

**Р.Ф. Рахимов, В.С. Козлов, Э.В. Макиенко, В.П. Шмаргунов**

## **Оптико-микрофизические свойства пиролизных дымов по данным поляризационной спектронефелометрии**

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 29.12.2001 г.

На основе лабораторных измерений параметров светорассеяния поляризационным спектронефелометром анализируются микроструктурные изменения дымового аэрозоля на стадиях, следующих за процессами термического разложения углеводородных соединений. Для пиролизных дымов на основе прямого моделирования параметров аэрозольного светорассеяния и решения обратной задачи рассмотрены особенности изменения дисперсного состава и оптических постоянных частиц при различных режимах их формирования. Оценки показывают, что на различных этапах развития древесных дымов в спектре размеров фиксируются несколько максимумов объемного распределения по радиусам: 0,08; 0,25 и 0,45 мкм. Мнимая часть показателя преломления частиц пиролизных дымов не превысила 0,004, значения реальной части варьировались в интервале 1,48 – 1,57. Увеличение температуры пиролиза приводит к существенному «выжиганию» наиболее крупной фракции, к росту реальной и особенно мнимой частей показателя преломления до 0,05.

### **Введение**

Аэрозоли, образующиеся при термическом разложении углеводородных соединений, претерпевают сложный комплекс физико-химических процессов, которые до настоящего времени исследованы недостаточно полно и, в частности, процессов, определяющих интенсивность образования поглощающих компонентов, например сажи. Для определения микроструктуры дымовых аэрозолей в основном используют два метода: первый – контактный, основанный на отборе частиц на специальные подложки и получении электронно-микроскопических снимков; второй – оптический, основанный на использовании законов рассеяния и поглощения света в дисперсной среде. Применение оптического метода исследования дымовых аэрозолей рассмотрено в работах [1–4], в которых представлены оценки дисперсной структуры и показателя преломления. В частности, в [1, 2] выделены характерные тенденции изменения спектра размеров дымов в процессе их выстаивания, получены оценки показателя преломления. В [5, 6] микроструктурные изменения анализировались исходя из данных измерений поляризационных индикатрис рассеяния с помощью сканирующего по углу нефелометра на длине волны 0,63 мкм и прямого моделирования параметров аэрозольного светорассеяния. Для анализа был использован диаграммный подход. Представленные в [5] результаты численного моделирования кинетики коагуляционной трансформации дисперсной структуры плотных дымов прояснили причину возникновения максимума ( $r \sim 0,3$  мкм) в объемном спектре размеров.

### **Методика измерений и предварительной обработки данных**

В данной статье в качестве основы для более детальных исследований микрофизических свойств дымовых аэрозолей рассматриваются результаты измерений спектральных зависимостей характеристик светорассеяния пиролизных дымов. Переход к анализу спектральных угловых функций рассеяния позволил получить данные о поляризационных индикатрисах рассеяния в широком спектральном интервале и тем самым повысить информативность развиваемого оптического подхода для решения обратных задач.

В настоящее время известен достаточно широкий круг разработок поляризационных спектронефелометров, используемых для изучения оптических и микрофизических свойств аэрозолей в натуральных и контролируемых условиях [3, 4, 8, 9]. Использование фиксированного числа углов рассеяния позволило создать сравнительно малогабаритные установки и обеспечило возможность выполнения оперативных аэрозольных измерений в проточном режиме. Нами анализируются данные, полученные с помощью спектронефелометра [5], который позволяет проводить измерения поляризационных компонент индикатрисы рассеяния в аэрозольной кювете объемом 5 л в интервале длин волн  $\lambda = 0,40 - 0,70$  мкм и углов рассеяния  $\theta = 15, 45, 110, 135, 165^\circ$ .

Пиролизные дымы образовывались при термическом разложении определенной массы древесины (10 г, сосна) в нагревательном элементе с контролируемой температурой, установленном в специальной

дымовой камере объемом  $0,1 \text{ м}^3$ . В камере размещены нагревательный элемент (от  $300$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), увлажнитель и ультрафиолетовый облучатель воздуха. Перед каждым циклом измерений для определенного дыма ( $1,5\text{--}2 \text{ ч}$  с момента дымообразования) проводилась предварительная очистка замкнутой воздушной магистрали установки посредством продувки камеры и кюветы нефелометра чистым воздухом через обьему аэрозольных фильтров типа АФА.

Предварительный анализ записей оптических сигналов непосредственно по завершении процесса термического разложения древесного образца в нагревателе показал, что некоторое время (около  $5\text{--}7 \text{ мин}$ ) регистрируемые параметры светорассеяния обнаруживают случайные колебания, что является следствием неоднородности распределения дымовых частиц в анализируемом потоке при их подаче в камеру нефелометра.

Для уменьшения влияния случайных колебаний оптических сигналов перед началом спектрофелометрических измерений дымы предварительно выстаивались в течение указанного времени. Затем дымовые аэрозоли подавались с помощью проточного вентилятора по шлангам из камеры в кювету нефелометра, где в проточном режиме проводились измерения параметров светорассеяния. Таким образом, для анализа были использованы данные измерений, полученные на стадии монотонного убывания регистрируемых сигналов для различных вариантов режима генерации дымов.

Один спектральный цикл измерений составляет около  $7\text{--}10 \text{ мин}$ . Поэтому для понижения погрешностей определения спектральных зависимостей параметров светорассеяния, обусловленных изменчивостью аэрозоля и неодновременностью их регистрации на различных длинах волн, проводилась синхронизация исходных данных.

С этой целью монотонно убывающие временные зависимости коэффициентов направленного светорассеяния для каждого угла и длины волны по методу наименьших квадратов аппроксимировались экспоненциальными функциями от времени. Затем все значения синхронизированной спектральной кривой формировались (по полученному семейству экспоненциальных зависимостей для  $5$  углов и  $9$  длин волн) на основе вычисленных значений для одного момента времени.

Оценки показали, что средняя погрешность аппроксимации измеренных данных не превышала  $3\text{--}7\%$ .

На рис. 1 представлены для одной из реализаций древесного дыма примеры временной изменчивости измеренных и приведенных к единому масштабу спектральных зависимостей коэффициента направленного светорассеяния для угла  $\theta = 45^\circ$ .

Синхронизация данных фактически позволяет снизить погрешности измерений, обусловленные быстрой динамикой изменений, которые на начальной

стадии могли бы составить  $\sim 30\text{--}40\%$ . Рис. 1,б иллюстрирует характерную временную динамику спектральной зависимости коэффициента направленного

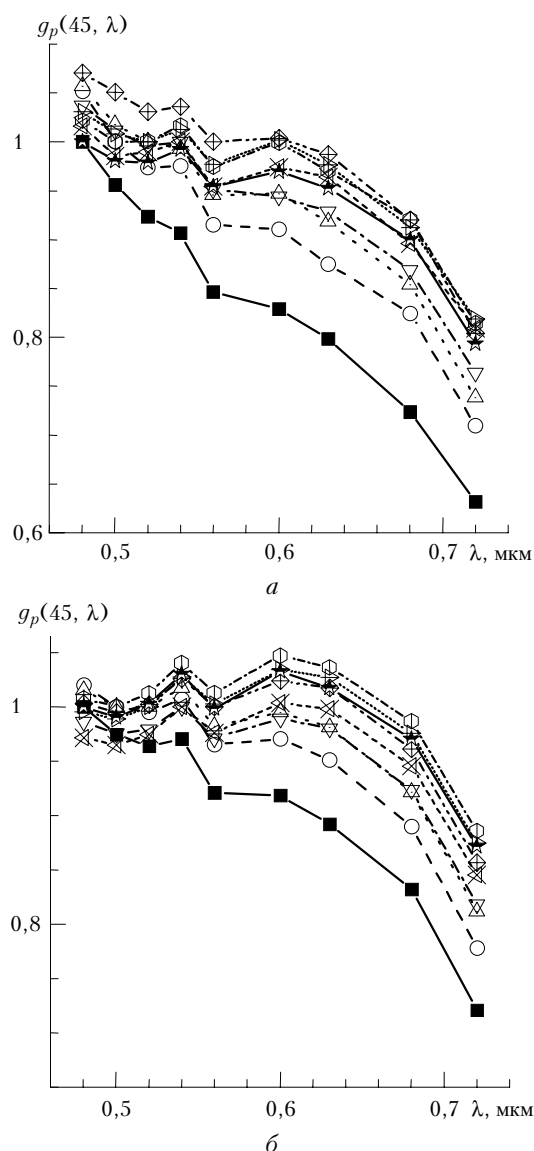


Рис. 1. Влияние синхронизации на спектральные зависимости приведенных значений коэффициента направленного светорассеяния под углом  $45^\circ$ : а – до синхронизации; б – после синхронизации измеренных данных

рассеяния, обусловленную спецификой режима генерации и последующей трансформации. Обращает на себя внимание характерная особенность изменения спектрального хода указанной величины от обычной, монотонно спадающей зависимости на начальной стадии процесса к «аномальному» виду, с устойчиво выраженным максимумом около  $\lambda = 0,60 \text{ мкм}$ .

Полученные из эксперимента данные были предварительно проанализированы на основе сопоставления их с результатами прямого численного моделирования параметров аэрозольного светорассеяния на основе теории Ми. Сопоставление производилось как для

угловых, так и для спектральных функций светорассеяния. Кроме того, анализировались диаграммы взаимного изменения параметров, определяющих форму поляризационных индикатрис рассеяния, в частности отношения  $A_s = g(15^\circ)/g(110^\circ)$ ,  $D_s = g(165^\circ)/g(110^\circ)$ , характеризующие степень вытянутости индикатрисы рассеяния вперед и назад, а также значения степени линейной поляризации под углами  $\theta = 110$  и  $165^\circ$ , обозначенные соответственно  $P_{110}$  и  $P_{165}$ .

Анализ взаимного изменения параметров формы индикатрисы рассеяния и степени поляризации для различных режимов генерации и развития дымов позволяет выделить характерные особенности микроstructures данного типа аэрозолей. В частности, значения параметра вытянутости индикатрисы вперед  $A_s$  охватывают характерные интервалы изменения от 30 до 80, а степени поляризации  $P_{110}$  и  $P_{165}$  достигают достаточно высоких отрицательных значений – соответственно 0,2 и 0,6. Это свидетельствует о том, что исследуемые дымы являются дисперсными системами, в объемном распределении которых доминируют частицы размерами 0,2–0,4 мкм по радиусу. В свою очередь наблюдаемые значения параметра вытянутости индикатрисы назад  $D_s > 1$  показывают, что исследованные пиролизные древесные дымы являются слабопоглощающими. В то же время в режиме горения с пламенем наблюдаются индикатрисы «пологого» типа ( $D_s < 1$ ), что является характерным признаком проявления поглощающих свойств. Отмеченные особенности проявления микрофизических свойств согласуются с данными работы [7].

На рис. 2 представлен один из примеров оптических диаграмм пиролизных дымов, которые характеризуют взаимную динамику изменения этих параметров на разных длинах волн в сопоставлении с теоретически рассчитанными данными.

Результаты прямого моделирования позволили очертить окрестность наиболее характерных состоя-

ний дымов с точки зрения микроstructures, в частности характерный интервал изменения размеров частиц и показателя преломления. Рис. 3 иллюстрирует динамику спектра размеров дымовых аэрозолей с комплексным показателем преломления частиц  $m = 1,5 - i 0,004$ , которая соответствует представленному на рис. 2 изменению теоретически рассчитанных параметров формы индикатрисы рассеяния и степени поляризации. Для сравнения на рис. 3 приведены аналогичные данные (кривые со значками), полученные в [3, 4].

Сопоставление результатов прямого численного моделирования параметров светорассеяния с данными измерений показало, что для дымов, генерируемых в результате низкотемпературного пиролизного разложения древесины, характерный интервал изменения реальной части показателя преломления лежит в относительно узком (по сравнению с оценками, полученными в [3, 4]) интервале значений 1,48 – 1,56. Спектр объемного распределения дымовых частиц имеет устойчивый максимум в интервале 0,2 – 0,3 мкм, претерпевает сложные нерегулярные изменения по шкале размеров. На начальной стадии формирования дымов отчетливо обнаруживается оптическое проявление фракции частиц размерами ~ 0,45–0,65 мкм, вклад которых на более поздних стадиях убывает за счет интенсивного оседания частиц на стенки камеры.

В дальнейшем полученные на этапе прямого моделирования оценки характерных интервалов изменения микроструктурных параметров были использованы в качестве дополнительной априорной информации при решении обратной задачи светорассеяния.

Для исследования динамики параметров микроstructures дыма использовались данные, характеризующие одновременно угловую и спектральную изменчивости коэффициентов направленного светорассеяния  $g(\theta_i, \lambda_j)$ , где  $i = 1, \dots, 5$ ;  $j = 1, \dots, 9$ . При этом применялся регуляризирующий алгоритм, в котором

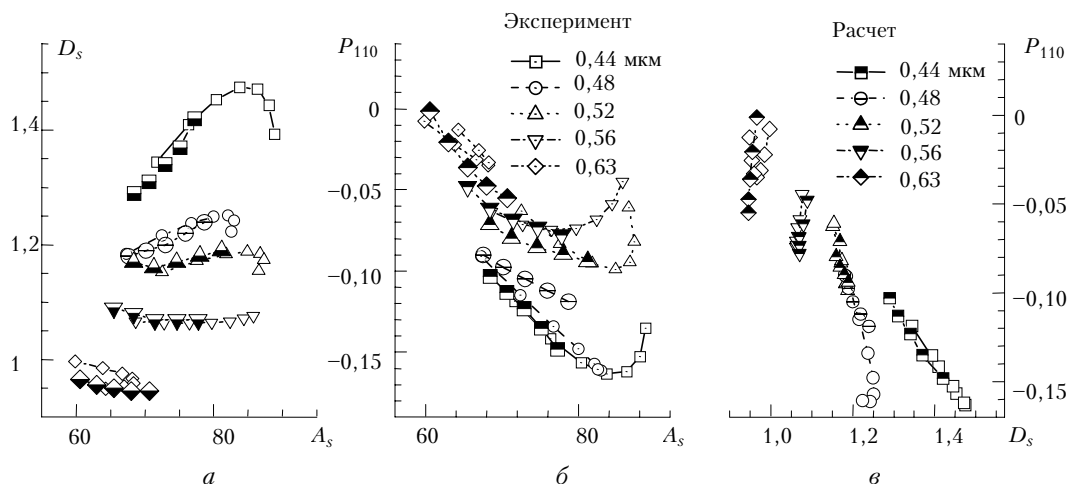


Рис. 2. Диаграммы взаимного изменения значений параметров формы индикатрисы рассеяния  $D_s$  и  $A_s$  (а), степени поляризации  $P_{110}$  и  $A_s$  (б),  $P_{110}$  и  $D_s$  (в) по расчетным данным и лабораторным измерениям

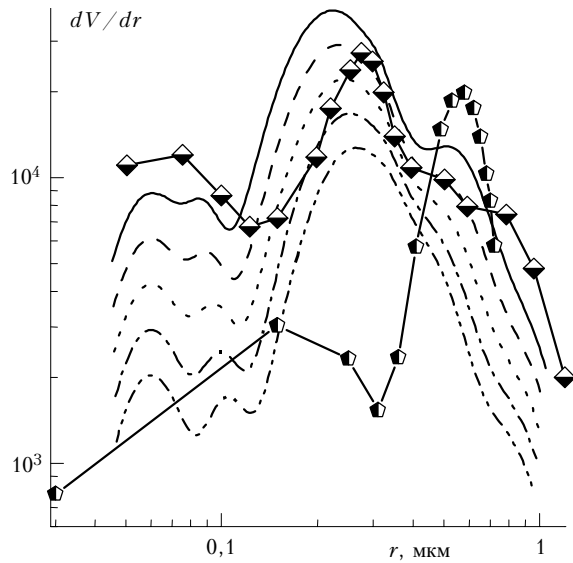


Рис. 3. Динамика спектра размеров дымовых аэрозолей, обеспечивающая представленное на рис. 2 изменение теоретически рассчитанных параметров формы индикатрисы рассеяния и степени поляризации, в сопоставлении с данными [3, 4] (значки)

определение функции  $s(r) = \pi r^2 n(r)$  [мкм/см<sup>3</sup>], где  $n(r)$  – плотность распределения счетной концентрации частиц по размерам, основано на приближенной аппроксимации ее некоторой ступенчатой функцией  $s^*(r)$  (гистограммой) [10]. Функция  $s^*(r)$  определяется на основе минимизации сглаживающего функционала  $F_\alpha$  в  $k$ -мерном векторном пространстве. Функционал  $F_\alpha$  по методу регуляризации Тихонова [11] в этом случае записывается в виде

$$F_\alpha = \sum_i^5 \eta_i \sum_j^9 \left( \sum_l^k q_{jl} S_l - q_j \right)^2 + \alpha \left[ p_0 \sum_l^k S_l^2 + p_1 \sum_l^{k-1} (\Delta S_{l+1,l})^2 \right],$$

где  $p_0$  и  $p_1$  – масштабные коэффициенты;  $\alpha$  – параметр регуляризации;  $\{q_{j,l}\}$  – элементы матрицы, рассчитываемые по значениям фактора эффективности светорассеяния  $K(r, \lambda)$  для конкретного размера частиц и соответствующего угла рассеяния  $\theta_j$  с использованием квадратурных формул [12];  $\eta_i$  – весовые множители, регулирующие относительную значимость используемых спектральных зависимостей для различных углов рассеяния. Компоненты вектора решения  $S_l$  представляют собой суммарное геометрическое сечение частиц на интервалах  $\Delta_l$  с границами  $r'_l$  и  $r''_{l+1}$ . Среднее значение ступенчатой функции  $s^*(r)$  на указанном интервале определяется отношением  $S_l/\Delta_l$ .

Различная информативность спектральных зависимостей коэффициентов направленного светорассеяния, измеренных под разными углами, относительно спектра размеров и показателя преломления частиц, позволяет поставить задачу совместной оценки этих параметров согласно методике, предложенной в [13].

С этой целью в единое функциональное уравнение объединены невязки спектральных характеристик, измеренных под различными углами.

Решение обратной задачи и анализ особенностей изменения дисперсной структуры дымов для конкретных реализаций проводились в несколько этапов.

На первом этапе для каждой реализации лабораторного эксперимента на основе предварительного решения обратной задачи уточнялись границы интервала спектра размеров, на котором в первом приближении обеспечивалась положительная определенность функции распределения  $s(r)$ . Затем по уточненным параметрам решения обратной задачи, из совокупности измеренных спектральных зависимостей коэффициентов направленного светорассеяния для пяти углов, на основе поиска минимума функционала  $F_\alpha[s(r), m]$ , где  $(m = n - i\chi)$ , на сетке значений реальной части показателя преломления  $n$  оценивалась окрестность наиболее приемлемых значений этого параметра (рис. 4).

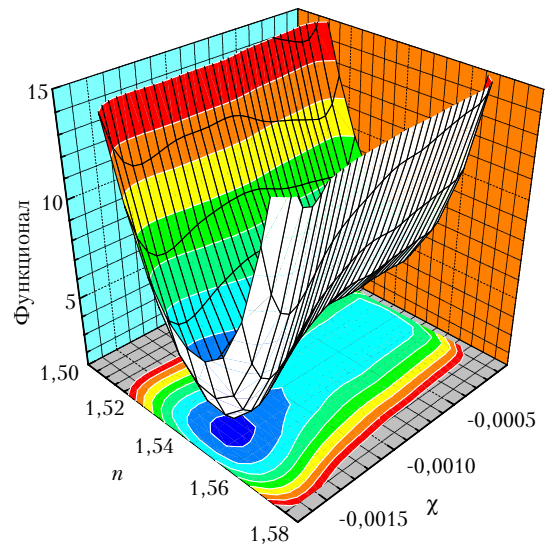


Рис. 4. Поведение сглаживающего функционала  $F_\alpha$  на множестве значений реальной ( $n$ ) и мнимой ( $\chi$ ) частей комплексного показателя преломления

Аналогично для найденной оценки  $n$  определялась величина мнимой части показателя преломления  $\chi$ . На заключительном этапе решения обратной задачи, используя среднее значение показателя преломления из указанной окрестности, проводилось восстановление распределения объема дымовых частиц по размерам  $dV/dr$ .

## Результаты

В качестве первой задачи комплексного исследования дымовых аэрозолей было рассмотрено влияние длительности выстайивания пиролизного дыма внутри камеры. При этом обеспечивались примерно одинаковый температурный режим пиролиза и его длительность (10 мин). Древесные образцы (сосны) для пиролиза брались равными по массе. Температура сжигания измерялась с помощью термопары и контролировалась

по величине подаваемого на нагревательный элемент напряжения с учетом градуировочной характеристики «напряжение – температура». Было рассмотрено четыре варианта продолжительности предварительного выстаивания дыма в камере  $t = 15, 30, 45, 60$  мин. На рис. 5 представлены восстановленные спектры размеров

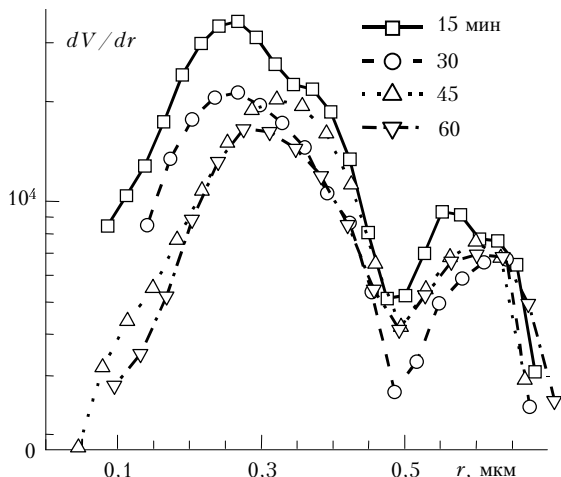


Рис. 5. Изменение исходного спектра размеров дымовых аэрозолей в зависимости от времени предварительного выстаивания в аэрозольной камере ( $T = 700$  °C)

для этих четырех реализаций, которые обнаруживают наиболее существенные изменения дисперсного состава дымов в интервале размеров до 0,4 мкм. Эти изменения обусловлены, прежде всего, коагуляционным укрупнением мелких частиц вследствие их относительно более высокой счетной концентрации, а также их более интенсивным оседанием на стенки камеры. Обращает на себя внимание, что при низкотемпературном разложении древесины на начальных стадиях развития дыма хорошо идентифицируется присутствие второй фракции размером  $r \sim 0,6$  мкм. Содержание частиц этой фракции при старении дыма существенно уменьшается, вследствие чего размер правой границы спектра размеров постепенно изменяется до 0,5 мкм (рис. 6).

В таблице представлены значения микроструктурных параметров дыма, зафиксированные в измерениях после 15-минутного выстаивания в камере. Строки таблицы соответствуют выборке отдельных циклов спектральных измерений ( $N$  – номер цикла с отсчетом от начала измерений). Параметры  $V_1$ , мкм<sup>3</sup> · см<sup>-3</sup>;  $S_1$ , мкм<sup>2</sup> · см<sup>-3</sup>;  $R_{эф1}$ , мкм, характеризуют соответственно объем, сечение и средний радиус частиц до первого минимума распределения  $dS/dr$  (рис. 6,а)  $r \leq 0,15$  мкм. Аналогично величины  $V_2, S_2, R_{эф2}$  относятся к частицам, имеющим размер от первого миниму-

ма до второго ( $\sim 0,15 < r < 0,5$  мкм). Оценки величин  $V_3, S_3, R_{эф3}$  получены для частиц размерами более 0,5 мкм. Индекс  $t$  при тех же величинах соответствует оценкам, полученным в целом для всего спектра размеров. Данные в таблице показывают, что в изменении спектра размеров частиц второй фракции до 7-го цикла измерений (пока концентрация частиц достаточно высока) прослеживается тенденция к укрупнению, обусловленная процессом коагуляции частиц.

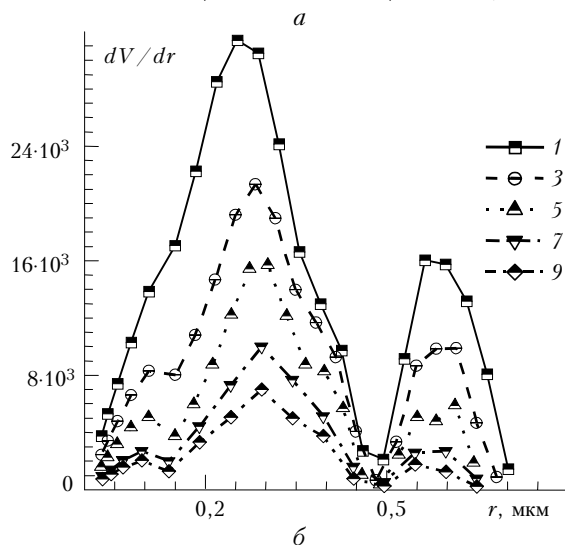
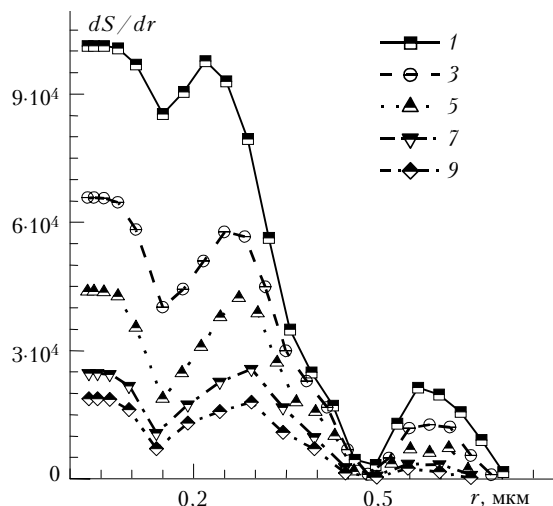


Рис. 6. Изменение во времени спектра размеров частиц дыма после 15 мин предварительного выстаивания (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения  $\sim 80$  мин) ( $T = 700$  °C)

В дальнейшем концентрация существенно уменьшается и спектр размеров частиц в основном изменяется вследствие интенсивного осаждения частиц на стенки камеры.

$N$ цикла	$V_1 \cdot 10^{-3}$	$V_2 \cdot 10^{-3}$	$V_3 \cdot 10^{-3}$	$V_t \cdot 10^{-3}$	$S_1 \cdot 10^{-3}$	$S_2 \cdot 10^{-3}$	$S_3 \cdot 10^{-3}$	$S_t \cdot 10^{-3}$	$R_{эф1}$	$R_{эф2}$	$R_{эф3}$	$R_{эфt}$	$R_2$
1	1,68	6,03	2,19	10,11	13,72	17,48	2,77	33,77	0,092	0,258	0,594	0,225	0,735
3	0,63	4,42	1,26	6,33	6,58	12,83	1,62	20,73	0,073	0,259	0,586	0,229	0,715
5	0,40	3,04	0,63	4,08	4,25	8,32	0,83	13,40	0,072	0,274	0,574	0,229	0,653
7	0,29	1,84	0,34	2,47	2,68	4,84	0,44	7,97	0,081	0,286	0,573	0,233	0,640
9	0,20	1,50	-	1,71	2,22	4,09	-	6,32	0,069	0,276	-	0,203	0,505

После 60-минутного выстаивания происходит заметный сдвиг спектра размеров мелких частиц вправо, общая концентрация частиц падает (см. рис. 5). Поэтому в дальнейшем наблюдаются лишь незначительное укрупнение мелких частиц и существенное оседание на стенки камеры (рис. 7).

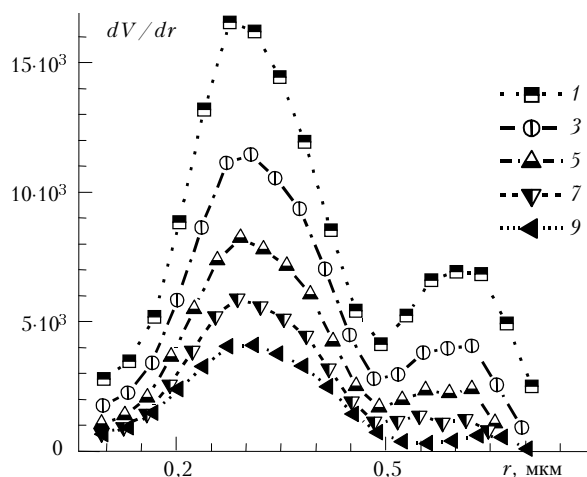


Рис. 7. Изменение во времени спектра размеров частиц дыма после 60 мин предварительного выстаивания (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения ~ 80 мин) ( $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Разнообразие форм спектра увеличивается при изменении режимов пиролиза. В частности, при понижении температуры пиролиза заметно повышается относительное содержание крупных частиц (рис. 8).

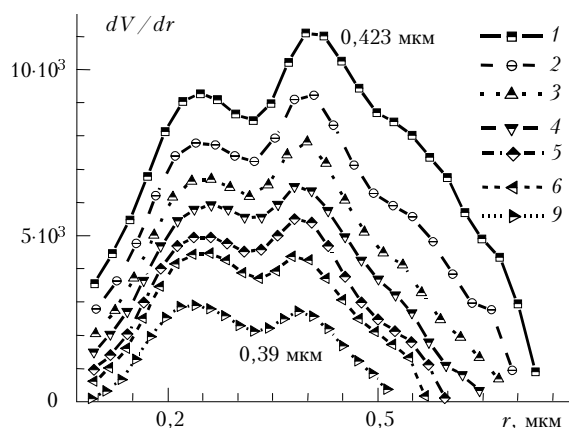


Рис. 8. Изменение во времени спектра размеров дыма при низкой температуре ( $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) пиролиза (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения ~ 80 мин) (10 мин выстаивания)

В объемном распределении частицы размером ~0,45 мкм преобладают над другими фракциями, причем на фоне процесса осаждения фиксируются и признаки компактизации крупных частиц. Положение моды распределения сдвигается в область мелких размеров примерно на 10% от исходного. Однако данный результат обнаружен на фоне действия других факторов, а потому требует более тщательной проверки в целенаправленном эксперименте.

Анализ результатов спектрофелометрических измерений показывает, что при увеличении температуры пиролиза происходит существенное увеличение доли частиц размерами 0,05–0,27 мкм. Правая граница и спектр размеров дымовых частиц, определяющих второй максимум распределения, заметно сдвигаются в область малых размеров. Если на рис. 8 правая граница спектра размеров варьируется в интервале 0,8–0,9 мкм, то при увеличении температуры пиролиза (рис. 9) она не достигает 0,5 мкм.

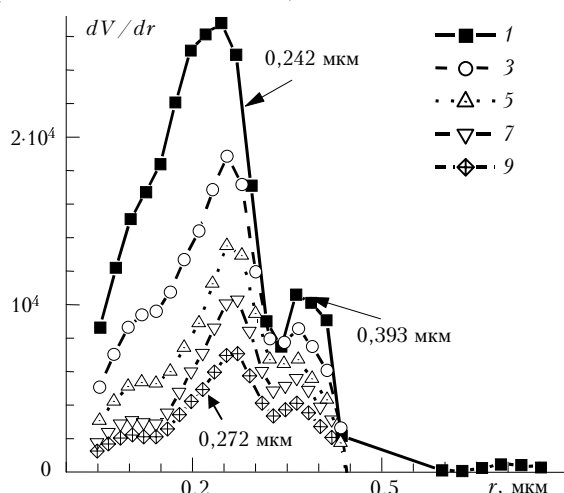


Рис. 9. Изменение во времени спектра размеров дыма при повышенной температуре ( $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) пиролиза (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения ~ 80 мин) (20 мин выстаивания)

Оценки мнимой части показателя преломления по указанной ранее методике показывают, что для дымов пиролизной генерации характерно слабое поглощение, во всех рассмотренных нами случаях  $\chi$  не превосходит 0,004.

Ситуация существенно изменяется при возникновении открытого пламени. На рис. 10 представлены

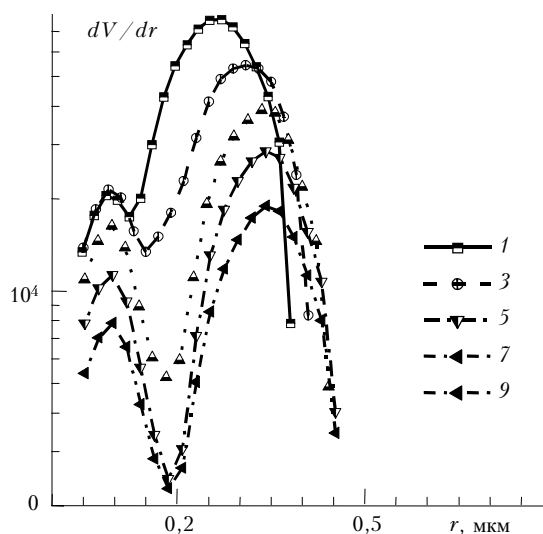


Рис. 10. Динамика спектра размеров дыма в режиме горения (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения ~ 80 мин); горение (пламя)  $m = 1,643\text{--}0,050\text{ }i$

восстановленные спектры размеров дымовых частиц, генерируемых в результате реакции горения. Оценки оптических постоянных вещества частиц показывают, что дымы горения, по сравнению с пиролизными, поглощают во много раз эффективнее и имеют мнимую часть показателя  $\chi \sim 0,050$ . Также заметно возрастает значение реальной части показателя преломления  $n = 1,640$ .

Эти оценки хорошо согласуются с выводами [7] о влиянии режима сжигания древесных материалов на изменение сажесодержания в составе дымов, полученными на основе термооптических нефелометрических исследований. Достаточно отчетливо проявляется своеобразие в динамике спектра размеров частиц менее  $0,17$  мкм. Если в спектре размеров частиц  $r > 0,2$  мкм отчетливо проявляется тенденция коагуляционного укрупнения частиц, то положение моды тонкодисперсной фракции в течение всего процесса развития микроструктуры дымов горения мало меняется. Уменьшение общего уровня содержания частиц данной фракции обусловлено в основном их оседанием на различных поверхностях. Для всех дымов при существенном повышении температуры пиролиза восстановленные спектры обнаруживают достаточно резкую правую границу, размер которой по радиусу  $r_2$  в случае горения материалов со временем постепенно увеличивается от  $0,33$  до  $0,45$  мкм. В случае дымов высокотемпературного пиролиза (без пламени), наоборот, правая граница сдвигается влево от  $0,48$  до  $0,39$  мкм.

Поскольку при подготовке каждой серии измерений проводилась предварительная очистка камеры, степень эффективности которой трудно контролировать, в рамках проводимого эксперимента был рассмотрен вопрос о возможном влиянии на формируемый спектр размеров состояния воздушной массы камеры, в частности ее увлажненности на разных этапах процесса формирования пиролизных дымов. Результаты представлены на рис. 11, 12.

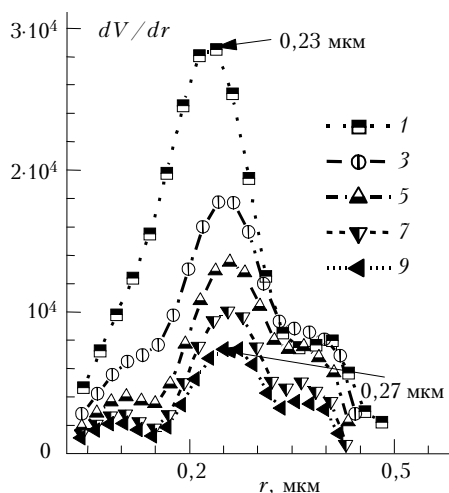


Рис. 11. Динамика спектра размеров дымовых частиц при предварительном увлажнении аэрозольной камеры (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения  $\sim 80$  мин)

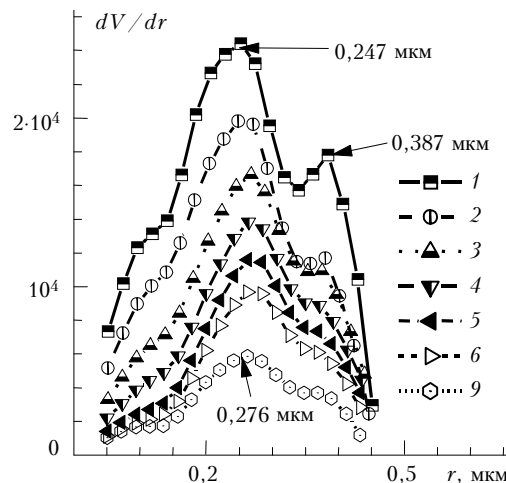


Рис. 12. Динамика спектра размеров частиц дыма при увлажнении камеры сразу после пиролиза (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения  $\sim 80$  мин)

Анализ полученных данных показал, что при предварительном (до пиролиза) увлажнении камеры положение главного максимума смещается влево к значениям  $r \sim 0,21$  мкм, их концентрация заметно возрастает. Содержание же частиц, определяющих наиболее крупную фракцию, испытывает не столь ощутимую динамику. Увлажнение камеры после пиролиза вызывает более существенные изменения именно в составе крупных частиц, хотя правая граница спектра не претерпевает каких-либо сдвигов. При этом не происходит существенных изменений оптических постоянных.

В механизме термического разложения углеводородных топлив процесс формирования активно поглощающих компонентов аэрозоля (сажи) обычно связывают [14] с активностью процессов, определяющих образование углеводородных радикалов и скелетов ароматических соединений ( $C_3$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_6H_2$ ,  $C_8H_2$  и др.), из которых впоследствии формируются гексагональные структуры атомов углерода, расположенных в одной плоскости. Совокупность нескольких таких слоев образует кристаллиты сажи. Сферическая частица сажи диаметром  $20-30$  нм содержит около  $10^3-10^4$  таких кристаллитов или  $\sim 10^6$  атомов углерода [14]. Как показывают полученные нами оценки, при низкотемпературном пиролизе дымов образование активно поглощающих частиц подавлено, мнимая часть показателя преломления не превышает  $0,004$ . Была предпринята попытка оценить влияние ультрафиолетового облучения на формирование структуры пиролизных дымов. Облучение дымовых аэрозолей проводилось как на стадии пиролиза, так и на последующих этапах развития микроструктуры дымов. Анализ полученных данных показал, что содержание частиц, определяющих главный максимум объемного распределения, заметно увеличивается (рис. 13). Так же как и при реакции горения (см. рис. 10), на последующих этапах развития

дыма достаточно четко выделялась тонкодисперсная фракция частиц размерами  $\sim 0,05 - 0,09$  мкм. Вследствие более низкой концентрации частиц второй моды

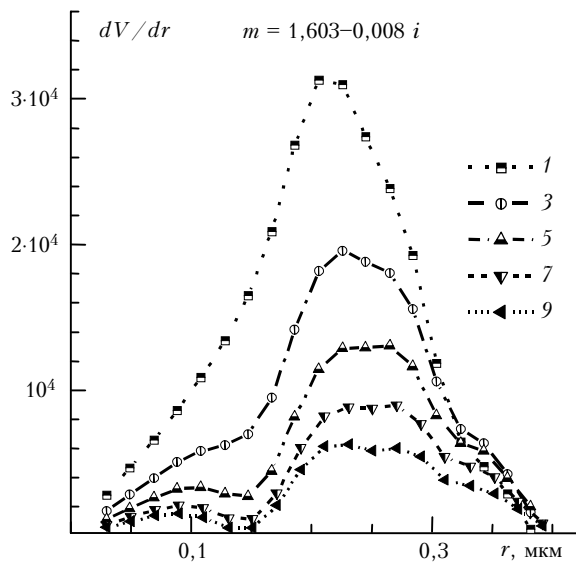


Рис. 13. Влияние ультрафиолетового облучения на динамику спектра размеров пиролизных дымов (номер кривой соответствует номеру цикла от начала измерений, полное время измерения  $\sim 80$  мин)

их активного коагуляционного укрупнения не наблюдалось, при этом выявилось и некоторое изменение значений комплексного показателя преломления. Поиск минимума для функционала Тихонова показал, что в этом случае наиболее оптимальными для решения обратной задачи являются значения реальной части показателя преломления 1,60, а мнимой – 0,008. Не исключено, что все отмеченные особенности данного эксперимента являются следствием не только специфического воздействия ультрафиолетового облучения, но и повышения температуры внутри камеры. Этот вывод требует более тщательной проработки в рамках целенаправленного эксперимента с контролем параметров среды.

### Заключение

Обобщая результаты анализа данных спектронейрометрических измерений, в механизме низкотемпературного пиролиза древесных материалов необходимо выделить следующие особенности:

характерный интервал изменения реальной части показателя преломления лежит в относительно узком интервале значений 1,48 – 1,56, значения мнимой части по абсолютной величине не превышают 0,004;

на различных этапах формирования и развития дымов в их дисперсном составе фиксируются несколько максимумов объемного распределения: 0,08; 0,25 и 0,45 мкм;

спектр размеров обнаруживает существенную зависимость от температурного режима пиролиза и состояния увлажненности камеры;

с ростом температуры пиролиза существенно возрастает мощность генерации частиц размерами 0,04–0,3 мкм, генерируемый спектр размеров в целом заметно сдвигается в область малых размеров и особенно его правая граница – значения изменяются от 0,85 до 0,49 мкм; фиксируются признаки компактизации частиц крупной фракции;

при значительном повышении температуры и возникновении пламени (горении), помимо отмеченных изменений дисперсной структуры, происходит существенное изменение реальной и мнимой частей комплексного показателя преломления, эффективность поглощения увеличивается в среднем почти в 50 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-32422-а).

1. Веретенников В.В., Козлов В.С. Оптическое зондирование дымов и определение микрофизических параметров методами обращения поляризационных измерений // Исследование атмосферного аэрозоля методами лазерного зондирования. Новосибирск: Наука, 1979. С. 186–201.
2. Веретенников В.В., Козлов В.С., Наац И.Э., Фадеев В.Я. Определение оптических постоянных и микроструктуры дымовых аэрозолей из поляризационных измерений // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1980. Т. 16. № 3. С. 270–276.
3. Исаков А.А. Некоторые результаты исследований оптических и микрофизических характеристик дымов // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 1. С. 23–29.
4. Исаков А.А., Лукин В.В., Свириденков М.А. Спектронейрометрические исследования дымовых аэрозолей // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1988. Т. 24. № 3. С. 258–261.
5. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Панченко М.В., Тумаков А.Г., Шмаргунов В.П. Микроструктурные изменения дымовых аэрозолей в замкнутом объеме // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 8. С. 681–686.
6. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С. Микроструктурные изменения дымов по результатам диаграммного анализа параметров светорассеяния // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 9. С. 931–937.
7. Козлов В.С., Панченко М.В. Исследования оптических свойств и дисперсного состава древесных дымовых аэрозолей // Физ. горения и взрыва. 1996. Т. 32. № 5. С. 122–133.
8. Лукин В.В., Исаков А.А. Оптические характеристики дымовых аэрозолей // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1988. Т. 24. № 3. С. 250–257.
9. Сидоров В.Н. Свойства дымовых аэрозолей по данным измерений матриц рассеяния света // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1988. Т. 24. № 3. С. 262–273.
10. Костин Б.С., Макиенко Э.В., Наац И.Э. Метод гистограмм для обращения данных многочастотной оптической локализации атмосферного аэрозоля // Проблемы дистанционного зондирования атмосферы. Томск, Изд. ТФ СО АН СССР, 1976. С. 86–97.
11. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных обратных задач. М.: Наука, 1974. 224 с.



12. *Наац И.Э.* Теория многочастотного лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1980. 157 с.
13. *Макиенко Э.В., Наац И.Э.* Обратные задачи аэрозольного светорассеяния применительно к лазерной локации атмосферных загрязнений приземного слоя // Проблемы дистанционного зондирования атмосферы. Томск, 1976. С. 42–51.
14. *Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полищук И.З., Шайхутдинов З.Г.* Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. М.: Машиностроение, 1989. 128 с.

*R.F. Rakhimov, V.S. Kozlov, E.V. Makienko, V.P. Shmargunov.* **Optical-microphysical properties of pyrolysis fumes by the data of polarization spectronephelometry.**

Based on laboratory measurements of light-scattering parameters with the use of a polarization spectronephelometer, microstructural variations of the fume aerosol at the stages immediately following the processes of thermal decomposition of hydrocarbon compounds are analyzed. Peculiarities of variations of the disperse composition and optical constants of particles at different modes of their formation are considered through direct modeling of parameters of the aerosol light-scattering and solving the inverse problem. Estimates show that at different stages of the wood fume evolution, several maxima of volume distribution by radii: 0.08, 0.25, and 0.45  $\mu\text{m}$  take place in the size spectrum. The imaginary part of index of refraction of particles does not exceed 0.004, the values of the real part vary in the range 1.48–1.57. An increase of the pyrolysis temperature results in significant burning out of the most coarse fraction and increase of the real and, particularly, imaginary parts of the index of refraction up to 0.05.