

УДК 544.34+544.015+544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ СЕРЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ

© 2013 г. С. В. Валиулин*, В. В. Карасев*, С. В. Восель*., **, А. А. Онищук*., **

*Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

**Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 14.03.2012 г.

Исследована гомогенная нуклеация пара серы в ламинарной проточной камере. Концентрация и распределение по размерам образующихся аэрозольных частиц были измерены диффузионным спектрометром аэрозоля ДСА и модифицированным фотоэлектрическим счетчиком частиц ПК.ГТА-0.3-002. Методом рентгенофазового анализа исследована кристаллическая структура образующихся частиц. Гравиметрическим методом определена скорость испарения серы из лодочки и профиль массы осадка на стенке камеры вдоль аксиальной координаты. Аксиальные и радиальные профили температуры измерены с помощью хромель-алюмелевой термопары. Из решения задачи массопереноса найдено распределение концентрации пара в камере и рассчитано пересыщение. Разработан экспериментальный малотрудоемкий метод отсечки пересыщения, позволяющий быстро определить положение зоны, где нуклеация происходит с наибольшей скоростью. Найденное с применением этого метода положение зоны нуклеации хорошо согласуется с расчетами такового, основанными на экспериментальных данных и теоретическом расчете скорости нуклеации с помощью строгой формулы, полученной недавно на основе работ Кусаки, Рейса и кинетической теории жидкости Френкеля. Основываясь на данной формуле и на экспериментальных данных по нуклеации, рассчитано поверхностное натяжение образующихся в результате нуклеации критических зародышей серы. Установлено, что для интервала температур 312–319 К критические зародыши имеют радиус поверхности натяжения $R_s \approx 10.6 \text{ \AA}$, а их поверхностное натяжение $\sigma = 72.5 \pm 1.1 \text{ дин/см}$. Поверхностное натяжение критических зародышей серы в данном температурном диапазоне оказалось постоянным и примерно на 5% выше, чем для плоской поверхности.

DOI: 10.7868/S0023291213010114

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучению их свойств. Область применения таких материалов включает производство газовых сенсоров [1], производство нанокерамики [2, 3], плазменное нанесение наночастиц на поверхность с целью упрочнения материалов [4, 5], создание наноразмерных форм лекарственных средств [6–8] и многое другое.

Термодинамические свойства межфазной поверхности полностью характеризуются функцией состояния, которая называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением σ . В строгой теории межфазной поверхности Гиббса [9] эта величина является функцией радиуса R_s кривизны поверхности. Знание поверхностного натяжения как функции радиуса важно при исследовании коллоидных систем

(процессы образования, термодинамическая стабильность, старение и т.д.). На настоящем этапе развития науки и техники невозможно напрямую измерить поверхностное натяжение для наночастиц. В литературе имеются работы, посвященные теоретическим расчетам σ малых капель в зависимости от их радиуса R_s . Для этого чаще всего используют теорию функционала плотности [10–12], метод молекулярной динамики [13, 14] и моделирование методом Монте-Карло [15]. Однако данные расчеты могут быть сделаны лишь для довольно узкого класса модельных систем в приближении парного взаимодействия (потенциал Ленард-Джонса и его модификации). Для реальных систем требуются другие подходы, позволяющие определить поверхностное натяжение малых капель. Так, скорость нуклеации является функцией σ , поэтому можно использовать экспериментально измеренные параметры гомогенной нуклеации (скорость, температуру и пересыщение)

для расчета $\sigma(R_s)$ [16]. Однако классическая теория нуклеации (КТН) зачастую дает расхождение с экспериментально измеренными скоростями нуклеации на десятки порядков [17, 18]. Причина этого состоит в том, что КТН использует поверхностное натяжение для плоской поверхности, т.е. не учитывает зависимость этого параметра от радиуса критического зародыша.

Еще одним недостатком КТН является то, что она не учитывает вклад в свободную энергию от поступательного и вращательного движения критического зародыша. Впервые на важность такого учета обратил внимание Френкель [19]. Однако он не смог найти способ этого учета. Лоте и Паунд [20, 21] предложили использовать для расчета поправочного множителя гипотетический равновесный процесс, придуманный Гиббсом [9], и теоретически оценили его величину, которая составила $\sim 10^{17}$ для капли из ста молекул воды. Строгая теория для расчета поправочного множителя по схеме Лоте–Паунда была разработана лишь в 2006 г. [22]. Численный расчет, проведенный Кусакой, для случая ленард-джонсовской системы дал значения поправочного множителя от 10^9 до 10^{13} в зависимости от температуры [22]. Важно отметить, что полученная Кусакой формула в принципе применима для любой реальной системы. В частности, теория Лоте–Паунда и Кусаки для поправочного множителя автоматически учитывает зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли. Недостатком формулы Кусаки является то, что ее можно фактически использовать лишь для численных расчетов простейших систем типа благородных газов. Недавно в работе [23] была предложена аналитическая формула для поправочного множителя. Формула основана на: 1) теории Кусаки [22], 2) теории Рейсса [24, 25], учитывающей поступательные степени свободы центра масс капли, 3) кинетической теории жидкости Френкеля [19]. Оказалось, что расчет по этой формуле дает результаты, очень слабо отличающиеся от численного расчета Кусаки [22, 23]. Таким образом, в настоящее время есть аналитическая формула для поправочного множителя, пригодная для расчета любой реальной системы. На ее основе в [26] была получена строгая формула для скорости нуклеации, учитывающая зависимость $\sigma(R_s)$ и поступательно-вращательный поправочный множитель, которая позволяет вычислять поверхностное натяжение критического зародыша из экспериментальных данных по нуклеации.

В литературе имеется много работ [27–32], посвященных изучению нуклеации органических веществ, и существенно меньше работ по исследованию нуклеации простых веществ, в основном, металлов первой и второй групп периодической таблицы [16, 18, 33, 34]. Работ, посвященных

исследованию нуклеации неметаллических простых веществ, практически нет. Это было одной из причин выбора серы в качестве объекта изучения в данной работе. Исследование нуклеации в пересыщенном паре серы представляет интерес и в прикладном аспекте. В частности, сера в виде ультрадисперсного порошка (наночастиц) может быть использована при производстве полимеров [35], в сельском хозяйстве и медицине [36–38]. Использование лития и серы в конструкции аккумуляторов для портативных электроустройств может увеличить их емкость в 2 раза по сравнению со стандартными литий-ионными батареями [39, 40].

Эффективность применения серы в виде ультрадисперсного порошка во многом определяется методом его генерации. Получение наночастиц серы из раствора [35, 38, 41, 42] в процессе химических реакций между веществами-предшественниками является в настоящее время наиболее распространенным способом их генерации. При этом чистота финального продукта задается чистотой растворителя и эффективностью отделения продукта от растворителя и побочных продуктов реакции. Это усложняет технологию получения наночастиц. Преодолеть данную проблему можно, генерируя наночастицы в газовой фазе через стадию образования зародышей новой фазы в пересыщенном паре (нуклеацию).

Преимуществами такого способа генерации являются возможность организации непрерывного производства наночастиц в проточном реакторе, высокая чистота целевого продукта, простота регулирования размера и концентрации.

В литературе имеется практически единственная работа [43] по исследованию гомогенной нуклеации серы из пересыщенного пара. Эксперименты были проведены в термодиффузионной камере и получена зависимость критического пересыщения от температуры в диапазоне 360–460 К. Однако термодиффузионная камера применима лишь для сравнительно небольших скоростей нуклеации (10^{-2} – 10^2 см $^{-3}$ с $^{-1}$ [17, 27, 44]). Поэтому представляет интерес исследование нуклеации серы с помощью ламинарной проточной диффузионной камеры, применимой для диапазона скоростей нуклеации 10 – 10^8 см $^{-3}$ с $^{-1}$ [17, 28, 45].

В данной работе ставилась задача исследовать процесс образования аэрозоля серы в ламинарной проточной камере, который включает конденсационное осаждение пара на стенках, нуклеацию в пересыщенном паре, конденсационный рост частиц в газовой фазе, коагуляцию частиц. В ходе исследования планировалось измерить скорость нуклеации, температуру нуклеации и пересыщение и на основе этих данных определить поверхностное натяжение наночастиц серы.

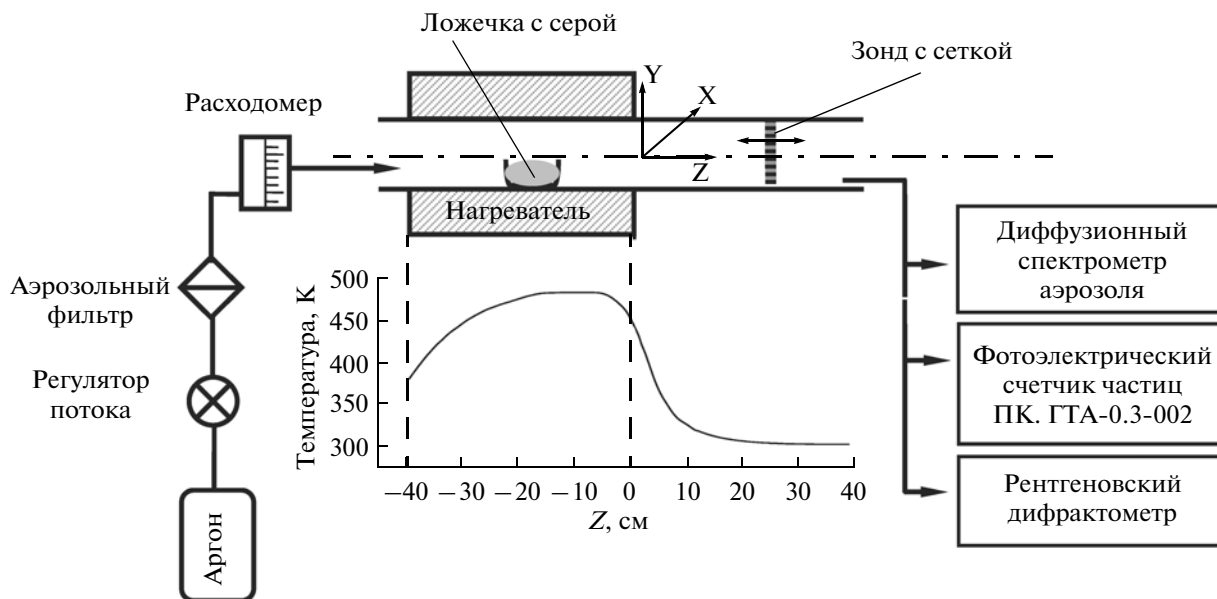


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для изучения гомогенной нуклеации серы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Проточная камера представляет собой горизонтальную стеклянную трубку с внутренним диаметром 1.18 см и внешним нагревателем. Координата Z направлена по оси реактора в направлении потока; за ноль принимается точка на выходном срезе нагревателя.

На вход реактора подавали поток аргона высокой чистоты, объемная скорость потока $U = 15 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (при стандартных условиях). Стеклянную ложечку с навеской элементарной серы (ОСЧ 15-3) помещали в изотермическую зону внутри реактора (рис. 1), где достигается плато с максимальной температурой в камере (обозначим $T_{\text{исп}}$). Эту область образования пара назовем зоной испарения. При движении с потоком аргона температура пара понижается; он становится насыщенным, а затем и пересыщенным, происходит его частичная конденсация на внутренней поверхности реактора. При достижении пересыщения, близкого к максимальному, наблюдается гомогенная нуклеация в объеме реактора с последующим ростом аэрозольных частиц.

Концентрацию частиц аэрозоля на выходе из реактора измеряли диффузионным спектрометром аэрозолей (ДСА) [46–48], состоящим из диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя аэрозольных частиц и оптического счетчика частиц. Принцип действия прибора основан на восстановлении распределения наночастиц по размерам из известной зависимости их коэффициента диффузии от размера [49]. Для этого изме-

ряются коэффициенты проскока аэрозольных частиц через наборы сеток (секции диффузионной батареи). Частицы, прошедшие данную секцию, направляются в конденсационную камеру, где укрупняются до оптически регистрируемого размера. Затем концентрация этого аэрозоля измеряется с помощью оптического счетчика. Аналогичная процедура выполняется для каждой секции. Разработаны математическая модель и компьютерный код решения обратной задачи [46], что позволяет восстановить распределение по размерам наночастиц из их коэффициентов проскока через секции диффузионной батареи. Спектрометр позволяет измерять концентрацию аэрозоля в диапазоне $10\text{--}5 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ и распределение по размерам наночастиц в диапазоне 3–250 нм.

Для частиц крупнее 250 нм распределение по размерам измеряли с помощью модифицированного фотоэлектрического счетчика аэрозольных частиц ПК.ГТА-0.3-002 [50]. Этот прибор регистрирует световые импульсы от одиночных частиц, проходящих через освещенный объем. По известной зависимости амплитуды импульса от размера частицы восстанавливается распределение по размерам. Технически задача реализуется путем оцифровки сигнала рассеяния света 16-разрядным АЦП USB3000 с дальнейшим амплитудным анализом и накоплением гистограммы распределения частиц по размерам на ПК. Данный прибор позволяет измерять концентрацию частиц до 10^5 дм^{-3} и распределение по размерам в диапазоне от 0.3 до 5 мкм. Для понижения концентрации аэрозольных частиц до рабочего диапазона счетчика использовали неселективные

разбавители [51]. Суммарный коэффициент разбавления был 120 крат.

Кристаллическую структуру наночастиц серы исследовали с помощью рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Приблизительное местоположение зоны гомогенной нуклеации в реакторе находили экспериментально модифицированным методом отсечки пересыщения [52–54]. Для этого в трубку перпендикулярно потоку вводили круглую металлическую сетку диаметром, равным внутреннему диаметру трубки (рис. 1). Конструкция позволяла помещать сетку в различных положениях вдоль аксиальной координаты Z . Для каждого положения сетки измеряли концентрацию аэрозоля на выходе из реактора. Суть методики состоит в следующем: пар, проходящий с потоком аргона через сетку в канале реактора, частично конденсируется на ней. Концентрация пара после сетки падает, в результате чего понижается скорость нуклеации (вплоть до ее прекращения) в зоне ниже по потоку. Таким образом, сетка, расположенная в реакторе внутри зоны нуклеации, подавляет процесс после себя, и на выходе регистрируются частицы, возникшие до сетки. Серия измерений концентрации на выходе из реактора при различных положениях сетки позволяет найти приблизительное место зоны гомогенной нуклеации. В экспериментах использовали стальную сетку, имеющую следующие параметры: диаметр волокна $d = 0.3$ мм, толщина $h = 0.77$ мм, плотность упаковки (доля объема сетки, занятая волокнами) $\alpha_f = 0.21$.

Распределение массы осадка серы на стенке реактора по длине трубки (координате Z) измеряли следующим образом. При стационарных условиях эксперимента (номинальная скорость потока, температура $T_{исп}$) осадок серы накапливали на стенке трубки реактора в течение определенного времени; далее после выключения реактора трубку разрезали на цилиндрические фрагменты длиной 1.5 см. Массу осадка определяли взвешиванием на аналитических весах фрагмента трубки с серой и без серы, которую удаляли испарением в пламени газовой горелки. Массу осадка серы на фильтре, установленном на выходе из камеры ($Z = 40$ см), определяли из разницы массы фильтра до и после эксперимента. Баланс массы между серой, испарившейся из ложечки, и серой, осевшей на стенке трубки и фильтре, был сведен с точностью 1%.

Аксиальные и радиальные профили температуры внутри реактора измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары с диаметром спаев 100 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены экспериментально измеренная зависимость скорости испарения серы от температуры в зоне испарения, а также зависимость, рассчитанная по изменению давления насыщенного пара $P_{нас}$ с температурой [55, 56]: $\ln P_{нас} (\text{Па}) = 24.3 - 8933.1/T$. В этом расчете принимали (будет обосновано ниже), что средняя молярная масса серы в паре составляет 240 г моль^{-1} . Из рис. 2 видно, что в зоне испарения пар является ненасыщенным.

На рис. 3 представлена концентрация частиц N , измеренная с помощью ДСА на выходе из реактора (при $Z = 40$ см), как функция температуры $T_{исп}$ в зоне испарения.

В данной работе были выполнены три серии измерений при значениях $T_{исп}$ в зоне испарения, равных 472, 480 и 486 К. Процедура обработки измерений рассмотрена на примере экспериментальных данных, полученных при $T_{исп} = 480$ К.

Гистограмма распределения по размерам приведена на рис. 4. Средний размер аэрозольных частиц составил 0.5 мкм, среднеквадратичное отклонение 0.1 мкм.

Рентгенограмма частиц серы, отобранных на выходе из реактора, приведена на рис. 5. Положения и интенсивности дифракционных максимумов наиболее близки к данным карточки № 24-0733 базы данных Powdered Diffraction Fib [57], соответствующей орторомбической сере, т.е. наиболее стабильной модификации. Аналогичный результат представлен в литературе [41] для случая получения наночастиц серы путем химических реакций в растворе.

На рис. 6а приведена аксиальная зависимость плотности массы осадка, осевшего на внутренней поверхности трубки реактора за время эксперимента (35 мин). Профили температуры по оси и у стенки реактора показаны на рис. 6б. Поле температуры для участка Z от 10 до 25 см приведено на рис. 7.

Используя метод отсечки пересыщения, получили зависимость концентрации аэрозольных частиц, регистрируемых на выходе из реактора, от положения сетки по координате Z . Данные представлены на рис. 6в.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем кривую концентрации аэрозольных частиц на выходе из реактора при различных положениях сетки внутри трубки (рис. 6в). В первую очередь рассмотрим поведение этой кривой для крайних участков. Когда сетка помещается в положение $Z \leq 0$ см (т.е. в горячей зоне реактора), концентрация на выходе равна примерно 9000 см^{-3} . Такая же концентрация ре-

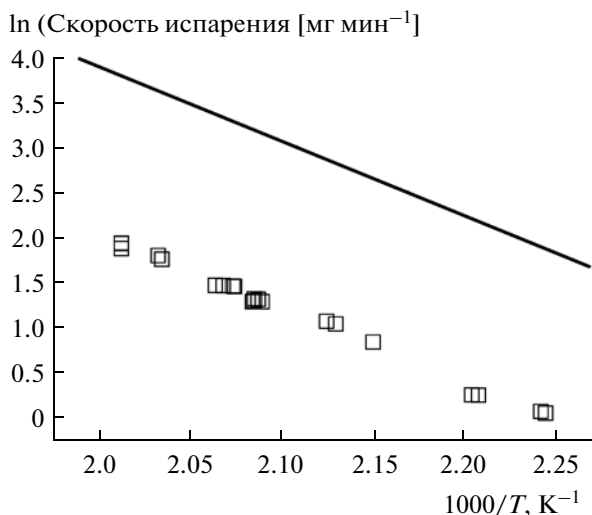


Рис. 2. Экспериментально измеренная скорость испарения серы из ложечки в зависимости от температуры в зоне испарения (квадратики) и скорость испарения, рассчитанная из давления насыщенного пара (сплошная линия).

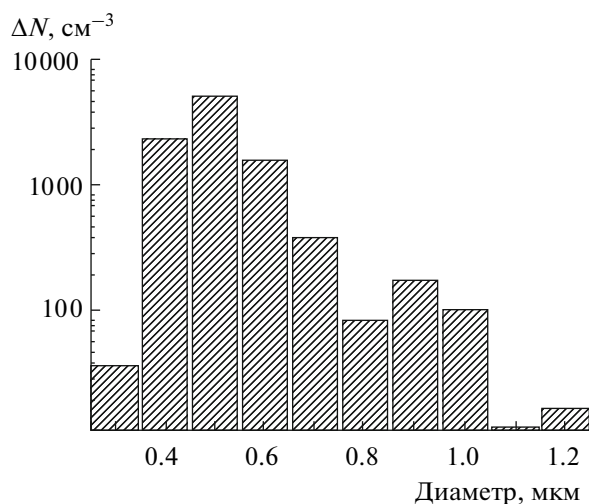


Рис. 4. Гистограмма распределения по размерам аэрозольных частиц серы. Отбор осуществлялся при $Z = 40$ см, $T_{\text{исп}} = 480$ К.

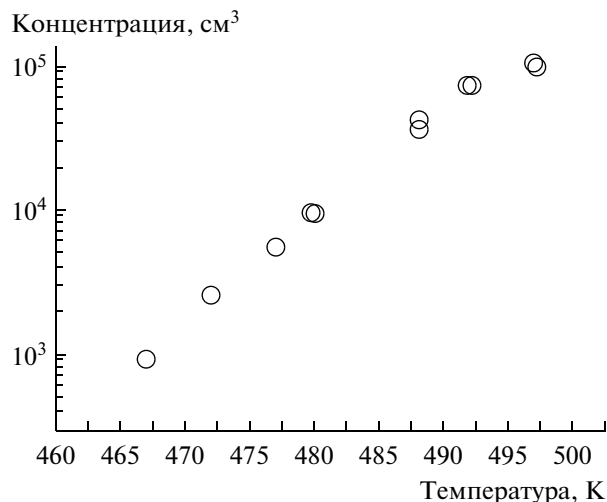


Рис. 3. Зависимость концентрации частиц аэрозоля на выходе из реактора ($Z = 40$ см) от температуры $T_{\text{исп}}$ в зоне испарения.

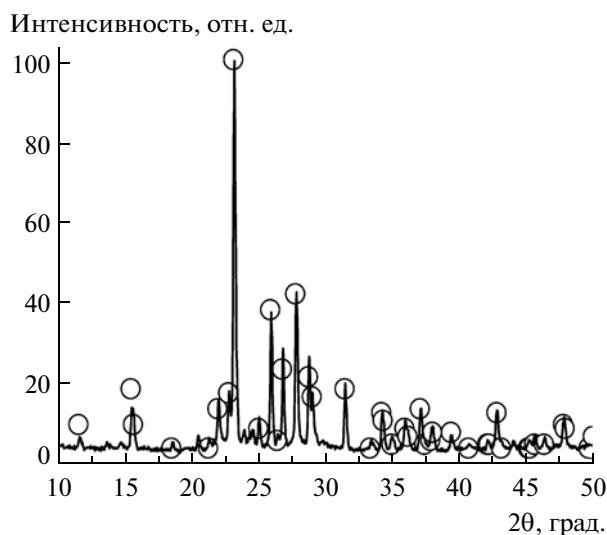


Рис. 5. Рентгенограмма порошка наночастиц серы, полученных при $T_{\text{исп}} = 480$ К (сплошная линия) и данные из [57], соответствующие орторомбической сере (кружки).

гистрируется в случае реактора без сетки. Из хода кривой осадка (рис. 6а) видно, что пар не осаждаётся на стенке до $Z = 0$, отсюда следует, что в данной области пересыщение $S < 1$. Очевидно, что и конденсация пара на сетке в этой области не происходит. Таким образом, при $Z \leq 0$ см сетка не влияет на процесс нуклеации ниже по потоку.

Когда сетка находится в конце канала реактора ($Z \geq 30$ см), она не задерживает частицы. Кроме того, поскольку концентрация частиц на выходе оказывается такой же, как и при отсутствии сетки, очевидно, что процесс уже завершён, т.е. все

частицы образуются перед сеткой. По мере перемещения сетки от $Z = 30$ см до $Z \approx 7$ см наблюдается уменьшение концентрации аэрозольных частиц на выходе. Это легко объяснить тем, что сетка находится в области активного образования частиц, и падение концентрации частиц связано с тем, что пар частично конденсируется на сетке, в результате чего пересыщение после сетки понижается и тем самым подавляется нуклеация ниже по потоку. Наиболее крутой наклон кривой находится на участке 10–22 см. Отсюда можно сделать

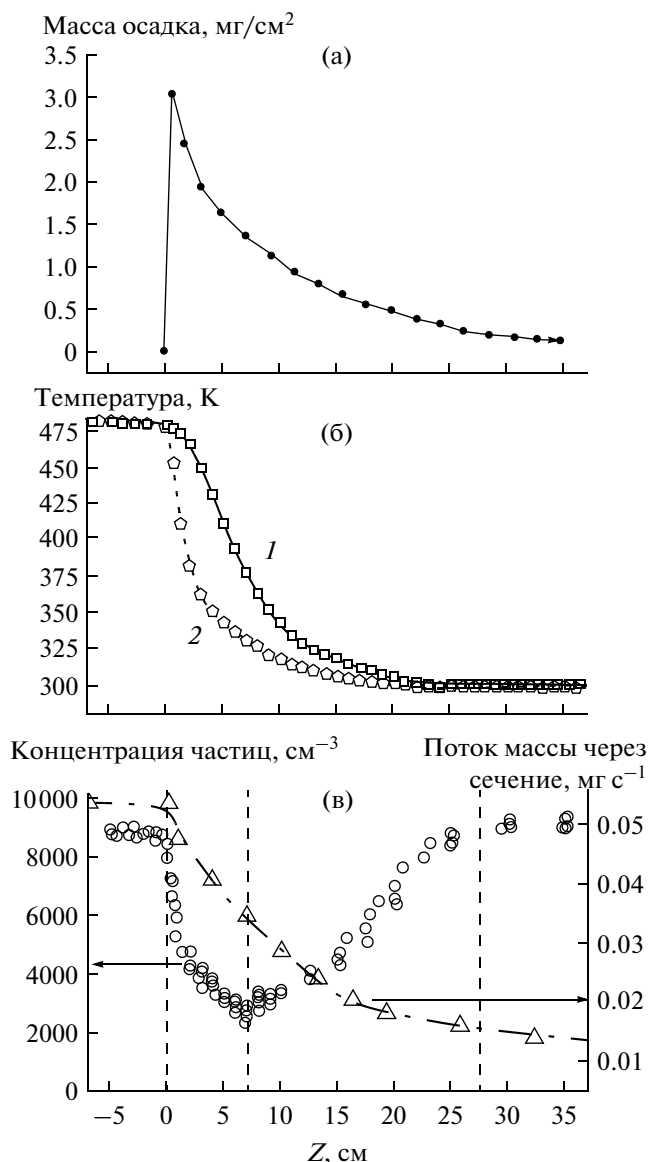


Рис. 6. Изменение вдоль оси реактора: (а) – массы осадка серы на стенке трубки (время эксперимента 35 мин); (б) – температуры по оси трубки (1) и у ее стенки (2); (в) – концентрации аэрозольных частиц на выходе из реактора как функция положения сетки в реакторе (кружки) и потока пара серы $W(Z)$ (треугольники + штрихпунктирная линия). $T_{\text{исп}} = 480$ К.

вывод, что нуклеация идет наиболее интенсивно именно на этом участке.

Чтобы рассчитать скорость нуклеации в зоне $Z \approx 10\text{--}22$ см, необходимо определить пересыщение в этой зоне. Это, в свою очередь, требует знания распределения концентрации пара серы $n(r, Z)$, где r – радиальная координата.

Уравнение массопереноса в цилиндрических координатах имеет вид [58]:

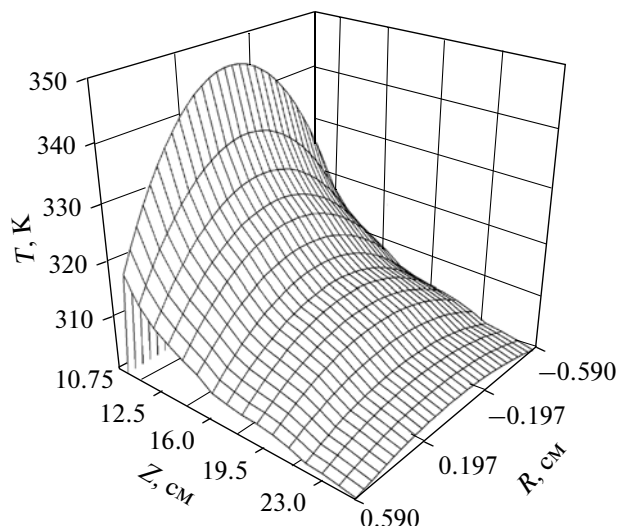


Рис. 7. Экспериментально измеренное поле температуры для случая $T_{\text{исп}} = 480$ К. Шаг измерения – 200 мкм, диаметр спая термопары – 100 мкм.

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial Z^2} \right) = \frac{\partial n}{\partial t} + u_r \frac{\partial n}{\partial r} + u_z \frac{\partial n}{\partial Z}, \quad (1)$$

где u_r , u_z – соответственно, осевая и радиальная скорости течения газа, D – коэффициент диффузии, n – числовая концентрация молекул в паре. Отметим, что пар серы состоит из молекул S_8 , S_7 , S_6 , парциальное давление которых как функция температуры приведено в [55]. Используя эти данные, легко получить величину средней мольной массы M . Расчет показывает, что при изменении температуры от 300 до 380 К величина M изменяется незначительно, от 240 до 237 г моль $^{-1}$. Поэтому будем считать, что $M \approx 240$ г моль $^{-1}$. Необходимо отметить, что уравнение (1) не учитывает термодиффузию, однако ниже будет показано, что в нашем случае вкладом термодиффузии можно пренебречь.

В случае установившегося осесимметричного прямолинейного ламинарного потока [58, 59] имеем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad u_r = 0, \quad u_z \approx \frac{2U}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right],$$

где $U = 15$ см 3 с $^{-1}$ – объемная скорость потока, R – радиус трубы.

Примем, что вклад аксиальной диффузии в массоперенос пренебрежимо мал, т.е.

$$u_z \frac{\partial n}{\partial Z} \gg D \frac{\partial^2 n}{\partial Z^2}.$$

Тогда уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} = \frac{2U}{\pi R^2 D} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial n}{\partial Z}. \quad (2)$$

Зависящий от температуры коэффициент диффузии D в камере можно найти, воспользовавшись следующим выражением [60]:

$$D = \frac{3(kT)^{3/2}}{16P(r_{Ar} + r_S)^2} \sqrt{\frac{2(m_{Ar} + m_S)}{\pi(m_{Ar}m_S)}}, \quad (3)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, P – давление аргона, m_{Ar} , m_S – массы молекул аргона и серы соответственно, r_{Ar} , r_S – радиусы молекул аргона и серы соответственно ($r_{Ar} \approx 0.18$ нм [60], $r_S \approx 0.37$ нм). Радиус r_S определяли из объема молекулы серы в конденсированной фазе ($\rho = 1.81$ г см⁻³ – плотность жидкой серы при температуре плавления 386 К). Как видно из рис. 7, при $Z \approx 11$ см температура между осью и стенкой изменяется в интервале 330–310 К, это, согласно формуле (3), приводит к изменению коэффициента диффузии менее чем на 10%. Поэтому коэффициент диффузии можно считать постоянным. Аналитическое решение уравнения (2) при $D = \text{const}$ с граничными условиями:

а) развитый ламинарный профиль скорости;

б) однородный радиальный профиль концентрации пара в точке $Z_k \approx 0$ см (начало конденсации на стенке, рис. 6а);

в) равная нулю концентрация пара при $r = R$ на участке $Z > Z_k$,

имеет следующий вид [58, 59]:

$$\frac{n(r, Z)}{n_{\text{вх}}} = \sum_{g=0}^{\infty} A_g \Psi_g(r) \exp(-\lambda_g^2 Z), \quad (4)$$

где $n_{\text{вх}}$ – концентрация пара в точке Z_k ; $\Psi_g(r)$, A_g , λ_g для $g = 0-5$ табулированы в [58].

Всю длину трубы, в которой протекает массообмен, можно подразделить на два участка [58]. На первом, начальном участке происходит формирование профиля концентрации, радиальное распределение изменяется по длине от первоначального (при Z_k) до некоторого предельного $\Psi_0(r)$. На втором участке (стабилизированного массообмена) радиальное распределения концентрации не изменяется по длине трубы, хотя абсолютное значение концентрации изменяется. Длину начального участка l_H можно определить из выражения [58]

$$\frac{l_H}{d} = 0.055 \text{Pe},$$

где d – диаметр трубы, Pe – число Пекле [49]: $\text{Pe} = \frac{d\bar{u}}{D}$, \bar{u} – средняя по сечению линейная скорость газа.

Для условий проведения эксперимента: $T \approx 400$ К, $D \approx 0.1$ см² с⁻¹, $\bar{u} \approx 13.76$ см с⁻¹ находим, что $l_H \approx 10.5$ см. Тогда для участка $Z \geq 11$ см уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{n(r, Z)}{n_{\text{вх}}} = A_0 \Psi_0(r) \exp(-\lambda_0^2 Z). \quad (5)$$

Согласно [58], $\Psi_g(0) = 1$, тогда из выражения (5) получаем

$$n(r, Z) = n(0, Z) \Psi_0(r). \quad (6)$$

Зависимость $n(0, Z)$ (рис. 8) для $Z = 10-25$ см можно найти из уравнения

$$W(Z) = \int_0^R u_z(r, Z) n(r, Z) \frac{M}{N_A} 2\pi r dr,$$

где $W(Z)$ – поток пара через сечение трубки (масса, проходящая через сечение трубки за единицу времени), N_A – число Авогадро. Поток $W(Z)$ (рис. 6в) рассчитывали из разницы масс серы, испарившейся из ложечки (рис. 2), и серы, оседающей за единицу времени на участке поверхности трубки, который расположен левее сечения, имеющего координату Z (рис. 6а).

Решая задачу массообмена, находили поле концентрации $n(r, Z)$ по уравнению (6). Далее, считая пар серы идеальным газом, из $n(r, Z)$ рассчитывали пересыщение $S(r, Z) = \frac{P_S(r, Z)}{P_{\text{нас}}(r, Z)}$, где

$P_S(r, Z) = n(r, Z)kT(r, Z)$ – локальное парциальное давление пара серы, $P_{\text{нас}}(T)$ – локальное давление насыщенного пара серы ($\ln P_{\text{нас}}(\text{Па}) = 24.3 - 8933.1/T$ [55, 56]). Результаты расчета поля пересыщения приведены на рис. 9.

Имея приближенное решение задачи в виде поля концентрации $n(r, Z)$, можно оценить вклад термодиффузии в радиальный поток j в интересующей нас области $Z \geq 11$ см. Радиальный поток пара j имеет вид [61]

$$j = -\frac{D}{kT} \left[\frac{\partial P_S(r, Z)}{\partial r} + k_T P_{\text{общ}} \frac{\partial \ln T(r, Z)}{\partial r} \right], \quad (7)$$

где $P_{\text{общ}} \approx P \approx 1$ атм – общее давление в камере, k_T – термодиффузионный коэффициент. Величина k_T может быть оценена из выражения [61]

$$k_T = x_S x_{Ar} \frac{M - M_{Ar}}{x_S M + x_{Ar} M_{Ar}} (2 - \zeta),$$

где x_S и x_{Ar} – мольные доли пара серы и аргона соответственно, $M_{Ar} = 40$ г моль⁻¹ – мольная масса

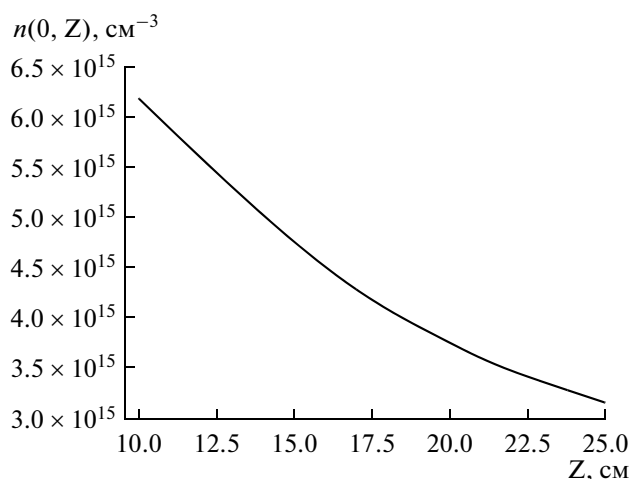


Рис. 8. Изменение концентрации пара по оси канала реактора. $T_{\text{исп}} = 480$ К.

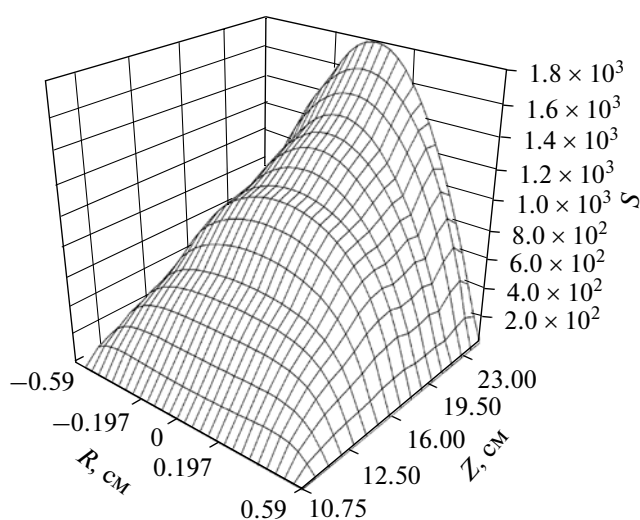


Рис. 9. Рассчитанное поле пересыщения для случая $T_{\text{исп}} = 480$ К.

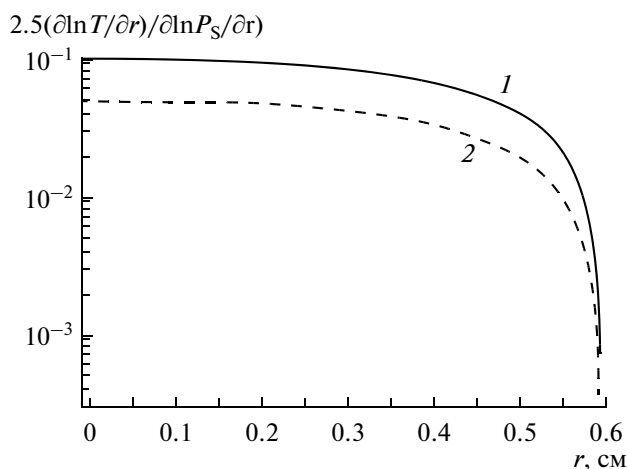


Рис. 10. Отношение термодиффузионного потока молекул пара к диффузионному при $Z = 11$ (1) и 16 см (2).

аргона, $\zeta = 1.5$ – показатель степени при температуре в уравнении (3).

В интересующей нас области $x_S = \frac{P_S(r, Z)}{P_{\text{общ}}} < 10^{-4}$, $x_{\text{Ar}} \approx 1$; тогда $k_T \approx 2.5 \frac{P_S(r, Z)}{P_{\text{общ}}}$, и выражение (7) можно записать в виде

$$j = -\frac{D}{kT} P_S(r, Z) \left(\frac{\partial \ln P_S(r, Z)}{\partial r} + 2.5 \frac{\partial \ln T(r, Z)}{\partial r} \right),$$

где первый член суммы, как и в уравнении (7), описывает собственно диффузию, а второй – термодиффузию. На рис. 10 приведено отношение $2.5 \frac{\partial \ln T}{\partial r}$ к $\frac{\partial \ln P_S}{\partial r}$ для $Z = 11$ см, где имеется наиболее большой градиент температуры. Для сравнения приведено также это отношение для $Z = 16$ см. Как видно из рис. 10, при $Z \geq 11$ см вклад термодиффузии в общий радиальный поток составляет не более 10%, и им можно пренебречь.

При нуклеации и дальнейшем конденсационном росте происходит истощение пара в объеме реактора, однако, уменьшением концентрации пара за счет образования частиц можно пренебречь. Действительно, средний диаметр частиц на выходе из камеры составляет примерно 500 нм (рис. 4), а их концентрация – 9000 см^{-3} , тогда за 35 мин на образование этих частиц расходуется 3.7×10^{-2} мг пара. За это же время на фильтр, установленный на выходе из камеры, оседает примерно 20 мг серы. Таким образом, масса, оседающая на фильтр, в 540 раз больше переходящей в частицы, т.е. основная часть серы находится в составе пара.

Для определения поверхностного натяжения критических зародышей серы воспользуемся выражением для скорости нуклеации [23, 26]:

$$J = 6 \times 10^2 \pi^{7/2} S n_{\text{нас}} \frac{\rho^2 R_S^9 v_{\text{max}}^3}{(m k T)^{3/2}} \sqrt{\frac{\sigma M}{N_A}} \exp\left(-\frac{4\pi R_S^2 \sigma}{3kT}\right), \quad (8)$$

где S – пересыщение, ρ – плотность серы в конденсированной фазе, σ – поверхностное натяжение, m – масса атома серы, v_{max} – дебаевская частота для макроскопической аморфной фазы: $v_{\text{max}}^3 \approx \frac{V^3}{V_s}$, v – скорость распространения звуковых волн в аморфной фазе (поскольку скорость распространения звуковых волн в аморфной фазе серы неизвестна, была взята скорость для жидкой серы $v \approx 1400$ м/с [56]), $V_s \approx 2.94 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ – объем атома серы, R_S – радиус поверхности натяжения критического зародыша, который удовлетворяет уравнению Кельвина [26]:

$$R_S = \frac{2\sigma M}{kT\rho N_A \ln S}. \quad (9)$$

Параметры нуклеации аэрозольных частиц

$T_{\text{исп}} = 472 \text{ К}$ $\sigma = 72.9 \pm 1.1 \text{ дин/см}$ $\sigma/\sigma_{\infty} = 1.05$ $V_{\text{эф}} = 0.77 \text{ см}^3$	A	$\langle A \rangle$	δA	$A_{\text{макс}}$
	$J, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	4.5×10^4	—	2.6×10^5
	$T, \text{ К}$	312	4.3	313
	$\ln S$	7.06	0.27	7.06
	$R_s, \text{ \AA}$	10.55	0.1	10.53
$T_{\text{исп}} = 480 \text{ К}$ $\sigma = 72.3 \pm 1.1 \text{ дин/см}$ $\sigma/\sigma_{\infty} = 1.05$ $V_{\text{эф}} = 0.72 \text{ см}^3$	$J, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	1.9×10^5	—	6.2×10^5
	$T, \text{ К}$	314	4.1	317
	$\ln S$	7	0.24	6.87
	$R_s, \text{ \AA}$	10.58	0.1	10.58
	$T_{\text{исп}} = 486 \text{ К}$ $\sigma = 72.7 \pm 1.1 \text{ дин/см}$ $\sigma/\sigma_{\infty} = 1.06$ $V_{\text{эф}} = 0.52 \text{ см}^3$	$J, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	8.9×10^5	—
$T, \text{ К}$		319	3.5	321
$\ln S$		6.94	0.2	6.8
$R_s, \text{ \AA}$		10.63	0.07	10.62

Из рис. 6б видно, что в области наиболее интенсивной нуклеации $Z \approx 10\text{--}22 \text{ см}$ температура в реакторе ниже температуры плавления серы, поэтому критические зародыши должны образовываться твердыми, но, согласно правилу ступеней Освальда [62], критический зародыш должен иметь аморфную структуру. Поэтому параметр σ , входящий в уравнение (8), соответствует поверхностному натяжению аморфной серы (переохлажденной жидкости).

Скорость нуклеации J есть число частиц критического размера, образующихся в единице объема в единицу времени. Проинтегрировав эту величину по всему объему $V_{\text{реакт}}$ нашей системы, получим общее число таких частиц Σ , образующихся в реакторе за единицу времени:

$$\Sigma = \int_{V_{\text{реакт}}} J dV. \quad (10)$$

После образования эти частицы, вплоть до их выхода из реактора, растут за счет конденсации на них молекул окружающего пара серы. В то же время, как будет показано ниже, процессами их коагуляции и осаждения на стенку реактора можно пренебречь. Поэтому общее число частиц, образующихся в реакторе за единицу времени, может быть также получено из измеренной с помощью ДСА концентрации аэрозольных частиц N на выходе из реактора и объемной скорости потока U : $\Sigma_{\text{эксп}} = NU$.

Тогда можно записать равенство

$$\Sigma_{\text{эксп}} = \Sigma = \int_{V_{\text{реакт}}} J dV = NU. \quad (11)$$

Как видно из уравнений (8) и (9), стоящая в уравнении (11) под знаком интеграла функция координат J задается (определенными выше) известными функциями координат $T(r, Z)$ и $S(r, Z)$ и искомой неизвестной функцией $\sigma(T, S)$. Вообще говоря, с помощью одного лишь уравнения (11) невозможно получить значения этой функции во всей области ее определения на плоскости (T, S) . В то же время, очевидно, что функция $J(r, Z)$, ввиду ее экспоненциального характера, должна иметь достаточно резкий максимум в некоторой точке пространства внутри реактора. То есть объем области вблизи этой точки, в которой нуклеация протекает достаточно эффективно (со скоростями порядка максимальной), не может быть сколько-нибудь большим. Будем называть этот объем объемом области эффективной нуклеации и оценивать его величину $V_{\text{эф}}$ с помощью соотношения $V_{\text{эф}} \langle J \rangle = \Sigma$, где $\langle J \rangle$ — некоторая средняя скорость нуклеации внутри этого объема. Ясно, что численное значение интеграла в уравнении (11) в основном определяется интегралом по объему $V_{\text{эф}}$. В то же время в случае, когда объем $V_{\text{эф}}$ достаточно мал, очевидно, что при интегрировании по этому объему функцию $\sigma(T, S)$ можно считать некоторой постоянной величиной σ (близкой к значению в той области пространства, где скорость нуклеации J имеет максимальную величину). Величину σ всегда можно подобрать так, чтобы равенство (11) выполнялось. Подобранные таким способом величины σ приведены в таблице.

Знание величины σ позволяет с помощью формулы (8) рассчитать скорость нуклеации J (по крайней мере, в наиболее интересной области

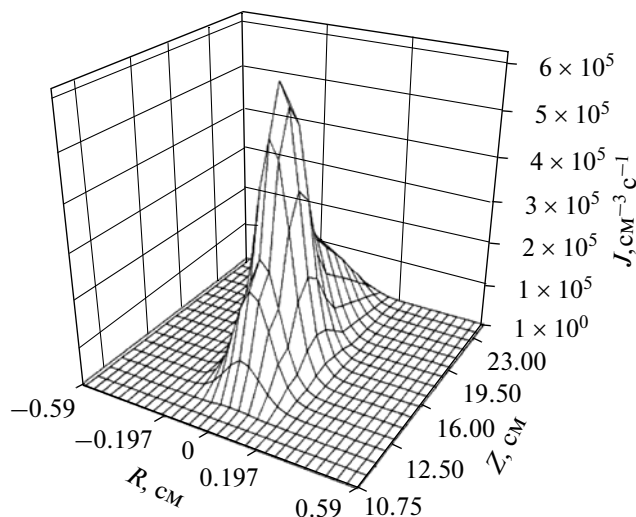


Рис. 11. Рассчитанное поле скорости нуклеации для случая $T_{\text{исп}} = 480$ К.

пространства, где эта скорость имеет заметную величину). Для примера результат такого расчета для $T_{\text{исп}} = 480$ К приведен на рис. 11. Как видно из рисунка, максимум скорости достигается при $Z = 16$ см и $r = 0$, само поле скорости нуклеации имеет протяженность примерно от 12 до 22 см. Все это хорошо согласуется с данными, полученными методом отсечки пересыщения (рис. 6в).

Для оценки корректности использованного приближения постоянства величины σ внутри области эффективной нуклеации необходимо более детально исследовать эту область. В частности, для оценки ее объема $V_{\text{эф}}$ необходимо знать среднюю скорость нуклеации $\langle J \rangle$. Зная распределение скорости нуклеации в объеме камеры, можно ввести вероятность $d\omega$ образования критического зародыша в некотором ее объеме dV . Эта вероятность, очевидно, равна отношению числа зародышей, образующихся в объеме dV за единицу времени $J(\mathbf{r})dV$, к полному числу зародышей Σ , образующихся за ту же единицу времени внутри всего реактора:

$$d\omega = \frac{J(\mathbf{r})}{\Sigma} dV,$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор центра объема dV , а нормировочный множитель Σ задается равенством (10). Используя данное уравнение как функцию распределения, можно вычислить средние величины различных параметров процесса нуклеации: скорости, температуры, пересыщения, радиусы поверхности натяжения критических зародышей (используя уравнение (9)):

$$\langle A \rangle = \int A d\omega = \frac{1}{\Sigma} \int_{V_{\text{реакт}}} A(\mathbf{r}) J(\mathbf{r}) dV,$$

где A — искомая величина, и ее среднеквадратичное отклонение от среднего значения $\delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$. Результаты расчетов приведены в таблице. Там же приведены рассчитанные из $\langle J \rangle$ величины $V_{\text{эф}}$ и значения температуры пересыщения и R_s в точке абсолютного максимума скорости нуклеации. Как видно из таблицы, эти значения мало отличаются от средних, что указывает на симметричность функции распределения, которая хорошо видна на рис. 11. Приведенные в таблице среднеквадратичные отклонения величин от их средних значений показывают характерный масштаб их изменения внутри области эффективной нуклеации. Согласно [9] и [63], поверхностное натяжение можно считать функцией температуры и радиуса поверхности натяжения R_s , т.е. $\sigma(T, R_s)$. Как видно из таблицы, характерный масштаб изменения температуры составляет $\delta T \approx \pm 4$ К (т.е. $\pm 1.5\%$ от $\langle T \rangle$), а радиус $\delta R_s \approx \pm 0.1$ Å (т.е. $\pm 1\%$ от $\langle R_s \rangle$). Можно полагать, что изменение аргументов функции $\sigma(T, R_s)$ в таком узком диапазоне не может привести к значительному ее изменению, что и было предположено выше. В частности, если предположить, что ее температурная зависимость близка к температурной зависимости поверхностного натяжения для плоской поверхности серы $\sigma_{\infty} = 104.22 - 0.111475T$ дин см⁻¹ [43], то изменение температуры на 4 К должно было бы привести к изменению поверхностного натяжения лишь на 2%. По-видимому, изменение σ с температурой еще меньше, что проявляется в росте отношения σ/σ_{∞} от 1.05 до 1.06 с ростом температуры от $\langle T \rangle = 312$ К до $\langle T \rangle = 319$ К (см. таблицу).

Проведем оценку точности измерений величины поверхностного натяжения. Очевидно, что она зависит от точности определения подинтегральной функции уравнения (11) и входящей в это же уравнение концентрации частиц N на выходе из реактора. Подынтегральная функция определяется, в основном, температурой и пересыщением, которые зависят от r и Z . Погрешность измерения температуры с помощью термомпары составляет примерно 1 К. Эта погрешность дает ошибку в величине поверхностного натяжения σ 0.5%. Ошибка, связанная с неточностью определения пересыщения, значительно меньше. Даже при неточности определения пересыщения 10% ошибка в величине σ составляет 1%. При определении концентрации с помощью ДСА максимальная ошибка не превышает 30%. Допустим, что мы ошибаемся в определении концентрации в 2 раза. Это даст ошибку в величине σ при расчете по уравнению (11) не более 0.15%. На фоне ошибки, связанной с неточностью измерения температуры и определения пересыщения, эта величина незначительна. Таким образом, можно полагать, что наша ошибка в определении по-

верхностного натяжения не превышает 1.5%. Эта ошибка указана в таблице.

Для полноты рассмотрения процесса оценим возможные потери в концентрации (регистрируемой на выходе из реактора), связанные с двумя механизмами: термофорезом и коагуляцией.

Под действием радиального градиента температур частицы могут осаждаться на стенку реактора (термофорез). Вклад в уменьшение концентрации аэрозоля по этому механизму можно оценить, используя формулу [64]

$$u_t = 0.55\eta \frac{\nabla T}{T},$$

где u_t – радиальная скорость движения частиц к стенке в результате термофореза (см с^{-1}), T – температура, ∇T – радиальный температурный градиент, η – кинематическая вязкость газа аргона ($\eta = 6.4 \times 10^{-6} T^{1.75} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, [56]). Аэрозольные частицы при $Z = 16 \text{ см}$ образуются на расстоянии $\approx 0.59 \text{ см}$ от ближайшей стенки трубки. Измерения в данной области дали $T \approx 317 \text{ К}$ и $\nabla T \approx 20 \text{ К см}^{-1}$, тогда $u_t \approx 5.5 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$. Аэрозоль находится в реакторе не более 2–3 с после его образования, что намного меньше времени, требующегося для осаждения частиц на стенку ($\approx 107 \text{ с}$). Таким образом, термофорез не вносит заметного вклада в уменьшение концентрации аэрозоля при его движении в реакторе.

Понижение концентрации аэрозоля за счет коагуляции описывается уравнением кинетики второго порядка: $\frac{dN}{dt} = -KN^2$, решение которого имеет вид $\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + Kt$, или $\frac{\Delta N}{N} = N_0 K t$, где K – константа коагуляции, t – время. В нашем случае $N_0 \approx \langle J \rangle \tau \approx \langle J \rangle (\Delta Z / u_z(0))$ – концентрация частиц при выходе из нуклеационного объема, где τ – характерное время нахождения в области эффективной нуклеации, $\Delta Z \approx 5 \text{ см}$ – длина этой области нуклеации. Используя $\langle J \rangle$ из таблицы, получаем $N_0 \approx \approx 10^5 \text{ см}^{-3}$. В приближении монодисперсного аэрозоля при близких к комнатной температурах константа коагуляции $K \approx 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [65]. Тогда за время $t = 4\text{--}5 \text{ с}$, которое аэрозоль движется до ДСА, концентрация частиц падает за счет коагуляции менее чем на одну десятую процента. Другими словами, коагуляцией также можно пренебречь.

На рис. 12 приведены литературные данные [43] для зависимости пересыщения от температуры при скорости нуклеации $5 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. На этом же рисунке отложены наши данные приведенные в таблице. Видно, что наши данные не противоречат литературным.

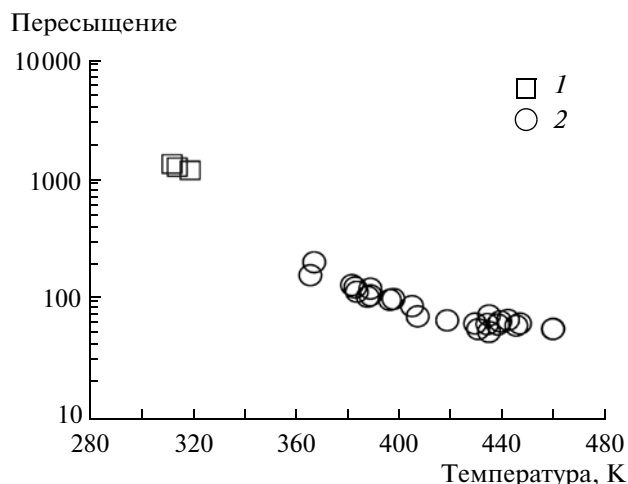


Рис. 12. Экспериментальная зависимость пересыщения от температуры; 1 – данные, полученные в настоящей работе, 2 – данные из работы [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследован процесс образования наночастиц серы в ламинарной проточной камере при температуре нагревателя 472–486 К. Установлено, что процесс образования наночастиц включает в себя: конденсационное осаждение пара на стенку реактора, гомогенную нуклеацию пара серы в объеме и конденсационный рост аэрозольных частиц. Показано, что в условиях наших экспериментов термофорез и коагуляция не вносят существенного вклада в концентрацию аэрозольных частиц на выходе из реактора. Разработан экспериментальный метод отсечки пересыщения, позволяющий быстро определять положение зоны, где нуклеация происходит с наибольшей скоростью. Показано, что метод отсечки пересыщения хорошо согласуется с расчетами положения этой зоны, основанными на экспериментальных данных (скорости испарения серы из лодочки, профиле массы осадка на стенке реактора, измерениях температуры) и на теоретическом расчете скорости нуклеации с помощью строгой формулы, полученной недавно в [22, 23, 26]. Это свидетельствует о том, что метод отсечки пересыщения дает верные результаты.

Основываясь на формуле для скорости нуклеации [23, 26] и экспериментальных данных (концентрации аэрозольных частиц, пересыщении, температуре), полученных в настоящей работе, мы рассчитали поверхностное натяжение образующихся в результате нуклеации критических зародышей. Установлено, что для интервала температур 312–319 К критические зародыши имеют радиус поверхности натяжения $R_s \approx 10.6 \text{ \AA}$, а их поверхностное натяжение составляет величину $72.5 \pm 1.1 \text{ дин/см}$. Поверхностное натяжение кри-

тических зародышей серы в данном температурном диапазоне оказалось постоянным и примерно на 5% выше, чем для плоской поверхности; отношение σ/σ_∞ изменяется от 1.05 до 1.06 в этом интервале температур.

Авторы выражают благодарность С.В. Цыбуле за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта № 3 Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН); проекта сотрудничества № 7 СО РАН–Тайвань; проекта РФФИ № 11-08-01204-а и соглашения о сотрудничестве между CNR и РАН 2011–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mitra P., Chatterjee A.P., Maiti H.S. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 1998. V. 9. P. 441.
- Карегедов Г.Р., Мызь А.Л., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 6. С. 583.
- Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 22.
- Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 4. С. 46.
- Гречихин Л.И. // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 5. С. 2.
- Rabinowitz J.D., Wensley M., Lloyd P. et al. // J. Pharm. Expt. Theor. 2004. V. 309. P. 769.
- Heyder J., Gebhart J., Rudolf G. et al. // J. Aerosol Sci. 1986. V. 17. P. 811.
- Онищук А.А., Толстикова Т.Г., Сорокина И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 425. С. 692.
- Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
- Vaidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 469.
- Быков Т.В., Щекин А.К. // Неорг. материалы. 1999. Т. 35. С. 759.
- Быков Т.В., Щекин А.К. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 164.
- Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
- Vrabec J., Kedia G.K., Fuchs G., Hasse H. // Mol. Phys. 2006. V. 104. P. 1509.
- Wolde P.R., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 9902.
- Onischuk A.A., Purtov P.A., Baklanov A.M. et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 014506.
- Hyyvärinen A.P.S. // Report Series in Aerosol Science. 2006. № 82. P. 1.
- Ferguson F.T., Nuth III J.A., Lilleleht L.U. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 3205.
- Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Том 3. Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Lothe J., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2080.
- Lothe J., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 630.
- Kusaka I. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. P. 031607.
- Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 204508.
- Reiss H., Kegel W.K., Katz J.L. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 8548.
- Reiss H., Katz J.L., Cohen E.R. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
- Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G. // In: Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects / Ed. by Ruser L.S., Harley N.H. London–New York–Washington: CRC Press, 2012.
- Bertelsmann A., Heist R.H. // Aerosol Sci. Technol. 1998. V. 28. P. 259.
- Lihavainen H., Viisanen Y. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11619.
- Hung Ch.-H., Krasnopoler M.J., Katz J.L. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1856.
- Brus D., Ždímal V., Stratmann F. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 164306.
- Gharibeh M., Kim Y., Dieregswiler U. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 094512.
- Brusa D., Hyvarinen A.-P., Zdimal V., Lihavainen H. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 214506.
- Hecht J. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 7186.
- Cha G.-S., Uchtmann H., Fisk J. A., Katz J.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 459.
- Савинцев Ю.П., Симоненко В.Н., Зарко В.Е., Уракаев Ф.Х. // Физ. мезомеханика. 2004. № 7. Спец. выпуск Ч. 2. С. 85.
- Сангалов Ю.А., Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. и др. // Хим. промышленность. 2006. № 2. С. 15.
- Массалимов И.А., Куреев М.С., Вухарева И.Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81. С. 195.
- Choudhury S.R., Ghosh M., Mandal A. et al. // App. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 90. P. 733.
- Ji X., Lee K.T., Nazar L.F. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 500.
- Wang J., Liu L., Ling Z., et al. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 1861.
- Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya B.K. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2008. V. P. 221.
- Shamsipur M., Pourmortazavi S.M., Roushani M., Kohsari I. // Microchim. Acta. 2011. V. 173. P. 445.
- Uchtmann H., Kazitsyna S.Yu., Hensel F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11754.
- Стулов Л.Д., Гримберг А.Н., Сутугин А.Г. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. С. 313.
- Бринь А.А., Фисенко С.П. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 26.
- Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S. // J. Aerosol Sci. 1991. V. 22. P. S325.
- Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 1136.
- Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н. // Коллоид. журн. 1985. Т. 15. С. 523.
- Cheng Y.S., Yeh H.C., Brinsko K.J. // Aerosol Sci. Technol. 1985. V. 4. P. 165.

50. Валиулин С.В., Карасев В.В., Трубицын Д.А., Латкин А.И. // Тез. докл. XVII рабочей группы Аэрозоли Сибири. Томск. 2010. С. 28.
51. Гольдман Б.М., Анкилов А.Н., Куценогий К.П. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 539.
52. Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 769.
53. Ваганов В.С., Коденев Г.Г., Рубахин Е.А. // Экспериментальное изучение зародышеобразования в пересыщенных парах дибутилфталата. Препринт № 14 Института геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1985.
54. Валиулин С.В., Карасев В.В., Онищук А.А. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 437. С. 60.
55. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997.
56. Физические величины / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоиздат, 1991.
57. База данных Powdered Diffraction Fib.
58. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия, 1967.
59. Brown G.M. // AIChE J. 1960. V. 6. P. 179.
60. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
61. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
62. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
63. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
64. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications / Ed. by Baron P.A., Willeke K. New York: Wiley-Interscience, 2001.
65. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.