмпирической поправки, при применении к грубым пылям. Математическое соотношение между поверхностью и числом частиц было выведено также Доуэсом⁷⁴. В дальнейшем развитии теории он учел расхождения между теорией и опытом, наблюдавшиеся как им самим, так и другими исследователями.

Сопротивление фильтров и проскок аэрозолей диоктилфталата

Линейная скорость течения, см/сек	Проскок К (в %) и сопротивление Р (в мм вод. ст.)	AEC № 1	CWS № 6	HV 70		Аналитические бумажные			
				толщиной 0,22 мм	0,44 мм	№ 1	№ 4	№ 32	№ 40
2,5	К	0,022	0,015	5,0	0,47	73,0	84,0	3,7	32,0
	Р	17,8	17,0	27,9	30,5	48,3	12,7	183	63,5
5	К	0,036	0,023	5,0	0,53	68,0	81,0	3,0	26,0
	Р	36,8	36,8	55,9	62,2	95,2	24,1	371	130
10	К	0,045	0,04	3,5	0,65	43,0	77,0	0,45	16
	Р	73,7	73,7	117	123	195	49,6	693	272
14	К	0,055	0,057	2,0	0,69	27,0	73,0	0,35	8,0
	Р	107	103	160	175	269	71,2	965	381
25	К	0,045	0,045	1,7	0,45	11,0	62,0	0,3	2,8
	Р	170	190	239	330	498	140	1760	643
50	К	0,031	0,037	0,2	0,1	1,2	25,0	—	0,23
	Р	338	431	554	686	1003	292	—	1370
75	К	0,021	0,018	0,1	0,025	0,3	12,0	—	—
	Р	572	648	876	970	1520	460	—	—
100	К	0,011	0,01	—	—	—	—	—	—
	Р	749	890	—	—	—	—	—	—

Примечание. AEC № 1, CWS № 6 и HV 70 — фетроподобные асбесто-целлюлозные ный гофрированный целлюлозный конус.

* По мнению Ходкинсона (см. стр. 133), тиндаллиметрия дает лучшее представление о возможной опасности заболевания пневмокониозом.

Фотометрический метод был значительно улучшен недавно Уиндером ⁷⁶. В его приборе имеется приставка-селектор, пропускающий частицы, способные проникать в легкие, и задерживающий сравнительно крупные частицы. Прибор собирает пыль непрерывно в течение всей рабочей смены.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕСОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Применение фильтров для определения весовой концентрации аэрозолей уже было подробно описано в главе 9. Однако в гигиенических исследованиях концентрация аэрозолей обычно намного ниже, и поэтому нередко требуются более высокие скорости отбора проб, а осадок аэрозолей должен занимать небольшую площадь.

В весьма обширных исследованиях новейших типов фильтровальных материалов ⁷⁶ эффективность фильтров определялась по монодисперсным аэрозолем диоктилфталата. Полученные результаты приведены в табл. 10.2. Следует обратить внимание на увеличение эффективности фильтрации при очень высоких скоростях течения, обусловленное инерционным осаждением частиц. В последнее время увеличивается также применение фильтров из стекловолокна и миллипоровых фильтров для определения весовой концентрации аэрозолей.

Таблица 10.2
с диаметром частиц 0,3 мк при различных скоростях течения ⁷⁶

фильтры фирмы Ватман					Мембранные фильтры		Минеральные фильтры АЕС с волокнами из		MSA типа S
№ 41	№ 41H	№ 42	№ 44	№ 50	HA	AA	стекла и асбеста	стекла	
89,0	93,0	5,0	6,5	30,0	0,002	0,002	0,029	0,008	45
8,9	11,4	221	195	241	137	56	17,8	19	7,6
84,0	89,0	2,0	4,5	13,0	0,002	0,002	0,052	0,02	50
17,3	22,8	432	389	450	277	109	36,8	36,8	15,2
77	81,0	0,75	1,4	3,0	0,01	0,002	0,071	0,038	52
34,3	48,2	838	726	894	550	216	76,2	77,5	26,6
75,0	76,0	0,22	0,5	0,9	0,015	0,01	0,073	0,05	52
50,8	68,6	1150	1020	1230	788	300	108	108	40,6
67,0	65,0	0,02	0,2	0,15	0,015	0,015	0,08	0,051	51
96,5	140	2060	1800	2180	1510	622	198	195	76,2
44	34,0	—	—	—	—	0,02	0,04	0,025	45
206	292	—	—	—	—	991	406	386	165
29,0	21,0	—	—	—	—	—	0,013	0,013	34
317	432	—	—	—	—	—	678	635	27,4
15,0	13,0	—	—	—	—	—	—	—	28,0
452	610	—	—	—	—	—	—	—	414

бумаги; HA и AA — миллипоровые фильтры из эфиров целлюлозы; MSA типа S — формован-

Частицы наиболее опасной для здоровья величины можно выделить только элютриаторами. Ни один из элютриаторов не обеспечивает четкого разделения частиц по размерам, и в простом горизонтальном элютриаторе сепарация частиц очень напоминает

процесс, происходящий в дыхательной системе⁷⁷. Форма кривых зависимости проскока от размера частиц в этих двух случаях несколько различна, но разница не так уж велика; во всяком случае прибор можно применять, учитывая большую разность в размерах частиц, проникающих и не проникающих в легкие.

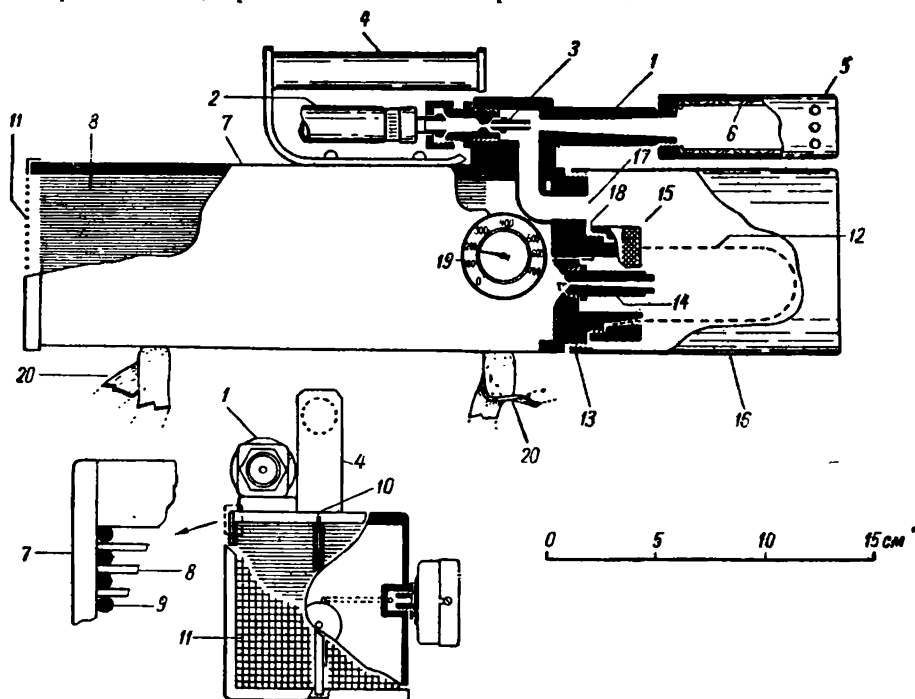


Рис. 10.3. Селективный пробоотборник пыли „Хекслет“⁷⁸:

1 — эжектор; 2 — шланг; 3 — сопло для сжатого воздуха; 4 — ручка; 5 — глушитель; 6 — войлочная прокладка; 7 — коробка элютриатора; 8 — горизонтальные пластинки; 9 — проволочные сепараторы; 10 — перегородка; 11 — проволочная сетка; 12 — патрон Сокслета; 13 — критическое отверстие; 14 — коническая насадка; 15 — навинчивающееся кольцо; 16 — футляр; 17 — коленчатая трубка; 18 — трубка к вакуумметру; 19 — вакуумметр; 20 — ламки.

Сконструирован прибор для селективного отбора атмосферной пыли «Хекслет»⁷⁸ (рис. 10.3). Он состоит из четырех основных частей: горизонтального элютриатора, критического отверстия для поддержания постоянной скорости течения, патрона Сокслета для собирания пыли и эжектора, служащего для всасывания воздуха. В процессе работы грубая фракция пыли оседает в элютриаторе, а фракция, способная проникнуть в легкие, собирается в патроне. На рис. 10.4 представлены экспериментальные данные по проскоку стеклянных шариков с плотностью 2,25 через элютриатор и теоретическая кривая.

С помощью «Хекслета» могут быть отобраны пробы пыли, способной проникать в легкие, для определения ее состава, однако неясно, может ли он заменить приборы для сбора частиц при определении запыленности воздуха. Конечно, с его помощью в его настоящем виде нельзя отобрать пробу, которая точно соответствовала бы фракции частиц, осаждающихся в альвеолах и бронхиолах, но это, несомненно, станет возможным после соответствующей переделки прибора, когда точно будут известны закономерности осаждения частиц разной величины в дыхательной системе.

Испытания «Хекслета» в английских угольных шахтах, выявили его недостатки⁷⁹. Во-первых, потребность в сжатом воздухе позволяет применять прибор лишь в небольшой части забоев, а модель, приводимая в действие электромотором, слишком тяжела. Во-вторых, на отбор одной пробы уходит довольно много времени и средств. Например, при средней концентрации 200 частиц размером 1—5 мк в 1 см³ может потребоваться две—три недели, чтобы собрать в патроне 1 г пыли; даже в том случае, если пыль содержит около 10% золы, для анализа останется меньше 100 мг. Пыль может срываться с пластин элютриатора и попадать в патрон, однако с этим можно справиться, покрыв пластины липким веществом или увеличив расстояние между пластинами. Влияние ветра на отбор пробы может быть уменьшено путем сужения входа в прибор⁸. С помощью коницикла⁸⁰ — портативного прибора с собственным источником питания в течение восьмичасовой рабочей смены в угольной шахте можно отобрать количество проникающей в легкие фракции пыли, необходимое для ее взвешивания и простого химического анализа. Этот прибор типа конифуги содержит воздухоподувку, питающуюся от небольших батарей, и цилиндрическую пробоотборную головку, делающую ~8000 об/мин. Он снабжен селектором частиц и весит вместе с батареями ~8 кг.

Определение весовой концентрации связано с проблемой измерения объема воздуха, прошедшего через фильтр, и с наличием подходящих аспираторов или воздухоподувок. Эти вопросы решаются различными путями, описанными в литературе, посвященной разработке приборов для отбора проб. В свою очередь определение веса осадка на фильтре варьирует в зависимости от материала фильтра и от природы аэрозоля. Нередко удается отделить осадок от фильтра или экстрагировать растворителем. Если фильтр негигроскопичен или может быть доведен до постоянного веса при высушивании или выдерживании в атмосфере с контролируемой влажностью, можно определить вес осадка по разнице веса фильтра до и после отбора пыли.

ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ЗАЩИТА ОТ АЭРОЗОЛЕЙ

Наиболее эффективным методом защиты от вредных аэрозолей является хорошая вентиляция. Если же она почему-либо неосуществима, то необходимо прибегнуть к защитным приспособлениям. Это могут быть колпаки или шлемы, в которые нагнетается чистый воздух, или в крайнем случае дыхательные аппараты с кислородными баллончиками. Первые ограничивают подвижность рабочего, а вторые тяжелы и дороги. Возможен и третий путь — применение респираторов, снабженных аэрозольными фильтрами*.

ФИЛЬТРЫ

Хотя современные фильтровальные материалы позволяют изготовить респираторы с низким сопротивлением дыханию и высокой эффективностью, очень трудно убедить рабочих носить респиратор

* В СССР разработано несколько типов высокоэффективных респираторов на основе волокнистых фильтрующих материалов ФП (фильтры Петрянова)¹⁸⁴. (Прим. ред.)

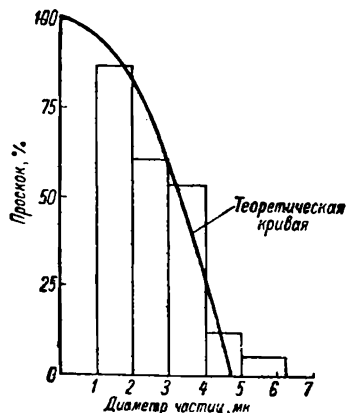


Рис. 10.4. Кривая проскока стеклянных шариков (плотностью 2,25) через горизонтальный элютриатор³⁷.

непрерывно в течение долгого времени. Прежде всего, прилегающая к лицу маска вызывает неприятное ощущение. Рабочие жалуются, главным образом, на то, что респиратор нагревает и раздражает кожу лица. Видимость в респираторах не ухудшается, и они сравнительно легки. Если респиратор неплотно прилегает к лицу по периферии, то он бесполезен, так как подсосы по краям сводят на нет работу фильтра. Непрерывного ношения респираторов можно добиться только путем добровольного соглашения между рабочими и администрацией и поддержанием респираторов в отличном состоянии.

Разработано много типов респираторов, закрывающих нос и рот. Простейшие приспособления в виде подушечек из ваты, удерживаемых на лице с помощью каркаса, применимы для защиты лишь от грубых аэрозолей. Они пропускают более мелкие и более вредные для здоровья частицы, в них трудно избежать подсоса по краям. Необходимо применять волокнистые фильтры, описанные в главе 9. В связи с этим мы несколько отвлечемся и рассмотрим историю развития этих фильтров, широко применяющихся также в противогазах.

Ранний период развития волокнистых фильтров освещен в обзоре Эйзенбарта⁸¹, составленном по патентной литературе. В нем описаны различные типы волокнистых фильтров и процесс получения рыхлых волокнистых матов. Автор не упоминает об использовании асбеста, появившегося позже в фильтрах этого типа. Асбест применялся перед второй мировой войной в бумажных фильтрах на основе волокон эспарто, а также в рыхлых чесаных шерстяных матах⁸². Другие типы фильтровальных бумаг с основой из различных волокон были затем разработаны в Германии, Англии и США и применялись в виде складчатых фильтров в противогазах.

Эйзенбарт упоминает о попытках улучшения защитных свойств фильтров путем введения в них некоторых веществ, например купрена (в голландском патенте № 25887), органических кислот, солей, эфиров, мыл, смол и смолистых веществ (в датском патенте № 46750). В английском патенте № 384052 (1936 г.) указывается, что вещества с высоким молекулярным весом обладают сродством к частицам дыма. В более поздних английских патентах № 434700, 433190 и 433186 рекомендуется пропитывать фильтры веществами типа смол, инертными химически и физически.

В ряде работ (особенно в работе Хилла¹⁶⁶) показано, что большая эффективность фильтров, импрегнированных некоторыми смолами, по сравнению с фильтрами из чистых волокон, обусловлена электрическим притяжением. Запатентованы фильтры из шерсти, импрегнированные порошками смол с высоким удельным сопротивлением, превышающим 10^{17} ом·см, заряжающиеся трибоэлектрически при обработке на кардочесальной машине⁸³, и из шерстяного фетра, обладающего такими же свойствами⁸⁴. Для импрегнирования рекомендуется использовать весьма устойчивую

модифицированную канифолью феноло-формальдегидную смолу (Beskacite 1643) в виде порошка с размером частиц ~ 1 мк. Эта смола заряжается отрицательно, а шерсть — положительно. Объяснение того факта, что заряды в этих фильтрах сохраняются по несколько лет, было высказано Гетти Франком⁸⁵. Они нашли, что для сохранения заряда в течение 10 лет необходимо удельное сопротивление смолы порядка 10^{21} ом·см. При этом авторы предполагают, что удельное сопротивление самих частиц в фильтрах может достигать этой величины, несмотря на то, что удельное сопротивление макроскопических образцов смолы, измеренное для большого объема вещества с помощью обычных методов, значительно меньше.

РЕСПИРАТОРЫ

Развитие пылевых респираторов в Англии шло по линии применения асбесто-шерстяных и смоляно-шерстяных фильтров.

Первый из принятых официально респираторов, респиратор «Марк IV», состоял из резиновой маски с двумя двойными асбесто-шерстяными фильтрами, выходного клапана и стяжек (рис. 10.5). Вес его был ~ 140 г, максимальное сопротивление при входе при скорости воздуха $1,35$ л/сек не превышало 19 мм вод. ст. Респиратор должен был задерживать 99 вес.% тонкой кремнеземной пыли, полученной продуванием воздуха через тонкую сухую пыль, образующуюся в производстве силикатных кирпичей. Выходной клапан имел сопротивление меньше 12 мм вод. ст. Характеристики фильтров по отношению к кремневой пыли с медианным счетным диаметром частиц $0,8$ мк представлены в табл. 10.3. Измеренный фотоэлектрическим пенетрометром Хилла⁸⁷ проскок через этот фильтр сажевого аэрозоля, получающегося при неполном сгорании метана, этана и этилена, составлял $\sim 3\%$. Чтобы получить проскок по аэрозолю метиленового голубого, необходимо умножить указанные в табл. 10.3 размеры частиц на коэффициент 1,6. Полные данные о других испытаниях и результаты, полученные с другими, менее эффективными фильтровальными материалами,

Таблица 10.3

Проскок кремневой пыли через фильтр респиратора „Марк IV“

Интервалы размеров частиц, мк	Содержание частиц, %		Проскок аэрозоля, состоящего только из частиц данного размера, %
	в исходном аэрозоле	в аэрозоле, прошедшем через фильтр	
До 0,2	8,7	26,5	8,8
0,2—0,4	13,0	37,2	8,1
0,4—0,8	20,7	19,7	2,7
0,8—1,2	17,7	8,4	1,4
1,2—1,6	14,0	4,4	0,9
1,6—2,0	10,4	2,0	0,5
2,0—2,5	5,4	0,9	0,5
2,5—3,0	5,7	0,5	0,2
3,0—4,0	2,6	—	—
4,0—5,0	1,0	—	—
Больше 5,0	0,8	—	—
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	

Примечание. Общий проскок составлял 2,8% (2830 частиц/см³ в исходном аэрозоле и 80 частиц/см³ в аэрозоле, прошедшем через фильтр).

приведены в статье Садда и др.⁸⁶. Авторы считают, что респиратор «Марк IV» достаточно предохраняет от пылей, вызывающих пневмокониоз.

Следует подчеркнуть, что фильтры респиратора «Марк IV» испытывались при скорости течения воздуха ~ 43 л/мин, т. е. ~ 85 л/мин на оба фильтра. Это соответствует максимальной скорости течения при вдохе здорового мужчины, производящего работу 415 кгм/мин, или идущего со скоростью 6,5 км/час.

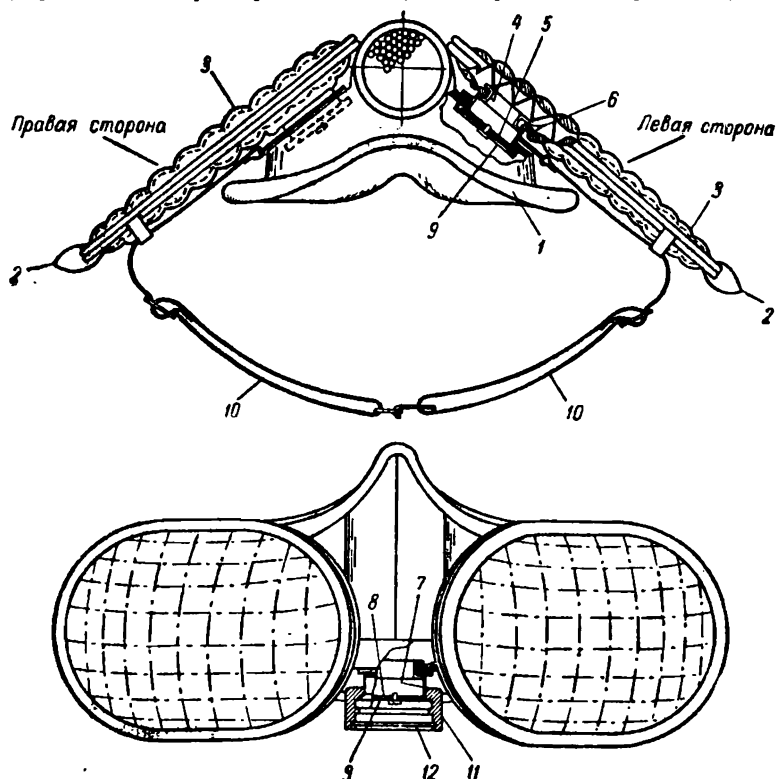


Рис. 10.5. Респиратор „Марк IV“ (вид снизу и спереди)⁸⁶.

1 — резиновая маска; 2 — фильтры; 3 — асбесто-шерстяные фильтры; 4 — седло входного клапана; 5 — местоположение входного клапана; 6 — шайба; 7 — седло выходного клапана; 8 — местоположение выходного клапана; 9 — резиновые лепестки входного и выходного клапанов; 10 — эластичные завязки; 11 — защитная коробка выходного клапана; 12 — перфорированный диск.

При этом общее количество воздуха, вдыхаемого в минуту, равно 30 л. Дринкер и Хатч⁴⁴, основываясь на измерениях скорости течения воздуха, вдыхаемого людьми в респираторе и без него⁶⁷, предложили испытывать респираторы при максимальной скорости 120 л/мин, соответствующей средней скорости дыхания здорового мужчины, производящего работу около 770 кгм/мин. Однако скорость 85 л/мин давно уже установлена на практике и соответствует жесткому испытанию респираторов. Поэтому вряд ли целесообразно вносить изменения в процедуру испытаний респираторов. Для определения времени забивания фильтра вполне подходит скорость 30 л/мин. Здоровый, атлетически сложенный мужчина в спокойном сидячем положении вдыхает в среднем 10 л/мин, при ходьбе со скоростью 3,6 км/час — 14 л/мин, при медленном беге — 43 л/мин и при максимальном напряжении, соответствующем работе 1660 кгм/мин, — 113 л/мин. В среднем человек редко вдыхает больше 50 л/мин.

Тенденция в развитии новых типов промышленных респираторов, одобренных английским Министерством труда, начиная с 1957 г., состоит в повышении их комфортабельности, снижении подсосов через маску и увеличении эффективности фильтров. Например, был разработан респиратор, состоящий из двух параллельных смоляно-шерстяных фильтров, дающий проскок по метиленовому голубому $\sim 0,1\%$ и сопротивление 15 мм вод. ст. при скорости 1,35 л/сек. Таким образом, эффективность такого респиратора намного выше, чем респиратора «Марк IV». Удовлетворительная работа смоляно-шерстяных фильтров в противопылевых респираторах была недавно подтверждена^{89, 90}. Характеристики некоторых американских фильтров, применяемых в противопылевых респираторах, приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

**Сопротивление фильтров и их эффективность
по аэрозолю метиленового голубого**

Тип фильтра	Сопротивление, мм вод. ст.	Проскок, %
Складчатый бумажный	30,5	15
Гофрированный бумажный	20,3	36
Гофрированный асбесто-целлюлозный . .	66,3	0,8
Смоляно-шерстяной . .	12,7	1,9

Требования, предъявляемые к респираторам в Англии, вошли в Британский стандарт № 2091 (1954 г.). Проскок аэрозоля метиленового голубого не должен превышать 10%, сопротивление вдоху при скорости 1,35 л/сек должно быть не более 10 мм вод. ст., а при выдохе — 12 мм вод. ст. Предел сопротивления при входе сильно занижен, и его можно спокойно увеличить до 25 мм вод. ст., дав тем самым дорогу другим неплохим респираторам. Упомянутый Британский стандарт относится к промышленным пылям, вызывающим силикоз и близкие к нему заболевания легких, а для других аэрозолей должны применяться другие требования, в зависимости от размера частиц и их токсичности. Например, дымы, образующиеся при возгонке свинца, могут обладать большой концентрацией и высокой дисперсностью, и для них респираторы, дающие 10%-ный проскок метиленового голубого, непригодны. Особенно высокие требования в отсутствие других методов защиты должны предъявляться к респираторам в случае радиоактивных аэрозолей. Для полной безопасности могут потребоваться полная маска и складчатый фильтр из содержащей асбест бумаги или толстый смоляно-шерстяной фильтр с проскоком порядка 0,001%. Периодическая проверка влияния осажденных

радиоактивных частиц на эффективность смоляно-шерстяных фильтров дает гарантию в том, что при разрядке фильтров под действием радиоактивного излучения они будут вовремя заменены.

✓Достаточно эффективные противопылевые респираторы могут быть использованы и для защиты от микробиологических аэрозолей. И здесь особенно подходят смоляно-шерстяные фильтры, обладающие низким сопротивлением при высокой эффективности. Некоторые трудности вызывает их стерилизация; впрочем для этой цели вполне пригоден формалин, если только не давать каплям формалина попадать на фильтры. Абсолютно необходима периодическая проверка эффективности этих фильтров.

✓Для защиты от ядовитых брызг и туманов, например, при распылительной окраске или опрыскивании в сельском хозяйстве, полумаску респиратора связывают гибкой трубкой с коробкой, содержащей шихту активированного угля для поглощения ядовитых паров и фильтр.

Другие сведения о конструкции и использовании респираторов, включая их производство и испытание, содержатся в трудах объединенной конференции эргономического общества и Английского общества профессиональной гигиены⁹¹ и в руководстве, опубликованном Американской ассоциацией промышленной гигиены⁹². Определение эффективности респираторов — задача очень сложная, но она может быть разрешена путем генерации бактериального аэрозоля⁹³. Можно также использовать аэрозоль диоктилфталата и пенетрометр, как это описано в американском руководстве.

ИСПЫТАНИЕ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ РЕСПИРАТОРОВ

Строго говоря, фильтры, предназначенные для респираторов, должны испытываться на эффективность на аэрозолях того типа и с тем размером частиц, которые придется вдыхать лицам, носящим респираторы, и при скорости течения, соответствующей дыханию при напряженной физической работе. Однако это практически возможно только для вновь разрабатываемых респираторов. Для остальных необходимы стандартные методы испытаний, результаты которых позволяли бы судить о работе респираторов в реальных условиях. Сопротивление фильтров воздушному потоку легко определяется обычными способами, а скорость забивания пылью, механическая прочность и т. д. могут быть определены в процессе разработки респиратора.

Существует много методов испытания, применимых как к самим фильтрам, так и к фильтровальным материалам.

В США Горное управление⁹⁴ испытывает респираторы по кремнеземной пыли, дыму свинца и другим токсичным аэрозолям. Эффективность рассчитывается по массе аэрозоля, проникшей через фильтр за определенное время. Другие более жесткие испытания применяются для противогазовых фильтров, так как требования к ним значительно выше, чем для обычных промышленных респираторов⁹⁵.

Наиболее употребительно испытание по аэрозолю диоктилфталата, в котором применяется монодисперсий туман диоктилфталата с диаметром частиц $0,3 \text{ мк}$ и концентрацией 100 мг/м^3 . Проскок измеряется при скорости течения 85 л/мин с помощью фотоэлектрического пенетromетра, в котором измеряется свет, рассеянный аэрозолем вперед под малым углом. В США разработаны различные модификации этого метода. С помощью самых чувствительных фотометров удается измерять проскок вплоть до $0,001\%$. Если необходимо испытать очень высокоэффективный фильтр, можно использовать прибор Гаккера (см. стр. 237) для подсчета отдельных частиц.

В Англии при испытаниях противопылевых респираторов сначала применялся лабораторный фотоэлектрический пенетрометр, разработанный Хиллом⁸⁷ для измерения дыма, образующегося при неполном сгорании метана, этана и

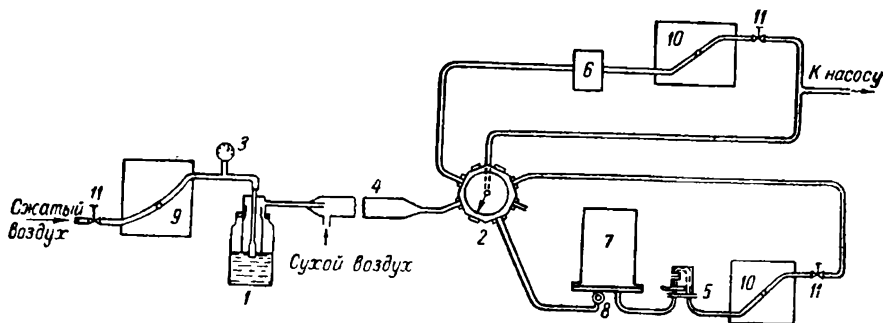


Рис. 10.6. Схема испытания респираторных фильтров с помощью аэрозоля метиленового голубого:

1 — распылитель; 2 — распределительный кран; 3 — манометр; 4 — испарительная трубка; 5 и 8 — держатели фильтрующей ленты на выходе из фильтра и на входе; 6 — фильтр; 7 — коробка для испытуемого фильтра; 9 — реометр для сжатого воздуха; 10 — реометры; 11 — игольчатые вентили

этилена, но впоследствии этот метод был вытеснен испытанием по аэрозолю метиленового голубого⁹⁶.

Однопроцентный водный раствор метиленового голубого распыляют. Полученный туман смешивается с сухим воздухом, чтобы испарить капельки за время их прохождения через испарительную трубку (рис. 10.6). Получающийся в результате аэрозоль из твердых частиц метиленового голубого просасывается через испытуемый фильтр со скоростью 30 л/мин и проходит через полоску бумаги эспарто, вставленную в специальный держатель. Окрашенное пятно, образованное частицами красителя на бумаге, обрабатывается водяным паром для усиления интенсивности окраски и сравнивается с набором эталонных пятен, соответствующих известным объемам нефилтрованного аэрозоля. Эти эталоны получают, устанавливая у входа в испытуемый фильтр ручной насосик, засасывающий за один ход поршня 12 см^3 воздуха. Проскок через фильтр определяется из отношения известных объемов нефилтрованного и филтрованного аэрозолей, дающих одинаково окрашенные пятна. Так, например, если 12 см^3 нефилтрованного аэрозоля дают такую же окраску, как 60 л профилтрованного, это соответствует проскоку в $0,02\%$. Регулируя количество филтруемого аэрозоля, например изменяя время испытания и производительность распылителя, с помощью этой аппаратуры можно достаточно точно измерить просоки от $0,01$ до 10% . Некоторое количество аэрозоля может проскочить через бумагу эспарто, но на практике обычно принимают, что проскок филтрованного и нефилтрованного аэрозоля одинаков. Размер частиц, проникающих через высокоэффективный фильтр, соответствует максимальному проскоку, поэтому через эспарто-бумагу они проникают легче, чем исходный аэрозоль. Поэтому, как

показали измерения с помощью натриевого пламени (см. ниже), величина проскока $\sim 0,1\%$ занижена против истинной почти в 2 раза, а $\sim 0,001\%$ — в 4—5 раз. Кроме того, при длительных испытаниях и высокой исходной эффективности (например, при проскоке $\sim 0,001\%$) забивание фильтра метиленовым голубым может уменьшить проскок на порядок.

Пробы аэрозоля метиленового голубого, отобранные термореснитатором с движущимися стеклами, просчитанные и измеренные с помощью электронного и оптического микроскопов, показали, что 90% частиц имеют диаметр $\leq 0,2$ мк, а весовой медианный диаметр близок к 0,5 мк (табл. 10.5).

Таблица 10.5

Распределение по размерам частиц аэрозоля метиленового голубого

Диаметр частиц, мк	Доля частиц меньше данного размера, %		Диаметр частиц, мк	Доля частиц меньше данного размера, %	
	по числу	по весу		по числу	по весу
0,05	48,0	0,15	0,60	99,4	64,2
0,10	72,0	1,8	0,80	99,7	85,0
0,20	91,5	12,0	1,0	99,9	96,3
0,40	98,3	37,5	1,5	100,0	100,0

Согласно Британскому стандарту, максимальный проскок по метиленовому голубому, равный 10%, считается достаточно низким, чтобы обеспечить защиту от опасной в отношении силикоза пыли. Для пылей, вызывающих отравление, необходимы иные, более высокие требования.

Для быстрых и точных испытаний высокоэффективных фильтров применяется фотоэлектрический метод с натриевым пламенем⁹⁷. Основу его составляет чрезвычайно чувствительный визуальный компаратор⁹⁸. Аппаратура состоит из распылителя, испарительной трубки и водородной горелки, нижний конец которой соединен с небольшой камерой. Аэрозоль хлорида натрия образуется распылением его 2%-ного раствора и высушиванием капелек. Аэрозоль протягивается со скоростью 85 л/мин через испытуемый фильтр или респиратор, а затем проходит через упомянутую камеру, откуда часть его втягивается за счет конвекции в водородное пламя. Свет от пламени попадает на фотоэлемент, полученный импульс усиливается и регистрируется. Конвективная циркуляция почти не зависит от скорости течения в камере, и интенсивность желтой окраски пламени, появляющейся при наличии натрия, пропорциональна концентрации аэрозоля. Поэтому прибор может быть прокалиброван с помощью аэрозолей с известной концентрацией и использован для количественных измерений проскока вплоть до 0,001%. Одна из модификаций этого прибора непосредственно указывает, удовлетворяет ли фильтр определенным требованиям: если нет, то интенсивность света натриевого пламени превосходит установленный уровень, и вместо зеленой индикаторной лампочки загорается красная.

РАДИОАКТИВНЫЕ АЭРОЗОЛИ

Радиоактивные аэрозоли крайне токсичны, так как испускают долгоживущую, глубокопроникающую и разрушающую живые ткани ионизирующую радиацию. Действие таких аэрозолей на организм было предметом интенсивных исследований в течение последнего десятилетия. Краткая, но полезная библиография по этой проблеме составлена Уайтхаузом и Патменом⁹⁹, а общие вопросы защиты рабочего персонала обсуждены Гудоллом¹⁰⁰ и Барнсом и Тейлором¹⁰¹.

Данные о максимально допустимом содержании некоторых наиболее опасных радиоизотопов в человеческом теле, а также об их предельно допустимой концентрации в воздухе приведены в изданиях Международной комиссии по радиологической защите¹⁰². Эти данные предназначены в первую очередь для промышленных условий, однако к ним приложены также предельные значения концентраций для населения. Концентрации выражаются в единицах ионизирующего излучения (*микрокюри* на 1 см^3 воздуха), по которым могут быть рассчитаны максимальные допустимые весовые концентрации. Например, установленный предел для растворимых соединений плутония (Pu-239) равен $3,2 \cdot 10^{-8}\text{ мг/м}^3$, а для нерастворимых — $6,4 \cdot 10^{-7}\text{ мг/м}^3$. Иными словами, суточный допустимый уровень PuO_2 составляет ~ 1200 частиц диаметром 1 мк .

Особого рода опасность связана с двумя радиоактивными газами — радоном и тороном. Продукты радиоактивного распада этих газов сами по себе или осаждающиеся на частицах пыли создают опасность при вдыхании. Единственные собранные в течение длительного периода времени данные о вредности радиоактивной пыли были получены в содержащих радон европейских урановых рудниках, где наблюдалась чрезвычайно большое число заболеваний раком легких^{100, 103}. Теория диффузионного осаждения продуктов радиоактивного распада на частицах атмосферных аэрозолей различного размера разработана Лассеном¹⁰⁴.

Библиография по радиоактивным выпадениям (1525 названий) опубликована Бостом¹⁰⁵, а более короткий перечень — Раевским¹⁰⁶. Рассмотрены многие аспекты распределения радиоактивных аэрозолей в атмосфере¹⁰⁷ и специально в стратосфере¹⁰⁸. Проблеме фракционирования радиоактивных изотопов в лабораторных исследованиях уделялось очень мало внимания. Стюартом¹⁰⁹ рассмотрены некоторые теоретические вопросы, связанные с различием в составе частиц, образовавшихся на различных стадиях охлаждения горячего пара радиоизотопов, возникшего при ядерном взрыве; фракционирование в осколочных продуктах было исследовано Фрейлингом¹¹⁰.

Несмотря на то, что предосторожности при работе с радиоактивными аэрозолями более строги, а требования к чистоте воздуха более высоки, чем для прочих аэрозолей, основные принципы защиты персонала те же самые. Очевидно, лучший способ предотвратить выброс аэрозолей — это использование вытяжных шкафов и сухих поглотителей, а также фильтрация воздуха в вентиляционной системе. Там, где этим проблема не решается полностью, следует использовать шлемы с подачей чистого воздуха, переносные дыхательные аппараты с кислородными баллончиками или эффективные, хорошо подогнанные респираторы. В последнем случае следует стремиться к тому, чтобы 999 из тысячи респираторов давали проскок не более $0,1\%$ ¹¹¹.

Обезвреживание выбросного воздуха, загрязненного Pu-239 и Sr-90, из радиохимических лабораторий рассмотрено в статье

Фея¹¹². Он обсудил возможность фильтрации воздуха из перчаточных боксов и вытяжных шкафов и высоту дымовых труб, необходимую для того, чтобы концентрация радиоактивных веществ, выбрасываемых в воздух, была достаточно мала и не могла принести вреда населению окружающих районов. По его мнению, одиочные фильтры с эффективностью $\sim 99,9\%$ удобнее, чем сложные централизованные системы, фильтрующие выбросы нескольких лабораторий.

Отбор проб радиоактивных аэрозолей может производиться путем фильтрации и измерения активности фильтров обычными радиометрическими приборами. Некоторые из них применяются для непрерывного измерения радиоактивности воздуха путем фильтрации аэрозолей через движущуюся ленту, которая проходит затем в детектор излучения. Разработан прибор с временной задержкой, в течение которой короткоживущие радиоактивные изотопы, главным образом дочерние продукты радона, успевают распасться и можно измерить уровень только долгоживущей радиоактивности¹¹³. Обычно в таких приборах воздух просасывается через фильтрующую ленту, но можно использовать для этой цели электропреципитатор¹¹⁴. В улучшенном варианте непрерывного анализатора воздуха¹¹⁵ аэрозоль осаждается с помощью электропреципитатора на движущуюся алюминиевую ленту, поступающую затем в детектор излучения. Преципитатор работает с постоянной, очень низкой, но известной эффективностью, почти не зависящий от скорости воздуха. Электропреципитатор с электродами, покрытыми тонкой прозрачной пленкой, применялся для отбора проб аэрозолей в стратосфере¹¹⁶.

Описана аппаратура для отбора проб и определения активности радиоактивных загрязнений воздуха фильтрацией через бумажные фильтры «Ватман № 41» (как при небольших, так и при больших объемах анализируемого воздуха)¹¹⁷.

В настоящее время предложено использовать для этой цели более эффективное средство — тонкую рыхлую бумагу, изготовленную из очень тонких стеклянных волокон¹¹⁸. Она может быть использована также в индивидуальных дозиметрах¹¹⁹. Если необходима сепарация радиоактивных частиц по размеру, то при высоких скоростях пробоотбора в качестве предфильтра для отделения почти всех частиц диаметром свыше 10 мк можно использовать узкий высокоэффективный циклончик «Аэротек»⁴. Пропускная способность такого прибора $\sim 3,2\text{ м}^3/\text{мин}$. Для отбора больших объемов воздуха предназначен пробоотборник для плутониевой пыли¹²⁰ — однокаскадный импактор с кольцеобразным соплом, задерживающий частицы диаметром свыше 1 мк при скорости воздуха $1\text{ м}^3/\text{мин}$.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ АЭРОЗОЛИ

Уже давно считалось, что болезни могут передаваться по воздуху, но только с появлением современной микробиологии стало ясным значение бактериальных аэрозолей. Проведенные в последние годы эпидемиологические исследования заболеваний органов дыхания — туберкулеза легких, гриппа и обычной простуды, доказали, что эти болезни распространяются микроорганизмами, находящимися в воздухе. Поэтому для предупреждения этих болезней все в большей степени стали применяться методы стерилизации воздуха ультрафиолетовым светом, а также химическими веществами. Различные бактерии, вирусы и плесени обычно передаются по воздуху. Типичная бактериальная клетка имеет диаметр $1\text{—}2\text{ мк}$. Все вирусы — меньше 1 мк , а некоторые имеют величину порядка $0,01\text{ мк}$. Размер спор различных видов плесени лежит в пределах $3\text{—}5\text{ мк}$. Одна из важнейших причин распространения не-

которых инфекционных заболеваний — выбрасывание капелек содержащей микроорганизмы мокроты из дыхательной системы. При чихании, кашле и даже разговоре в воздух выбрасываются с большой скоростью многочисленные капельки слюны и других выделений диаметром 1—100 мк^{121—124}. Более крупные капли, не успевая высохнуть, оседают на ближайшие предметы или на землю, но после высыхания могут вновь подняться в воздух из-за ветра или механического воздействия. Более мелкие капельки испаряются, еще не достигнув земли, и содержащиеся в них микроорганизмы оказываются взвешенными в воздухе. Такие «капельные ядра» могут оставаться во взвешенном состоянии в течение долгого времени и переноситься ветром на значительные расстояния. Таким образом, распространение инфекции по воздуху в зависимости от размеров частиц может происходить двумя путями: в виде собственно капелек и в виде сухих взвешенных в воздухе капельных ядер.

Близко к капельной инфекции прямое попадание в воздух микроорганизмов из выделений, высохших на носовых платках или на постельном белье. Одеяла и постельное белье могут быть серьезным источником инфекции, а в пробах воздуха, отобранных в палатах больниц, содержалось огромное число бактерий, выделяющихся из одеял и т. п. во время уборки. Это же можно наблюдать и в домашних условиях, когда один из членов семьи страдает инфекционными заболеваниями органов дыхания, туберкулезом или гриппом¹²⁵.

Другим обычным источником образования вызывающих инфекцию аэрозолей могут быть брызги, образующиеся при промывке унитазов. Используя современные аэриобиологические методы, Дарлоу и Бейл²⁴ показали, что таким путем могут возникать аэрозоли с высокой концентрацией, а размер образующихся частиц таков, что при вдыхании фекальные бактерии могут попадать в глубину дыхательной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДУШНОЙ ИНФЕКЦИИ

Лабораторные исследования, в которых животные подвергаются действию аэрозолей из патогенных микроорганизмов, занимают важное место в изучении передачи инфекции по воздуху. Для проведения количественных исследований необходимы хорошие методы получения бактериальных аэрозолей, строго определенные условия экспозиции животных и надежные способы определения числа живых микроорганизмов в представительной пробе, отобранной из аэрозоля.

Получение бактериальных аэрозолей

Суспензии бактерий в воде, бульоне или иной среде можно распылять описанными в главе 2 методами. Обычно применяемые для этой цели пневматические распылители могут быть разделены на два класса — с отражателем и без него. Из первых выбрасываются лишь очень мелкие капельки и частицы, а более крупные возвращаются в резервуар. Поскольку некоторое количество жидкости распыляется повторно и большие капли частично испаряются внутри распыли-

теля, увеличивается концентрация исходной суспензии и, следовательно, концентрация самого аэрозоля. Столкновение капелек с отражателем и стенками сосуда, а также повторный разрыв их воздушной струей способствуют образованию аэрозолей, в которых большинство частиц содержат по одной бактерии, вероятно благодаря разрыву бактериальных агрегатов, однако при этом часть бактерий может погибнуть. Как и следовало ожидать, спорообразующие бактерии погибают при этом значительно меньше, чем вегетативные формы. Этот эффект проявляется гораздо слабее при использовании второго типа распылителей (без отражателей), но образующийся туман обычно содержит крупные капли. Таким образом, выбор распылителя для получения бактериального аэрозоля требует тщательного учета ряда факторов, зависящих от условий опытов и целей исследования. Эти вопросы детально обсуждены в работах Розбери¹²⁶ и Ферри с сотрудниками^{127, 128}, там же имеются ссылки на более ранние работы. С помощью пневматических распылителей можно получать только аэрозоли с содержанием не более одного микроорганизма в частице или же весьма полидисперсные аэрозоли. На таких аэрозолях нельзя изучать влияние размеров частиц на их способность переносить инфекцию. Однако, применяя высокоскоростной дисковый распылитель (глава 2, стр. 53), можно преодолеть эти затруднения и получать монодисперсные аэрозоли, причем число микроорганизмов в частицах можно варьировать от одного до многих тысяч.

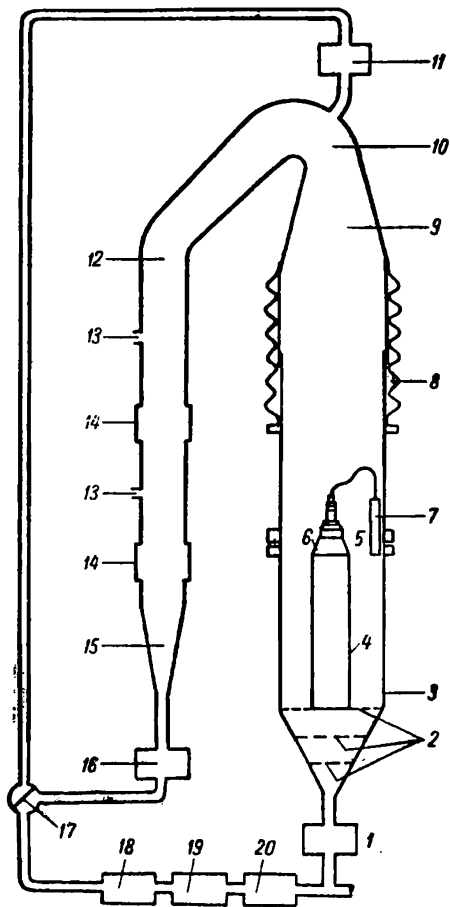


Рис. 10.7. Замкнутая аэродинамическая труба для изучения бактериальных аэрозолей¹³⁰.

Камеры для опытов с бактериальными аэрозолями

Было бы нецелесообразно обсуждать здесь детально конструкции аппаратов, применяющихся для изучения воздушной инфекции. Как правило, туман, полученный распылением суспензии микроорганизмов, либо вводят в статическую камеру, либо непрерывно пропускают через горизонтальную трубу¹²⁹ или через вертикальную замкнутую аэродинамическую трубу¹³⁰. Последняя система

имеет ряд преимуществ. В статической камере и в горизонтальной трубе трудно поддерживать постоянную и равномерную концентрацию аэрозолей и распределение частиц по размерам из-за потери частиц, вызванной их оседанием. В вертикальной же трубе не только устраняются эти трудности, но помимо этого, при пропускании аэрозоля снизу вверх крупные капли выпадают и аэрозоль делается более однородным. Вертикальная труба весьма удобна в сочетании с дисковым распылителем и это обстоятельство удачно использовано в аппарате,

схема которого представлена на рис. 10.7. В нем можно получать частицы любого размера от 1 до 15 мк, а их концентрация может изменяться в широких пределах¹³⁰. Воздух, поступающий через фильтр 1 и выравнивающий поток металлические сетки 2, проходит между стенками трубы 3 и колонны 4. В зоне 5 он встречается с аэрозолем, генерируемым дисковым распылителем 6 из жидкости, подаваемой из приводимого в движение электромотором шприца 7. Минувая раздвижной участок 8, аэрозоль попадает в верхнюю коническую секцию 9, где скорость течения увеличивается, а турбулентность снижается. Отсюда, в зависимости от положения крана, аэрозоль пропускается либо через фильтр 11, либо через колесо 10 в рабочую секцию 12, где имеются люки для помещения в трубу животных 14 и для отбора проб 13. Затем аэрозоль поступает через коническую секцию 15 в фильтр 16. После фильтров 11 или 16 воздух проходит через кран 17 и критические отверстия 18, стабилизирующие скорость, к осушителю 19 и воздуходувке 20 и возвращается к фильтру 1. Аппарат работает под небольшим разрежением, что предотвращает утечку аэрозоля в окружающую среду. Стерилизовать аппарат можно водяным паром и формалином.

Предложена новейшая конструкция камеры для изучения воздушной инфекции — тороид или вращающийся вокруг горизонтальной оси барабан¹³¹. При медленном вращении барабана значительно снижается потеря частиц за счет оседания, и поэтому изменения в биологических свойствах аэрозолей могут изучаться в течение длительного времени.

Отбор проб

Основной трудностью при изучении бактериальных аэрозолей является отсутствие «идеального» пробоотборника, с помощью которого можно было бы точно измерить число бактерий в 1 см³ воздуха и распределение частиц-бактерионосителей по размерам. Для определения концентрации живых бактерий в воздухе необходимо осадить их на питательную среду, дать вырасти колониям и сосчитать их. Хотя многие микроорганизмы могут быть отобраны теми же методами что и частицы обычных аэрозолей (см. главу 7), в некоторых случаях следует серьезно позаботиться о том, чтобы процесс отбора проб не оказал вредного влияния на жизнеспособность микроорганизмов. Для спор вполне пригодна фильтрация, но большая часть вегетативных форм при фильтрации через сухой фильтр погибает. Для не очень чувствительных к внешним условиям микроорганизмов хорошие результаты получаются при использовании миллипоровых фильтров¹³². Следует также указать на прямое осаждение бактерий на слой агара^{133, 134} или в жидкость, откуда затем отбирается определенная часть^{126, 172}, смешивается с расплавленным агаром и выливается в чашки Петри. В обоих случаях колонии подсчитываются спустя определенный инкубационный период при благоприятной для изучаемых микроорганизмов температуре. Соблюдая необходимые предосторожности, можно подсчитать колонии с точностью ~5%. Обычно пробу бактериального аэрозоля отбирают непрерывно в течение определенного промежутка времени (*t* мин) с постоянной скоростью (*V* л/мин), и среднее число жизнеспособных микроорганизмов в 1 л воздуха рассчитывают по формуле:

$$N = \frac{n}{Vt}$$

где *n* — число подсчитанных колоний.

Ни один метод отбора проб бактериальных аэрозолей не пригоден для всех случаев; выбор зависит от объекта исследования^{126, 133, 135, 136}. При быстрых изменениях в концентрации бактерий лучше всего осаждают их на движущийся слой питательного агара с помощью щелевого импактора. Если же требуется измерить общее число бактерий, а не число содержащих бактерий частиц, лучше применить прибор, в котором бактериальные агрегаты разделялись бы при отборе пробы на отдельные бактерии. Это лучше всего достигается в импиджерах, обладающих, кроме того, высокой эффективностью осаждения частиц бактериальных размеров, а также тем преимуществом, что бактерии попадают прямо в жидкую среду. Однако при отборе проб импиджером имеют место как физические, так и биологические потери микроорганизмов, поэтому число

подсчитанных жизнеспособных организмов будет зависеть от конструкции пробоотборника, распределения частиц по размеру, вида и биологического состояния отбираемых организмов. Поправки на физические потери можно рассчитать, если известно распределение частиц по размерам, но надежное определение биологических потерь нередко чрезвычайно затруднительно. Очень хорошие результаты получаются с помощью пробоотборника с тангенциально направленной струей¹³⁷. Эффективность различных жидкостных импиджеров при отборе проб бактериальных аэрозолей была исследована Меем и Харпером¹³⁸. Опубликованы также хорошие обзоры по этому вопросу.

Указанные выше методы отнимают много времени, зависят от многочисленных факторов, свойственных биологическим системам, и позволяют измерять концентрации только живых микроорганизмов. Хотя быстрый фотоэлектрический метод счета аэрозольных частиц, появившийся в последние годы, не позволяет различать живые и мертвые клетки, но сочетая его с вышеприведенными мето-

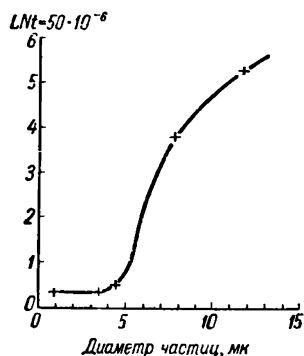


Рис. 10.8. Зависимость медианной летальной дозы для морских свинок от размера частиц, содержащих споры сибирской язвы.

дов вследствие оседания их на заднюю стенку можно избежать, если входное отверстие предимпиджера расположить наклонно к воздушному потоку¹⁴². Этот прибор в сочетании с хорошо сконструированным импиджером приближается к «идеальному» пробоотборнику для бактериальных аэрозолей.

Осаждение бактериальных аэрозолей в дыхательной системе

Вопрос о том, каким образом возникают и передаются заболевания органов дыхания в естественных условиях, был в значительной степени разъяснен исследованиями влияния размеров частиц, содержащих патогенные микроорганизмы, на их инфекционную способность. Это влияние очень отчетливо продемонстрировано на примере зависимости заражения дыхательных путей спорами сибирской язвы от размера частиц¹⁴³.

Максимальная смертность морских свинок и обезьян наблюдалась при вдыхании аэрозолей, состоящих из отдельных спор. Для частиц с диаметром меньше 5 мкм она несколько ниже и очень резко убывает для еще более крупных частиц. На рис. 10.8 показана зависимость медианной летальной дозы $LNT-50$, т. е. величины произведения средней концентрации аэрозоля на время экспозиции, вызывающей 50%-ную смертность у морских свинок, от размера частиц. Еще более резкое возрастание числа микроорганизмов, необходимых для заражения животных, с ростом размера частиц наблюдается в случае аэрозолей *Brucella suis*¹⁴⁴.

Имеющиеся сведения о роли размеров частиц в заболевании пневмококковым позволяют объяснить описанное выше явление тем, что частицы разного размера осаждаются в различных участках дыхательной системы. Это объяснение нашло сильное подтверждение в опытах Харпера и Мортон¹⁴⁵, использовавших меченные радиоактивным фосфором споры *Bacillus subtilis*, чтобы определить их концентрацию в различных участках дыхательной системы подопытных животных. В случае аэрозолей, состоявших из отдельных спор (диаметром ~1 мк), 50% вдыхаемых частиц осели в легких, 40% в верхних дыхательных путях и 10% в трахее. Из 10-микронных частиц только незначительная часть достигла легких или трахей. Лишь немногие частицы крупнее 4 мк достигают легких морских свинок, так как задерживаются в верхних дыхательных путях. Эти цифры очень близки к соответствующим данным для человека.

БОРЬБА ПРОТИВ ВОЗДУШНОЙ ИНФЕКЦИИ

Помимо простых мероприятий по гигиене воздуха: хорошей вентиляции, использования дневного и солнечного света — эффективными методами дезинфекции воздуха оказались облучение ультрафиолетовым светом и введение в воздух небольших количеств паров некоторых веществ. Однако эти два метода менее эффективны по отношению к естественным микроорганизмам, сидящим на сухих пылинках, чем против свежееобразованных аэрозолей, полученных распылением бактериальных суспензий. Частично эта разница может быть вызвана различным размером частиц, так как средняя величина содержащих бактерии частиц пыли больше, чем частиц, получаемых при тонком распылении суспензий. Возможно также, что некоторые вещества, которые могут содержаться на атмосферных пылинках, оказывают защитное действие на бактерии, и что некоторые виды бактерий становятся более устойчивыми после высыхания. Отсюда следует, что ультрафиолетовая и химическая дезинфекция воздуха имеют, вероятно, наибольшее практическое значение, когда применяются в сочетании с некоторыми предупредительными мероприятиями против пыли, например с промасливанием полов и одежд¹²³. В то время как ультрафиолетовое облучение имеет наибольшее значение в качестве профилактического мероприятия, химический метод может оказаться более эффективным и удобным в периоды эпидемических вспышек инфекционных заболеваний органов дыхания или когда необходима быстрая стерилизация воздуха в случае особых очагов инфекции.

Существует большой выбор препаратов для дезинфекции воздуха, каждый из которых имеет свои достоинства в различных ситуациях. Среди прочих следует отметить хлорноватистую кислоту, триэтиленгликоль, молочную кислоту и другие α -оксикислоты, резорцин и алкилрезорцины. Поскольку раньше считали, что бактерии погибают при столкновении с капельками дезинфицирующих веществ, первоначальным способом применения последних было распыление их в чистом состоянии или их растворов в подходящем растворителе. Однако расчеты показали, что столкновения между частицами препаратов и бактериями вряд ли имеют практическое значение; в основном бактерициды действуют в паровой фазе,

поэтому их следует испарять нагреванием с такой скоростью, чтобы поддерживать концентрацию пара близкую к насыщению. Бактерицид конденсируется на поверхности частиц, содержащих бактерии, и растворяется в частично высохшем органическом субстрате, в который включены бактерии и который находится в равновесии с водяным паром атмосферы. При низкой относительной влажности, когда частицы содержат очень мало влаги, диффузия бактерицида из конденсированного поверхностного слоя внутрь частицы идет медленно и, следовательно, скорость гибели бактерий невелика; при высокой же относительной влажности (больше 70%) и большом содержании влаги в частицах для гибели бактерий требуется больше бактерицида. Кроме того, скорость конденсации паров бактерицида на влажных частицах меньше.

Таким образом, эффективность бактерицидов заметно зависит от атмосферной влажности. Количественный разбор физических аспектов дезинфекции воздуха можно найти в статье Неша¹⁴⁶, а исчерпывающее изложение работ по стерилизации и дезинфекции — в книгах Уэллса¹³⁵ и Сайкса¹⁴⁷.

ТАБАЧНЫЙ ДЫМ

В последние годы была установлена зависимость между курением и заболеванием раком легких^{148–150}. Папиросный и трубочный дым содержат аэрозольные частицы, газы и пары. Много внимания уделялось химическому составу табачного дыма; особенно много данных по этому вопросу собрано в обзоре Джонстона и Пламаера¹⁵¹. Сравнительно меньше известно о физических свойствах частиц табачного дыма. Ленгер и Фишер¹⁵² составили литературный обзор и опубликовали полученные ими данные по размерам частиц папиросного дыма, генерируемого в точно определенных, но все же искусственных условиях. Из полученной ими кривой распределения частиц по размерам следует, что для простых сигарет счетный медианный диаметр частиц составляет 0,6 мк. При этом 20% частиц имеет размер меньше 0,4 мк, а 98% — меньше 1,6 мк. Несколько меньше частицы в дыме сигарет с фильтром. Так как в примененном этими авторами методе имелась тенденция к преимущественному охвату более крупных частиц, указанные размеры, по-видимому, завышены.

В последующие годы были опубликованы новые результаты. Данные о распределении по размерам осевших на подложку частиц¹⁵³, вероятно, также завышены, так как капельки табачного дыма растекались по подложке. Завышение размеров капелек, хотя и в меньшей степени за счет их слияния, могло иметь место и в измерениях Полидоровой¹⁵⁴, выполненных с помощью электронных микрофотографических частиц табачного дыма, осажженных на иглах окиси меди. По ее данным, дым от сигарет состоит из частиц диаметром до 1 мк, а максимальное число частиц приходится на размеры 0,2—0,4 мк. Эти результаты согласуются с дан-

ными Кейта и Деррика¹⁵⁵, использовавших конифугу, предназначенную для отбора частиц диаметром 0,05—10 мк. Найденные ими размеры частиц находятся в интервале 0,1—1,0 мк, с максимумом между 0,2 и 0,25 мк. Кривые распределения, полученные путем электронной микроскопии реплик частиц, осажденных в электропреципитаторе на слой желатины¹⁵⁶, имеют максимум у 0,16 мк, а максимальный размер частиц равен 0,54 мк. Этот метод, по всей вероятности, наиболее точен.

Счетная концентрация табачного дыма варьирует в пределах 10^8 — 10^9 частиц/см³, а весовая концентрация от <1 до 5 мг на 35 см³ выдоха, длящегося 2 сек. Скорость его коагуляции — обычная для аэрозолей, получающихся при горении, а скорость испарения частиц (помимо содержащейся в них сконденсированной воды) чрезвычайно мала, так как они состоят из смолистой жидкости.

Свет, рассеянный дымом, выходящим из горящего конца сигареты часто имеет голубоватый оттенок, указывающий на наличие очень мелких частиц. Но при затяжке дым насыщается влагой и принимает белую окраску, свидетельствующую об увеличении полидисперсности и величины частиц.

Дисперсная фаза табачного дыма состоит из сложной смеси различных веществ (никотина, оснований, кислот, фенолов, углеводов и т. д.) с весьма сильно различающимися температурами кипения. Впервые наличие сильно канцерогенного вещества — 3,4-бензпирена в табачном дыме было обнаружено Купером, Линдси и Уоллером¹⁵⁷, по данным которых в дыме 100 выкуренных папирос содержится ~1 мг этого вещества. В дальнейшем это было подтверждено в ряде других работ. Несколько раньше Уоллер¹⁵⁸ обнаружил 3,4-бензпирен в городском воздухе, а по мнению Стокса и Кемпбелла¹⁵⁹, он вызывает рак легких двумя путями — при курении и при вдыхании загрязненного воздуха.

Из-за малой величины частицы табачного дыма почти не задерживаются в верхних дыхательных путях, их трудно также задержать с помощью фильтров (за исключением низких скоростей течения, когда частицы могут осесть за счет броуновского движения). Максимальная скорость течения воздуха в сигарете при затяжке составляет ~1 л/мин, что соответствует линейной скорости 36 см/сек, но даже при такой скорости фильтры и фильтрующие пробки в трубках, если они правильно сделаны, могут уловить свыше 25% дыма. Нет никаких препятствий к тому, чтобы перейти к фильтрам с достаточно малым сопротивлением, но эффективных, и снизить концентрацию дыма до минимального уровня, способного удовлетворить курильщика.

ПОЖАРЫ И ВЗРЫВЫ ПЫЛЕЙ

Аэрозоли из легковоспламеняющихся веществ ведут себя так же, как смеси горючего газа с воздухом. При достаточной концентрации они способствуют распространению пламени, а в замкнутом

пространстве могут вызвать взрыв. Сравнение взрывчатых свойств пылей и газов можно найти в статье Джонса и Уайта¹⁵⁹, а превосходный обзор старых работ по взрывам пылей — в книге Гиббса¹⁶⁰. Браун и Джеймс¹⁶¹ опубликовали литературный обзор по взрывам пыли в промышленности. В большинстве случаев размер частиц и концентрация возгорающихся и взрывоопасных пылей настолько велики, что их нельзя причислить к рассматриваемым в этой книге аэрозолям в собственном смысле, обладающим известной устойчивостью, но для полноты мы все же кратко остановимся на опасности, связанной с такими системами.

При наличии источника воспламенения пожары и взрывы пыли зависят еще от некоторых факторов, которые мы будем классифицировать, следуя Тому и Уэсту¹⁶².

Материалы. Типичные возгорающиеся пыли получают из 1) естественных материалов — древесины, смол, бумаги, резины, лекарственных препаратов, сахара, угля и крахмала; 2) синтетических материалов — красителей, пластмасс, гексамина и практически из всех соединений углерода; 3) неорганических материалов — серы, железа, магния, алюминия и циркония.

Таблица 10.8

Минимальные концентрации, при которых происходит
воспламенение горючих пылей¹⁶⁹

Пыль	Концентрация, г/л	Пыль	Концентрация, г/л
Мука простого помола . . .	0,052	Какао	0,103
Глюкоза	0,225	Сухое молоко „А“	0,094
Комбикорм для крупного рогатого скота	0,30	Сухое молоко „В“	0,103
Комбикорм для домашней птицы	0,272	Картофельная мука . . .	0,225
Пшеничные отруби	0,150	Соевая мука	0,066
Пальмовая мука	0,281	Целлюлозная пленка . . .	0,024
Крахмал „А“	0,098	Гранулированный целлулоид	0,038
Крахмал „В“	0,059	Каменный уголь (южный Уэллс, месторождение Red Vein)	0,74
Сахар	0,056	Каменный уголь (месторождение Silkstone) . .	0,141
Камедь	0,094		

Примечания: 1. Крахмал «А» содержал некоторое количество бумы; крахмал «В» — чистый манисовый крахмал. 2. Разница между сортами сухого молока состояла в распределении размеров частиц. Насыщенная плотность сорта «А» в 1,6 раза выше, чем сорта «В».

Источники воспламенения. Пламя может возникнуть от случайного источника и при работах с огнем, от нагревательных приборов, искр, образующихся в электрической аппаратуре, за счет статического электричества, а также при наличии металлов группы железа и кремния в обрабатываемых материалах. Помимо этого, для начала воспламенения необходима определенная минимальная температура¹⁶⁰.

Особый интерес представляет статическое электричество, так как оно связано со свойствами самих аэрозолей. Выше уже говорилось, что высокие электрические заряды могут образоваться в пыли под действием трения, например, при продувании ее через трубку. Если поверхностная плотность зарядов на частицах пыли превысит $3 \cdot 10^{-9}$ к/см², то может быть превышено пробойное сопротивление воздуха и произойдет коронный или искровой разряд, который может привести к воспламенению аэрозоля. Условия воспламенения пыли под действием электрического разряда рассмотрены в обстоятельной статье Кокса и Пирса¹⁶³.

Концентрация и дисперсность пыли. Для того чтобы в пыле-воздушной смеси произошел взрыв, концентрация пыли должна находиться в определенном диапазоне. В табл. 10.6 приведены минимальные концентрации для ряда пылей.

Большое значение при взрывах пыли имеет размер частиц. Чем мельче пыль, тем больше вероятность взрыва.

Содержание влаги. Высокая влажность пыли и высокая относительная влажность воздуха могут предотвратить воспламенение и последующий взрыв. Наличие влаги, по-видимому, предотвращает возникновение статического электричества и распространение пламени.

Облака пыли образуются при получении и переработке упомянутых выше материалов. Для предотвращения возможности их взрыва, представляющего опасность для персонала, оборудования и строений, должны приниматься очень строгие меры, основанные на общих принципах противопожарных мероприятий: установка машин, в которых может произойти воспламенение пыли, в изолированных помещениях и создание специальных устройств, облегчающих выход взрывной волны¹⁶⁴. Меры предосторожности, принятые в химической промышленности, описаны Томом и Уэстом¹⁶², а в угольной промышленности — Тайдсуэллом¹⁶⁵. Последний приводит специальные сведения по применению инертных пылей (посыпанию угольных штреков каменной пылью), препятствующих распространению пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Middleton E. L., *Lancet*, 2, 1, 59 (1936).
2. Davies C. N., *Brit. J. Ind. Med.*, 6, 245 (1949).
3. Davies C. N. (Ed.), *Inhaled Particles and Vapours*, London, 1961.
4. Hatch T. F., Gross P., *Pulmonary Deposition and Retention of Inhaled Aerosols*, New York, 1964.
5. Green H. L., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1091 (1936).
6. Wynn A. H. A., Dawes J. G., S. M. R. E. Report № 28, Sheffield, 1951.
7. Sharpe J. W., Hounam R. F., *Proc. Conf. Electron Microscopy*, Delft, 1950, p. 186.
8. Cartwright J., Skidmore J. W., *Ann. Occup. Hyg.*, 3, 33 (1961).
9. Davies C. N., *Nature*, 201, 172 (1964).
10. Aitken J., *Collected Papers*, Ed. C. G. Knott, Cambridge, 1883—4, p. 99.
11. Drinker P., Thomson R. M., Finn J. L., *J. Ind. Hyg.*, 10, 13 (1928).
12. Brown C. E., *J. Ind. Hyg.*, 13, 285 (1931).
13. Lehmann G., *Arbeitsphysiologie*, 7, 167 (1933).

14. Tourganeau F. J., Drinker P., J. Ind. Hyg., **19**, 53 (1937).
15. Van Wijk A. M., Patterson H. G., J. Ind. Hyg., **22**, 31 (1940).
16. Landahl H. D., Herrmann R. G., J. Ind. Hyg., **30**, 181 (1948).
17. Wilson I. B., La Mer V. K., J. Ind. Hyg., **30**, 265 (1948).
18. Brown J. H., Cook K. M., Ney F. G., Hatch T., Am. J. Publ. Health, **40**, 450 (1950).
19. Dennis W. L., Sawyer K. F., Unpublished Ministry of Supply Report, 1950.
20. Dennis W. L., In «Inhaled Particles and Vapours», London, 1961, p. 88.
21. Gessner H., Rüttner J. R., Bühler H., Schweiz. Med. Wschr., **79**, 1241, 1258 (1949).
22. Bedford T., Warner C. G., Brit. J. Ind. Med., **7**, 187 (1950).
23. Cartwright J., Nagelschmidt G., S. M. R. E. Report № 24, Sheffield, 1951.
24. Darlow H. M., Bale W. R., Lancet, **1**, 1196 (1959).
25. Nagelschmidt J. G., Mineral Dust in Industry, London, 1963, p. 33.
26. Boyland E., Gaddum J. H., McDonald E. F., J. Hyg. Camb., **45**, 290 (1947).
27. Landahl H. D., Black S., J. Ind. Hyg., **29**, 269 (1947).
28. Landahl H. D., Tracewell T. N., J. Ind. Hyg., **31**, 55 (1949).
29. Landahl H. D., Tracewell T. N., Lassen W. H., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **6**, 508 (1952).
30. Findeisen W., Pflüg. Arch. ges. Physiol., **236**, 367 (1935).
31. Landahl H. D., Bull. Math. Biophys., **12**, 43, 161 (1950).
32. Davies C. N., Brit. J. Ind. Med., **9**, 120 (1952).
33. Davies C. N., Symposium on Industrial Pulmonary Diseases, London, 1960, p. 44.
34. Davies C. N., Brit. Med. Bull., **19**, 49 (1963).
35. Hatch T. F., Proceedings of the Pneumoconiosis Conference, Johannesburg, 1959, London, 1960, p. 113.
36. Watson H. H., Brit. J. Ind. Med., **10**, 93 (1953).
37. Watson H. H., Brit. J. Phys. Med., **17**, 275 (1954).
38. Davies C. N., Ann. Occup. Hyg., **3**, 219 (1961).
39. Chamberlain A. C., Dyson E. D., Brit. J. Radiology, **29**, 317 (1956).
40. Medical Research Council, Special Report Ser., № 243, 244, 250, London, 1942, 1943, 1945.
41. Oldham P. D., Brit. J. Ind. Med., **10**, 227 (1953).
42. Oldham P. D., Roach S. A., Brit. J. Ind. Med., **9**, 112 (1952).
43. Wright B. M., Brit. J. Ind. Med., **10**, 235 (1953).
44. Drinker P., Hatch T. F., Industrial Dust, New York, 1954.
45. Flugge-de-Smidt R. A. H., J. Chem. Soc., S. Afr., **51**, 283 (1951).
46. McLaughlin A. I. G., Lancet, **2**, 49 (1953).
47. Roach S. A., Brit. J. Ind. Med., **10**, 220 (1953).
48. American Conference of Government Industrial Hygienists, A. M. A. Arch. Environ. Health, **7**, 592 (1963).
49. Encyclopedia of Instrumentation for Industrial Hygiene, Ed. Byers D. H. and Hosey A. D., Michigan University, 1956.
50. Air Sampling Instruments, Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1962.
51. Boddy R. G. H. B., Colliery Guardian, **183**, 395 (1951).
52. Hamilton R. J., Walton W. H., National Coal Board C. R. E. Report № 139, 1952.
53. Burdekin J. T., Dawes J. G., Brit. J. Ind. Med., **13**, 196 (1956).
54. Hamilton R. J., J. Sci. Instrum., **33**, 395 (1956).
55. Hodgkinson J. R., Ann. Occup. Hyg., **2**, 235 (1960).
56. Roach S. A., Brit. J. Ind. Med., **16**, 104 (1959).
57. Roach S. A., Brit. J. Ind. Med., **15**, 250 (1958).
58. Hodgkinson J. R., Air Sampling Instruments, Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1962, p. B-5-1.
59. Hodgkinson J. R., Ann. Occup. Hyg., **6**, 131 (1963).

60. Holdsworth J. F., Price F. H., Tomlinson R. C., Brit. J. Appl. Phys., 5, Suppl. 3, S 96 (1954).
61. Beadle D. G., Kerrich J. E., J. Chem. Soc., O. Afr., 56, 219 (1956).
62. Kitto P. H., Beadle D. G., J. Chem. Soc., S. Afr., 52, 284 (1952).
63. Laskin S., Modified Cascade Impactor, Chap. 78 in «Air Pollution», New York, 1952.
64. Sonkin L. S., J. Ind. Hyg., 28, 269 (1946).
65. U. K. Atomic Energy Authority, 39th Physical Soc. Exhibition Handbook, 1955, p. 231.
66. Bloor W. A., Lawrie W. B., Appendices 2 and 3, Second Report of Dust in Steel Foundries Committee, London, 1951.
67. Conditions in Iron Foundries, First Report of Joint Standing Committee. London, 1956.
68. Davies C. N., Dust is dangerous, London, 1954.
69. Beadle D. G., J. Chem. Soc., S. Afr., 55, 25 (1954).
70. Beadle D. G., J. Chem. Soc., S. Afr., 55, 30 (1954).
71. Watson H. H., Hounam R. F., Colliery Guardian, 176, 447 (1948).
72. Watson H. H., Colliery Guardian, 184, 543 (1952).
73. Davies C. N., Aylward M., Brit. J. Ind. Med., 6, 254 (1949).
74. Dawes J. G., Brit. J. Appl. Phys., 5, 221 (1954).
75. Winder G. E., J. Sci. Instrum., 39, 618 (1962).
76. Smith W. J., Surprenant N. F., A. S. T. M., 53, 1122 (1953).
77. Walton W. H., Brit. J. Appl. Phys., 5, Suppl. 3, S 29 (1954).
78. Wright B. M., Brit. J. Ind. Med., 11, 284 (1954).
79. Fay J. W. J., Ann. Occup. Hyg., 1, 314 (1960).
80. Wolff H. S., Roach S. A., In «Inhaled Particles and Vapours», London, 1961, p. 460. См. также Mining Engr, 121, 601 (1962).
81. Eisenbarth H., Kolloidzshr., 75, 253 (1936).
82. Green H. L., British patent № 482137, 1936.
83. Green H. L., Hill A. S. G., Thomas D. J., British Patent № 573951, 1939.
84. Green H. L., Thomas D. J., Harris W. J., Welchman R. M. A., British Patent № 613915, 1944.
85. Gatty O., Frank E. C., Unpublished Ministry of Supply Report, 1939.
86. Sadd J. A., Green H. L., Davies G., Nicholson V. S., Hill A. S. G., Watson H. H., Chem. and Ind., 57, 781 (1938).
87. Hill A. S. G., J. Sci. Instrum., 14, 296 (1937).
88. Silverman L., Lee G., Plotkin T., Sawyers L. A., Yancey A. R., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., 3, 461 (1951).
89. Koshi S., Bull. Nat. Inst. Ind. Health. Kawasaki, № 3, 23 (1960).
90. Nozaki K., Koshi S., Bull. Inst. Ind. Health, Kawasaki, № 7, 31 (1963); Bull. Hyg., 38, 532 (1963).
91. Davies C. N., Design and Use of Respirators, London, 1962.
92. American Industrial Hygiene Association, Respiratory Protective Devices Manual, Michigan, 1963.
93. Guyton H. G., Budranan L. M., Lense F. T., Appl. Microbiol., 4, 141 (1956).
94. Bureau of Mines, Filter-Type Dust, Fume and Mist Respirators, Schedule 21A, 1955.
95. Gucker F. T., Jr., Pickard H. B., O'Konski C. T., In «Handbook on Aerosols», Chap. 10, Washington, 1950.
96. Walton W. H., Unpublished Ministry of Supply Report, 1940.
97. Thomas D. J., J. Inst. Heat. Vent. Engrs, 20, 35.
98. Walton W. H., Unpublished Ministry of Supply Report, 1941.
99. Whitehouse W. J., Putman J. L., Radioactive Isotopes, Oxford, 1953.
100. Goodall K. L., Protection of Workers against Ionizing Radiations, Geneva, 1955. См. также Proc. Intl Conf. Geneva, vol. 13, New York, 1956, p. 253.
101. Barnes D. E., Taylor D., Radiation Hazards and Protection, London, 1963.
102. International Commission on Radiological Protection, Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation, London, 1959.

103. Albert R. E., Arnett L. C., A. M. A. Arch. Ind. Health, **12**, 99 (1955).
104. Lassen L., Z. Phys., **163**, 363 (1961).
105. Bost W. E., Radioactive Fallout—a bibliography of the World's Literature, Washington D. C., 1962.
106. Rajewsky M. F., Nature, **199**, 162 (1963).
107. Junge C. E., Air Chemistry and Radioactivity, New York, 1963.
108. Junge C. E., Chagnon C. W., Manson J. E., Science, **133**, 1478; J. Met., **18**, 81 (1961).
109. Stewart K., Trans. Faraday Soc., **52**, 161 (1956).
110. Freiling E. C., Science, **133**, 1991 (1961).
111. Hermiston S. T., Hounam R. F., Rowlands R. P., Design and Use of Respirators, London, 1962, p. 160.
112. Fay J. W. J., J. Chem. Process Eng., **34**, 133 (1953).
113. Kuper J. B. H., Foster E. H., Bernstein W., Nucleonics, **6**, 44 (1950).
114. Wilkening M. H., Nucleonics, **10**, 36 (1952).
115. Bergstedt B. A., J. Sci. Instrum., **33**, 142 (1956).
116. Challande R., David B., Compt. rend., **250**, 1520 (1960).
117. Harris W. B., Le Vine M. D., Eisenbud M., A. M. A. Arch. Ind. Hyg., **7**, 490 (1953).
118. Stevens D. C., Hounam R. F., Ann. Occup. Hyg., **2**, 58 (1960).
119. Sherwood R. J., Greenhalgh D. M. S., Ann. Occup. Hyg., **2**, 127 (1960).
120. Tait G. W. C., Quoted in A. M. A., Arch. Ind. Health, **13**, 619 (1956).
121. Jennison M. W., Sci. Mon. N. Y., **52**, 24 (1941).
122. Jennison M. W., Aerobiology, American Assn. for the Advancement of Science, № 17, 1942, p. 106.
123. Bourdillon R. B., Lidwell O. M., Lancet, **2**, 365 (1941).
124. Duguid J. P., J. Hyg. Camb., **44**, 471 (1946).
125. Lidwell O. M., Lowbury E. J., J. Hyg. Camb., **48**, 6 (1950).
126. Rosebury T., Experimental Airborne Infection, Baltimore, 1947.
127. Ferry R. M., Farr L. E. Jr., Hartmann M. G., Chem. Rev., **44**, 389 (1949).
128. Ferry R. M., Farr L. E. Jr., Rose J., Blau M., J. Infect. Diseases, **88**, 256 (1951).
129. Henderson D. W., J. Hyg. Camb., **50**, 53 (1952).
130. Druett H. A., May K. R., J. Hyg. Camb., **50**, 69 (1952).
131. Goldberg L. J., Watkins H. M. S., Boerke E. E., Chatigny M. A., Am. J. Hyg., **68**, 85 (1958).
132. Goetz A., Am. J. Pub. Health, **43**, 150 (1953).
133. Bourdillon R. B., Lidwell O. M., Lovelock J. E., Med. Res. Coun. Sp. Rept., Ser. № 262, London, 1948.
134. Anderson A. A., J. Bact., **76**, 471 (1958).
135. Wells W. F., Airborne Contagion and Air Hygiene, Cambridge, 1955.
136. Bachelor H. W., Advances in Appl. Microbiol., **2**, 31 (1960).
137. Shipe E. L., Tyler M. E., Chapman D. H., Appl. Microbiol., **7**, 349, 355 (1959).
138. May K. R., Harper G. J., Brit. J. Ind. Med., **14**, 287 (1957).
139. U. S. Public Health Service, Monograph № 60 (Public Health Publication № 686), 1959.
140. Sonkin L. S., Am. J. Hyg., **51**, 319 (1950).
141. Mitchell R. I., Pilcher J. M., Industr. Engng. Chem., **51**, 1039 (1959).
142. May K. R., Ann. Occup. Hyg., **2**, 96 (1960).
143. Druett H. A., Henderson D. W., Packman L., Peacock S., J. Hyg. Camb., **51**, 359 (1953).
144. Druett H. A., Henderson D. W., Peacock S., J. Hyg. Camb., **54**, 49 (1956).
145. Harper G. J., Morton J. D., J. Hyg. Camb., **51**, 372 (1953).
146. Nash T., J. Hyg. Camb., **49**, 382 (1951).
147. Sykes G., Disinfection and Sterilization, London, 1964.
148. Doll R., Hill A. V., Brit. Med. J., Sept. 30, 739 (1950).

149. Doll R., Hill A. B., Brit. Med. J., Nov. 10, 1071 (1956).
150. Stocks P., Campbell J. M., Brit. Med. J., 2, 923 (1955).
151. Johnstone R. A. W., Plummer J. R., Chem. Rev., 59, 885 (1959).
152. Langer G., Fisher M. A., A. M. A. Arch. Ind Health, 13, 372 (1956).
153. Harris E., Kay H. F., Nature, 183, 741 (1959).
154. Polydorova M., In «Inhaled Particles and Vapours», London, 1962, p. 142.
155. Keith C. H., Derrick J. C., J. Colloid Sci., 15, 340 (1960).
156. Harris W. J., Nature, 186, 537 (1960).
157. Cooper R. L., Lindsey A. J., Waller R. E., Chem. and Ind., 1418 (1954).
158. Waller R. E., Brit. J. Cancer, 6, 8 (1952).
159. Jones E., White A. G., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 115.
160. Gibbs W. E., Clouds and Smokes, London, 1924.
161. Brown K. C., James G. I., S. M. R. E. Report № 201, Sheffield 1962.
162. Thom G. V., West G. A. V., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 82.
163. Cox E. G., Pearce A. G., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 99.
164. Matheson D., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 125.
165. Tideswell F. V., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 109.
166. Hill A. S. G., Unpublished Report, 1938.
167. Orenstein A. S., 1960 Proceedings of the Pneumoconiosis Conference Johannesburg, London, 1959.
168. Tyler M. E., Shippe E. L., Painter R. B., Appl. Microbiol., 7, 337 (1959).
169. Garside J. E., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 95.

Дополнительная литература

По осаждению аэрозолей в дыхательной системе

170. Hatch T. F., Gross P., Pulmonary Deposition and Retention of inhaled Aerosols, 1964.

По методам исследования аэрозолей для гигиенических целей

171. Бурштейн А. И., Методы исследования запыленности и задымленности воздуха, Медгиздат УССР, 1954.
172. Новое в области санитарно-технического анализа. Сб. статей, Медгиз, 1962.

По радиоактивным аэрозолям

173. Натансон Г. Л., Радиоактивные аэрозоли, Усп. хим., 25, 1429 (1956).
174. Радиоактивные частицы в атмосфере. Сб. статей, Госатомиздат, 1963.
175. Лавренчик В. И., Глобальные выпадения продуктов ядерных взрывов, Атомиздат, 1965.
176. Пречистенский С. А., Радиоактивные выбросы в атмосферу, Госатомиздат, 1961.
177. Стыро Б. И., Ядерная метеорология, Гидрометеиздат, 1965.
178. Вопросы ядерной метеорологии. Сб. статей, Госатомиздат, 1962.
179. Радиоактивные изотопы в атмосфере и их использование в метеорологии. Сб. статей, Атомиздат, 1965.
180. Радиоактивные загрязнения внешней среды. Сб. статей, Госатомиздат, 1962.
181. Быховский А. В., Гигиенические вопросы при подземной разработке урановых руд, Медгиз, 1963.
182. Сивинцев Ю. В., Радиационная безопасность на ядерных реакторах, Атомиздат, 1967.
183. Радиационная гигиена. Сб. статей, Медгиз, 1962.
184. Петрянов И. В., Козлов В. И., Басманов П. И., Огородников Б. И., Волокнистые фильтрующие материалы ФП, Изд. «Знание», 1968.

По бактериальным аэрозолям

185. Карпунин Г. И., Бактериологические исследования и обеззараживание воздуха, Медгиз, 1962.

По взрывам пылей

186. Годжелло М. Г., Взрывы промышленных пылей и их предупреждение, Изд. Мин-ва коммунал. хоз. РСФСР, 1952.

Глава II

АТМОСФЕРНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Любое вещество, выделяющееся в воздух и способное повлиять на течение нормального жизненного процесса, следует отнести к атмосферным загрязнениям. Самый обычный, наиболее распространенный источник загрязнений, приносящий наибольший вред, — это газообразные и аэрозольные выбросы из домашних и заводских печных труб. По сравнению с другими эти выбросы настолько интенсивны, что обычно именно их подразумевают, говоря об атмосферных загрязнениях. Много других источников создают самые разнообразные загрязнения со специфическими свойствами. Хотя эти загрязнения по масштабам уступают продуктам сгорания топлива, они все же представляют весьма важную проблему*.

Большие усилия в деле исследования загрязнений, выделяющихся при сгорании топлива, были сделаны в Англии. В течение ряда лет, начиная с 1912 г., местные власти, правительственные учреждения и частные фирмы проводили систематические наблюдения. Полученные результаты по своим масштабам намного превосходят достижения других стран. Менее продолжительные, но интенсивные и тщательные исследования проводились в Питтсбурге (США). Проблема смога изучалась в Лос-Анжелосе и Детройте — Уиндзорском районе США и Канады. Кроме того, в последние годы в ряде стран все большее внимание исследователей привлекают выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания.

Промышленность дает много неприятных или опасных для здоровья аэрозольных выбросов. К их числу следует отнести цемент-

* Следует заметить, что основной вред человеку и живой природе приносят газообразные загрязнения атмосферы, в первую очередь сернистый газ. В огромной монографической и журнальной литературе по этому вопросу по заголовкам книг и статей невозможно судить о том, какие именно загрязнения там рассматриваются — газообразные или аэрозольные.

Атмосферная пыль, помимо созданной человеческой деятельностью компоненты, рассмотренной в этой главе, содержит также «естественную» пыль, состоящую из взмученных ветром частиц почвы, высохших брызг морской воды, цветочной пыльцы и других частиц органического происхождения и т. д. Атмосферная пыль в целом и ее роль в природе рассмотрена в интересной книге Фетта⁵⁷. (Прим. ред.)

ную пыль, туманы серной кислоты, дымы окисей железа и цинка и различные фтористые соединения.

В настоящей главе обсуждаются природа и поведение такого типа аэрозолей и рассматриваются способы измерения их основных свойств. Очень кратко рассмотрено распространение и вредные эффекты атмосферных загрязнений. Основные данные по этому вопросу можно найти в работах ¹⁻¹³.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА ДЫМОМ

Дым, выделяющийся при сгорании топлива в бытовых и промышленных печах, состоит главным образом из сажи, смолы и золы (минеральных веществ), а также небольших количеств металлических загрязнений. Частицы сажи или копоти образуют черный дым. Мелкие частицы жидких или полужидких смолистых веществ придают дыму желтоватый или коричневый оттенок.

Состав дыма может меняться в значительных пределах. Результаты многочисленных анализов веществ, выбрасываемых дымовыми трубами, полученные различными авторами в США и Англии, приведены в табл. 11.1. Эти данные показывают, что дым из труб жилых зданий, по сравнению с дымом промышленных предприятий, содержит больше смолистых веществ, но меньше золы.

Таблица 11.1

Состав аэрозольных выпадений из дымовых труб ¹⁴

Составная часть	Промышленный дым	Дым из домашних печей
Сажа .	48—27 %	55—37 %
Смола .	~ 1 %	37—40 %
Зола . .	51—62 %	7—5 %

Таблица 11.2

Среднее содержание золы, растворимых органических веществ и других веществ в аэрозолях дымовых труб ¹⁵

Составные части	Измерения по методу Департамента научных и промышленных исследований		Пробы, полученные на фильтровальной установке, %
	аэрозоли, %	выпадения, %	
Зола	15	70	57
Растворимые органические вещества (смола)	14	1	7
Прочие горючие вещества (сажа) . . .	71	29	36

Это объясняется более высокой температурой сгорания топлива в промышленных печах. В табл. 11.2 приведены результаты

работы¹⁵ по изучению аэрозолей, уловленных из воздуха в фильтровальной установке. Из таблицы следует, что во взвешенном состоянии зола содержится меньше, чем в выпадениях. Как и следовало ожидать, на фильтрах осело промежуточное количество каждого компонента.

В течение последних лет ученых заинтересовали органические вещества, содержащиеся в аэрозолях, с точки зрения их возможной канцерогенности. Ниже приведены данные по составу и содержанию канцерогенных углеводородов в атмосфере английского города Салфорда¹⁶:

Углеводород	Содержание	
	частей на миллион (в выпадениях)	мг на 100 м ³ воздуха
Антрацен	15—30	0,75—2,0
Пирен	320—500	20—40
Флуорантен *	400	20
3,4-Бензпирен	220—400	15—20
1,12-Бензперилеп	230—460	15—35

* Одно-единственное измерение.

Самым канцерогенным является 3,4-бензпирен. Можно предположить, что атмосферные загрязнения, содержащие это вещество, подобно папиросному дыму (см. стр. 356) способствуют заболеваниям раком легких. Стокс¹⁷ обнаружил в Ливерпуле и северном Уэльсе более низкие концентрации бензпирена, бензперилена, пирена и флуорантена, чем в выпадениях в Салфорде. По полученным данным, имеется несомненная связь между заболеваниями раком легких и наличием в воздухе двух первых из перечисленных веществ.

Размер частиц в дыме колеблется в очень широких пределах — от субмикронных до крупных агрегатов. Согласно принятой в этой книге классификации, к дымам относятся аэрозоли с частицами, имеющими небольшую скорость оседания. Поэтому в дальнейшем мы не будем рассматривать крупные агрегаты и частицы зола, составляющие основную часть материала, собираемого в устройствах для измерения выпадений из атмосферы.

Как показали Уоллер, Брукс и Картрайт¹⁸, основные сведения о природе мельчайших частиц, содержащихся в загрязненном воздухе, можно получить с помощью электронной микроскопии. На многочисленных микрофотографиях, приведенных этими авторами, можно видеть большое число отдельных частиц диаметром меньше 1 мк, а также рыхлые агрегаты в виде разветвленных цепочек, состоящих из субмикронных частиц. В центральном Лондоне, где для отопления служат большие котельные, работающие на нефти, угле или коксе почти без выделений дыма, агрегаты частиц встречаются реже и, как правило, они мельче, чем в Шеффилде, где все еще топят необработанным углем. Дым, выделяемый автотранспортом, состоит из агрегатов, имеющих более узкий интервал раз-

меров, чем дым, образующийся при сжигании угля. Для многих образцов дыма характерно присутствие субмикронных капелек кислоты.

Используя термопреципитатор с термостойкой подложкой из окиси алюминия, можно определить температуру сгорания любого углеродсодержащего вещества, и таким образом отличить горючие вещества от негорючих. Микрохимические анализы могут быть выполнены на обычной формваровой мембране¹⁹.

Обнаружено²⁰, что средний диаметр частиц, отобранных в трех районах Лондона, составляет 0,45, 0,7 и 1,1 мк при квадратичных геометрических отклонениях 2,4, 1,8 и 2,3 соответственно. В пробах же, взятых недалеко от Лондона, частицы имели размеры от 0,3 до 0,9 мк с отклонениями от 1,3 до 2,2. Однако вряд ли следует считать эти различия существенными. Типичная кривая распределения частиц по размерам в логарифмически-вероятностных координатах представлена на рис. 11.1. Эти данные получены с помощью оптического микроскопа. Под электронным микроскопом, естественно, средний размер частиц будет гораздо меньше. Так, например, по измерениям Мисама³, медианный счетный диаметр частиц равен 0,075 мк, а весовой — 0,5 мк. Сходные результаты были получены Картрайтом¹⁹ для загрязнений в воздухе Шеффилда, а также Уоллером и др.¹⁸.

Концентрация частиц в атмосферных загрязнениях — величина очень непостоянная. В периоды появления смога она может достигать 10^5 частиц/см³, тогда как вдали от города в воздухе может содержаться лишь несколько частиц в 1 см³. Как показали Уайтлоу-Грей и Паттерсон²¹, при больших счетных концентрациях коагуляция атмосферных аэрозолей происходит примерно с такой же скоростью как в дымах в лаборатории. Однако опыты этих авторов не вполне убедительны. Подсчет числа частиц во введенном в камеру атмосферном воздухе при наличии легкого тумана производился с помощью ультрамикроскопа. При этом крупные капли,

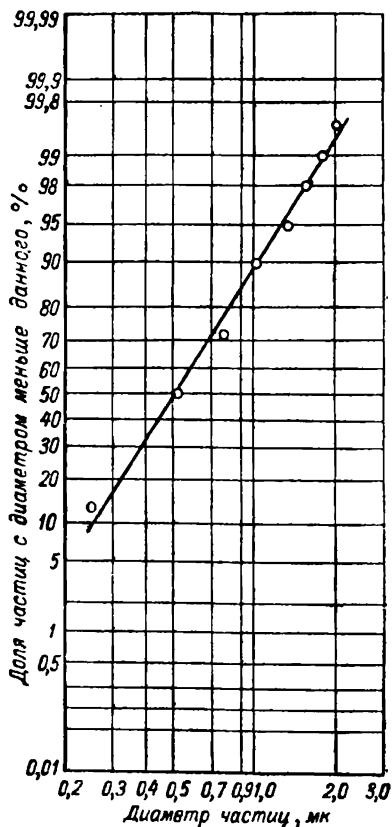


Рис. 11.1. График распределения частиц дыма по размерам на логарифмически-вероятностной сетке²⁰.

вероятно, не попадали в камеру, а мелкие, в отличие от частиц дыма, могли испариться.

Если частицы смога коагулируют так же, как частицы дыма, то при исходной концентрации 10^5 частиц/см³ за 3,5 ч число частиц уменьшится примерно вдвое, а спустя 8 ч — в 20 раз. Трудно сказать, что происходит в действительности, когда в воздух из различных источников непрерывно поступают новые аэрозольные частицы. Уайтлоу-Грей и Паттерсон считают, что число аэрозольных частиц в атмосферном воздухе определяется динамическим равновесием между скоростью поступления частиц и скоростью их удаления за счет коагуляции, седиментации и турбулентной диффузии. Как установил Мисам²², среднее время жизни частиц дыма в атмосфере над Англией равно шести дням, и большое количество загрязнений в конце концов выдувается в море.

На первый взгляд несколько странно, что имеется так мало данных по числу и размерам частиц в атмосферных загрязнениях. На это есть две причины: во-первых, счет и измерение величины частиц — операции очень трудоемкие. Во-вторых, концентрация частиц очень непостоянна как во времени, так и в пространстве, поэтому систематические измерения требуют очень большого труда. Значительно больше внимания уделялось измерению весовых концентраций атмосферных аэрозолей, и по этому вопросу имеется много данных, хотя и не особенно точных. Все эти измерения выполнялись вблизи земной поверхности и лишь в немногих работах определялось изменение концентрации аэрозолей с высотой.

Поворотным пунктом в исследовании атмосферных загрязнений в Англии следует считать создание в 1961 г. Национальной инспекции, основной задачей которой являлось измерение концентраций дыма. Это было необходимо для того, чтобы получить статистически правильные сведения о количествах атмосферных загрязнений в местах непосредственной жизни и работы людей, а также чтобы в любом месте с уверенностью оценить успех профилактических мероприятий и наметить планы дальнейшего промышленного развития. Кроме того, точная картина атмосферных загрязнений была необходима для медицинских исследований и установлений связи между загрязнениями воздуха и заболеваниями. Согласно предполагаемому характеру атмосферных загрязнений, все города Англии были разделены на ряд категорий; из каждой категории было выбрано несколько городов (преимущественно больших), подлежащих тщательному контролю. Категории определялись количеством угля, потребляемого для бытовых и промышленных нужд, розой и силой ветров и количеством жителей. Всего было выбрано 120 городов сильно различавшихся по величине атмосферных загрязнений и населенности, но выбор точек отбора пробы имеет первостепенное значение для получения сравнимых данных.

Расcеяние дыма, выходящего из труб, за счет атмосферной диффузии происходит по законам, изложенным в главе 8. Изучению распределения аэрозольных выпадений вокруг источников,

даже наземных, посвящено довольно мало обстоятельных работ. К ним относятся исследования атмосферных загрязнений в Лейстере²² и в Шеффилде²³. Зоны высоких концентраций дыма соответствуют районам застроек, где сосредоточено наибольшее количество печных труб⁸. Линии одинаковой загрязненности воздуха имеют форму эллипсов, довольно близких к контурам застроенных районов. Трудно выяснить зависимость воздушных загрязнений от скорости и направления ветра; наибольшие загрязнения всегда наблюдались вблизи центра города, а в пригородах величина загрязнений заметно зависит от направления ветра. Концентрации загрязнений в приземном слое воздуха в пригородах всегда ниже, чем в центре, по-видимому, из-за вертикальной атмосферной диффузии, так как эффект горизонтальной диффузии и выпадения не мог быть значительным. Наибольшее вызванное дымом ослабление дневного света наблюдалось, как правило, на расстоянии $\sim 1,5$ км от центра города по направлению ветра, очевидно, вследствие того, что вертикальная интегральная концентрация загрязнений, выбрасываемых всеми трубами, достигала здесь максимума. На больших расстояниях общая концентрация дыма на уровне земли понижалась благодаря горизонтальной диффузии.

Топография Шеффилда более сложна, чем блюдцеобразный профиль Лейстера; за два года наблюдений удалось установить, что в Шеффилде соблюдается обратная пропорциональность между концентрацией дыма и высотой над уровнем моря. Однако еще более важным фактором оказалась плотность населения в местах отбора проб. Дальнейшие наблюдения в течение еще трех лет позволили проанализировать годовые изменения загрязненности воздуха в типичных условиях²⁴.

Распределение аэрозольных выпадений на поверхности земли, конечно, указывает на концентрацию дыма в воздухе, однако прямой зависимости между количествами выпавшей золы и концентрацией дыма не имеется. Кроме того, в выпадении аэрозолей большую роль играет вымывание их из атмосферы дождем.

СМОГ

Термин «смог» был впервые предложен в 1905 г., а может быть несколько раньше, Де-Вё — пионером в деле борьбы за уменьшение промышленных выбросов — для обозначения аэрозоля, образующегося при совместном присутствии природного тумана и дыма. Позднее этим словом начали называть своеобразный тип сложных атмосферных загрязнений, образующийся в Лос-Анжелосе при определенных метеорологических условиях и вызывающий, между прочим, раздражение глаз. В Англии смоги, как правило, наблюдаются в безветренную погоду при наличии высоких концентраций дыма и газообразных загрязнений. Уровень загрязнений в периоды смога значительно повышается.

Основной интерес к смогу вызван его вредным действием на

здоровье, трагически проявившемся в происшествиях в Доноре, в долине реки Маас и в Лондоне (в 1952 и 1962 гг.).

Причиной заболевания в долине реки Маас и Доноре было в основном раздражение дыхательных путей и других слизистых оболочек; наиболее тяжело пострадали престарелые и страдавшие сердечно-легочными заболеваниями люди. Отсюда был сделан вывод, что причиной несчастья в долине реки Маас был сернистый ангидрид и продукты его окисления. В Доноре не удалось установить, какое вещество было причиной гибели людей, однако имеются все основания полагать, что это произошло в результате синергетического действия двух или большего числа загрязняющих веществ²⁵. Обобщая результаты расследования в долине реки Маас, Фиркет²⁶ пришел к пророческому выводу, что в подобных же условиях в Лондоне может произойти до 3200 смертельных случаев.

В отличие от двух предыдущих случаев, для смога в Лондоне в 1952 г. имеются данные по концентрации дыма и сернистого ангидрида²⁷. Такие же данные были получены и в 1962 г.

К сожалению, каких-либо сведений о концентрации серной кислоты в смоге не имеется, однако сернистый ангидрид в присутствии воды может каталитически окисляться до серного ангидрида, растворяющегося в водяных капельках²⁸. Как показали Кост и Кортъе²⁹, нормальное содержание серной кислоты в воздухе Лондона — порядка $1-20 \text{ мкг/м}^3$, по данным же Эллиса²⁸, в одном из лондонских туманов (не в смогах 1952 и 1962 гг.) помимо сернистого ангидрида содержалась какая-то кислота, скорее всего, серная, в количестве, эквивалентном 3 мг/м^3 . Поскольку допустимая концентрация тумана серной кислоты для рабочих, занятых на производстве регулярно по 8 часов в сутки, составляет 1 мг/м^3 , то серную кислоту в смоге следует рассматривать как потенциально токсичное вещество. Эти наблюдения были подтверждены Юнге и Райаном³⁰, изучавшими образование серного ангидрида из сернистого ангидрида, и Джонстоном и Моллом³¹, обнаружившими, что в капельках тумана, содержащих сульфаты магния или железа, которые нередко присутствуют в городском воздухе, SO_2 может окисляться до SO_3 .

Используя в каскадном импакторе методику обнаружения капелек с помощью красителя тимолового синего (подобную методику с применением нафтолового зеленого, описанной на стр. 243), Уоллер³² доказал присутствие капелек кислоты в лондонском воздухе при любых атмосферных условиях. Однако оказалось трудно решить, в какой мере значительное увеличение числа капелек кислоты, обнаруживаемых во время тумана, вызвано ростом существующих амикроскопических капелек кислоты, и в какой мере — образованием новых капелек из сернистого ангидрида.

Нет никаких доказательств того, что дым или сернистый ангидрид могут сами по себе обусловить вредное действие смога на организм. Возможно, сернистый ангидрид растворяется в капельках смога и попадает в легкие, однако парциальное давление сер-

нистого ангидрида даже в условиях смога настолько незначительно, что, несмотря на его большую растворимость в воде, концентрация его в капельках должна быть ничтожной. Как и в Доноре, объяснение может состоять в синергетическом эффекте в сочетании с действием низкой температуры, имевшей место в период смога. Следует также учесть дополнительный источник загрязнений воздуха — выхлопные газы автомобильного транспорта.

ХИМИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Промышленные выбросы вредных для здоровья веществ создают целый ряд проблем. К ним можно применять те же методы отбора проб и их исследования, что и при испытаниях эффективности пылеулавливающей аппаратуры (см. главу 9). Дамон³³ обратил внимание на трудности, возникающие при очистке больших объемов газа от небольших примесей вредных или неприятных для населения веществ. Примерами могут служить отходящие газы, образующиеся при плавке руд с невысоким содержанием серы, выплавке стали из руд, содержащих следы соединений фтора, а также выбросы вентиляционных установок. В таких случаях редко можно рассчитывать на утилизацию какого-нибудь ценного побочного продукта, а стоимость извлечения или поглощения вредного компонента слишком велика для экономики предприятий, так что отходящие газы лучше выпускать через дымовые трубы такой высоты, чтобы на уровне земли не могло быть никаких вредных эффектов. Вопрос о разбавлении выбросов за счет атмосферной турбулентности и о влиянии высоты трубы на рассеяние горячих газов уже был рассмотрен в главе 8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

Здесь описываются приборы и методы, предназначенные специально для крупномасштабных исследований атмосферных загрязнений. Выбор между методами периодического или непрерывного отбора проб определяется природой аэрозоля, изменениями его концентрации во времени и, в особенности, метеорологическими условиями. Нередко нужно иметь приборы, способные регистрировать быстрые флуктуации или пиковые концентрации аэрозолей. Непрерывно регистрирующие приборы целесообразно использовать для измерения циклических изменений концентрации аэрозольных загрязнений и обусловленной ими мутности атмосферы.

ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕСУТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЫМА

Стандартная аппаратура, используемая в Англии в сочетании с барботером для определения концентрации SO_2 , описана в работах^{2, 22}, а также в Британском стандарте № 1747 (1963 г.). Воздух, содержащий дым, просасывается через фильтровальную бумагу ватман № 1 со скоростью $\sim 1,35 \text{ м}^3/\text{сутки}$ с помощью небольшого всасывающего насоса. Объем пропускаемого газа измеряется с помощью газометра.

Аппаратура располагается под навесом, а воздух забирается через опрокинутую воронку диаметром 2,5 см и проходит к фильтродержателю по стеклянной трубке. Фильтровальная бумага заменяется ежедневно. Поверхность фильтра, на которой собирается дым, представляет собой круг диаметром 2,5; 5 или 10 см (в зависимости от уровня загрязненности воздуха).

Концентрация дыма определяется либо путем сравнения загрязненного фильтра с набором стандартных, в различной степени зачерненных кружков, либо фотоэлектрическим измерением отраженного от фильтра света. Оба метода требуют предварительной калибровки — взвешивания фильтров до и после отбора пробы. Методика калибровки, т. е. определения отношения оптической плотности осадка на фильтре к весу осадка дыма, образующегося при сжигании угля, описана Хиллом³⁴. Но результаты калибровки, строго говоря, применимы лишь к тому дыму, по которому она проводилась. Изменения в распределении размеров частиц в дыме и, особенно, в его окраске, могут привести к серьезным ошибкам. Эти и другие ошибки, например в определении объема отобранного воздуха, обсуждены в сборнике «Воздушные загрязнения»³³ Паркером и Ричардсом, а также Коулсоном и Эллисоном³⁵. В повседневной практике можно, впрочем, пользоваться для определения концентрации дыма обычной стандартной калибровочной кривой. Для специальных же целей должна быть определена путем взвешивания фильтра хотя бы одна точка на кривой для рефлектометрических измерений концентрации. Поскольку по мере отбора толщина осадка на фильтре непрерывно увеличивается, то для избежания серьезных ошибок она не должна выходить из некоторых пределов. Полуавтоматический вариант прибора исключает ежедневную ручную смену фильтра: каждые 24 часа поток воздуха переключается на другой фильтродержатель. Таким путем могут быть получены последовательно семь суточных проб. В приборах для непрерывного автоматического отбора дыма передвижение фильтровальной бумаги может происходить через интервалы в один, два, три, восемь и двадцать четыре часа.

При помощи описанного выше прибора, предназначенного для определения среднесуточной концентрации дыма, не удается отобрать все аэрозольные частицы, так как скорость воздуха на входе в опрокинутую воронку составляет всего 3 см/сек, что примерно соответствует стационарной скорости оседания частиц дыма диаметром 20 мк. Вряд ли стоит считать это серьезным недостатком, так как наибольший интерес представляют мелкие частицы, играющие основную роль при загрязнении дымом зданий и т. п. или проникающие по крайней мере в верхние дыхательные пути.

ПРИБОР ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ДЫМА

Описан³⁶ простой, но эффективный прибор для непрерывной регистрации загрязнений воздуха дымом, позволяющий отбирать пробы за короткие интервалы времени фильтрованием через передвигающуюся бумажную ленту (рис. 11.2). Разработан и несколько более сложный прибор подобного типа для отбора угольной пыли из воздуха в шахтах³⁷. Он приводится в движение сжатым воздухом или электромотором и позволяет отбирать от 16 до 96 проб в течение часа. В обоих приборах измерение массы осадка производится с помощью оптического денситометра.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ ИЗ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА ВОЗДУХА

В США для отбора больших объемов загрязненного воздуха обычно применяют два типа переносных приборов — электростатический и фильтрационный. Первый прост в изготовлении и позволяет отбирать до 80 л/мин. Несколько моделей этого прибора описаны Барном³⁸. При правильном выборе скорости пробоотбора эти приборы могут обеспечить 100%-ную эффективность. Другой прибор, предназначенный для отбора 32 м³/мин воздуха, фактически представляет собой домашний пылесос, но он слишком тяжел.

Фильтрующие приборы для отбора проб атмосферных загрязнений содержат бумажные фильтры в виде кружков, патрончиков или (для очень высоких скоростей течения) в виде гофрированных конусов. Обычно воздух прокачивается со скоростью ~ 80 л/мин; с помощью всасывающего вентилятора, используемого в пылесосах, и гофрированного конуса можно достичь 1600 л/мин. Осадки,

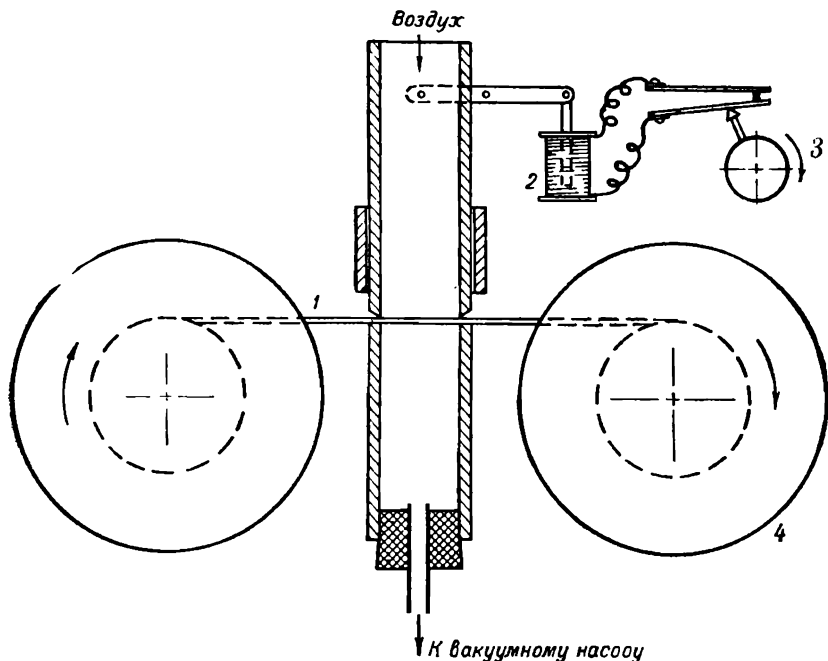


Рис. 11.2. Прибор для непрерывной регистрации концентрации дыма ³⁶:
1 — фильтровальная бумага; 2 — соленоид; 3 — часовой механизм.

полученные различными методами, могут служить для определения весовой концентрации и для химического, спектрографического, рентгенографического и полярографического исследований.

ИЗМЕРЕНИЕ ДЫМА ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Несмотря на многочисленные попытки, не удалось разработать вполне удовлетворительного метода для измерения концентрации дыма в факеле, выходящем из дымовой трубы. Казалось бы, измерение прозрачности дыма фотоэлектрическим фотометром могло бы дать хорошие показатели концентрации дыма в факеле, однако рассеянный свет и флуктуации концентрации дыма снижают надежность результатов. Те же недостатки присущи методам, основанным на фотометрировании плотности почернения в фотоснимках дымовых факелов. Этот метод позволил бы давать количественную оценку, если бы за дымом можно было поместить белый или черный экран. К сожалению, это практически неприменимо к

дымовым трубам. Поэтому пришлось возвратиться к простым эмпирическим методам определения степени черноты дыма.

Был разработан дымомер, состоящий из быстро вращающегося диска с секторными вырезами регулируемой ширины. Их устанавливают так, чтобы наблюдаемое через диск небо имело ту же яркость, что и дымовой факел. Еще один более простой метод, известный под названием карт Рингельмана (Британский стандарт № 2742, 1956 г.), рекомендован Комитетом по загрязнению воздуха³⁸ и узаконен в 1956 г. на основании Закона о чистом воздухе. Пронумерованные листы белой бумаги расчерчены крест-накрест черными линиями различной толщины для каждого листа. На некотором расстоянии белые и черные полосы сливаются в сплошной серый фон, который сравнивается с цветом дымового факела. Несмотря на неминуемые ошибки, обусловленные особенностями зрения наблюдателя, шириной трубы, влиянием расстояния и атмосферных условий, расхождения в результатах, полученных несколькими наблюдателями, обычно лежат в пределах $1/2$ числа Рингельмана и никогда не превосходят $3/4$ этого числа. Практическое значение факта применения карт Рингельмана в качестве официально принятого метода рассмотрено Нонхелем³⁹.

Измерение дыма в дымоходах производится сравнительно просто, поскольку в довольно широком интервале концентраций оптическая плотность дыма пропорциональна его концентрации. Имеется обзор методов⁴⁰, куда включен и этот способ определения концентрации дыма.

Аппаратура для измерения оптической плотности состоит из источника, посылающего параллельный пучок света поперек дымохода, и фотозлектрической ячейки, соединенной с самописцем. Если I_0 — интенсивность падающего, а I — прошедшего через дым света, то

$$I = I_0 \exp(-kct) \quad (11.1)$$

или

$$\lg \frac{I_0}{I} = 2,303kct \quad (11.2)$$

где k — константа; c — концентрация дыма; t — длина пути света; $\lg(I_0/I)$ — оптическая плотность.

Индикатор плотности дыма с самописцем, предназначенный для дымовых труб, включен в Британские стандарты под № 2811 (1957). Совсем недавно появились высокочувствительный регистрирующий деиситометр⁴¹, а также прибор для оптических измерений крупных частиц, выбрасываемых из дымовых труб⁴².

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КАПЕЛЕК В СМОГЕ

До последнего времени измерения величин капелек естественного тумана или смога делались неправильно, так как при экспозиции предметных стекол, смазанных маслом, преимущественно осаждаются более крупные капельки. Более надежные результаты дает каскадный импактор со смазанными маслом предметными стеклами. Однако под действием воздушной струи, обладающей очень большой скоростью, масляная пленка сдувается, что приводит к ошибочным результатам. Покрывая стекла пленкой желатины, содержащей краситель нафтоловый зеленый, можно получить отпечатки ударяющихся капелек в виде круглых пятнышек, диаметр которых практически постоянно превышает диаметр капелек в 2,5 раза во всем интервале размеров капелек, встречающихся в смоге⁴³.

Этот метод уже упоминался в главе 7 (стр. 243). По предположению Мея (см. стр. 243), можно обойтись без цветного индикатора, наблюдая пятнышки через фазоконтрастный микроскоп. Более точные результаты получаются при работе с каскадным импактором в изокINETических условиях в аэродинамической трубе⁴⁴.

Возможны также и фотозлектрические измерения капелек, например, быстрый метод, основанный на фотозлектрическом измерении света, рассеянного отдельными капельками тумана размером 4—100 мк⁴⁵.

ВЛИЯНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА В АТМОСФЕРЕ

На стр. 131 уже были описаны лабораторные измерения поглощения инфракрасного излучения дымом и капельками воды. Специфические эффекты, происходящие в атмосфере, рассмотрены в обзоре Шеппарда⁴⁶, в котором приведены результаты измерений индикатрис рассеяния и пропускания света в нижнем километровом слое загрязненной атмосферы (см. стр. 403). Шеппард пришел к выводу, что в этом слое может рассеиваться более 30%, а поглощаться более 25% солнечного света. Вероятно, меньше половины рассеянного света теряется для атмосферы за счет рассеяния вверх. Земное излучение, возникающее в атмосфере и на поверхности земли, по-видимому, заметно поглощается атмосферным аэрозолем даже в сельских районах и гораздо больше в Лондоне. Усиленное поглощение солнечного света атмосферными аэрозолями компенсируется в этом слое увеличением излучения самой атмосферы.

В середине зимы, когда солнечная радиация мала, вызванные излучением потери энергии из этого слоя будут доминировать.

ВРЕД, ПРИЧИНЯЕМЫЙ ВОЗДУШНЫМИ ЗАГРЯЗНЕНИЯМИ

Вредные влияния атмосферы, загрязненной дымом, разнообразны, и трудно разделить эффекты, вызванные летучей золой и окислами серы. Атмосферные загрязнения наносят вред строениям, материалам, красочным покрытиям и оборудованию и требуют дополнительных затрат труда и материалов на очистку и окраску, более частой стирки и замены тканей, причиняют ущерб растительности и здоровью людей как непосредственно, так и лишая их солнечного света.

Считают, что убыток, вызываемый всякого рода атмосферными загрязнениями, вместе с потерями топлива за счет неполного сгорания, составляет в Англии по меньшей мере 50 миллионов фунтов стерлингов в год или в среднем более 5 шиллингов на каждую тонну сожженного угля⁴⁷. Комитет по загрязнению воздуха³⁸ в своих отчетах утверждает, что общенациональные потери составляют около 250 миллионов фунтов стерлингов в год, исключая стоимость топлива, потерянного за счет неполного сгорания — одного из основных источников дыма.

По подсчетам Министерства торговли США, убыток, причиняемый дымом в различных американских городах, составляет от 8 до 20 долларов в год на душу населения⁴⁸. Геологическая служба США оценила убыток, вызванный порчей товаров и зданий дымом, в 500 миллионов долларов в год. Порча тканей, домашних вещей и зданий в одном лишь большом Нью-Йорке оценена в 100 миллионов долларов в год. Есть все основания считать, что в США прямые ежегодные потери от загрязнения воздуха могут составить около полутора миллиардов долларов или около 10 долларов на одного человека.

В настоящее время во всех странах общепризнано, что борьба с воздушными загрязнениями может быть осуществлена только путем сокращения выбросов дыма и летучей золы в результате применения бездымных топлив, обогащения и более полного сжигания угля. Решение проблемы заключается в предотвращении образования загрязнений, а не в попытках осадить или профильтровать дым, когда он уже образовался. В качестве паллиативов рекомендуется вводить в жилые помещения аммиак для нейтрализации кислых газов или капелек, а также носить простейшие респираторы (смог-маски). Эти меры могут помочь лицам со слабыми легкими в периоды высоких концентраций атмосферных загрязнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen J. B., Ruston A. R., *Smoke*, London, 1912.
2. Meetham A. R., *Atmospheric Pollution*, London, 1956.
3. Meetham A. R., *Quart. J. R. Met. Soc.*, **76**, 366 (1950).
4. *Air Pollution*, Monograph Series, № 46, Geneva, 1961.
5. Magill P. L. et al., *Handbook of Air Pollution*, New York, 1956.
6. Thring M. W., *Air Pollution*, London, 1957.
7. Stern A. C., *Air Pollution*, vol. I and II, New York, 1962.
8. Mallette F. S., *Proceedings of the First International Congress on Air Pollution* (New York City), London, 1955.
9. Davenport S. J., Morgis G. G., *U. S. Bureau of Mines Bulletin* № 537, 1954.
10. Kay K., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1175 (1958).
11. Kay K., *Anal. Chem.*, **31**, 632 (1959).
12. Faith W. L., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 967 (1960).
13. *Survey of U. S. S. R. Literature on Air Pollution*, Washington, 1963.
14. Monkhouse A. C., *Chem. and Ind.*, 1129 (1951).
15. Burrows I. E., Lindsey A. J., Stanbury J. R., *Int. J. Air Wat. Poll.*, **6**, 129 (1962).
16. Cooper R. L., *Chem. and Ind.*, 1364 (1953).
17. Stocks P., *Int. J. Air Poll.*, **1**, 1 (1958).
18. Waller R. E., Brooks A. G. F., Cartwright J., *Int. J. Air Wat. Poll.*, **7**, 779 (1963).
19. Cartwright J., Nagelschmidt G., Skidmore J. W., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **82**, 82 (1956).
20. Billington N. S., Saunders D. W., *J. Inst. Heat. Vent. Engrs*, **15**, 46 (1947).
21. Whytlaw-Gray R., Patterson H. S., *Smoke*, London, 1932.
22. *Atmospheric Pollution in Leicester*, D. S. I. R. Technical Paper № 1, London, 1945.
23. Pemberton J., Clifton M., Donoghue J. K., Kerridge D., Moulds W., *Int. J. Air Poll.*, **2**, 175 (1959).
24. Moulds W., Clifton M., *Int. J. Air Water Poll.*, **7**, 105 (1963).
25. Schrenk H. H., Heimann H., Clayton G. D., Gafafer W. M., Wexler H., *U. S. Publ. Health Bull.*, № 306 (1949).
26. Firket J., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1192 (1936).
27. Wilkins E. T., *Quart. J. R. Met. Soc.*, **80**, 267 (1954).
28. Ellis B. A., *Investigation of Atmospheric Pollution*, 17th Report, London, 1931.
29. Coste J. H., Courtier G. B., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1198 (1936).
30. Junge C. E., Ryan T. G., *Quart. J. R. Met. Soc.*, **84**, 46 (1958).
31. Johnstone H. F., Moll A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 861 (1960).
32. Waller R. E., *Int. J. Air Wat. Poll.*, **7**, 773 (1963).

33. Air Pollution. Proceedings United States Technical Conference on Air Pollution, New York, 1952.
34. Hill A. S. G., Trans. Faraday Soc., 32, 1125 (1936).
35. Coulson J., Ellison J. McK., Brit. J. Appl. Phys., 14, 899 (1963).
36. Hemeon W. C. L., Paper Presented to 44th Annual Meeting of the Air Pollution and Smoke Prevention Association of America, Roanoke, 1951.
37. Lloyd H., Winder G. E., Gillard D. A., S. M. R. E. Report № 29, Sheffield, 1951.
38. Committee on Air Pollution Report, Beaver Committee Cmd. 9011, 9322, London, 1953, 1954.
39. Nonhebel G., Int. J. Air Poll., 1, 120 (1958).
40. Shaw W. F. B., Hurley T. F., Fox L. L., Heat. Vent. Eng., 25, 494 (1952).
41. Collins K. E., Steele D. J., J. Sci. Instrum., 38, 186 (1961).
42. Crosse P. A. E., Lucas D. H., Snowsill W. L., Int. J. Air Wat. Poll., 4, 212 (1961).
43. Liddel H. E., Wootten N. W., Quart. J. Roy. Met. Soc., 83, 263 (1957).
44. May K. R., Quart. J. Roy. Met. Soc., 87, 535 (1961).
45. Deloncle M., Ann. Occup. Hyg., 3, 154 (1961).
46. Sheppard P. A., Int. J. Air Poll., 1, 31 (1958).
47. Parker A., J. Roy. Soc. Arts, 99, 85 (1950).
48. Katz M., Recent Developments in Atmospheric Pollution, New York, 1954.

Дополнительная литература

49. Фетт В., Атмосферная пыль, ИЛ, 1961.

Глава 12

АЭРОЗОЛИ В МЕТЕОРОЛОГИИ

ОБЛАКА, ТУМАН И ДЫМКА

Наряду с водяным паром атмосфера содержит множество разнообразных взвешенных частиц: дым от промышленных предприятий или лесных пожаров, крошечные живые организмы, пыль земного или космического происхождения, частицы морской соли и воду в виде капелек, ледяных кристалликов или снежных хлопьев. Эту систему в целом — воздух плюс частицы — можно рассматривать как коллоид или, точнее, аэрозоль. Многочисленные мелкие жидкие и твердые частицы составляют дисперсную фазу, а вода распределяется между дисперсной фазой и средой в зависимости от того, какова температура и давление в данный момент в данном месте атмосферы.

Знакомые всем природные облака, туманы и дымка по существу представляют собой дисперсные системы, в которых жидкое или твердое вещество диспергировано в газообразной среде — атмосфере.

Именно на этой концепции основывается область физической метеорологии, называемая физикой облаков. Образование облаков в свободной атмосфере практически всегда связано с конвекцией — подъемом больших масс воздуха над более нагретыми участками земной поверхности. Поднимаясь в области более низкого давления, влажный воздух адиабатически расширяется и охлаждается. Когда в результате этого охлаждения создается небольшое пересыщение (обычно менее 101%), водяной пар начинает конденсироваться на ядрах, всегда присутствующих в воздухе, и образуется облако. Конденсация сопровождается выделением тепла, и это замедляет снижение температуры, создающее пересыщение. При температурах ниже точки замерзания конденсация может приводить к образованию либо переохлажденной воды, либо льда.

Туман также образуется в результате конденсации атмосферного водяного пара на ядрах; в этом случае конденсация происходит благодаря охлаждению воздуха, непосредственно прилегающего к земной поверхности, ниже точки росы. Это может быть вызвано либо потерей тепла за счет длинноволнового излучения

земли в ясные ночи (радиационный туман), либо перемещением теплого влажного воздуха в область с холодной земной поверхностью. Иногда туманы образуются и существуют при относительной влажности ниже 100%, тогда образование тумана представляет собой длительный процесс, продолжительность которого зависит от скорости роста относительной влажности, а также от количества и типа ядер конденсации.

Трудно провести различие между густым туманом (*fog*) и тонким туманом (*mist*), которые, в свою очередь, во многих отношениях сходны с облаками. В метеорологической практике их различают по дальности видимости в них. В соответствии с международным определением, термином *fog* обозначают туман, горизонтальная видимость в котором не превышает 1 км. При видимости же более 1 км туман называется *mist*. Кроме того, есть еще понятие дымки (*haze*). Этот не совсем определенный термин используется для обозначения атмосферного аэрозоля, состоящего из очень мелких частиц, которые могут быть как твердыми, так и жидкими. Однако голубоватый оттенок дымки, вызванный избирательным рассеянием световых волн разной длины очень мелкими частицами, часто помогает отличить ее от тумана, который обычно выглядит беловатым грязно-желтым или серым (в промышленных районах, где он может смешиваться с дымом или мелкой пылью).

Не останавливаясь подробно на различных аспектах физики облаков, мы ограничимся рассмотрением лишь микрофизических процессов конденсации водяного пара, роста и слияния водяных капелек. Сначала обсудим вопрос о числе, размере, природе и механизме действия ядер конденсации и ледяных ядер; затем рассмотрим рост капель в облаках и туманах и приведем некоторые экспериментальные данные по размеру капелек и содержанию жидкой воды в облаках. За последние годы интерес к природным аэрозолям значительно возрос в связи с возможностью искусственного вызывания дождя и такими проблемами, как облечение самолетов, наблюдение сквозь туман, рассеяние туманов и радиолокационное обнаружение атмосферных осадков. Некоторые из этих вопросов кратко рассмотрены в настоящей главе. Более подробное изложение можно найти в книгах по физике облаков¹⁻³.

ФИЗИКА ПРИРОДНЫХ ОБЛАКОВ *

ЯДРА КОНДЕНСАЦИИ **

По общему мнению метеорологов, капельки природных облаков, образующихся из водяного пара, начинают расти вокруг мельчайших частиц, называемых ядрами конденсации. Еще со времен первых исследований Айткена⁴ было известно, что без ядер не

* См. также отечественные работы¹²³⁻¹²⁵ (Прим. ред.)

** См. также книгу В. И. Грабовского¹²². (Прим. ред.)

было бы ни туманов, ни облаков, ни, вероятно, дождя. Однако, несмотря на огромное количество собранной с тех пор информации о размерах, природе и источниках ядер конденсации и их распределении в пространстве и во времени, многие из этих вопросов продолжают быть спорными. Весьма полный обзор ранних работ по ядрам конденсации содержится в монографии Ландсберга⁵, а более поздних — в статьях Юнге⁶⁻¹⁰, Туми¹¹ и в вышеупомянутых книгах по физике облаков¹⁻³. Последние работы по различным аспектам этого вопроса можно найти в трудах Международных конференций по ядрам конденсации¹².

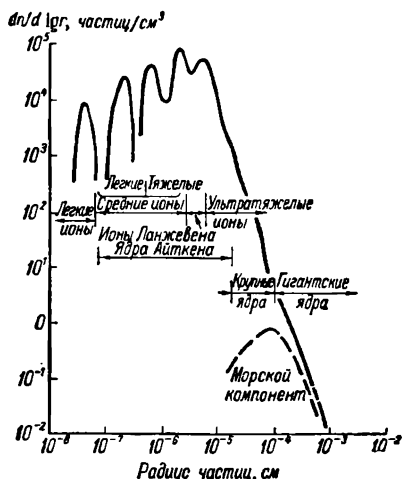


Рис. 12.1. Типичная кривая распределения ядер конденсации по размерам для богатого ядрами атмосферного воздуха⁶.

размерам, описываемое соотношением $dn/dr = \text{const}/r^3$ (где dn — концентрация частиц в интервале радиусов dr). Еще более крупные ядра, называемые гигантскими, с радиусом более 1 мк также участвуют в образовании облаков, но число их значительно меньше, обычно их концентрация не превышает $1/\text{см}^3$.

Заметим, что точное определение физической и химической природы таких мелких частиц, как ядра конденсации, является трудной задачей. С помощью оптического микроскопа можно измерить лишь крупные ядра. Электронный микроскоп позволяет измерить более мелкие ядра^{13, 14}, но из-за высокого вакуума и нагревания электронным пучком происходит значительное испарение воды и других составляющих ядер, и на фотографиях получаются лишь «сухие остатки» ядер. Многие ядра представляют собой более или менее гигроскопические частицы: их конденсационная активность видна на рис. 12.2. Верхняя кривая, показывающая, при какой относительной влажности будет происходить конденсация на капельках чистой воды разного размера, относится равным образом

Размеры атмосферных ядер лежат в очень широких пределах, а их концентрация сильно меняется. В наибольшем числе в атмосферном аэрозоле содержатся так называемые «ядра Айткена» — частицы с радиусом менее 0,1 мк, которые подсчитываются с помощью стандартного счетчика ядер Айткена. Как видно из рис. 12.1, они включают несколько различных по величине групп ионов. Более крупных частиц в атмосфере меньше. Частицы с радиусом 0,1—1 мк называются крупными ядрами конденсации, из них образуется основная масса облачных капелек. Частицы, диаметр которых превышает ~0,1 мк, обычно имеют распределение по

я к смачиваемым негигроскопичным незаряженным частицам. Нижние кривые показывают соответствующие равновесные радиусы частиц, содержащих хлорид натрия. На гигроскопичных ядрах конденсация начинается при более низкой относительной влажности, однако очень мелкие ядра не могут вырасти до размеров облачных капель, пока относительная влажность не станет достаточно высокой, чтобы вызвать конденсацию на нейтральных частицах приблизительно того же размера. Таким образом, при умеренной влажности большинство ядер существует в виде мелких капелек раствора, находящихся в равновесии с паром (глава 2, стр. 23). В условиях, при которых образуются природные облака, увеличение влажности сопровождается медленным ростом капелек раствора до тех пор, пока наиболее крупные из них при очень малом пересыщении не начнут быстро превращаться в видимые капли с образованием облака. При этом пересыщение в облаке слегка уменьшается, объем оставшихся более мелких «неактивных ядер» несколько сокращается, и в дальнейшем эти ядра не принимают никакого участия в развитии облака.

Облачные капельки могут также образовываться на твердых водонерастворимых частицах, не загрязненных гигроскопическими веществами, но такие ядра, по-видимому, составляют лишь меньшую часть атмосферного аэрозоля. Действительная природа гигроскопических ядер была долгое время предметом дискуссии^{15-19, 63}. Ее результаты позволяют сделать вывод, хотя и не окончательный, о том, что существует два основных типа гигроскопических ядер — соленые, образующиеся из брызг морской воды, и кислотные, возникающие при сжигании топлива. Содержащиеся в морском воздухе крупные ядра почти полностью образуются в результате разбрызгивания гребней волн и лопания пузырьков на поверхности волнующегося моря²⁰⁻²². Даже вдали от моря значительное число крупных ядер состоит из хлорида натрия²³. Следует упомянуть об изящной методике Дессана, заключающейся в улавливании атмосферных ядер на тончайших паутинках и последующем изучении под микроскопом их изменения при меняющейся влажности. На основе анализа изменения равновесного радиуса ядер с увеличением относительной влажности и по их внешнему

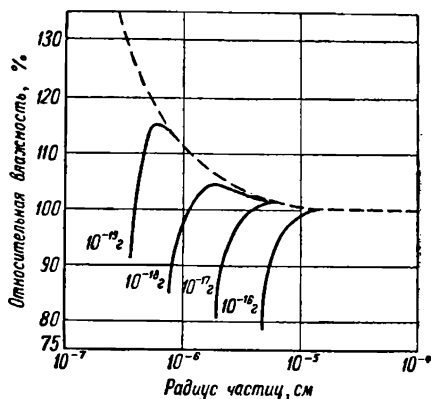


Рис. 12.2. Относительная влажность, необходимая для конденсации на сферических ядрах, в зависимости от их радиуса:

— — чистые водяные капельки; — ядра хлорида натрия; цифры на кривых — сухой вес частиц.

виду под электронным микроскопом Юнге⁶ пришел к выводу, что ядра в континентальном атмосферном аэрозоле являются по большей части смешанными, состоящими из нескольких как растворимых, так и нерастворимых веществ, причем первоначальный состав нередко изменяется в результате абсорбции газов. Это наблюдение указывает на важную роль процесса коагуляции при образовании атмосферного аэрозоля.

Кислотные атмосферные ядра, вероятно, состоят из серной и азотной кислот. Почти все сернокислотные ядра образуются в результате сжигания топлива, и несмотря на то, что они могут усиливать густоту тумана в промышленных районах, трудно себе представить, чтобы индустриализация заметно изменила образование облаков и выпадение дождя в мировом масштабе. Возможно, что азотная кислота, образующаяся в процессе грозových разрядов, может также способствовать образованию ядер.

Таким образом, частицы континентальных атмосферных аэрозолей крупнее $0,1 \text{ мк}$, по-видимому, состоят из трех основных компонентов: морской соли, являющейся основной составной частью ядер диаметром больше 1 мк ; сульфатного компонента, который может присутствовать либо в виде свободной серной кислоты, либо в виде ее солей, вероятно сульфата аммония, и преобладает в ядрах диаметром $0,1—1 \text{ мк}$ и нерастворимых частиц, по-видимому, частицы почвы — их концентрация зависит как от степени сухости почвы, так и от средней скорости приземного ветра. Сульфатный компонент может изменяться от места к месту и содержать также и другие гигроскопичные вещества. Относительное значение этих трех компонентов, очевидно, зависит от предыстории воздушных масс, в которых содержатся ядра.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАПЕЛЬ ПО РАЗМЕРАМ В ОБЛАКАХ И ТУМАНАХ

Прежде чем рассматривать вопрос о росте ядер, приводящем к образованию облака или тумана, мы приведем результаты некоторых исследований, касающихся распределения капелек по размерам и полного содержания жидкой воды в облаках. Это важно для понимания механизма роста облаков, а также в связи с рядом практических задач — обледенением самолетов, видимостью и радиолокационным эхо от облаков.

Простейший метод определения размеров облачных капелек заключается в осаднении их на подготовленные поверхности и последующем подсчете и измерении самих капелек или их отпечатков (глава 7, стр. 242). Этот метод применялся многими ранними исследователями^{24–27}. Стеклопленочные пластины, покрытые вазелином, сажей или окисью магния, выдерживались в облаке в течение времени, достаточного для получения представительной пробы; затем осадок фотографировался или исследовался под микроскопом и оценивалось распределение капелек по размерам. Точность метода зависит от представительности пробы облака или тумана, сохранения ее от испарения между отбором пробы и исследованием, установления точного соотношения между истинным размером облачной капельки и ее изображения на пластинке или подложке и от предотвращения дробления или слияния отобранных капелек. Ленгмюр²⁸ тщательно

исследовал влияние этих факторов на получаемые кривые распределения. Для отбора проб удобно использовать некоторые импакторы (глава 7, стр. 245). Для правильного отбора проб тумана у земли, в особенности более крупных капель, рекомендован изокINETический отбор проб каскадным импактором в небольшой аэродинамической трубе, через которую протягивается туман²⁹. При высоких скоростях отбора проб (с самолета) осаждается слишком много капелек, что приводит к необходимости применения затворов, позволяющих довести выдержку до нескольких миллисекунд. Некоторым преимуществом обладает другой прямой метод; фотографирование с самолета капелек в небольшом объеме облака специальной камерой³⁰. Но из-за малой глубины фокуса необходимо делать много снимков для статистической обработки. В приборе Хакера³¹ облачные капельки непрерывно улавливаются в стекающем по стеклянной пластинке слое масла и периодически фотографируются; при этом для установления распределения капелек по размерам обычно достаточно одного снимка.

В американской авиации широко используется косвенный метод определения размеров облачных капелек, состоящий в изучении природы и количества наледи, оседающей на цилиндрические стержни из переохлажденного облака. Полное количество осевшего льда находят, измеряя увеличение диаметра стержней. Так как они непрерывно вращаются, то обледеневают вполне симметрично. Взяв несколько цилиндров разного диаметра, можно по толщине ледяного слоя на каждом из них определить содержание жидкой воды в облаке и объемномеданный диаметр капель^{28, 32}. Этот же метод, но с использованием поглощающих цилиндров, применялся при температурах выше нуля. Для получения измеримых количеств воды цилиндры должны экспонироваться в облаке на протяжении нескольких километров, и по этой причине метод дает лишь средние значения размеров капелек и не позволяет заметить их изменения.

Некоторые параметры облаков могут быть определены радиолокационными наблюдениями. Из теории рассеяния и затухания радиоволн в облаках при диаметре капелек меньше 0,1 длины волны следует, что интенсивность эхо пропорциональна $\Sigma N_m m^2$ (где N_m — число капелек с массой m в единице объема облака)³³. Облака могут быть обнаружены с помощью сантиметровых волн лишь в том случае, если они содержат капли значительно крупнее тех, из которых обычно состоят не дождющиеся облака, однако измерения радиозо от дождющихся облаков, а также определение скорости падения и спектра размеров дождевых капель с помощью радиоволн могут дать полезную информацию о скорости роста капель в облаках, дающих осадки.

Опубликованные результаты измерений распределения капелек по размерам в облаках в большинстве своем еще недостаточны для установления зависимости этого распределения от основных метеорологических параметров, однако они все же дают некоторые сведения. Так, диаметры капелек в любой точке облака в данный момент времени заключены в широких пределах, однако на кривой счетного распределения капелек по размерам обычно имеется отчетливый максимум. Лишь изредка получают кривые с несколькими максимумами. Величина диаметра, соответствующего максимуму, зависит от типа облака (табл. 12.1).

Кучевые облака в ясную погоду, высокостолбистые и слоисто-кучевые дают наиболее сжатые кривые распределения; в других типах облаков наблюдаются растянутые кривые. По мнению Дима³⁴, отбиравшего пробы на смазанные маслом пластинки, в его опытах полностью отбирались капельки с диаметром ≥ 3 мк, но есть основания предполагать, что уже при несколько больших размерах начинается проявляться избирательность отбора. По измерениям Фрита²⁶, в дождющемся слоистом облаке содержатся капельки

диаметром до 30 мк, причем 50% от общего количества воды приходится на капельки от 12 до 18 мк. Клайн и Уокер³⁵ нашли, что основная масса воды в переохлажденных слоистых облаках содержится в капелках ~14 мк, а самые крупные капли имеют величину ~40 мк. Позднее было найдено²⁷, что распределение капелек по размерам в кучевых облаках в ясную погоду заметно отличается от распределения в дождевых кучевых облаках. Тогда как первые имеют довольно узкий спектр, лежащий в пределах 3—33 мк по радиусу, облака второго типа дают значительно более широкий спектр, приблизительно 3—100 мк. Анализируя пробы капелек, собранные в кучевых облаках над Англией, Дербин³⁶ нашел, что максимум счетной кривой распределения лежит вблизи 8 мк, причем для некоторых облаков был замечен второй максимум около 15 мк. В небольших кучевых облаках изредка попадаются крупные капли диаметром ≥ 100 мк³⁷.

Таблица 12.1

Распределение облачных капелек по размеру³⁴

Тип облаков	Диаметр, соответствующий максимуму на кривой распределения, мк	Пределы диаметров капелек, мк
Плотные кучевые	14,5	3—40
Кучевые облака в ясную погоду	8,5	2—20
Слоистые кучевые	7,9	2—24
Слоистые дождевые	13,2	2—42
Слоистые	12,9	2—42
Высокослоистые	10,6	2—30

Концентрация облачных капель, имеющая обычно порядок нескольких сотен частиц в 1 см³, в небольших кучевых облаках больше чем в более крупных (дождевых) облаках. Последние, в свою очередь, содержат более высокий процент капелек крупнее 50 мк, по-видимому, образующихся в результате слияния более мелких. В облаках морского и континентального происхождения установлена общая закономерность, согласно которой концентрация капелек в слоистых облаках ниже, чем в конвективных³⁸.

В измерениях содержания жидкой воды («водности» облаков) обнаружены большие различия, зависящие в некоторой степени от природы облака и температуры; водность редко превышает 1 г/м³ (исключение составляют грозовые облака).

Некоторые ранние исследователи^{39—41} получили при измерении распределения по размерам капелек в природных туманах унимодальные кривые с максимумами, лежащими в области от 4 до 10 мк по радиусу. По данным Хеверли⁴², в одном тумане диаметры капелек заключались между 1,5 и 15 мк. Наиболее часто встречаю-

шийся диаметр капелек в слоистых облаках в Лос-Анжелосе равен 14 мк^{43, 39}. Здесь следует учесть, что почти все измерения Хаутона³⁹ были проведены в морском тумане, тогда как измерения Хеверли, по-видимому, относятся к радиационному туману в районе с сильным загрязнением атмосферы промышленными выбросами.

Из-за возможных ошибок, связанных с отбором проб, к результатам большинства измерений следует подходить критически. Согласно недавно полученным Мэем результатам²⁹, в тумане содержится большое число ускользающих от наблюдения очень мелких капелек. По сравнению с опубликованными ранее данные Мэя о распределении по размерам капелек туманов в Портоне (Англия), вероятно, надежнее и полнее; кроме того, они во многих случаях согласуются с результатами одновременных измерений дальности видимости и содержания воды в туманах. Они показывают, что диаметры капелек лежат в очень широкой области (от <1 до >100 мк) с большим числом очень мелких капелек и что распределение по размерам может изменяться весьма сильно. В некоторых случаях распределения были бимодальными с максимумами в областях 1—2 мк и 15—25 мк и минимумом между 6 и 10 мк. Бимодальные распределения были обнаружены и другими исследователями^{44, 45}.

Число капелек в единице объема тумана не имеет большого значения; оно сильно различается в туманах разных типов и зависит от природы и числа имеющихся ядер конденсации. Содержание жидкой воды в туманах также меняется в значительной степени, причем были зарегистрированы значения от 0,01 г/м³ до 1 г/м³ и еще более.

Многие из полученных ранее данных по распределению капелек по размерам и содержанию воды в облаках и туманах с хорошим приближением можно представить формулой⁴⁶:

$$1 - F = \exp \left[- (r/b)^n \right] \quad (12.1)$$

где F — доля жидкой воды, содержащейся в капельках с радиусом меньше r ; b и n постоянны для каждого данного тумана или облака. От показателя n зависит ширина спектра распределения капелек по размерам; большим n отвечает узкий спектр. Параметр b определяет средний размер капелек. Из опыта известно, что n может принимать значения приблизительно от 2 до 5, тогда как b обычно заключается в пределах от 10 до 50.

РОСТ КАПЕЛЕК В ОБЛАКАХ

Желательно, конечно, иметь больше данных о распределении капелек природных облаков по размерам, однако имеющейся информации достаточно, чтобы получить удовлетворительные общие представления о конечных результатах процессов конденсации в природе. По окончании начальной стадии процесса растворенные в капельках гигроскопические вещества и радиус кривизны

капелек оказывают лишь незначительное влияние на их рост, определяемый диффузией пара, согласно уравнению ⁴⁷:

$$d(D^2)/dt = 8k(C - C_0) \quad (12.2)$$

где D — диаметр капельки в момент времени t ; k — коэффициент диффузии водяных паров в воздухе; C_0 и C — концентрация водяного пара у поверхности капельки и вдали от нее. Ввиду параболической зависимости между диаметром капельки и временем при дальнейшей конденсации капельки становятся более однородными по величине. Конденсационный рост капелек рассматривался теоретически ^{28, 48–51}. Хауэлл ⁴⁹ исследовал рост облачных капелек в воздухе, охлаждающемся с постоянной скоростью в результате подъема его конвекционными токами. Начальную концентрацию и распределение ядер конденсации по размерам он предполагал известными и вычислял последующее изменение пересыщения и распределения капелек по размерам для различных скоростей охлаждения. В работе Скуайрса ⁵⁰ при анализе начальных стадий конденсационного роста придается особое значение характеру спектра ядер конденсации, а не их концентрации. Туми ⁵¹ использовал в расчетах действительно наблюдаемый спектр ядер. Из этих работ следует, что в атмосферных облаках, особенно тех, из которых выпадают осадки, распределение капелек по размерам обычно шире, чем этого можно было ожидать на основании представлений о процессах равномерного подъема и охлаждения облаков. Наиболее правдоподобной причиной такого широкого распределения является неравномерность скорости подъема различных частей облака, связанная с турбулентным перемешиванием.

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕДЯНЫХ ЧАСТИЦ В АТМОСФЕРЕ

В современной метеорологии придается большое значение вопросу зарождения ледяных кристаллов в атмосфере, и за последнее десятилетие был выполнен ряд исследований, касающихся свойств и поведения ледяных (льдообразующих) ядер. В лабораторных исследованиях применялись два основных экспериментальных метода: 1) исследование продуктов конденсации водяного пара, образующихся на охлаждаемых до различных температур металлических пластинках ^{52, 53}, и 2) измерение концентрации ледяных ядер в воздухе, охлаждавшемся с регулируемой скоростью до заданной температуры ^{54–58}. Критическое обсуждение результатов этих опытов и их интерпретация даны Мейсоном ^{1, 2}.

Большое различие полученных разными авторами значений концентрации ледяных ядер, проявляющих активность в облачных камерах при определенных температурах (рис. 12.3), несомненно, указывает на значительное различие активности ледяных ядер в разных местностях. Однако, поскольку на результаты этих измерений, по-видимому, накладываются также различия в условиях их проведения, вряд ли по этим данным можно с уверенностью судить

о содержании ледяных ядер в свободной атмосфере. Во многих измерениях обнаружен экспоненциальный рост числа ледяных ядер с понижением температуры, но в некоторых случаях получались кривые случайного вида и даже с максимумами.

Вполне вероятно, что ледяные ядра состоят либо из твердых нерастворимых в воде, но смачиваемых ею частиц, либо являются «смешанными», т. е. состоят

из растворимых и нерастворимых компонентов. Наиболее эффективные нерастворимые ядра представляют собой, главным образом, частицы почвы и некоторых минеральных пылей. Мейсон и Мейбанк⁵⁹ исследовали

льдообразующую способность частиц различных типов почв и минералов. Из 35 исследованных веществ 21 (главным образом силикатные минералы групп глины и слюды) образовывали ледяные кристаллы в переохлажденных облаках при

температурах -15°C и выше; из них 10 были активными выше -10°C , а каолинит инициировал образование льда при -9°C . Многие вещества можно активировать путем предварительного замораживания. Недавно японские ученые методами электронной микроскопии и электронной дифракции исследовали ядра,

находящиеся в центрах снежных кристаллов, собранных в разных частях земного шара. В большинстве случаев диаметр ядер был равен нескольким микронам, и по их электронограммам можно было заключить, что они состоят из глинистого минерала типа обычного каолинита.

Дополнительным источником ледяных кристаллов в атмосфере является замерзание выросших облачных капелек. Многие исследователи отмечали низкую температуру замерзания мелких капелек, и Бигг⁶⁰, изучавший замерзание водяных капелек, взвешенных

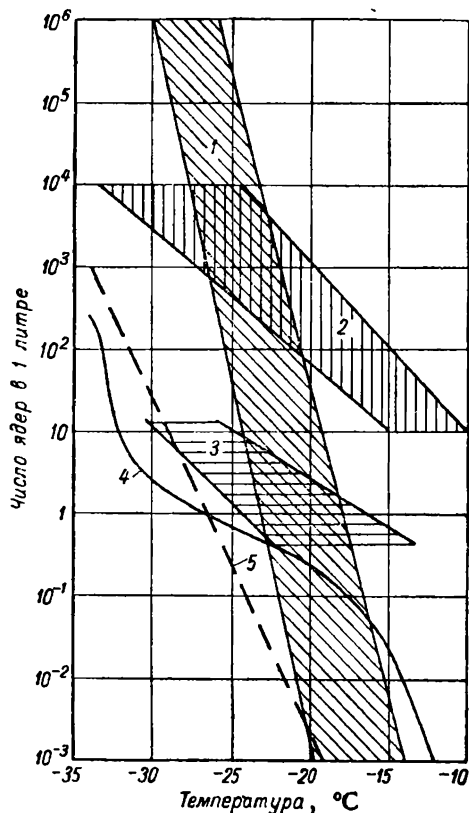


Рис. 12.3. Спектр ледяных ядер по данным разных исследователей⁵⁷:

1 — Уоркман и Рейнольдс; 2 — Кампе и Вейкман⁵⁷; 3 — Пальмер; 4 — Финдайзен и Шульц⁵⁴; 5 — Бигг⁵⁸.

был равен нескольким микронам, и по их электронограммам можно было заключить, что они состоят из глинистого минерала типа обычного каолинита.

Дополнительным источником ледяных кристаллов в атмосфере является замерзание выросших облачных капелек. Многие исследователи отмечали низкую температуру замерзания мелких капелек, и Бигг⁶⁰, изучавший замерзание водяных капелек, взвешенных

в несмешивающихся с водой жидкостях, показал, что вероятность P замерзания капельки объемом V за время t при степени переохлаждения T_n выражается уравнением:

$$\ln(1 - P) = - VtK (\exp aT_n - 1) \quad (12.3)$$

где $a \approx 1$, а K — порядка 10^{-8} . Если допустить, что это уравнение справедливо также для облачных капелек, то можно рассчитать, каких концентраций ледяных кристаллов следовало ожидать в опытах Финдайзена и Шульца⁵⁴, проведенных в камере Вильсона. При температурах ниже -20°C вычисленные по Биггу значения более или менее удовлетворительно согласуются с результатами Финдайзена и Шульца, но при более высоких температурах они значительно ниже (рис. 12.3). Теория Бигга была подтверждена и развита Ленгемом и Мейсоном⁶².

Вторым потенциальным источником ледяных кристаллов является раскалывание частиц льда в процессе их роста за счет замерзания водяных капелек или сублимации пара*, и, возможно, таким путем образуется значительно больше кристаллов, чем возникает на пылинках.

подавляющее большинство опытов по ледяным ядрам проводилось вблизи поверхности земли, но предпринимались также попытки изучить влияние на спектр ядер таких факторов, как географическое положение и высота. Оказалось, что концентрации ледяных ядер, измеренные при -20°C и осредненные за время порядка месяца, различаются в разных точках земного шара в 10—100 раз. При исследовании с помощью установленной на самолете камеры Вильсона на высотах до 5 км было обнаружено, что концентрация ледяных кристаллов в переохлажденном облаке при данной температуре, заметно меняется от одного дня к другому; при этом у верхней границы температурной инверсии нередко наблюдаются скачки концентрации⁶⁷. Позднее удалось провести измерения концентрации ледяных ядер над тропопаузой; она оказалась того же порядка, что и ниже тропопаузы⁶⁸.

Боуэном⁶⁹ было выдвинуто интересное предположение о том, что частицы метеоритной пыли могут действовать как высокоэффективные ледяные ядра. Он нашел, что по данным большого числа станций, расположенных в обоих полушариях, количество выпавшего за сутки дождя, осредненное за сорок лет, достигает максимума в течение первого месяца, следующего за большими ежегодными метеоритными ливнями. Предполагается, что при прохождении через верхние слои атмосферы метеоритные частицы крупнее 10 мкм полностью испаряются, а сохранившиеся более мелкие частицы выпадают в тропосферу приблизительно через месяц. Боуэн предположил, что именно эти микрометеориты могут служить ледяными ядрами. Хотя гипотеза Боуэна была подвергнута

* Сублимацией в физике атмосферы называют процесс превращения из парообразного в твердое состояние. (Прим. ред.)

критике как по физическим, так и по статистическим соображениям, она явилась стимулом для многих интересных и ценных работ. В некотором отношении результаты последних наблюдений говорят в ее пользу, однако несколько весьма спорных вопросов остаются неразрешенными. Другая группа исследований свидетельствует о земном происхождении ледяных ядер, но сейчас еще слишком рано делать вывод о том, какая из этих точек зрения верна.

ИСКУССТВЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЯДЕР В ОБЛАКАХ *

В последнее время большой интерес вызывает возможность искусственного преобразования физического состояния облаков, в частности вопрос о воздействии на количество атмосферных осадков, а также на время и место их выпадения. Внимание к искусственному вызыванию дождя привлекла интересная работа Шефера^{70, 71}, в которой было показано, что введение кусочков твердой углекислоты или каких-либо предметов, охлажденных ниже -40°C , в переохлажденное водяное облако приводит к быстрому образованию большого числа ледяных кристаллов. Вслед за тем аналогичный результат был получен введением в облако субмикроскопических частиц дыма иодида серебра⁷².

Эти опыты легко выполнимы и очень эффективны. Переохлажденное облако можно получить, выдыхая воздух из рта в камеру, у дна которой поддерживается температура около -20°C . Верх камеры открыт, и здесь поддерживается комнатная температура; благодаря температурному градиенту воздух в камере почти неподвижен. Облако освещается узким параллельным пучком света; стенки и дно камеры обиты черным бархатом или бумагой для создания темного фона. При введении нескольких кусочков твердой углекислоты или небольшого количества дыма иодида серебра камера быстро наполняется облаком ледяных кристаллов, обнаруживаемых по характерному сверканью в пучке света. Их концентрацию можно грубо оценить по расстоянию между отдельными частицами. Благодаря диффузии водяных паров от капелек к кристаллам, последние быстро растут и выпадают на дно камеры, где их можно уловить на предметные стекла или на пленку из раствора поливинилформали в дихлорэтаноле, чтобы получить точные пластические реплики кристаллов. Прибор такого типа применялся Шефером⁷³ для исследования эффективности различных веществ в качестве ледяных ядер. Вещества вводились в камеру в тонкодисперсном виде, и отмечалась температура начала появления ледяных кристаллов. Для изучения способности различных веществ к зарождению ледяных кристаллов успешно применялись также диффузионные камеры^{74, 75} и камеры Вильсона^{56, 76}. Особенно активен иодид серебра. Он дает небольшое число ледяных кристаллов уже при -5°C и становится полностью активным ниже -15°C . Иодид свинца вызывает образование льда при -7°C , а некоторые другие соли и обычно встречающиеся в природе пыли — при значительно более низких температурах.

Воннегат⁷⁷ исследовал различные методы получения дыма иодида серебра. В одном из них раствор смеси иодидов серебра и натрия в ацетоне распыляется в водородное пламя; в другом древесный уголь, пропитанный иодидом серебра, сжигается в потоке воздуха. В обоих случаях иодид серебра испаряется при

* См. также книги¹²⁶⁻¹³². (Прим. ред.)

высокой температуре и пар быстро охлаждается с образованием тонкодисперсного дыма. Основанные на указанных методах генераторы могут производить до 10^{13} ледяных ядер в секунду, расходуя 1 мг нитрата серебра. Электронно-микроскопическое исследование этих дымов показало, что они состоят из твердых частиц размером 2000—30 Å или еще меньше.

Применение льдообразующих веществ для вызывания дождя основывается, главным образом, на теории образования атмосферных осадков, предложенной Бергероном⁷⁸, согласно которой появ-

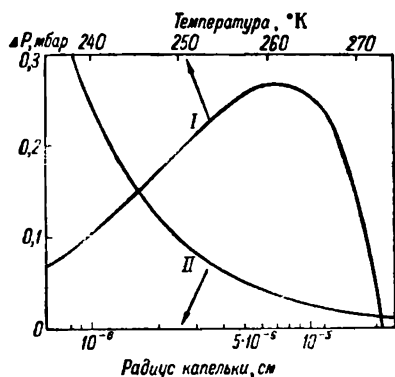


Рис. 12.4. Кривая I. Разность давлений насыщенных паров воды и льда в зависимости от температуры. Кривая II. Разность давлений насыщенных паров воды над плоской поверхностью и поверхностью капелек разных размеров при 260° К⁶⁴.

ление ледяных кристаллов в переохлажденном облаке может вызывать как умеренные, так и сильные осадки. При температурах ниже 0°С равновесное давление водяного пара над поверхностью переохлажденной воды превосходит давление пара над поверхностью льда. Разность между ними достигает максимального значения около 0,26 мбар* при -12°С и падает до очень малых значений при низких температурах (рис. 12.4). Таким образом, облако, содержащее одновременно лед и воду при одной и той же температуре, неустойчиво: капельки воды будут испаряться, а ледяные кристаллы расти за счет сублимации. Если число ледяных кристаллов мало по сравнению с числом капелек, то кристаллы настолько вырастают, что начинают падать с заметной скоростью, продолжая расти за счет сублимации и столкновения с облачными капельками. Начальная скорость процесса зависит от разности равновесных давлений пара, диффузионных свойств паров, от скорости отвода теплоты сублимации с поверхности растущего кристалла, а также скорости подвода тепла к охлаждающимся вследствие испарения водяным каплям. Сделаны подробные расчеты скорости роста ледяных кристаллов при таких условиях⁷⁹.

Искусственное вызывание дождя основано на трех предположениях: во-первых, что естественное выпадение дождя из облаков существенно зависит от присутствия ледяных кристаллов; во-вторых, что осадки не образуются вовсе или образуются в малом количестве при недостаточной концентрации естественных льдообразующих ядер в облаках и, в-третьих, что этот недостаток может быть возмещен путем «засева» облаков твердой углекислотой или нитридом серебра.

* 1 мбар=0,75 мм рт. ст.

Многими исследователями в ряде стран было установлено, что путем засева сухим льдом с самолета кучевых облаков, находящихся на достаточной стадии развития, можно вызвать дождь, в то время как расположенные по соседству такие же незасеянные облака не дают осадков.

Рассеяние ядрообразующих веществ с самолетов в больших масштабах неэкономично. Поэтому на практике обычно получают дым иодида серебра на уровне земли, рассчитывая на то, что воздушные течения поднимут его вверх, в переохлажденные облачные массы. За последние годы было выполнено большое число крупномасштабных испытаний такого типа, главным образом, в США⁸⁰, Австралии⁸¹ и Англии⁸³.

Генераторы иодида серебра обычно располагают с интервалами в несколько километров вдоль линии, приблизительно перпендикулярной направлению господствующих ветров, и начинают выпуск дыма, когда в заданный район надвигаются дождевые облака. Засев обычно продолжается в течение всего времени прохождения облаков над данной местностью, поскольку предполагается, что это может увеличить количество осадков по сравнению с естественным их выпадением. Обычно применяются генераторы, в которых раствор иодидов серебра и натрия в ацетоне впрыскивается в пламя большой керосиновой горелки.

Правильная организация, контроль и оценка результатов крупномасштабных операций по засеву облаков затруднительны и, несмотря на утверждения некоторых авторов об обратном, возможность воздействия такими методами на количество осадков в достаточно больших, имеющих экономическое значение масштабах, остается недоказанной*. Ценные сведения о современном положении дел в этой области опубликованы Всемирной метеорологической организацией^{83, 84} и Консультативным комитетом по управлению погодой в США⁸⁵. Превосходные критические обзоры по этому вопросу, которыми мы широко пользовались в этой книге, были даны Мейсоном^{86, 2}.

Кроме того, современные знания о турбулентном переносе частиц на расстояния, требующиеся для достижения ледяными ядрами переохлажденных зон облаков, находятся еще в зачаточном состоянии. Едва ли можно ожидать, что формулы Сеттона (глава 8) справедливы для высот в несколько тысяч метров и расстояний в сотни километров по ветру. Опубликованы результаты некоторых предварительных опытов, предназначенных для получения данных по этому вопросу^{87, 88}.

В качестве метки использовалось облако тонкодисперсного порошка смешанного сульфида цинка и кадмия, выпускаемого наземным генератором производительностью $3 \cdot 10^{10}$ частиц/сек, а пробы отбирались в аэрозольном факеле с помощью самолета на высотах

* Более успешным оказалось применение аэрозолей нодида серебра для борьбы с градом¹³³. (Прим. ред.)

до 1200 м. Частицы сульфида диаметром 1 мк легко обнаруживаются по характерной флуоресценции в ультрафиолетовом свете. При силе ветра 40 км/ч усредненная по поперечному сечению факела концентрация на расстояниях до 40 км была ~ 100 частиц/м³ и падала до минимальной обнаруживаемой величины (50 частиц/м³) на расстояниях меньше 160 км от источника⁸⁷. Из этого следует, что при мощности источника 10^{13} частиц/сек концентрация частиц на этих расстояниях была бы выше 10 частиц/л и таким образом превышала бы то значение (1 частица/л), которое условно принимается за минимальную концентрацию ядер, необходимую для возникновения дождя. Впрочем, эти измерения были сделаны на более низких уровнях по сравнению с теми, которые имеют значение в процессах засева облаков.

В некоторых интересных опытах⁸⁸, выполненных в Австралии, частицы цинк-кадмий-сульфида и иодида серебра выпускались с земли одновременно в одном и том же месте и совместно определялись с самолета. Концентрации частиц сульфида, измеренные на расстояниях до 40 км, с учетом различия в производительности обоих генераторов, превысили упомянутые выше аналогичные значения. Ухудшение льдообразующих свойств иодида серебра измерялось через отношение концентраций частиц иодида серебра, обладающих льдообразующей активностью, и сульфида, определенное через разные промежутки времени после выпуска. Из двух типов генераторов (с водородным и с керосиновым пламенем) первый давал в 10 раз больше частиц при одинаковом расходе иодида серебра. В условиях нейтрального равновесия в атмосфере в 20—50 км от генератора и на высоте 1 км концентрация ледяных ядер, полученных в керосиновой горелке, была ~ 1 частица/л. В случае водородной горелки концентрация ядер, измеренная на высоте нескольких сотен метров и на расстояниях более 10 км, становилась ниже 1 частицы/л.

Доля частиц иодида серебра, сохранивших свою активность, равная отношению концентрации частиц, активных при -17°C , к концентрации частиц цинк-кадмий-сульфида, умноженному на отношение производительностей генераторов тех и других частиц, очень быстро уменьшалась с временем пребывания частиц в атмосфере. В случае водородной горелки всего лишь через 16 мин эта доля падала до 0,01; в случае же керосиновой горелки она уменьшалась медленнее, достигая той же величины лишь через 100 мин.

Устойчивости ледяных ядер иодида серебра было посвящено несколько лабораторных исследований, однако, полученные результаты противоречивы. Некоторые авторы^{90—93} нашли, например, что при освещении аэрозоля иодида серебра солнечным или ультрафиолетовым светом число активных льдообразующих ядер быстро падает, однако в других опытах⁹⁴ наблюдалось очень медленное убывание числа ядер. По данным Болтона и Куреши⁹⁵, скорость исчезновения льдообразующих свойств иодида серебра зависит от окружающей температуры, однако Вагнер и Бигг⁹⁶ отрицают это.

Измерения в свободной атмосфере имеют, по-видимому, большое значение для практики засева облаков. Наблюдения за частицами иодида серебра в течение 2 ч после их выпуска в атмосферу⁸⁹ ясно показывают, что характер исчезновения активных частиц сильно зависит от способа образования дыма. Проводя аналогичные измерения днем и ночью, Смит и Хеффернан⁹⁷ убедительно показали, что уменьшение активности частиц иодида серебра происходит под влиянием дневного света и мало зависит от окружающей температуры. Результаты опытов Лейна⁹⁸ наводят на мысль о том, что льдообразующие свойства разных дымов, по-видимому, действительно связаны со способом их получения, но об этом трудно судить из-за слишком скудных сведений об их составе. Флетчер^{99, 100} предложил теорию льдообразующей активности дыма иодида серебра, связывающую активность с размерами частиц (рис. 12.5). Эта теория удовлетворительно описывает работу горелок. Флетчер рассматривает также различные механизмы фотолиза в частицах и снижение их активности при облучении. Для данного дыма кажущаяся скорость исчезновения активных частиц зависит прежде всего от распределения их по размерам и может меняться в широком диапазоне. Согласно Флетчеру, убывание активности в тонкодисперсных дымах, вообще говоря, идет скорее, чем в грубых, что согласуется с опытом.

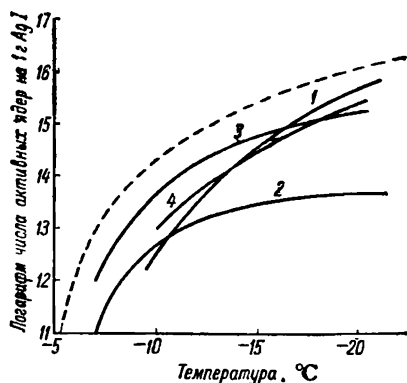


Рис. 12.5. Спектр активности дымов иодида серебра, образованных различными горелками⁸:

1 — водородная горелка⁷⁷; 2 — керосиновая горелка⁶⁷; 3 — водородная горелка⁶⁷; 4 — сжигание угля, пропитанного нодидом серебра⁶⁶; — — — максимально возможное число ядер, активных при данной температуре, образующихся из 1 г AgI⁹⁹.

Значение этих выводов для метеорологии очевидно. Для того, чтобы дым иодида серебра эффективно действовал в качестве дождеобразующего агента, ледяные ядра должны быть распределены в атмосферном слое с температурой около -10°C с концентрацией порядка 1 частиц/л. Чтобы скомпенсировать уменьшение активности частиц, необходимо увеличить количество возгоняемого иодида серебра во столько раз, во сколько уменьшится концентрация активных частиц за то время, в течение которого дым поднимается до уровня с температурой -10°C . Так как это время обычно равно нескольким часам, а число активных частиц в дыме, полученном в керосиновых горелках, падает за 1 ч примерно на порядок, то ясно, что требуется израсходовать гораздо больше иодида серебра, чем можно было бы предположить с первого взгляда. Поэтому открытие нового метода получения больших количеств высокоактивных и устойчивых искусственных ледяных ядер имело

бы большое практическое значение. Ночная работа генератора встречается с другими трудностями, например с невозможностью выхода дымового факела за зону приземной температурной инверсии.

Мы еще не имеем ясного представления о том, как действуют частицы дыма иодида серебра в качестве ледяных ядер и почему иодид серебра — наиболее эффективное из открытых до сих пор льдообразующих веществ. Первоначально Воннегат приписал его действие близости параметров решетки гексагональной формы иодида серебра и льда и, хотя это объяснение оспаривалось^{101, 102}, тщательное исследование образования льда в переохлажденных облаках с помощью различных химикалий⁷⁶, показало, что замерзание воды при наиболее высоких температурах обычно вызывают вещества, параметры решетки которых наиболее близки к параметрам кристаллов льда. Однако, как показывают некоторые исключения из этого правила, для объяснения льдообразующей способности одних только геометрических соображений недостаточно (см. главу 2).

Несомненно, что при некоторых условиях обильный дождь может выпадать и из таких облаков, в которых температура нигде не опускается ниже 0°С. В таких случаях начальной стадией роста капелек должна быть их коалесценция (слипание). Необходимо допустить, что вблизи основания облака имеется небольшое число капелек значительно более крупных, чем основная масса, и что существует значительное восходящее течение, проникающее через толщу облака на большую высоту. По мнению Боуена¹⁰³, образование более крупных капелек происходит за счет случайного слияния двух слегка различающихся по размеру облачных капелек, тогда как по Лудлему¹⁰⁴, в массах морского воздуха капельки могут расти на редких, очень крупных ядрах морской соли. Более крупная капелька будет подниматься вверх с восходящим потоком воздуха, однако по отношению к более мелким она будет опускаться, захватывая некоторые из них. Таким образом, капелька растет и, если восходящее течение достигает достаточной высоты, скорость падения капельки в конце концов превзойдет скорость восходящего течения, и она возвратится к основанию облака, продолжая расти по пути. Ясно, что при наличии исходных капелек достаточной величины, достаточного восходящего течения и значительной толщины облака этот процесс может привести к образованию дождевых капель. По утверждению некоторых авторов, им удалось путем распыления воды или гигроскопических частиц, например, солей, с целью усиления процессов коалесценции, вызвать ливни из «теплых» кучевых облаков*.

* «Теплыми» называются в метеорологии облака, все части которых имеют температуру выше 0°С. (Прим. ред.)

ИСКУССТВЕННОЕ РАССЕЯНИЕ ТУМАНОВ

Все методы рассеяния туманов искусственным путем основаны на изменении условий, способствующих устойчивости туманов. Одна группа методов заключается в испарении капелек тумана либо непосредственно теплом, либо с помощью гигроскопических веществ, удаляющих водяные пары из воздуха. Физические основы этой проблемы не раз обсуждались^{10, 39, 106, 107}. В качестве примера приведем некоторые данные Хаутона¹⁰⁶ по рассеянию тумана над аэродромами. Для удаления тумана, достигающего высоты 60 м над взлетно-посадочной дорожкой длиной 1800 м и шириной 90 м, содержащего $\sim 1\text{--}2$ т жидкой воды, требуется значительная затрата энергии. Чтобы испарить при 10°C капельки тумана, содержащего $0,1\text{ г/м}^3$ жидкой воды, и снизить относительную влажность до 90%, требуется $\sim 560\text{ кал/м}^3$, из которых почти 500 расходуется на снижение относительной влажности воздуха. Таким образом, даже при оптимальных, неосуществимых на практике, условиях для уничтожения тумана во всем указанном объеме потребовалось бы $5,7 \cdot 10^9$ кал. Нагревание должно быть длительным, поскольку даже слабый ветер непрерывно приносит свежий туман, и понятно, что действительные энергетические затраты во много раз превышают расчетный минимум. Тем не менее, во время второй мировой войны в Англии для рассеяния тумана над аэродромами успешно применялся термический метод (под кодовым названием FIDO): тепло выделялось при сжигании нефти или мазута в горелках, установленных на длинных трубопроводах. С тех пор этот метод получил дальнейшее развитие как в Англии, так и в США. По обе стороны от взлетно-посадочной дорожки прокладываются по земле параллельные трубы, в которые под давлением подается топливо. На трубах с промежутками в несколько метров смонтированы горелки. Горячие газы, образующиеся при сгорании топлива, нагревают воздух и испаряют туман на достаточной для посадки самолетов высоте. Такие установки потребляют 400 000 л топлива в час.

Абсорбционные методы заключаются в том, что в туман вводятся частицы гигроскопических веществ, например CaCl_2 или NH_4NO_3 , чтобы снизить относительную влажность воздуха в тумане. Равновесие между капельками тумана и средой нарушается, и капельки испаряются. Таким образом, химические методы рассеяния туманов с помощью гигроскопических материалов также основаны на процессах испарения. Опыты Хаутона и Редфорда³⁹ показывают, что расход гигроскопических материалов на практике оказывается в 5—10 раз больше теоретического.

Оба метода были испытаны в большом масштабе; было показано, что они способны создавать просветление тумана на необходимой площади, однако они имеют большие недостатки. Термический метод дорог и дает большое количество дыма. Использование гигроскопичных материалов создает некоторую опасность коррозии

и повреждения электрооборудования, хотя эта опасность может быть значительно снижена с помощью особых приемов. Оба метода могут давать просветление лишь в ограниченном объеме тумана. Если принять во внимание все эти факторы, то окупаемость затрат становится сомнительной, за исключением случаев очень частого образования туманов или применения в военных целях.

Однако есть надежда, что в конце концов будут найдены более эффективные методы. С теоретической точки зрения, для рассеяния тумана пригодны звуковое или электростатическое осаждение, но они вряд ли практически применимы в больших масштабах. Метод, предложенный Элтоном¹⁰⁸, заключается в применении поверхностно-активных веществ, способствующих коалесценции капелек тумана. Однако в природном тумане вероятность столкновений между капельками настолько мала, что увеличение эффективности коалесценции едва ли заметно увеличит скорость осаждения тумана. Практические испытания, в которых туманы опрыскивались растворами поверхностно-активных веществ с самолета, не показали никакого эффекта.

Другая идея состоит в распылении электрически заряженных частиц, которые собирали бы капельки тумана и увлекали их вниз. Она основывается на здравом физическом принципе и, по-видимому, открывает значительно более дешевую возможность рассеивать туманы. Но количественная теория этого эффекта весьма сложна, и потребуются обстоятельное дальнейшее его изучение и экспериментальные исследования в лабораторном масштабе, прежде чем можно будет с уверенностью предсказывать хотя бы порядок величины тех результатов, которых можно ожидать в крупномасштабных испытаниях.

ОБЛЕДЕНИЕ САМОЛЕТОВ *

Облака, состоящие из водяных капелек, при температурах ниже 0°С, мешают полету самолета и могут даже приводить к катастрофам. Переохлажденные капельки намерзают на поверхность крыльев самолета, а обледенение передней кромки крыльев или рулевых поверхностей может настолько изменить форму воздушного потока, что подъемная сила станет ниже необходимой или серьезно нарушится управление. Аэродинамические эффекты возникают также при образовании льда на других частях крыльев или фюзеляжа и ведут к значительному увеличению лобового сопротивления. Воздухозаборники и система всасывания, первые ступени компрессора в реактивных двигателях и питостатическая система также могут быть забиты льдом. Обледенение может привести к нарушению видимости сквозь стекла фонаря, замерзанию шасси в нишах и недопустимой нагрузке на стяжках. К счастью, иногда путем нагревания поверхности, а иногда и механическим удалением

* См. также книги И. П. Мазина¹³⁴ и А. В. Рудневой¹³⁵. (Прим. ред.)

льда можно поддерживать обледенение ниже опасного уровня, но такие меры могут оказаться недостаточными.

Наша цель состоит не в обсуждении результатов обледенения самолетов и мер его предотвращения или удаления льда, а в кратком изложении того, каким образом переохлажденные капельки, находящиеся на пути движения самолета, приводят к обледенению. Мы хотим также показать, что знание основных закономерностей осаждения частиц из потока на препятствиях может быть применено к интересующему нас явлению. Невозможно дать ссылки на все чрезвычайно многочисленные публикации по этому вопросу; особого внимания заслуживают обзоры^{109, 110}.

Скорость нарастания льда зависит частично от скорости самолета и радиуса кривизны передней кромки крыльев и от метеорологических факторов: содержания жидкой воды в воздухе и размера облачных капелек. Типичные облачные капельки в условиях обледенения имеют диаметр 8—20 *мк*.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КАПЕЛЕК И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ОБЛАКЕ

В главе 6 мы рассматривали задачу об эффективности захвата частиц цилиндром, расположенным перпендикулярно к воздушному потоку. Аналогичная задача о столкновении частиц с коллекторами, имеющими форму крыла, подробно исследовалась в Лаборатории Льюиса при Национальном консультативном комитете по аэронавтике (США) с помощью дифференциальных анализаторов^{111, 112, 113}, и было дано критическое обсуждение опубликованных данных¹¹⁴. Мы же будем исходить из модели цилиндрического коллектора, так как этот случай проще и может быть применен при рассмотрении обледенения частей остова самолета.

Пользуясь расчетами Ленгмюра и Блоджетт (глава 6), можно рассчитать эффективность E и угловую площадь захвата θ для различных значений радиуса цилиндра R , радиуса капелек r ,

Таблица 12.2

Эффективность и угловая площадь захвата капелек цилиндром
в различных условиях¹¹⁰

Радиус цилиндра, см	Скорость воздуха, км/ч	Радиус капелек, мк	Эффективность захвата	Угловая площадь захвата, град
1	160	5	0,35	53
1	320	5	0,50	62
1	160	10	0,67	73
1	320	10	0,77	78
2	160	5	0,16	36
2	320	5	0,30	46
2	160	10	0,50	62
2	320	10	0,62	68

скорости потока u и физических свойств воздуха. Значения E и θ , вычисленные таким способом для высоты 3 км, приведены в табл. 12.2. Из этих данных вытекает, что влияние различных факторов сводится к следующему.

Во-первых, эффективность захвата E быстро растет с увеличением радиуса капелек. Она растет также со скоростью воздуха и

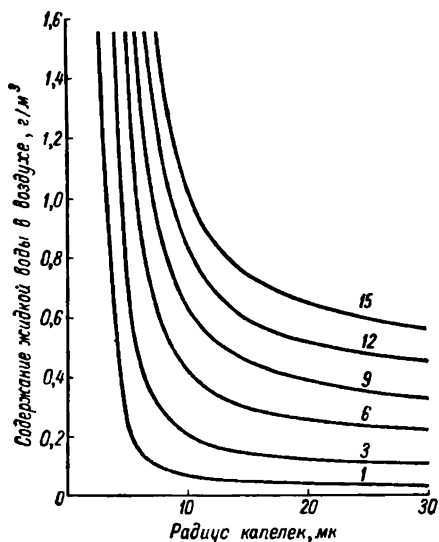


Рис. 12.6. Соотношение между размером капелек и содержанием жидкой воды в воздухе при различных скоростях намерзания льда на цилиндре 110° .

Диаметр цилиндра 76 мм, скорость ветра 360 км/ч. Цифры на кривых показывают скорость намерзания в граммах в час на единицу площади поперечного сечения, перпендикулярного к направлению ветра.

на поверхностях с малым радиусом кривизны (стяжки, стойки и т. п.) ледяной осадок постепенно распространяется по всей наветренной поверхности.

Учитывая, что лед обычно образуется на передней кромке крыла, можно рассчитать скорость нарастания льда на единицу площади поперечного сечения цилиндрической модели.

Если ω — вес жидкой воды в единице объема воздуха, то вес льда, образующегося в единицу времени на единицу длины цилиндра, равен $2REu\omega$; следовательно, среднее количество льда, образовавшегося в единицу времени на единицу площади миделевого (проходящего через ось) сечения цилиндра, равно $Eu\omega$. Если R и u постоянны, то, беря для E значения, рассчитанные Ленгмюром и Блоджетт для капелек разной величины, можно вычислить величину ω , соответствующую данной скорости нарастания

при прочих равных условиях на скоростных самолетах лед будет нарастать быстрее, чем на тихоходных. Коэффициент E увеличивается также с уменьшением радиуса цилиндра, и этим объясняется, почему тонкие объекты (антенны, стойки и т. п.) более подвержены обледенению, чем массивные части самолета. Толщина льда на передней кромке тонкого крыла больше, чем толстого, однако из этого не следует, что полный вес льда, собранного тонким крылом, больше, — площадь, покрытая льдом на тонком крыле, меньше, чем на толстом.

Аналогичные зависимости справедливы и для угловой площади захвата. При мелких капельках, малой скорости или на массивных частях самолета осадок имеет вид тонкой полоски льда вдоль линии застоя, тогда как для крупных капелек, высокой скорости или

льда. На рис. 12.6 показана зависимость между размером капелек и содержанием жидкой воды для различных скоростей нарастания льда на цилиндре. С помощью этого графика можно оценить скорость нарастания льда на «эталонном цилиндре», если известны содержание жидкой воды в воздухе и размер капелек.

ВИДЫ ОБЛЕДЕНЕНИЯ

Характер ледяного слоя зависит, главным образом, от количества воды, остающейся в жидком состоянии сейчас же после столкновения с поверхностью и от времени ее замерзания. Если облачные капельки замерзают на поверхности самолета в виде отдельных льдинок, не растекаясь или мало растекаясь, они захватывают большое количество воздуха и образуют рыхлый, пористый, непрозрачный слой изморози. Лед такого типа весит обычно мало, и в этом случае следует, прежде всего, опасаться изменения аэродинамических свойств крыльев и засорения отверстий карбюратора и летных приборов. Однако, если переохлажденные капельки прибывают в таком изобилии и при такой сравнительно высокой температуре, что поверхность, о которую они ударяются, не успевает отводить от них тепло настолько быстро, чтобы каждая успевала полностью замерзнуть до прибытия следующей, они сливаются вместе, оставаясь в жидком состоянии. При этом захватывается очень мало воздуха, и осадок представляет собой слой прозрачного или полупрозрачного льда, известного под названием гололеда. Опасность этого вида обледенения также обусловлена, главным образом, аэродинамическими причинами, однако, здесь следует также опасаться увеличения веса самолета и вибраций, возникающих из-за неравномерной нагрузки на крыльях, стойках и винтовых лопастях.

Эти два основных типа обледенения в действительности не существуют в чистом виде: существуют переходные формы. В метеорологических условиях, которые обычно считаются благоприятными для возникновения лишь одного типа обледенения, может образоваться как изморозь, так и гололед. Например, если самолет попал в облачную среду, в которой может образоваться только изморозь, то через некоторое время может начаться образование гололеда просто потому, что капельки, сначала попадавшие на хорошо проводящую тепло поверхность (металлическое крыло), затем стали попадать на плохо проводящий слой изморози. Когда вместо переохлажденных облачных капелек источником воды является дождь, образуется особенно прозрачный и плотный гололед. Если дождь выпадает из слоя сравнительно теплого воздуха выше области инверсии в слой более холодного воздуха (ниже 0°C), то летящий в холодном слое самолет будет собирать очень большую долю крупных капель, встреченных им на пути. Большая часть его поверхности покроется прозрачным гололедом.

ВИДИМОСТЬ В АТМОСФЕРЕ *

Как было указано в главе 4, видимостью в метеорологии и авиации называется максимальное расстояние, на котором еще возможно отличить темные объекты от фона. Более точный термин «дальность видимости» еще не стал общеупотребительным. Прежнее определение видимости было очень неточным, а ее измерения, включая выбор ряда объектов в качестве ориентиров, субъективным; однако в последние годы, вследствие увеличения скорости движения в гражданском и военном транспорте, измерения и предсказания видимости стали крайне важными проблемами, и в этой области были достигнуты заметные теоретические и практические успехи.

Огромное значение имеет видимость в авиации. Если с усовершенствованием техники слепых полетов плохая видимость перестала быть препятствием в полете, то она стала более важной в аэропортах. Приземление с помощью радиолокации и управления с земли требует больше времени, чем обычная посадка. Плохая видимость и низкий облачный потолок нередко приводят к серьезным заторам в воздушном пространстве над аэродромами при большой их загруженности.

Факторы, определяющие расстояние, на котором можно видеть сквозь атмосферу при данных условиях, или то, что можно увидеть на данном расстоянии, в настоящее время выяснены. В самых общих чертах это—оптические свойства атмосферы, интенсивность и распределение естественного или искусственного освещения, свойства рассматриваемых объектов и, наконец, свойства самого глаза и оптических приборов. К аэрозолям относится, собственно говоря, лишь первый из этих факторов, однако важно знать его связь с другими факторами.

Нижний слой атмосферы следует рассматривать не как смесь чистых сухих газов, а как разбавленный аэрозоль, содержащий частицы самых разнообразных типов. Поэтому молекулярное рассеяние вносит лишь небольшой вклад в ослабление света при его прохождении через атмосферу.

ДАЛЬНОСТЬ ВИДИМОСТИ В ДНЕВНОЕ ВРЕМЯ

Тот факт, что темные предметы — деревья или дома — кажутся тем светлее, чем дальше они от наблюдателя, знаком всем, кто видел широкий ландшафт с высокой точки. По мере удаления предмета его цвет, наконец, настолько приближается к цвету фона, что предмет становится невидимым. Это предельное расстояние и есть «видимость». Это кажущееся просветление предмета происходит в результате того, что в глаз наблюдателя попадает солнеч-

* См. также книгу В. А. Гаврилова ¹³⁶. (Прим. ред.)

ный свет, рассеиваемый атмосферным аэрозолем, находящимся на пути световых лучей от предмета к глазу. Рассеивающие свет частицы можно расположить в порядке возрастания их величины в следующий ряд: молекулы воздуха, ядра конденсации, дым, пыль, туман и капли атмосферных осадков. Частицы, диаметр которых составляет малую долю длины световых волн, т. е. молекулы воздуха, мелкие ядра конденсации и частицы дыма, рассеивают голубой свет сильнее, чем красный. Этим объясняется голубоватый оттенок отдаленных предметов, часто наблюдаемый в присутствии слабой дымки. Частицы пыли и туманов, обычно большие по сравнению с длиной световых волн, рассеивают свет неизбирательно и, если плохая видимость вызвана присутствием таких частиц, рассеянный свет, как правило, белый. Угловое распределение рассеянного света зависит от размера частиц и длины волн в падающем свете (глава 4).

Плохая видимость обычно обусловлена туманом, осадками или плотной дымкой. Часто наблюдается влияние местных источников атмосферных загрязнений — дыма и пыли; в таких случаях снижение видимости зависит от количества выбрасываемого дыма (или от топографии местности в случае пыли), скорости и направления ветра и атмосферной устойчивости. Так как больше всего загрязнений выбрасывается в атмосферу вблизи поверхности земли, дальность видимости обычно увеличивается с высотой. Это заметно особенно отчетливо при инверсии, удерживающей пыль и дым в приземном слое.

Если предположить в качестве первого приближения, что ослабление коллимированного пучка света, проходящего через атмосферный аэрозоль, вызвано только рассеянием, можно определить коэффициент рассеяния σ из соотношения $F = F_0 \exp(-\sigma x)$, (где F_0 — поток падающего света, а F — поток света на расстоянии x). Как впервые показал Кошмидер¹¹⁵, кажущаяся яркость B' черного предмета, находящегося на горизонтальном расстоянии l от наблюдателя дается соотношением $B' = B[1 - \exp(-\sigma l)]$, (где B — яркость неба вблизи предмета). Таким образом, контрастность черного предмета на фоне неба, определяющаяся отношением $(B - B')/B$, равна $\exp(-\sigma l)$. Это отношение равно минимальной контрастности, обнаруживаемой глазом ϵ , когда предмет находится на расстоянии предельной видимости. Подставив вместо l видимость (или дальность видимости) V , мы получим простое соотношение

$$V = (\ln 1/\epsilon)/\sigma \quad (12.4)$$

между дальностью видимости, коэффициентом рассеяния и минимальной контрастностью, которую обнаруживает глаз. Ослабление интенсивности света при дополнительном влиянии его поглощения в атмосфере можно учесть (как это часто делают), если рассматривать σ как обобщенный коэффициент затухания, вызванного рассеянием и поглощением света, однако неясно, оправдана ли

эта процедура в действительности. Другая трудность при использовании формулы (12.4) заключается в выборе значения ϵ , так как оно зависит, помимо всего прочего, от общей интенсивности освещения. Для обычных предметов при дневном свете часто принимают значение 0,02, но нет никакого сомнения, что во многих случаях оно далеко от истины (см. главу 4, стр. 141). При низкой освещенности и малых угловых размерах предмета пороговое значение контрастности увеличивается. Из-за этого явления, обусловленного дифракцией света от краев предмета, тонкие предметы — фабричные трубы, флажки — нежелательно использовать в качестве ориентиров при определении дальности видимости. С другой стороны, очень большие предметы частично затеняют путь лучей, идущих от них к глазу наблюдателя, ослабляя тем самым рассеянный на этом пути свет, а поскольку мелкие частицы рассеивают свет преимущественно вперед, этот эффект очень важен. Если в поле зрения попадает источник света, например, солнце, это также приводит к кажущемуся возрастанию ϵ . Эти вопросы рассмотрены в полном объеме как с теоретической, так и с практической стороны в превосходной книге Мидлтона¹¹⁶ — богатом источнике всевозможных сведений, касающихся видимости в атмосфере.

ДАЛЬНОСТЬ ВИДИМОСТИ В ТУМАНЕ

Уравнение (12.4) обычно используется для установления связи между дальностью видимости в тумане и содержанием воды в нем. Можно приближенно принять, что для тумана, содержащего в 1 см^3 N капелек с радиусом r , коэффициент затухания σ равен $2\pi Nr^2$ (глава 4) или $3m/2r$ (где m — масса жидкой воды в 1 см^3 тумана). Дальность видимости темных предметов в таком тумане:

$$V = \frac{2r}{3m} \ln \frac{1}{\epsilon} \quad (12.5)$$

Таким образом, при постоянном размере капелек дальность видимости обратно пропорциональна содержанию воды. Если же остается постоянным не размер, а число капелек в 1 см^3 то, поскольку r в этом случае пропорционально $m^{1/3}$, формула (12.5) превратится в следующую:

$$V = \frac{2}{3m^{2/3}} \ln \frac{1}{\epsilon} \quad (12.6)$$

довольно хорошо согласующуюся с данными наблюдений, если принять показатель степени при m равным 0,6. В действительности туманы, конечно, полидисперсны, поэтому в такого рода расчетах необходимо учитывать распределение капелек по размерам¹¹⁷. Как нашел Мэй²⁹, дальность видимости, рассчитанная по измеренным распределениям капелек по размерам, обычно не более чем вдвое отличается от наблюдаемой.

ПРИБОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАЛЬНОСТИ ВИДИМОСТИ

Иногда необходимо знать дальность видимости в то время, когда непосредственное наблюдение по «ориентирам видимости» (т. е. расположенным на известном расстоянии предметам) невозможно. Существование связи между коэффициентом затухания и дальностью видимости привело к созданию различных визуальных и фотоэлектрических телефотометров, некоторые из которых описаны Мидлтоном ¹¹⁶.

Часто ослабление световых лучей почти полностью обусловлено рассеянием и в этом случае измерение прозрачности воздуха вполне можно заменить измерением рассеяния. Можно делать измерения с помощью приборов такого типа, каким пользовался Уолдрам ¹¹⁸ для измерения света, рассеянного в различных направлениях небольшим объемом освещенного искусственным светом воздуха, причем коэффициент полного рассеяния получался путем интегрирования индикатрисы рассеяния. Компактный прибор Бейтелла и Брюэра ¹¹⁹ дает непосредственно коэффициент полного рассеяния, причем индикатриса интегрируется в самом процессе измерения. Аналогичные, но значительно более сложные приборы описаны Притчардом и Эллиотом ¹²⁰. Для калибровки своего нефелометра с автоматической записью индикатрисы рассеяния они применяли рассеивающий экран с известными коэффициентами отражения и пропускания. Другой портативный прибор измеряет коэффициент ослабления света с помощью фотоэлемента с точностью до 5%. Кросби и Кёрбер ¹²¹ измеряли коэффициент рассеяния в атмосфере на уровне земли и на высоте до 4300 м с помощью бортового интегрирующего нефелометра.

В последних сотнях метров атмосферы, которые самолет проходит перед приземлением, условия меняются очень быстро, и дальность видимости под углом к горизонталу важнее, чем дальность горизонтальной видимости вдоль посадочной дорожки. Более того, в случае образования низкого радиационного тумана, данные о горизонтальной видимости могут ввести персонал аэродрома в заблуждение и посадка на нем может быть запрещена без всякой нужды. Эта проблема может быть решена путем определения дальности видимости в наклонном направлении по ослаблению лучей прожектора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mason B. J., *The Physics of Clouds*, Oxford, 1957.
2. Mason B. J., *Clouds, Rain and Rainmaking*, Cambridge, 1962.
3. Fletcher N. H., *The Physics of Rainclouds*, Cambridge, 1962.
4. Aitken J., *Collected Scientific Papers*, Cambridge, 1923.
5. Landsberg H., *Ergebn. kosm. Phys.*, **3**, 155 (1938).
6. Junge C. E., *Ann. Meteorol., Beiheft* (1952).
7. Junge C. E., *J. Met.*, **12**, 13 (1955).
8. Junge C. E., *Artificial Stimulation of Rain*, London, 1957.
9. Junge C. E., *Advances in Geophysics*, **4**, 1 (1958).
10. Junge C. E., *Air Force Surveys in Geophysics*, № 105, Bedford, 1958.
11. Twomey S., *Bull. Obs. Puy de Dome*, 1959, p. 1.
12. *Proceedings of the First International Symposium on Condensation Nuclei*, Geofis. pur. appl., vol. **31**, 1955.
13. Jacobi W., Junge C., Lippert W., *Arch. Meteorol. A.*, **5**, 166 (1952).
14. Ogiwara S., Okita T., *Tellus*, **4**, 233 (1952).
15. Wright H. L., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **65**, 411 (1939).

16. Wright H. L., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **66**, 66 (1940).
17. Simpson C. G., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **65**, 553 (1939).
18. Simpson C. G., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **67**, 99 and 163 (1941).
19. Findeisen W., *Met. Z.*, **54**, 377 (1937).
20. Woodcock A. H., *J. Met.*, **7**, 397 (1950).
21. Woodcock A. H., *J. Met.*, **9**, 200 (1952).
22. Moore D. J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **78**, 596 (1952).
23. Dessens H., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **75**, 23 (1949).
24. Sheppard P. A., *Sci. Progr.*, **35**, 490 (1947).
25. Frith R., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **77**, 441 (1951).
26. Squires P., Gillespie C. A., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **78**, 387 (1952).
27. Weickmann H. K., Aufm Kampe H. J., *J. Met.*, **10**, 204 (1953).
28. Langmuir I., G. E. C. Report. Supercooled Water Droplets in Rising Current of Cold Saturated Air, Pts. 1 and 2. См. также Collected Works of Irving Langmuir, vol. II, London, 1944.
29. May K. R., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **87**, 535 (1961).
30. McCullough S., Perkins P. J., N. A. C. A. Res. Mem. E50K01a, 1951.
31. Hacker P. T., N. A. C. A. Technical Note 3592, 1956.
32. Brun R. J., Mergler H. W., N. A. C. A. Technical Note 2904, 1953.
33. Ryde J. W., Meteorological Factors in Radio-Wave Propagation, *Phys. Soc. and Roy. Met. Soc.*, 1946, p. 169.
34. Diem M., *Meteor. Rdsch.*, **1**, 261 (1948).
35. Kline D. B., Walker J. A., N. A. C. A. Technical Note 2306, 1951.
36. Durbin W. G., Meteorological Research Papers, Air Ministry, № 991, London, 1956.
37. Murgatroyd R. J., *Arch. Meteorol. A.*, **8**, 246 (1955).
38. Squires P., *Tellus*, **10**, 256, 262, 372 (1958).
39. Houghton H. G., Radford W. H., *Pap. Phys. Ocean. Meteor.*, **6** (3), 63 (1938).
40. Bricard J., *La Météorologie*, **15**, 83 (1939).
41. Bricard J., *Ann. Phys. Paris*, **14**, 148 (1940).
42. Heverly J. R., *Trans. Am. Geophys. Un.*, **30**, 205 (1949).
43. Neiburger M., Wurtele M. G., *Chem. Rev.*, **44**, 321 (1949).
44. Brun E., Demon L., *Compt. rend.*, **224**, 1373, 1518 (1947).
45. Pederson K., Tofsen M., *Geofys. Publ.*, **21**, Oslo, 1960.
46. Best A. C., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **77**, 418 (1951).
47. Houghton H. G., *Pap. Phys. Ocean. Meteor.*, **6** (3), 32 (1938).
48. Langmuir I., *J. Met.*, **5**, 175 (1948).
49. Howell W. E., *J. Met.*, **6**, 134 (1949).
50. Squires P., *Austral. J. Sci. Res. A.*, **5**, 58, 473 (1952).
51. Twomey S., *Geofis. pur. appl.*, **43**, 227, 243 (1959).
52. Rau W., *Schr. Deutsch. Acad. Luft.*, **8**, 65 (1944).
53. Weickmann H. K., Die Eisphase in der Atmosphäre, *M. of S. Rep. and Trans.*, № 716, Völkneröde, 1947.
54. Findeisen W., Schulz G., *Forsch. Erf. Reich Wetterdienst A. Berlin*, № 27, 1944.
55. Cwiling B. M., *Proc. Roy. Soc. A.*, **190**, 137 (1947).
56. Fournier d'Albe E. M., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **75**, 1 (1949).
57. Aufm Kampe H. J., Weickmann H. K., *J. Met.*, **8**, 283 (1951).
58. Bigg E. K., *Tellus*, **9**, 394 (1957).
59. Mason B. J., Maybank J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **84**, 235 (1958).
60. Bigg E. K., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **79**, 510 (1953).
61. Bigg E. K., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **81**, 478 (1955).
62. Langham E. J., Mason B. J., *Proc. Roy. Soc. A.*, **247**, 493 (1958).
63. Wright H. L., *Proc. Phys. Soc.*, **48**, 675 (1936).
64. Dobson G. M. B., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **75**, 117 (1949).
65. Soulage G., *Bull. Obs. Puy de Dome*, 1955, p. I.
66. Smith E. J., Heffernan K. J., Thompson W. J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **84**, 162 (1958).
67. Smith E. J., Heffernan K. J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **80**, 182 (1954).

68. Telford J. W., *J. Met.*, **17**, 86 (1960).
69. Bowen E. G., *Austral. J. Phys.*, **6**, 498 (1953).
70. Schaefer V. J., *Science*, **104**, 457 (1946).
71. Schaefer V. J., *G. E. C. Res. Lab. Report № 785*, Final Report Project Cirrus, Pt. 1, 1953.
72. Vonnegut B., *J. Appl. Phys.*, **18**, 593 (1947).
73. Schaefer V. J., *Chem. Rev.*, **44**, 291 (1949).
74. Schaefer V. J., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1381 (1952).
75. Mason B. J., Hallett J., *Nature*, **177**, 681 (1956).
76. Mossop S. G., *Proc. Phys. Soc., B*, **69**, 165 (1956).
77. Vonnegut B., *Chem. Rev.*, **44**, 277 (1949).
78. Bergeron T., *Proc. Verb. de l'U. G. G. I.*, Lisbon, 1935, p. 156.
79. Houghton H. G., *J. Met.*, **7**, 363, 1950.
80. Krick I. P., *J. Roy. Soc. of Arts*, **102**, 447 (1954).
81. Adderley E. E., Twomey S., *Tellus*, **10**, 275 (1958).
82. Oddie B. C. V., *Met. Mag.*, **88**, 129 (1959).
83. World Meteorological Organisation, *Techn. Note № 1*, 1954.
84. World Meteorological Organisation, *Techn. Note № 13*, 1955.
85. U. S. Advisory Committee on Weather Control, *Final Report*, Washington, 1958.
86. Mason B. J., *Nature*, **175**, 448 (1955).
87. Braham R. R., Seely B. K., Crozier W. D., *Trans. Am. Geophys. Un.*, **33**, 825 (1952).
88. Pasquill F., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **81**, 636 (1955).
89. Smith E. J., Heffernan K. J., Seely B. K., *J. Met.*, **12**, 379 (1955).
90. Reynolds S. E., Hume W., Vonnegut B., Schaefer V. J., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **32**, 47 (1951).
91. Reynolds S. E., Hume W., McWhirter M., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **33**, 26 (1952).
92. Birstein S. J., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **33**, 431 (1952).
93. Birstein S. J., *J. Met.*, **12**, 324 (1955).
94. Vonnegut B., Neubauer R. L., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **32**, 356 (1951).
95. Bolton J. G., Qureshi N. A., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **35**, 395 (1954).
96. Warner J., Bigg E. K., *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **37**, 94 (1956).
97. Smith E. J., Heffernan K. J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **82**, 301 (1956).
98. Lane W. R., *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 64 (1960).
99. Fletcher N. H., *J. Met.*, **16**, 173, 249, 385 (1959).
100. Fletcher N. H., *Disc. Faraday Soc.*, **80**, 39 (1960).
101. Hosler C. L., *J. Met.*, **8**, 326 (1951).
102. Hosler C. L., *Proceedings of the Toronto Meteorology Conference (1953)*, 1954, p. 253.
103. Bowen E. G., *Austral. J. Sci. Res.*, **A3**, 193 (1950).
104. Ludlam F. H., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **77**, 402 (1951).
105. Brunt D., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1264 (1936).
106. Houghton H. G., *Compendium of Meteorology*, Boston, 1951, p. 178.
107. Stewart K. H., *Met. Mag.*, **89**, 311 (1960).
108. Elton G. A. H., *Chem. and Ind.*, № 10, p. 219; № 17, p. 407 (1953).
109. Hardy J. K., *Royal Aircraft Establishment, Rept. № S. M. E. 3380*, Farnborough, 1946.
110. *Meteorol. Reports*, vol. 2, № 9, London, 1951.
111. Berggren N. R., *Techn. Notes Nat. Adv. Comm. Aero.*, № 2476, Washington, 1951.
112. Brun R. J., Gallagher H. M., Vogt D. E., *Techn. Notes Nat. Adv. Comm. Aero.*, № 3047, Washington, 1953.
113. Brun R. J., Gallagher H. M., Vogt D. E., *Techn. Notes Nat. Adv. Comm. Aero.*, № 3155, Washington, 1954.
114. Bigg F. J., Baughan J. E., *Roy. Aircraft Estab. Techn. Note, № Mech. Eng. 208*, 1955.
115. Koschmieder H., *Beitr. Phys. frei. Atmos.*, **12**, 33 171 (1924).

- 116 Middleton W. E. K., Vision Through the Atmosphere, Toronto, 1952.
117. Aufm Kampe H. J., Weickmann H. K., J. Met., 9, 167 (1952).
- 118 WalDRAM J. M., Trans. Illum. Eng. Soc., 10, 125, 147 (1945).
119. Beuttell R. G., Brewer A. W., J. Sci. Instrum., 26, 357 (1949).
120. Pritchard B. S., Elliott W. G., J. Opt. Soc. Am., 50, 191 (1960).
121. Crosby P., Koerber B. W., J. Opt. Soc. Am., 53, 358 (1963).

Дополнительная литература

122. Грабовский В. И., Атмосферные ядра конденсации, Гидрометеоиздат, 1956.
- 123 Боровиков А. М., Гайворонский И. И., Зак Е. Г., Физика облаков, Гидрометеоиздат, 1961.
124. Шишкин Н. С., Облака, осадки, атмосферное электричество, Гидрометеоиздат, 1964.
125. Физика облаков и осадков, Сб. статей под ред. А. М. Боровикова и И. П. Мазина, Гидрометеоиздат, 1965.
126. Никандров В. Я., Искусственные воздействия на облака и туманы, Гидрометеоиздат, 1959.
127. Кирюхин Б. В., Красиков П. Н., Дождь и снег по воле человека, Гидрометеоиздат, 1963.
128. Баттан Л. Д., Человек будет изменять погоду, Гидрометеоиздат, 1965.
129. Физика облаков и искусственных воздействий. Сб. статей под ред. Н. С. Шишкин, Гидрометеоиздат, 1966.
130. Вопросы активных воздействий на облака. Сб. статей, Гидрометеоиздат, 1966.
131. Вопросы теории активных воздействий. Сб. статей под ред. М. Буйкова, Гидрометеоиздат, 1966.
132. Проблемы активных воздействий на облака, Сб. статей под ред. В. Ломинадзе, Гидрометеоиздат, 1964.
133. Труды всесоюзного совещания по активным воздействиям на градовые процессы, Тбилиси, 1962.
134. Мазин И. П., Физические основы обледенения самолетов, Гидрометеоиздат, 1957.
135. Руднева А. В., Гололед и обледенение проводов на территории СССР, Гидрометеоиздат, 1961.
136. Гаврилов В. А., Проводимость в атмосфере, Гидрометеоиздат, 1966.

Глава 13

НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Любопытно отметить, что человечество стремится избавиться от большинства тех систем, которые мы описали. Однако в ряде случаев аэродисперсные системы играют полезную роль. Аэрозоли находят практическое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в военном деле. Так, например, аэрозольное состояние является промежуточной стадией процесса получения некоторых тонкоизмельченных химических продуктов. Применение инсектицидов в виде аэрозолей в сельском хозяйстве дает возможность использовать их наиболее экономичным образом. Некоторые лекарства дают наибольший терапевтический эффект при воздействии через дыхательные пути. Наконец, в тактических ситуациях, когда необходимо скрыть войска, территорию, корабли или другие объекты от визуального наблюдения или фотографирования применяются дымовые завесы, а для сигнализации используют цветные дымы.

Концентрация и общее количество вещества в искусственных аэрозолях варьируют весьма сильно в зависимости от масштаба их применения, а размеры частиц охватывают весь рассматриваемый в этой книге диапазон.

ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для производства высокодисперсной сажи, используемой в качестве наполнителя в резиновой промышленности, необходимо получить аэрозоль сажи путем сжигания и затем осадить его в виде порошка. Управляя процессом горения, можно получить желаемую степень дисперсности^{1, 2}.

При производстве канальной сажи природный газ сжигается в условиях неполного сгорания; сажа осаждается на движущихся железных желобах и сгребается с них в бункеры. Термическая сажа получается при крекинге природного газа, который пропускается над предварительно нагретыми огнеупорными кирпичами, расположенными в шахматном порядке. Газ разлагается на углерод и водород, и, регулируя условия горения, можно управлять степенью дисперсности продукта.

Установка для получения печной сажи состоит из печи или камеры сгорания, охладительной башни, электрофильтра и нескольких

циклонов. Природный газ или пары жидкого углеводорода непрерывно подаются в печь вместе с контролируемым количеством воздуха, обеспечивающего 50%-ное сгорание. Продуктами реакции являются сажа, водород, окись углерода и вода. Дым охлаждается распыленной водой, проходит через электрофильтр и направляется в циклоны. Электрофильтр действует скорее как агломератор и осаждает лишь 15—20% сажи. В ограниченном масштабе применяется также звуковая агломерация.

Термическая сажа содержит наиболее крупные частицы. С помощью электронного микроскопа было установлено, что индивидуальные частицы, входящие в состав агрегатов, имеют величину порядка 0,025—0,1 мк. Производство канальной сажи было начато в Англии лишь в последние годы, однако все три типа уже производятся в широких масштабах в США. Чтобы предотвратить выброс сажи в атмосферу, необходимо использовать эффективные системы очистки.

Некоторые пигменты, например окиси цинка и сурьмы, получают из соответствующих дымов. Образовавшиеся чрезвычайно мелкие частицы дают краске большую кроющую способность. Один из способов получения окиси цинка состоит в том, что металл доводят до кипения в специальных тиглях и пары сжигают — образуется дым окиси, которую собирают. Электронная микроскопия показала, что даже тончайшие порошки окиси цинка имеют микрокристаллическую структуру, а не аморфную, как предполагалось раньше.

Процессы испарения играют важную роль при получении тонкодисперсных порошков. Они применяются главным образом в пищевой промышленности, где с большим успехом используется распылительная сушка*. При приготовлении молочных порошков жидкая суспензия подается на быстро вращающийся ротор, отрывающиеся от него капли испаряются в потоке теплого воздуха до полного высыхания, и образующиеся твердые частицы собираются. Этот способ был известен задолго до того, как стала изучаться возможность получения монодисперсных туманов с помощью вращающихся дисков.

ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ

При применении аэрозолей для ингаляции стремятся, чтобы размер частиц или капелек лекарственных препаратов позволял им осесть в желаемом месте дыхательной системы. Поэтому здесь справедливы те же соображения, что и при вдыхании вредных пылей. Для обеспечения эффективного осаждения в носовой полости частицы должны быть крупнее 10 мк, тогда как для осаждения в более глубоких легочных областях их диаметр должен заключаться в пределах 5—0,5 мк (рис. 10.1). Крупные капли можно получить с помощью простых устройств типа пульверизатора, в

* См. также книгу М. В. Лыкова и Б. И. Леончика³⁹. (Прим. ред.)

которых струя жидкости распыляется сильным концентрическим или перпендикулярным к ней потоком воздуха. Высокая дисперсность может быть достигнута при помощи распылительных устройств с отражателями (рис. 2.11). Исторический обзор развития техники ингаляционной терапии приводится в книге Коллисона³.

Современный распылитель основан на работе, выполненной в 1902 г. профессором Шписом во Франкфурте совместно с фирмой Дрегер. Шпис использовал форсунку, аналогичную показанной на рис. 2.11, которая распыляет жидкость внутрь сосуда, имеющего форму груши с длинным черенком. Стенки сосуда действуют в качестве отражателя для отделения крупных капель. Этот прибор был введен в 1924 г. в Англии Дулас-Гамильтоном и Коллисоном. Модификация, известная под названием ингалятора Коллисона, была изготовлена в 1932 г. и применена позднее Грином и Уотсоном при разработке метода испытания аэрозольных фильтров с помощью метиленового голубого. По этой причине термин «распылитель Коллисона» используют в Англии как общепотребительный для любого распылительного устройства, действующего по этому же принципу.

Ингалятор Коллисона состоит из двух стеклянных пузырьков, соединенных через редукционный клапан и систему контроля с кислородным баллоном. Генерируемый в ингаляторе аэрозоль подается через резиновый мешок-накопитель в маску, надеваемую на лицо. Благодаря остроумному расположению регулирующих кранов, можно подавать либо аэрозоль из двух пузырьков одновременно, либо из каждого в отдельности, либо один кислород. Коллисон говорит о регулировании подачи «пара», под которым, очевидно, имеет в виду аэрозоль, так как он приводит графики изменения размера капелек с давлением. В частности, он ссылается на работу Хюккеля⁴, который установил, что диаметр частиц должен быть ≤ 5 мк для того, чтобы при ингаляции аэрозоль проходил в бронхиолы и альвеолы, а концентрация должна быть достаточной для оказания соответствующего действия. Применяется много вариантов ингалятора — от маленького ручного распылителя с резиновой грушей до сложных приборов с целой системой отражателей^{5,6}. Для получения очень мелких частиц требуются давления 2,5—6 ат и отделение крупных частиц с помощью отражателей.

Ингаляционная терапия применяется при лечении астмы, бронхита и бронхэктаза⁵⁻⁷. Уделяется особое внимание применению пенициллина в виде аэрозоля^{9,10}. Подробные количественные данные по абсорбции сульфамидных туманов, полученных с помощью ингалятора Коллисона из водных растворов сульфамидов, приведены Матчем¹¹.

Ингаляция порошка алюминия для профилактики и лечения силикоза предложена Денни Робсоном и Ирвином^{12,13}, которые показали, что металлический алюминий снижает скорость растворения свободного кремнезема. Эффективность такого способа лечения многократно обсуждалась; мнения разделяются, так как по некоторым данным ингаляция алюминия оказалась вредной. Кинг¹⁴ указал на необходимость тщательной подготовки и контроля любого эксперимента. Несколько таких экспериментов уже проводилось; так, например, Перри¹⁵ получил удовлетворительные результаты, однако Кеннеди¹⁶ пришел к выводу, что этот метод лечения не оказывает никакого действия на симптомы и развитие силикоза и пневмокониоза*.

* См. книгу С. И. Эдельштейна⁴⁰. (Прим. ред.)

МАСКИРУЮЩИЕ И СИГНАЛЬНЫЕ ДЫМЫ

Применение искусственных дымовых завес с целью маскировки началось еще до первой мировой войны. Краткий очерк истории развития и научных основ их получения и поведения в полевых условиях был дан Сойером¹⁷. Цветные дымы в виде облачков или полос применялись для сигнализации, но литература по ним представлена значительно хуже. Маскирующие и сигнальные дымы хорошо иллюстрируют физические и физико-химические процессы, происходящие при образовании и жизни аэрозолей. Основное значение имеют, конечно, оптические свойства этих дымов, а диффузионные свойства атмосферы определяют их рассеяние. Различные вопросы, относящиеся к дымовым завесам, рассмотрены в соответствующих разделах первой части книги.

МАСКИРУЮЩИЕ ДЫМЫ

Процессы образования маскирующих дымов — это горение или конденсация. Простейшей формой дыма является аэрозоль углерода, получающийся при неполном сгорании углеводов, например дым корабельных труб, образующийся в результате неполного сгорания мазута в котлах, и желтовато-бурый дым, состоящий из углерода и масляного дистиллята, получаемый при сжигании пиротехнической смеси, в состав которой входят смола и древесные опилки. Эти дымы плохо маскируют, так как они преимущественно поглощают свет.

Простейшей конденсационной системой является масляный дым, образующийся при испарении и конденсации высококипящих нефтяных масел. Во время второй мировой войны этот метод был усовершенствован в США, где был разработан генератор М.1¹⁸.

Пар, образующийся при нагревании масла извне, эжектируется под давлением через ряд форсунок, рассчитанных на такую скорость смешения с окружающим холодным воздухом, при которой размер частиц дыма (0,6 мк для масла с коэффициентом преломления 1,50) приблизительно соответствует максимальному светорассеянию. Таким образом получается белый дым с хорошими маскирующими свойствами. Генераторы такого типа достаточно сложны в механическом отношении, для них требуются специальные транспортные средства и обслуживающий персонал. Другой, более старый, способ получения масляного дыма — впрыскивание масла в выхлопную трубу двигателя внутреннего сгорания. Основные принципы, лежащие в основе получения масляного дыма, уже рассматривались в первой части. Следует лишь подчеркнуть, что необходимо применять высококипящие масла с температурой кипения выше 300°С при 750 мм рт. ст., так как в противном случае находящиеся в атмосфере капельки очень быстро испаряются и дым существует недолго.

Гигроскопичные дымы представляют особый интерес, поскольку их получение связано с образованием ядер, являющихся центрами конденсации атмосферной влаги. Это позволяет экономить дымообразователь, поскольку общий вес образующегося таким образом дыма во много раз превышает вес затраченных химических веществ. Если частицы жидкие, устанавливается равновесие между

давлением пара раствора и парциальным давлением присутствующих в атмосфере водяных паров, так что количество конденсирующейся воды является функцией атмосферной влажности.

С давних пор для получения гигроскопичных аэрозолей использовался фосфор, причем белый значительно эффективнее красного. Образующийся при горении фосфора в воздухе фосфорный ангидрид быстро соединяется с водяными парами и образует фосфорную кислоту. Один грамм элемента дает 3,23 г кислоты. В зависимости от относительной влажности образующийся аэрозоль вместе со скопировавшейся на нем влагой может в 5—25 раз превосходить по весу исходное количество фосфора. Реакция окисления фосфора очень экзотермична, поэтому аэрозольное облако устремляется вверх с образованием столба, что приводит к некоторому снижению эффекта дымовой маскировки у земной поверхности.

Хорошим гигроскопичным агентом является серный ангидрид, который обычно выделяется из его 40—60%-ного раствора в хлорсульфоновой кислоте. Основная роль хлорсульфоновой кислоты заключается в понижении температуры замерзания смеси. При ее распылении серный ангидрид быстро испаряется из капелек и конденсируется в результате реакции с водяными парами, образуя частицы дыма. Обычно весь серный ангидрид и часть хлорсульфоновой кислоты принимают участие в образовании дыма. Недостатки этих дымов — коррозионность и раздражающее действие при вдыхании.

Летучими гигроскопичными веществами являются также хлориды некоторых металлов. Для получения дыма из них наиболее эффективен тетрахлорид титана, который при реакции с водой образует оксихлориды. Диоксихлорид представляет собой твердое вещество, которое легко образуется в форсунках и трубопроводах аппаратуры для распыления тетрахлорида и забивает их. По этой причине применение тетрахлорида титана ограничено, хотя он успешно используется при создании дымовых завес с самолетов.

Один из лучших маскирующих дымов, получаемых путем химической реакции (отличной от окисления), — это дым хлорида цинка. Впервые он был получен из «смеси Бергера» — однородной пасты, состоящей из цинковой пыли и четыреххлористого углерода (1:2), смешанных с окисью цинка и кизельгуром в качестве абсорбентов. При воспламенении цинковая пыль бурно реагирует с четыреххлористым углеродом, образуя пары хлорида цинка, при конденсации которого получается дым. Хлорид цинка очень гигроскопичен, и поэтому эффективность маскировки повышается за счет поглощения влаги. После первой мировой войны были разработаны еще лучшие смеси; два рецепта (в весовых частях) приводятся ниже:

Медленно горящая смесь Н. С. Е.

Гексахлорэтан	44,5
Окись цинка	44,5
Силицид кальция	9±2
Нитрат калия	2

Смесь С. Т. С.

Четыреххлористый угле-	
род	50
Цинковая пыль	40
Карбонат магния	7,5
Хромат натрия	2
Силицид кальция	2

Заполненные этими смесями канистры оборудуются запальными устройствами и запаиваются. Такой генератор безопасен в обращении и легко приводится в действие. Поскольку этот дым содержит небольшое количество углерода, он сероватый и поэтому менее эффективен по сравнению с белыми гигроскопичными дымами.

Сравнивать маскирующую способность разных дымов трудно, так как эта характеристика практически зависит не только от физического состояния частиц, но от конструкции генератора, его производительности, не говоря уже об атмосферных условиях. Чтобы добиться максимального рассеяния на единицу веса диспергируемого вещества (рис. 4.6), очевидно, необходимо управлять

размером частиц, однако, за исключением генератора масляного дыма, эта задача трудно выполнима.

Влияние метеорологических условий на поведение дымовых завес можно рассматривать на основе диффузионных свойств атмосферы (глава 8). Способы использования точечных или линейных источников дыма при различных атмосферных условиях были изложены Сойером¹⁷ в его сжатом отчете.

Интересно применение маскирующих дымов в лабораторной практике с целью визуализации воздушных потоков. В приборе Престона и Свитинга¹⁹ применено одно удачное устройство, являющееся по существу миниатюрным генератором масляного дыма. К резервуару с маслом присоединена электрически нагреваемая металлическая трубка, а к ней привинчиваются сопла разного размера. Во время работы пары масла с большой скоростью вырываются из сопла и конденсируются в виде дыма, плотность и качество которого можно регулировать. Масляный дым не вызывает коррозии и не оказывает раздражающего действия, поэтому запах его можно терпеть, если даже он присутствует в значительных концентрациях. Этот метод применяется в аэродинамических трубах, в частности для визуализации течения в пограничном слое при больших числах Рейнольдса (см. также²⁰).

СИГНАЛЬНЫЕ ДЫМЫ

Сигнальные дымовые использовались еще первобытными племенами. Простые способы получения белого и серого дымов были известны еще до первой мировой войны, однако, несмотря на очевидные преимущества цветных дымов, их разработка едва вышла за рамки экспериментальных исследований. Во время второй мировой войны в этом направлении были достигнуты большие успехи, и такие дымовые широко использовались для сигнализации типа земля — воздух, воздух — земля и земля — земля.

Цветные дымовые можно получать путем возгонки или распыления взрывом различных органических веществ. Некоторые органические полупродукты и краски достаточно устойчивы и испаряются из горячей смеси их с топливом без чрезмерного разложения. Конденсация паров приводит к образованию дыма, обычно негигроскопичного. Порошкообразные красители также можно рассеять в виде тонкой пыли путем взрыва снаряда или бомбы, однако при этом получают более крупные частицы, а следовательно, и менее насыщенные цвета по сравнению с конденсацией паров. Частицы красителя, независимо от способа их образования, хорошо рассеивают белый свет, в то же время селективно поглощая волны определенной длины. Если падающий на облако свет претерпевает многократное рассеяние частицами, то вследствие потери некоторой части спектра (см. стр. 128), облако в целом приобретает окраску. Облака с низкой концентрацией частиц окрашены очень слабо, так как недостаточно многократное светорассеяние не вызывает существенного изменения спектра.

Темные дымовые образуются в результате термического разложения горючих веществ с высоким содержанием углерода. Они состоят, главным образом, из агрегатов угольных частиц.

При испытании красителей разных типов было найдено, что для получения цветных дымов более всего подходят антрахиноновые красители, хотя общие принципы выбора не были сформулированы. Были разработаны способы получения желтых, красных, оранжевых, фиолетовых, зеленых и синих дымов, легко различимых на больших расстояниях²¹. В обзорной статье²² дается описание разработанных во вторую мировую войну пиротехнических смесей, состоящих из горючего и красителя. Горючее обычно состоит из смеси сахара (лактозы или сахарозы) и окислителя — обычно хлората калия. С целью понижения темпера-

туры горения для предотвращения воспламенения или разложения красителя в некоторых случаях необходимо добавлять охладитель, например бикарбонат натрия или калия.

Подробные составы некоторых смесей, образующих желтый, голубой и малиновый дымы, были также приведены Ротманом²³.

ПРИМЕНЕНИЕ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ДЛЯ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ

Для борьбы с насекомыми, грибковыми заболеваниями и сорняками химикалии часто разбрасывают в виде небольших твердых частиц или жидких капель. В зависимости от цели применения степень дисперсности варьируется от сравнительно грубого распыления до настоящих аэрозолей.

Чтобы разумно использовать высокую токсичность современных инсектицидов, необходимо знать оптимальный размер частиц, до которого их следует распылять. Он зависит не только от факторов, специфичных для данного инсектицида (восприимчивость насекомого к данному агенту, его способ действия и химические и физические свойства), но также от внешних факторов (метод обработки и метеорологические условия). Если ставится задача уничтожения летящих насекомых путем прямого попадания инсектицида на их крылья и тело, частицы или капельки яда в течение достаточного времени должны оставаться во взвешенном состоянии и оседание на растительность должно быть сведено к минимуму. Многочисленные опыты^{24, 25} показывают, что когда диаметр капелек ДДТ становится меньше 10 мк, доза (концентрация $\times$ время), требуемая для уничтожения комаров путем непосредственного контакта с аэрозолем, резко возрастает (рис. 13.1). Влияние размера частиц на вероятность попадания на насекомое достаточного для его гибели количества яда также может быть вычислено теоретически, если известна летальная доза этого инсектицида; очевидно, что для каждого процента смертности должен быть свой оптимальный размер частиц. Расчеты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, были опубликованы²⁶. Для определения влияния размера аэрозольных

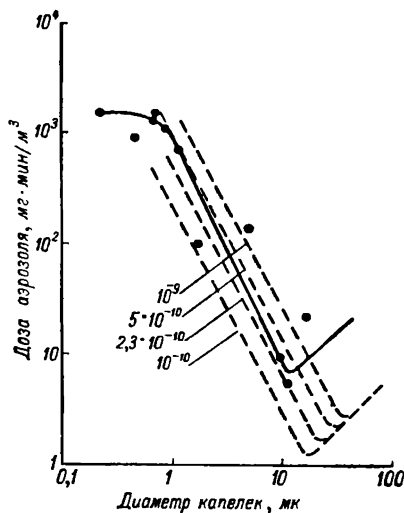


Рис. 13.1. Влияние размера капелек на дозу 8%-ного раствора ДДТ, обеспечивающую 50%-ную смертность комаров.

Пунктирные кривые рассчитаны теоретически в предположении, что гибель комара вызывается попаданием на него указанного количества ДДТ (в г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Amon F. H., Trans. Inst. Rubber Ind., 26, 177 (1950).
2. Reinke R. A., Ruble T. A., Ind. Eng. Chem., 44, 685 (1952).
3. Collison W. E., Inhalation Therapy Technique, London, 1935.
4. Hückel R., Z. ges. Phys. Ther., 30, 317 (1925).
5. Dautrebande L., L'Aérosologie, Paris, 1951.
6. Dautrebande L., Microaerosols, London, 1962.
7. Abramson H. A., Respiratory System: Aerosol Therapy. In Glasser, O., Medical Physics, vol. 2, New York, 1950, p. 823.
8. Dautrebande L., Physiological Reviews, 32, 214 (1952).
9. Barach A. L., Garthwaite B., Bickerman H. A., Postgraduate Med., 5, 314 (1949).
10. Knott F. A., Clark W. H., Lancet, 1, 468 (1945).
11. Mutch N., Lancet, 2, 775 (1944).
12. Denny J. J., Robson W. D., Irwin D. A., Canad. M. A. J., 37, 1 (1937).
13. Denny J. J., Robson W. D., Irwin D. A., Canad. M. A. J., 40, 213 (1939).
14. King E. J., In «Dust in Industry», Leeds, 1948, p. 141.
15. Perry D. L., A. M. A. Arch. Industr. Health, 12, 247 (1955).
16. Kennedy M. C. S., Brit. J. Ind. Med., 13, 85 (1956).
17. Sawyer K. F., Screening Smokes. Thorpe's Dict. Appl. Chem., vol. X, London, 1950, p. 781.
18. Rodebush W. H., La Mer V. K., Langmuir I., Sherwood T. K., O. S. R. D. Report № 940, Washington, 1942.

* Авторы не упомянули о целом ряде технических применений аэрозолей; укажем вкратце на главные из них.

Прежде всего следует помнить, что все жидкое и большая часть твердого топлива сжигается в настоящее время в распыленном состоянии, т. е. в виде аэрозоля. Поэтому распылению жидких топлив, превращению угля в пылевидное топливо и горению аэрозолей посвящена обширная литература⁴¹⁻⁴⁴. Для ракетной техники большое значение имеет процесс горения металлических порошков. Образующийся при этом аэрозоль из металлических окислов существенно снижает коэффициент полезного действия ракетных двигателей, и это явление в настоящее время является предметом интенсивного исследования⁴⁵. Интересные применения аэрозоли получили, как теплоносители и охладители для реакторов^{46, 48} и как рабочее тело в магнетогидродинамических двигателях⁴⁹.

Серьезное внимание уделяется в настоящее время «аэрозольным» ракетным двигателям⁵⁰⁻⁵². В них рабочее тело — нелетучая жидкость распыляется электростатически. В сильно разреженной среде такое распыление приводит к образованию весьма мелких, сильно и униполярно заряженных капелек (в отличие от электростатического распыления при атмосферном давлении, рассмотренного на стр. 59). Капельки пропускаются через линейный ускоритель и выбрасываются из ракеты со скоростями порядка 100 км/сек.

Большое значение имеет получение высокодисперсных порошков (в том числе металлических) через аэрозольное состояние путем возгонки в индукционных⁵³ или плазменных печах. Таким путем удается получить порошки с размером частиц от нескольких десятков ангстрем.

Поведение порошкообразный материал в аэрозольное состояние, его можно фракционировать методом воздушной сепарации⁵⁴, а зарядив униполярно в коронном разряде порошковую смесь, разделить ее на компоненты в электрическом поле (электросепарация)^{55, 56}. Окраска изделий и зданий производится теперь распыленными механически или электростатически красками и лаками⁵⁷.

Огромный размах получило за последние годы применение аэрозолей в быту в виде аэрозольных баллончиков, из которых при нажатии клапана выбрасывается струя аэрозоля из инсектицидов, дезинфицирующих, моющих или косметических средств, красок или лаков, горючей жидкости для розжига автомобильных моторов и пр.^{58, 59} (Прим. ред.)

19. Preston J. H., Sweeting N. E., Aeronautical Research Committee, R. and M. № 2023, London, 1943.
20. Salter C., Aeronautical Research Committee, R. and M. № 2657, London, 1947.
21. Kabrich W. C., J. Appl. Phys., **16**, 211 (1945).
22. Technical Command, C. W. S., Chem. Eng. News, **22**, 1990 (1944).
23. Rothman B., Chemical Abstracts, **48**, 13222 (1954).
24. Latta R., Anderson L. D., Rogers E. E., La Mer V. K., Hochberg S., Lauterbach H., Johnson I., J. Washington Acad. Sci., **37**, 397 (1947).
25. La Mer V. K., Hochberg S., Chem. Rev., **44**, 341 (1949).
26. Johnstone H. F., Winsche W. E., Smith L. W., Chem. Rev., **44**, 353 (1949).
27. Sawyer K. F., Bull. Ent. Res., **41**, 439 (1950).
28. Wootten N. W., Sawyer K. F., Bull. Ent. Res., **45**, 177 (1954).
29. McCuaig R. D., Bull. Ent. Res., **53**, 111, 597 (1962).
30. Hocking K. S., Parr H. C. M., Yeo D., Anstey D., Bull. Ent. Res., **44**, 627 (1953).
31. David W. A. L., Outlook on Agriculture, **2**, 127 (1959).
32. Courshee R. J., Annual Review of Entomology, **5**, 327 (1960).
33. Brown A. W. A., Morrison P. E., Mosquito News, **15** (1), 1 (1955).
34. Brown A. W. A., Insect Control by Chemicals, London, 1951.
35. Ripper W. E., Ann. Appl. Biol., **42**, 288 (1955).
36. Herzka A., Pickthall J., Pressurized Packaging — Aerosols, London, 1961.
37. Bateman E. W., Heath G. D., J. Soc. Chem. Ind., **66**, 325 (1947).
38. Ripper W. E., Tudor P., Bull. Ent. Res., **39**, 1 (1948).

Дополнительная литература

39. Лыков М. В., Леончик Б. И. Распылительные сушилки, Изд. «Машиностроение», 1966.
40. Эдельштейн С. И., Аэрозолетерапия, Медгиз, 1967.
41. Сполдинг Д., Основы теории горения, Госэнергоиздат, 1959.
42. 3-е Всесоюзное совещание по теории горения. Сборник, т. 2, 1960.
43. Новые методы сжигания топлив и вопросы теории горения, Изд. «Наука», 1965.
44. Сгорание и смесеобразование в дизелях. Сб. статей, Изд. АН СССР, 1960.
45. Основы газовой динамики. Сб. статей под ред. Т. Эммонса, ИЛ, 1963.
46. Тепло- и массоперенос, т. 2, Изд. АН БССР, 1962.
47. Тепло- и массоперенос, т. 3, Госэнергоиздат, 1963.
48. Тепло- и массообмен в дисперсных системах. Сборник статей, Минск, 1965.
49. Internat. Sympos. Magnetohydrodyn. Electr. Power Generation, vol. 1, Paris, 1964.
50. Electric Propulsion Developement, vol. 9, Acad. Press, 1963.
51. Proc. 2-nd Intern. Sympos. Rockets and Astronaut. Tokyo, 1960.
52. Proc. 3-d Sympos. Advanc. Propuls. Concepts, vol. 1, New York, 1963.
53. Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И., ДАН СССР, **127**, 366 (1959).
54. Харин А. И., Садыков Х. Ж., Соколов В. М., Классификация порошкообразных материалов в воздушном потоке, Томск, 1963.
55. Олофинский Н. Ф., Электрические методы обогащения, Госгортехиздат, 1962.
56. Электрические и магнитные методы сепарации. Сб. статей, Изд. «Наука», 1965.
57. Лившиц М. Н., Монсеев В. М., Электрические явления в аэрозолях и их применение, Изд. «Энергия», 1965.
58. Цетлин В. М., Аэрозоли, ЦИТИ Пищепром, 1964.
59. Кореньков Г. Л., Кузьменко И. Е., Лейнасаре Д. А., Мерсова Н. А., Бытовые аэрозоли, Изд. «Химия», 1968.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегаты см. Частицы
 Аккомодационный коэффициент 200
 Асбестоз 325
 Атмосферные загрязнения см. Загрязнения
 Аэродисперсные системы, см. также Аэрозоли
 классификация 10
 обзор свойств 13, 71
 образование 16
 путем конденсации 91
 путем распыления 89
 Аэрозолетерапия 408
 Аэрозоли
 бактериальные 350
 влияние
 звуковых волн 166, 315
 перемешивания 160
 гигроскопические 109, 395
 конденсационные 17
 микробиологические 350
 монодисперсные
 размер частиц 27
 сверхтонкие 30
 обзор свойств 13, 71
 образование
 над жидким воздухом 42
 окиси магния 73
 окиси цинка 73
 при взрыве проволок 43, 286
 при горении 39
 при критических явлениях 17
 при смешении потоков в форсунке 32
 при фотохимических реакциях 41
 при химических реакциях 36
 путем диспергирования 43
 определение 233
 полидисперсные 26
 радиоактивные 348
 сажи 407
 сернокислотные 370
 серные 73
 туши 82
 флуоресцирующие 288
 хлорида аммония 75
 цинк-кадмий-сульфида 288
 Аэротек 350
 Багассоз 325
 Бактерии см. Аэрозоли микробиологические
 Биссиноз 325
 Броуновское движение 84
 вращение 85
 Ван-дер-Ваальса силы 158
 Вентури скруббер 301
 Венцы 137
 Весовая концентрация
 определение 339, 263
 микрометодами 263
 оптическими методами 133
 снижение при перемешивании аэрозоля 160
 Взрывоопасность 358
 Видимости дальность 140, 400
 в дневное время 400
 в тумане 402
 измерение 403
 Видимость 140, 400
 Визуализация воздушных течений 412
 Выпадение частиц
 аэрозолей 279
 из облаков 385
 из стратосферы 288
 Выпадение частиц
 из тропосферы 288
 из труб 281
 с дождем 282
 Гало 137
 Генераторы
 аэрозоля нитрата серебра 389
 дымовых завес 410
 инсектицидных аэрозолей 415
 монодисперсных аэрозолей 27, 55
 цветных (сигнальных) дымов 412
 Гидрозоли монодисперсные 27, 53
 Давление пара малых частиц 106
 Диффузионная батарея 179
 Диффузионное осаждение из потока в камере 178
 Диффузионный перенос
 на большие расстояния 287
 на средние расстояния 278
 Диффузиофорез 201
 Диффузия
 в атмосфере 271
 коэффициент 84
 турбулентная 273
 от наземного источника 274
 от приподнятого источника 276
 формулы 274, 276
 Дождь
 вымывание частиц пыли 282
 искусственное вызывание 389
 Дымка 378
 Дымы 72
 гексахлорэтановый 411
 ДДТ 413
 для дымовых завес, 410
 получение путем сжигания дымовых смесей 411
 эффективность 411
 инсектицидный 416
 масляный 410
 образование 16
 в электрической дуге 40
 при горении 39
 при конденсации 16
 путем фотохимической реакции 41
 путем химической реакции 36
 окислов металлов 73
 определение 220
 применение для визуализации воздушных течений 412
 серного ангидрида 411
 сигнальные 412
 строение и форма частиц 72
 табачный 93, 356
 факел 272
 фосфорный 411
 хлорида цинка 411
 цветные 410
 электризация 91
 Дыхания скорость 344
 Загрязнения
 атмосферные 288, 364
 содержащие 3, 4-бензпирен 357, 366
 дымовые 365
 в Лейчестере 369
 в Шеффилде 369
 диффузия 278
 размер частиц 374
 состав 365

Загрязнения

- концентрация 365
- отбор проб 371
- непрерывная регистрация 372
- сточный фильтр 371
- таблицы Рингельмана 374
- фотоэлектрическая регистрация 374
- химические 371
- эффект 365
 - в Англии 365
 - в Виндзор—Детройтском районе 364
 - в США 364

Зародышеобразование

- кинетика 18
- критическое пересыщение и поверхностная структура ядер 17
- на посторонних частицах 21
- спонтанное в пересыщенном паре 17

Изокинетический отбор проб 257

- и скорость газа 261

Изотермическая перегонка 107

Импактор 194, 245

- каскадный 246
- с кольцевым соплом 247

Импинджер 245

- Гринбурга—Смита 248

- предимпинджер 245

Инерционное осаждение 180

- влияние турбулентности 187
- зависимость
 - от давления воздуха 184
 - от числа Рейнольдса 184
- из плоских и круглых струй 192
- на падающих каплях 282
- на цилиндрах и сферах 184, 397
- уравнение движения частиц 182
- экспериментальное изучение 191, 194

Инсектицидные аэрозоли 413

- дусты 417
- дымы 416
- туманы 416

Инфекция воздушная 350

Ионы 203, 379

Испарение частиц 98

- в облаках 106
- замедление монослоями 100
- измерение 102
- исправленный закон 100
- коэффициент 100
- охлаждение при 102
- при падении 105
- скорость 98
- теория 99

Капельки

- влияние физических факторов на размер 49
- водяные, время жизни 108

ДЛТ 413

- захват каплями 189

- испарение см. Испарение частиц

образование

- в дисковых распылителях 53
- в пневматических распылителях 45
- в центробежных форсунках 57
- при распылении жидкостей 45
- при электростатическом распылении жидкостей 59
- с помощью ультразвука 58
- размер в облаках и туманах 382
- разрыв 47
- распределение по размерам 382
- рассеяние света 112
- рост за счет диффузии 382
- рост заряженных капелек 162
- самоохлаждение 103
- содержащие твердые частицы 61
- стабилизация монослоями 108
- улавливание в жидкой среде 383
- электрический заряд 162

Коагуляция

- броуновская 148
- в акустическом поле 166
- в монодисперсных аэрозолях 149
- в туманах 385
- влияние

- биполярной зарядки 165
- ван-дер-ваальсовых сил 158
- давления, температуры, вязкости среды 154
- перемешивания 160
- посторонних паров 156
- размера частиц 151
- турбулентности 160
- униполярной зарядки 162
- формы частиц 155
- электризации 162

гравитационная 154

- константа 147
- ортокинетическая 154
- элементарная теория 146

Коалесценция каплей 146, см. также Коагуляция

Коллисона распылитель 52, 78

Кольца Бишопа 137

Конденсация

- на ионах 24
- на ядрах 21

Кониметр 337

Конифуга 249

Концикл 249

Контраст 140

- порог 140

Концентрация аэрозоля, см. также Весовая

- концентрация
- в дымовом факеле в направлении ветра 274

- вдоль оси дымового факела 274, 278

- предельно допустимая 333

- средняя по времени 332

Ледяные частицы

- в атмосфере 386
- образование 386, 389

Лобовое сопротивление, коэффициент 79

Маскировка облаками 140, 410

Ми теория 116

Микроскопия

- оптическая 226
- электронная 229
- капелек 232
- отбор проб 230
- ошибки 225
- подтенеение 231

Облака

- диффузия в атмосфере 271
- обнаружение с помощью радарных установок 383
- природные 378
- размер капель 384
- рост капель 385

Обледенение самолетов 396

Объем

- величина 147
- определение 147
- приходящийся на одну частицу 148

Округлость 222

Оптические свойства 112

Осадки 389

Осаждение частиц 175

- в каналах 178
- в легких 329, 354
- в поле градиента концентрации пара 201
- в поле температурного градиента 195
- в полости носа 329, 354
- в циклонах 297
- в электрическом поле 202, 303
- на заряженных препятствиях 188
- на препятствиях 180

Оседание частиц 78, 176, см. также Стокса закон
 в спокойном воздухе 176
 и диффузия 78, 177
 как единого целого 240
 коэффициент формы 81
 при перемешивании 187

Отбор проб 220
 бактериальных аэрозолей 353
 в слой жидкости 383
 изокинетический 257
 импактором 245
 импинджером 245
 из окружающей среды 330, 334
 методы 334, 353
 конифугой 249
 конициклом 252
 пробоотборные трубки 258, 316
 радиоактивных аэрозолей 348
 седиментацией 241
 термопреципитатором 252, 264
 фильтрами 319
 из растворимых и летучих материалов 319
 фильтрацией 244
 циклончиком 318
 электропреципитатором 255, 264, 319

Оуэнс струйный счетчик пыли 245

Ошибки за счет перекрывания 242

Перемешивание
 влияние на коагуляцию 150
 при отборе проб 220

Перенос на большие расстояния 287

Пересыщение
 критическое 18
 при адиабатическом расширении 17

Пневмоконноз
 природа 325
 связь с размером частиц 327
 смертность 326

Поверхность удельная, определение 337

Поглощение
 инфракрасного излучения 131
 света 130

Подвижность частиц 85

Пожароопасность 358

Поляризация света 112

Порог контрастности чувствительности 140

Предимпинджер 249

Пробег частиц 188, 261

Пыль
 асбестовая 72
 ван-дер-ваальсовы силы в 158
 взрывчатая 357
 воспламеняющаяся 357
 вредная для здоровья 324
 глинистая 93
 захват каплями 282
 инсектицидная (дуст) 417
 концентрация 358
 крахмальная 88
 кремневая 343
 метеоритная 388
 никелевая 88
 образование 62
 в воздушной струе 66
 в приборе Райта 266
 из порошков 65
 при взрыве 63
 при измельчении твердых тел 62
 определение 263
 осаждение в легких 329
 предельно допустимая концентрация 333
 размер частиц 221
 сахарная 358
 серная 88
 силикатная (кварцевая) 83
 тальковая 88
 угольная 72, 333, 358

Пыль
 форма и строение частиц 71
 электризация 87

Радиоактивные аэрозоли 348
 вымывание дождем 282
 выпадение 287, 349
 отбор проб 350

Размер частиц 221
 атмосферных загрязнений 367
 измерение 226
 автоматическое 236, 255
 в юветке Шефера 241
 капелек,
 магнетальным методом 242
 методом линз 242
 методом пятен 243
 методом улавливания на цилиндр 397
 фазоконтрастным микроскопом 229
 оптическим методом 137
 ошибки 225
 после предварительного конденсационного укрупнения 243
 по скорости оседания 240
 путем улавливания в слой масла 383
 рентгенографическим методом 233
 распределение по размерам 221, 384
 логарифмически нормальное 222
 экспоненциальное 224
 средний диаметр 221
 цвет как показатель 71

Разрешающая способность микроскопа 227

Электронного 229

Рак легких 366

Распыление жидкостей
 действие отражательных перегородок 51
 дисковыми распылителями 53
 методы 45
 механизм 45
 пневматическое 45
 размер капель 49
 растворов и суспензий 61
 ультразвуковое 58
 центробежными форсунками 57
 электростатическое 59

Распылители
 дисковый 53
 Коллисона 409
 типы 45
 центробежный 57

Рейнольдса число 78

Релеевское рассеяние 115

Респираторы 343
 испытания 343, 346
 пылевые 343
 скорость течения воздуха 343
 фильтры 346
 эффективность 345

Рингельмана таблицы 374

Ричардсона число 273

Саутера средний диаметр 223

Свет
 отражение 112
 поглощение 400, 112
 в атмосфере 375, 400
 в облаках 403
 зависимость 403
 от размера частиц 133
 от угловых размеров детектора 124
 поляризация 112
 рассеяние 112
 геометрическая теория 125
 зависимость
 от длины волны 133
 от размера частиц 133
 закон Релея 115
 многократное 127
 некогерентное 113
 параметры 113
 полидисперсными аэрозолями 132
 полное 112

- Свет**
 принцип Бабние 121
 сечение 120
 теория Ми 116
 угловая интенсивность 121
 упрощенное выражение 126
 физическая теория 125
 цветные явления 128
 частицами неправильной формы 132
Седиментационные ячейки 241
Седиментация частиц 78, 241
 скорость 78
Сетки окулярные 227
Сндероз 325
Силикоз 324
Система дыхательная 327
 осаждение частиц 325
Скруббер
 Вентури 300
 эффективность 301
 Колдера—Фокса 296
 Пиза—Энтони 300
Смертность как следствие атмосферных загрязнений 370
 запыленности 324
Смог 369
 определение 369
 размер капелек 374
 смертность 370
Спектрометр аэрозольный 252
Споры ликоподия 188
Стабилизация капелек монослоями 108
Стефана течение 201
Стокса закон 78
 влияние
 коэффициента формы 81
 скольжения 80
 область применения 78
 поправка Канингэма 80, 149
Стоксовский диаметр 82
Сферичность 222
Счет частиц
 автоматический 236
 во взвешенном состоянии 233
 ошибки 225
 путем конденсационного укрупнения 236
 путем фотографирования 226
 с помощью микроскопа
 оптического 226
 ультрамикроскопа 233
 электронного 229
 седиментационным методом 241
 фотоэлектрическими счетчиками 236
 электростатическими счетчиками 239
Счетчик(и)
 пыли Бауша и Ломба 245
 частиц 236, 239
 с бегущим лучом 256
 ядер Айткена 243
Термопреципитатор
 для определения массовой концентрации 263
 долгодействующий 334
 осциллирующий 231
 с приставкой-селектором 339
Термофорез
 скорость движения частиц 199
 термофоретические силы 196
Тиндалиметрия 135
Тиндаля конус 135
 спектры высшего порядка 135
Томсона—Гиббса уравнение 106
Трубы дымовые 277
Туман, см также Аэрозоли, Капельки, Ин-сектицидные аэрозоли
 образование 16
 определение 383
 размер капелек 382
 рассеяние 395
 свойства 76, 378
 электризация 89, 93
Турбулентность
 атмосферная 273
 влияние на коагуляцию 160
Угловатость 222
Улавливание 394
 влияние электризации 188, 202
 волокнистыми фильтрами 309
 гравитационное 295
 инерционное 180
 каплями 189
 масляными фильтрами 309
 мокрое 300
 оросительными башнями 300
 с предварительной звуковой и ультра-звуковой коагуляцией 315
 скрубберами Вентури 301
 ротоклоном 299
 тканевыми фильтрами 307
 циклоном 297
 электризованными волокнистыми филь-трами 313
 электрофильтрами 202, 303
 Ультразвуковая коагуляция 167, 315
 Ультразвуковое распыление 58
 Ультрамикроскопическая кюветка 233
 Ультрамикроскопия 233
 специальная 235
Факел
 дымовой 272
 определение 373
Феро диаметр 223
Фильтрация 175, 205, 307
 влияние
 размера частиц 211
 скорости газа 212
 электрических зарядов 214
 эффективных столкновений частиц с волокнами 207
 волокнистыми материалами 210, 310
 для отбора проб 244, 315
 качественная теория 206
 промышленная 307
 роль инерции частиц 209
 теоретические исследования 206
Фильтры
 асбесто-целлюлозные 310
 асбесто-шерстяные 310, 343
 бактериальные 352
 бумажные 312
 для двигателей внутреннего сгорания 321
 для определения массовой концентрации 244
 для респираторов 343
 из нержавеющей стали 311
 из стекловолокна 319
 из шлаковаты («стилит») 312
 испытания 320
 путем искусственного запыления 321
 с помощью натриевого пламени 320.
 масляные 309
 мембранные («Миллипор») 244
 пропитанные смолой 310
 пылеемкость 314
 тканевые 307
 электризованные 313
 эффективность 184
 определение 211
Фотолиз 41
Фотофорез 195
Хекслет 334, 340
Цвет пылей как показатель размера частиц 71, 135
Цветовые явления в аэрозолях 135
Циклоны 297
 теория 298
 эффективность 299

Частицы

- агрегированные 72
- адгезия 64
- броуновское движение 84
- вращение 85
- гигроскопичные 109
- диффузия 84
- измерение электрических зарядов 95
- колебания
 - в акустическом поле 169
 - в электрическом поле 95
- метиленового голубого 77, 848
- микроскопия см. Микроскопия
- осаждение на поверхностях 164
- первичные 21, 379
- плотность 84
- поглощающие свет 130
- подвижность 85
- полистироловые 77
- природа 12
- размер см. Размер частиц
- рассеяние света 115
- свободный пробег в неподвижном воздухе 86
- скорость оседания 78, 240
- средний проекционный диаметр 82
- стоксовский диаметр 78
- счет см. Счет частиц
- удельная поверхность 337
- форма 71
 - влияние на коагуляцию 155
- динамический фактор 82
- на скорость падения 81
- хлорида натрия 77
- цветовые явления 71, 135
- электрическая зарядка 86

Шмидта число 105

Электризация

- аэрозолей, полученных путем конденсации и горения 91
- влияние на коагуляцию 162
- диффузией ионов 91
- измерение 95
- потоком ионов 94
- при распылении жидкостей 89
- пылей 87
- распределение зарядов 90
- Электростатическое осаждение 303
- влияние электрического сопротивления пыли 305
- для определения весовой концентрации 264
- для электронной микроскопии 231
- промышленное 303
- теория 202
- эффективность 304

Ядра конденсации 21, 379

- Айткена 379
- гигроскопичные 380
- иодида серебра 390
- ионы в качестве 24, 380
- кислотные 382
- льдообразующие 386
- нерастворимые 21, 382
- при получении монодисперсных аэрозолей 27
- размер 380
- растворимые 23, 380

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Расшифровка сокращенных названий некоторых изданий	8

Часть I

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Глава 1. Введение	10
Классификация аэродисперсных систем	10
Природа аэрозольных частиц	12
Краткий обзор свойств аэрозолей	13
Глава 2. Образование аэрозолей	16
Образование аэрозолей при конденсации	16
Получение монодисперсных аэрозолей путем медленной конденсации пара на ядрах конденсации	27
Образование аэрозолей при смешении газовых потоков, содержащих пары и имеющих разную температуру	32
Получение аэрозолей путем химического взаимодействия в газовой фазе	36
Образование аэрозолей при горении	39
Получение аэрозолей в электрической дуге	40
Получение аэрозолей с помощью фотолиза	41
Специальные конденсационные методы	42
Получение аэрозолей путем диспергирования жидкостей	43
Образование аэрозолей путем диспергирования твердых тел и распыления порошков	62
Литература	66
Глава 3. Некоторые физические свойства аэрозолей	71
Форма и строение частиц	71
Скорость падения частиц	78
Броуновское движение и диффузия	84
Электризация аэрозолей	85
Испарение аэрозольных частиц	98
Литература	109
Глава 4. Оптические свойства аэрозолей	112
Релеевский закон рассеяния	115
Теория Ми	116
Расчеты рассеяния, основанные на геометрической и физической оптике	125
Упрощенное уравнение рассеяния	126
Множественное рассеяние	127
Происхождение цветовых эффектов	128
Поглощающие частицы	130

Полидисперсные аэрозоли и частицы неправильной формы	132
Косвенные оптические методы определения размеров и концентраций частиц	133
Маскировка предметов	140
Литература	142
Глава 5. Коагуляция	146
Кинетика броуновской коагуляции	148
Уравнение коагуляции моодисперсных аэрозолей	149
Факторы, влияющие на скорость коагуляции	151
Коагуляция аэрозолей при перемешивании	160
Коагуляция электрически заряженных частиц	162
Коагуляция в акустическом поле	166
Литература	173
Глава 6. Осаждение и фильтрация	175
Оседание	176
Оседание и диффузия	177
Оседание при течении через канал	178
Инерционное осаждение частиц на препятствиях	180
Инерционное осаждение на падающих каплях	189
Инерционное осаждение из прямоугольных и круглых струй	192
Осаждение в поле температурного градиента	195
Осаждение под действием градиента концентрации пара	201
Осаждение в электрическом поле	202
Фильтрация аэрозолей	205
Литература	216
Глава 7. Методы отбора проб и исследования аэрозолей	220
«Средние» размеры и распределение частиц по размерам	221
Ошибки при счете частиц	225
Техника счета и определения размеров осажденных частиц	226
Определение числа и размеров частиц во взвешенном состоянии	233
Автоматические методы счета взвешенных частиц	236
Определение размеров частиц по скорости их оседания	240
Методы осаждения аэрозолей для определения числа и размера частиц	241
Автоматические методы исследования частиц в осадке	255
Изокинетический отбор проб	257
Определение удельной поверхности	262
Методы определения весовой концентрации аэрозолей	263
Литература	266
Глава 8. Диффузия аэрозолей в атмосфере	271
Турбулентная диффузия и турбулентность	273
Осаждение аэрозолей из атмосферы	279
Перенос аэрозолей на большие расстояния	287
Литература	289

Часть II

АЭРОЗОЛИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И В АТМОСФЕРЕ

Введение	292
Глава 9. Улавливание	294
Гравитационное осаждение	295
Сухое инерционное и центробежное осаждение	296
Мокрое пылеулавливание	300

Электростатическое осаждение	303
Фильтрация	307
Звуковая и ультразвуковая коагуляция	315
Отбор проб и определение эффективности пылеулавливания	315
Специальные методы испытаний фильтров	320
Литература	321
Глава 10. Аэрозоли, опасные для здоровья	324
Классификация	324
Природа пневмокониозов	325
Отбор проб в гигиенических исследованиях	330
Максимальные допустимые концентрации пыли	333
Методы отбора проб из окружающей среды	334
Индивидуальная защита от аэрозолей	341
Испытание фильтров для респираторов	346
Радиоактивные аэрозоли	348
Микробиологические аэрозоли	350
Табачный дым	356
Пожары и взрывы пылей	357
Литература	359
Глава 11. Атмосферные загрязнения	364
Загрязнение воздуха дымом	365
Смог	369
Химические загрязнения	371
Определение аэрозольных загрязнений в атмосфере	371
Вред, причиняемый воздушными загрязнениями	375
Литература	376
Глава 12. Аэрозоли в метеорологии	378
Облака, туман и дымка	378
Физика природных облаков	379
Искусственное образование ядер в облаках	389
Искусственное рассеяние туманов	395
Обледенение самолетов	396
Видимость в атмосфере	400
Литература	403
Глава 13. Некоторые области применения аэрозолей	407
Применение в промышленности	407
Применение в медицине	408
Маскирующие и сигнальные дымы	410
Применение в сельском хозяйстве и для борьбы с вредителями	413
Литература	418
Предметный указатель	420