

Р.Ф. Рахимов, Э.В. Макиенко, М.В. Панченко, В.С. Козлов, В.П. Шаргунов

## Изменение микроструктуры древесных дымов в малогабаритной аэрозольной камере под воздействием различных факторов

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 29.12.2002 г.

Анализируется динамика изменения оптико-микрофизических свойств аэрозолей, образующихся в результате термического воздействия на древесные материалы в замкнутых объемах. Эксперименты показывают, что при многократном пересечении воздушной смесью (с высокой концентрацией аэрозольных частиц и паров аэрозолеобразующих соединений) температурных неоднородностей на интервале размеров среднедисперсной фракции (0,4–1,5 мкм) в дисперсном составе пиролизных дымов образуются две воднокапельные фракции с характерным радиусом  $r \sim 0,55$  и  $0,9$  мкм. В ходе экспериментов обнаружено, что даже при небольшом прогреве поверхности древесины хвойных видов ( $\sim 55$  °С) достигаемый уровень интенсивности эмиссии с высокой концентрацией аэрозольных частиц и паров аэрозолеобразующих соединений вполне достаточен для формирования частиц тонкодисперсной фракции (0,05–0,2 мкм) в оптически регистрируемых концентрациях.

### Введение

В результате лесных пожаров одновременно с выделением значительного количества тепла на обширных территориях лесных массивов активизируются процессы термической возгонки летучих соединений и существенно увеличивается эмиссия аэрозолеобразующих газов (АОГ) из древесины. Мощный источник тепла усиливает вертикальный вынос аэрозолей и АОГ из приземного слоя в свободную атмосферу. Достигая в своем движении областей со значительным температурным контрастом, АОГ в составе воздушной смеси претерпевают сложные фазовые превращения с образованием аномалий повышенной концентрации аэрозолей. Информация о микроструктурных изменениях дисперсной смеси важна для выяснения механизма воздействия дымовых аэрозолей на процесс формирования оптико-микрофизических свойств тропосферной дымки.

В статье анализируются результаты лабораторных экспериментов, направленных на изучение микроструктурных изменений дисперсной смеси частиц, образующихся при возрастании концентрации паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС), выделяемых древесными материалами в результате термического воздействия.

### 1. Методика измерений и обработки данных

Как и в предыдущем исследовании [1], анализ микроструктурных изменений дымовых аэрозолей проводился на основе обращения данных спектральных измерений индикатрисы рассеяния (коэффициентов направленного светорассеяния (КНС)) поляри-

зационным спектрофелометром. Значения КНС последовательно регистрировались на пяти фиксированных углах  $\theta_i = 15, 45, 110, 135, 165^\circ$  и девяти длинах волн в спектральном интервале  $\lambda_j = 0,44 \div 0,69$  мкм ( $j = 1, \dots, 9$ ). В [1] микроструктурные изменения дымов оценивались по результатам решения обратной задачи с использованием спектральных значений измеренной индикатрисы рассеяния  $\mu(\theta_i, \lambda_j)$ , представляющих сумму компонент поляризации.

В настоящей статье были получены оценки показателя преломления и спектра размеров частиц с учетом специфики спектрального изменения поляризационных компонент КНС, т.е. по 10 спектральным зависимостям  $\mu_{\perp}(\theta_i, \lambda_j)$  и  $\mu_{\parallel}(\theta_i, \lambda_j)$  (по две для каждого угла).

Основные аппаратные особенности реализации экспериментов подробно изложены в [1, 2]. Там же обсуждается методика предварительной обработки измеренных данных. В настоящих экспериментах пиролизные дымы образовывались термическим разложением древесной массы (менее 1 г) в нагревательном элементе, установленном в малогабаритной аэрозольной камере объемом  $0,1 \text{ м}^3$ . Температуры воздушной смеси камеры и нагревательного элемента контролировались двумя датчиками. Мощность прогрева образца в электрическом нагревательном элементе регулировалась величиной подаваемого напряжения  $U$ . Начало отсчета времени в экспериментах синхронизировалось на момент включения нагревательного элемента. Время пиролиза всех образцов составляло 500 с. После выравнивания концентрации дымовых частиц в малогабаритной камере, начиная с 600 с производилась подача дымов в кювету спектрофелометра. По достижении максимума сигнала (обычно к 720–800 с) запускалась программа автоматической регистрации

и записи значений оптических сигналов в память ЭВМ. Для контроля состояния увлажненности дисперсной смеси в кювете спектрофелометра использовались датчики температуры и относительной влажности.

Для определения функции  $s(r) = \pi r^2 n(r)$ , мкм/см<sup>3</sup>, где  $n(r) = dN/dr$ , мкм<sup>-1</sup>/см<sup>3</sup> – плотность распределения счетной концентрации частиц по размерам, применялся регуляризирующий алгоритм, основанный на приближенной аппроксимации искомой функции некоторой ступенчатой гистограммой  $s^*(r)$  [3]. Функция  $s^*(r)$  определяется на основе минимизации сглаживающего функционала

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

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  $\theta_k$ ;  $\eta_i$  – весовые множители, регулирующие относительную значимость используемых спектральных зависимостей для различных углов рассеяния. Компоненты вектора решения  $S_l$  представляют 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  $S_l/\Delta l$ .

На рис. 1 представлены расчетные значения сечений рассеяния для различных углов в зависимости от параметра дифракции  $\rho = 2\pi r/\lambda$ , где  $r$  – радиус частиц, мкм. Эти функциональные зависимости являются ядрами интегрального уравнения, используемого в реше-

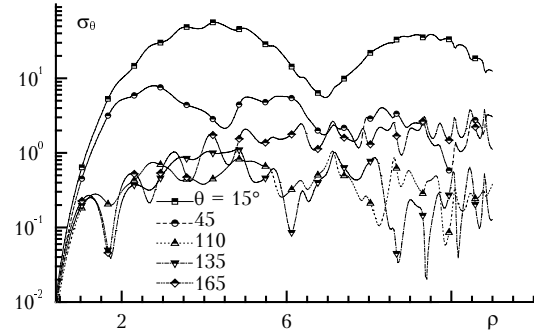


Рис. 1. Зависимость факторов эффективности рассеяния  $\sigma_\theta(\rho)$  под различными углами  $\theta$  от дифракционного параметра

нии обратной задачи для оценки спектра размеров аэрозолей. Из расчетных данных, представленных на рис. 2, видно, что форма показанных зависимостей существенно видоизменяется при изменении показателя преломления  $n$  от 1,33 до 1,59. Таким образом, при использовании в качестве исходной информации указанного набора оптических данных точность оценки спектра размеров дымовых аэрозолей существенно зависит от выбора показателя преломления. В работе особое внимание было уделено уточнению интервала возможных изменений показателя преломления в ходе проводимых экспериментов.

Значения среднеэффективного показателя преломления (среднего для анализируемого интервала размеров полидисперсного ансамбля частиц) оценивались для каждой реализации лабораторного эксперимента на основе предварительного решения обратной задачи. На первом этапе уточнялись границы интервала спектра размеров  $s(r)$ , на котором он положительно определен. Затем, используя всю совокупность измеренных спектральных зависимостей, проводился поиск минимума функционала  $F_\alpha[s(r), m]$  на прямоугольной сетке значений реальной и мнимой частей показателя

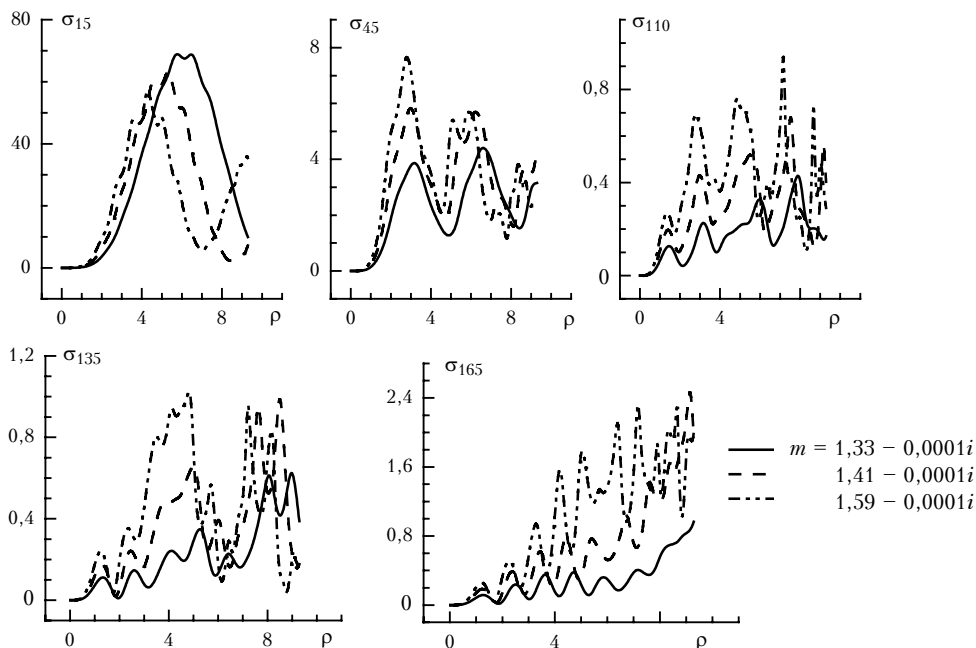


Рис. 2. Зависимости фактора эффективности рассеяния  $\sigma_\theta(\rho)$  для трех значений показателя преломления

преломления (рис. 3). На заключительном этапе с помощью полученных оценок комплексного показателя преломления проводилось уточнение искомого распределения объема дымовых частиц по размерам  $v(r) = 4\pi r^3 n(r)/3 = dV/dr$ , мкм<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

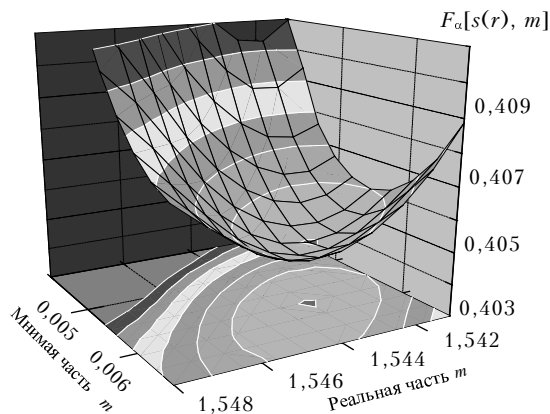


Рис. 3. Иллюстрация к алгоритму оценки оптимального значения показателя преломления  $m$  дымовых частиц на основе поиска минимума функционала  $F_a[s(r), m]$

## 2. Результаты

Прежде чем проводить исследование микроструктурных изменений дымовых аэрозолей, генерируемых при термическом воздействии на древесные материалы, была подробно рассмотрена динамика изменения спектра размеров и среднеэффективного показателя преломления аэрозолей, образующихся при прогревании канифоли (хвойных смол). Данный тип аэрозолей рассматривался разными авторами, и некоторые их микроструктурные особенности воспроизводились многократно.

Результаты исследования представлены на рис. 4. Во-первых, полученные оценки реальной части пока-

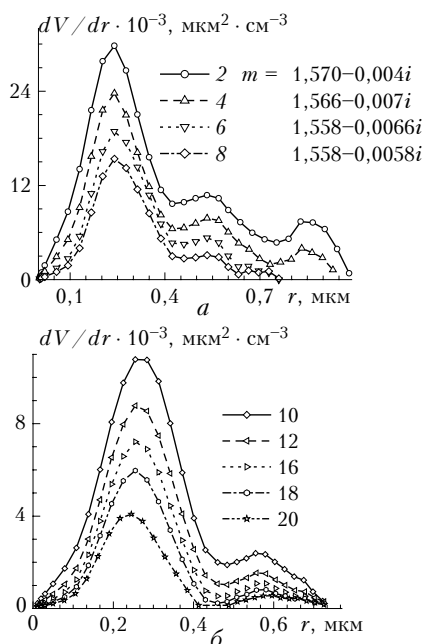


Рис. 4. Динамика изменения объемного распределения частиц по размерам канифольного дыма: а – со 2-й по 8-ю точку регистрации оптических сигналов (через ~ 7 мин); б – с 10-й по 20-ю точку

зателя преломления 1,58–1,55 находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов [4, 5]. Во-вторых, оценки обнаружили определенную устойчивую динамику изменения обеих частей показателя преломления. Полученные оценки дают значение альбеда однократного рассеяния ~ 0,90. Правая граница спектра размеров  $R_2$  на начальной стадии развития процесса достигает ~ 1,0 мкм. Основная масса частиц, образующихся при возгонке хвойных смол в камере с температурой воздуха  $T \sim 19\text{--}23^\circ\text{C}$  и относительной влажностью  $RH \sim 35\%$ , имеет эффективный размер ~ 0,16 мкм.

В процессе измерений спектр размеров канифольного дыма постепенно теряет из своего состава наиболее крупную фракцию частиц и сужается, правая граница  $R_2$  сдвигается в интервал значений ~ 0,6–0,7 мкм. В начальном спектре объемного распределения устойчиво прослеживаются три максимума. Временная динамика спектра свидетельствует о наличии эффективного стока частиц на стенки камеры. Кинетические изменения (коагуляционное укрупнение) при данном уровне концентрации частиц слабо выражены на фоне эффективного стока частиц на стенки. На рис. 5 представлена динамика изменения интегральных признаков спектра размеров  $N_f$  – счетной концентрации,  $S_f$  – суммарного сечения и  $V_f$  – объема, а также эффективного размера частиц  $R_{ак}^{эф} = 0,75V_f/S_f$  в интервале шкалы размеров с  $r < 1,0$  мкм. Значения признаков приведены к одному масштабу с использованием множителей, указанных на каждой кривой рис. 5.

В индивидуальном своеобразии временной динамики  $N_f$ ,  $S_f$ ,  $V_f$  на различных интервалах размеров отразились и тенденции изменения характерного размера частиц. Как видно из рис. 5, увеличение эффективного радиуса частиц смолы  $R_{ак}^{эф}$  по мере снижения счетной концентрации частиц постепенно ослабевает и с некоторого момента прекращается. С этого момента времени процесс коагуляционного укрупнения не в состоянии конкурировать с более эффективным стоком частиц на стенки камеры и магистрали подачи дисперсной смеси в кювету спектрофелометра.

Результаты экспериментов показали, что при пиролизе древесных материалов (кедра, сосны) образуются дымовые аэрозоли, которые по основным микрофизическим параметрам сходны с аэрозолями пиролиза канифоли, однако обнаруживают значительное разнообразие оптических свойств, особенно на начальной стадии формирования. На рис. 6 представлена выборка данных по временной динамике степени линейной поляризации для конкретных углов рассеяния в экспериментах ( $\lambda = 0,53$  мкм).

Для предварительной очистки камеры пиролиза использовалась воздушная смесь, забираемая через окно помещения из реальной атмосферы. В магистрали подачи для очистки наружного воздуха были использованы аэрозольные фильтры типа АФА, что позволяло существенно снизить содержание частиц размером более 0,1 мкм по радиусу. Однако датчики температуры и относительной влажности, установленные внутри кюветы, показывали, что в составе воздушной смеси,

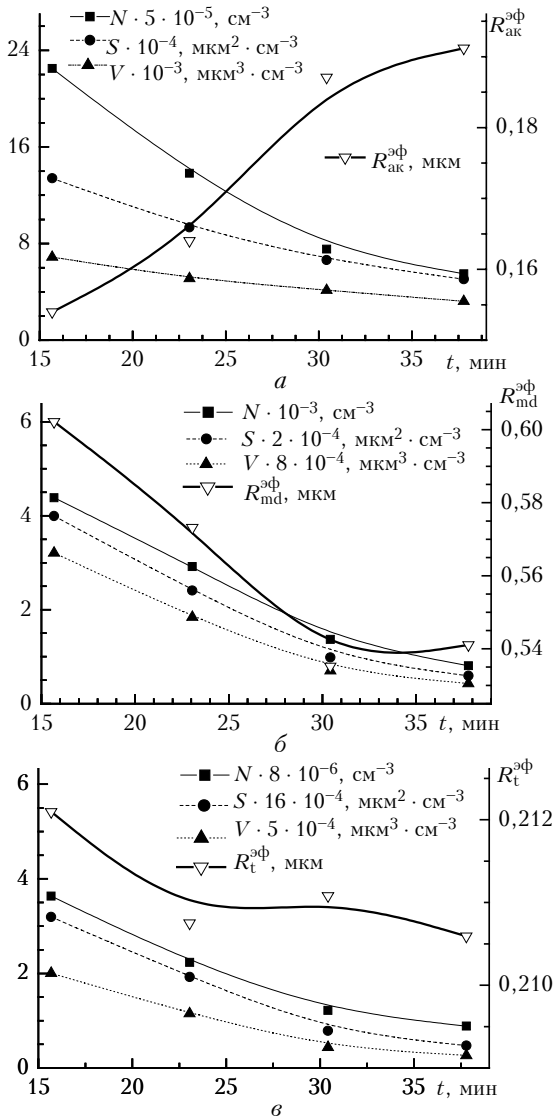


Рис. 5. Динамика изменения интегральных параметров спектра размеров  $N_f$ ,  $S_f$ ,  $V_f$  и эффективного размера  $R_f^{\text{эф}}$  дымовых аэрозолей на различных интервалах шкалы размеров:  $a$  – 0,05–0,39;  $b$  – 0,4–1,0;  $c$  – 0,05–1,0 мкм (нижние индексы обозначений интегральных признаков соответствуют по порядку указанным интервалам размеров «ак», «md», «t»)

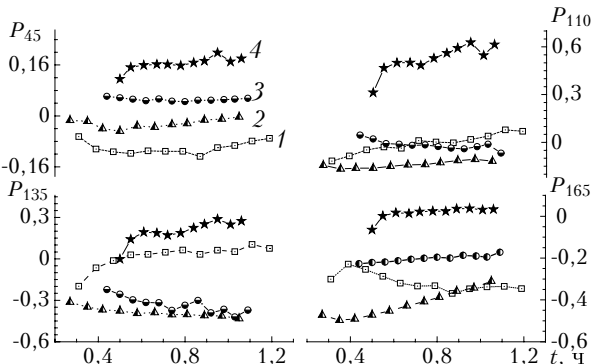


Рис. 6. Временная динамика степени поляризации для конкретных углов рассеяния в экспериментах для  $\lambda = 0,53$  мкм: 1 – с увлажнением воздушной смеси; 2, 3 – с прогревом камеры соответственно до и после пиролиза образца; 4 – эмиссия частиц со стенок камеры без пиролиза образца

используемой для очистки, происходят существенные колебания абсолютной влажности, обусловленные синоптическими и сезонными особенностями времени проведения экспериментов. Это обстоятельство нашло свое отражение в разнообразии полученных результатов. На рис. 7 представлены угловые зависимости индикатрисы рассеяния и степени поляризации для различных состояний увлажненности и температуры воздуха внутри кюветы нефелометра.

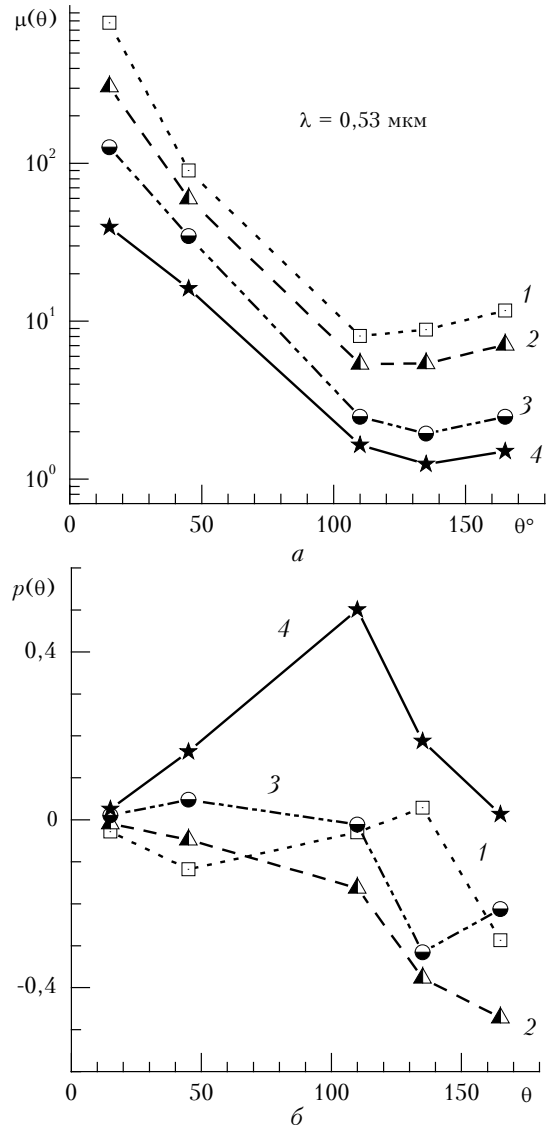


Рис. 7. Угловая изменчивость значений коэффициентов направленного светорассеяния и степени поляризации (для  $\lambda = 0,53$  мкм) в разных экспериментах. Обозначения кривых соответствуют обозначениям на рис. 6

На рис. 8 показаны микроструктурные данные, полученные при пиролизе веток кедр в присутствии хвои (эксперимент № 1). В этом случае для термического воздействия на хвою воздух малогабаритной камеры был предварительно прогрет с + 20 до + 50 °С. Исходное значение  $RH$  внутри камеры составляло 28%, а после прогревания 43%. Затем камера была заполнена аэрозольными частицами, сформированными в ре-

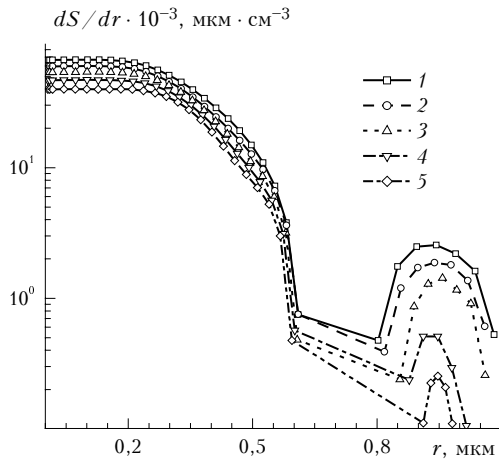


Рис. 8. Изменение во времени распределения сечения дымовых частиц по размерам, образовавшихся при пиролизе кедровой ветки в камере с прогретой хвоей. Кривые 1–5 соответствуют первым пяти точкам регистрации оптических сигналов через равные промежутки с ~ 28-й по 45-ю мин от начала процесса пиролиза

зультате пиролиза кедровой ветки (без иголок) внутри нагревательного элемента при температуре ~ 470 °С.

Результаты обращения показали, что наилучшего соответствия с измеренными данными удастся достичь, если для основной моды спектра размеров использовать среднеэффективное значение показателя преломления  $m = 1,48 - 0,0003i$ , а для второй моды (с  $r \sim 1$  мкм)  $m = 1,34 - 0,0001i$ . Первое значение  $m$  было получено на основе поиска минимума функционала в целом для всего спектра. Уточнение второго значения показателя преломления (при фиксированном значении  $m$  для основной фракции, найденном на первом этапе) проводилось с помощью аналогичного алгоритма поиска по переменной сетке значений реальной и мнимой частей показателя преломления. Оценки показывают, что если эффективный показатель основной моды в большей степени определяется смолистыми соединениями, то состав крупной фракции – водой.

На рис. 9 представлена динамика изменения интегральных признаков спектра размеров  $N_f$ ,  $S_f$ ,  $V_f$ , а также эффективного размера частиц  $R_f^{\text{эф}}$  на различных интервалах шкалы размеров. Полученные оценки показывают, что для основной моды (рис. 9, а), несмотря на заметное уменьшение общего содержания аэрозолей (см. динамику изменения интегральных признаков спектра), наблюдается небольшое, но устойчивое увеличение среднего размера частиц. Для частиц среднедисперсного диапазона размеров (рис. 9, б) характерно монотонное уменьшение как содержания, так и размера частиц. Аналогичные данные, полученные для спектра в целом, представлены на рис. 9, в.

То, что крупные частицы в данном эксперименте являются преимущественно водными, следует не только из близости показателя преломления к значениям, характерным для водных частиц, но и из дополнительного эксперимента № 2, поставленного с целью проверить данную гипотезу.

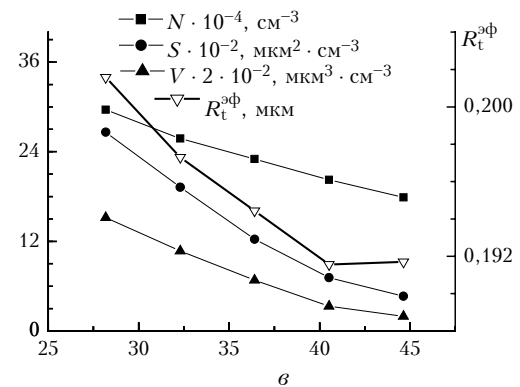
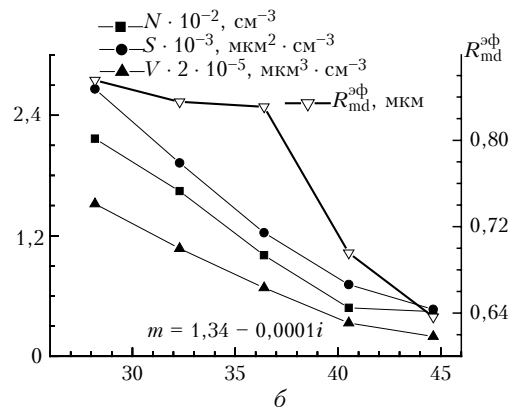
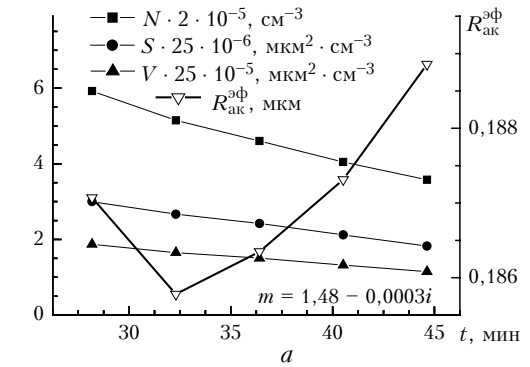


Рис. 9. Динамика изменения интегральных параметров спектра размеров  $N_f$ ,  $S_f$ ,  $V_f$  и эффективного размера  $R_f^{\text{эф}}$  аэрозолей, образовавшихся при пиролизе кедровой ветки в камере с прогретой хвоей на интервале размеров: а – 0,05–0,61 мкм; б – 0,62–1,0 мкм; в – 0,05–1,0 мкм

На рис. 10 представлена динамика объемного распределения частиц по размерам, восстановленная по результатам целенаправленного эксперимента. В рамках эксперимента № 2 в ходе пиролизной генерации дымов из древесины сосны (массой 450 мг, при температуре нагрева 300 °С), начиная с 200 с, в малогабаритную камеру без дополнительного прогревания воздушной смеси ( $T_{\text{к.п}} = 29$  °С) через капельницу было подано 40 капель воды (~ 2,2 г), которые впоследствии испарились на предварительно прогретой поверхности ( $T_{\text{п}} \approx 60$  °С). Принимая во внимание, что абсолютное влагосодержание внутри камеры в начале эксперимента составляло  $4,5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ , добавленное количество воды практически обеспечило достижение

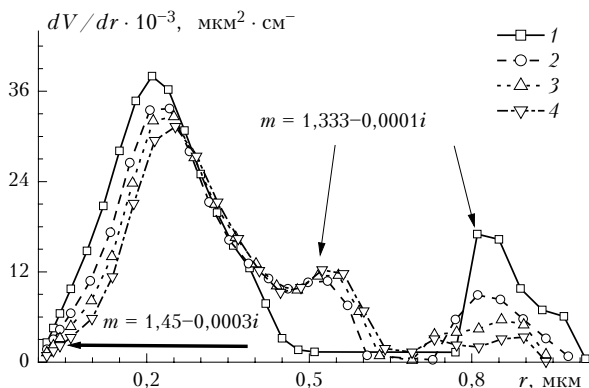


Рис. 10. Изменение объемного распределения частиц по размерам, образовавшихся в эксперименте с дополнительным увлажнением камеры при пиролизе древесины сосны. Кривые 1-4 соответствуют первым четырем точкам регистрации оптических сигналов

воздушной смесью точки росы в кювете, где ее температура опускалась до  $+19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.е. относительная влажность (внутри кюветы) достигала  $\sim 100\%$ . Постепенное увлажнение камеры отразилось на динамике изменения среднеэффективного значения показателя преломления основной фракции дымовых частиц, реальная часть которого изменялась от 1,5 до 1,447. При этом была вновь, как и в предыдущем эксперименте, выявлена водная фракция аэрозольных частиц размерами  $\sim 1,0\text{ }\mu\text{м}$ . Общее содержание водных частиц в ходе шести циклов регистрации сигналов постепенно убывало, и примерно к седьмой точке регистрации (на фоне экспериментальных погрешностей) их присутствие перестало фиксироваться. Однако в ходе того же цикла измерений в интервале размеров 0,5–0,85  $\mu\text{м}$  стала постепенно проявляться новая фракция аэрозолей, значение реальной части показателя преломления которых было близко к значениям 1,33, что характерно для водных частиц.

Схема описанных экспериментов такова, что при движении дымовых частиц из камеры пиролиза в кювету спектрофелометра и обратно аэрозольно-газовая смесь пересекает несколько температурных неоднородностей. В результате термического разложения древесного образца в тигле температура внутри малогабаритной камеры повышается примерно на  $7\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в то время как в кювете нефелометра температура сохраняется близкой к комнатной. Так, например, происходило в экспериментах № 1 и 2. В результате пиролиза древесного образца формировалась концентрированная аэрозольно-газовая смесь, которая подавалась по магистральным каналам в кювету спектрофелометра, где в результате резкого охлаждения испытывала заметное увеличение относительной влажности, вплоть до точки росы, что нашло свое отражение в отмеченных выше микроструктурных особенностях дыма в этих экспериментах.

В экспериментах № 3–9 повышение уровня абсолютного влагосодержания внутри малогабаритной камеры проводилось дозированно и таким образом, чтобы в кювете нефелометра относительная влажность

исследуемой аэрозольно-газовой смеси не достигала точки росы, а изменялась в интервале  $RH$  от 40 до 95%. В качестве древесного образца массой 380 мг использовались обрезки кедровой ветки, покрытые корой. Пиролиз образцов проводился при одном и том же напряжении, подаваемом на нагревательный элемент.

Следует отметить, что при реализации обсуждаемой серии экспериментов выявился ряд факторов, которые заметно повлияли на результаты измерений, но не были учтены при предварительной проработке методики оптических измерений. В частности, вследствие отсутствия предварительного контроля за удельным содержанием древесных смол в образце, исходной температурой помещения и воздушной смеси внутри камеры заметно варьировалась температура пиролиза ( $\pm 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  от среднего) в интервале  $390\text{--}460\text{ }^{\circ}\text{C}$ . От удельного содержания смол в образце варьировались как мощность генерации аэрозольных частиц, так и ПАОС. В зависимости от исходной температуры помещения заметные колебания испытывали температура и относительная влажность воздуха внутри камеры и в кювете спектрофелометра. Средняя начальная температура воздушной смеси внутри камеры пиролиза, как правило, составляла примерно  $(20 \pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В результате пиролиза температура в камере повышалась на  $3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после увлажнения еще на  $4\text{--}7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , достигая в среднем  $28\text{--}31\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Изменение абсолютного влагосодержания внутри камеры проводилось с помощью капельницы. Испарение воды обеспечивалось слабым нагревом емкости для сбора капель.

В табл. 1 представлена динамика изменения интегральных признаков дисперсной структуры на различных интервалах шкалы размеров, характеризующих эксперименты № 3 и 8, которые получены при крайних значениях относительной влажности, соответственно 45 и 91%.

Как нетрудно видеть из представленных в табл. 1 данных, в целом динамика изменения интегральных признаков с небольшими отклонениями следует закону экспоненциального спада:

$$V(t) = V_0 \exp(-a_V t).$$

В то же время скорость экспоненциального убывания концентрации дымовых частиц, пропорциональная величине параметра  $a_V$ , для разных интервалов шкалы размеров заметно варьирует.

Результаты выполненного цикла экспериментов показывают, что скорость изменения объемного содержания дымовых частиц на интервале  $0,05\text{--}0,39\text{ }\mu\text{м}$  по ходу всех экспериментов, как правило, всегда ниже, чем скорость изменения суммарного сечения этих частиц. Из этого следует, что даже на фоне эффективного стока аэрозолей на стенки камеры спектр размеров аккумулятивной фракции дыма некоторое время продолжает смещаться в область крупных размеров в силу коагуляционного укрупнения частиц.

Несколько иная ситуация наблюдается в динамике изменения дымовых частиц на интервале размеров  $0,4\text{--}1,4\text{ }\mu\text{м}$ , на котором формируется спектр размеров

Таблица 1

t, мин	Аккумулятивная фракция 0,05 < r < 0,39 мкм				Среднедисперсная фракция 0,4 < r < 1,4 мкм				В целом весь спектр 0,05 < r < 1,4 мкм				Температура и отн. влажность			
	в кювете нефелом.		в камере пиролиза		в кювете нефелом.		в камере пиролиза		в кювете нефелом.		в камере пиролиза		в кювете нефелом.		в камере пиролиза	
	$N_{ак}$ , см <sup>-3</sup>	$S_{ак}$ , мкм <sup>2</sup> ·см <sup>-3</sup>	$V_{ак}$ , мкм <sup>3</sup> ·см <sup>-3</sup>	$R_{ак}^{Ф}$ , мкм	$N_{md}$ , см <sup>-3</sup>	$S_{md}$ , мкм <sup>2</sup> ·см <sup>-3</sup>	$V_{md}$ , мкм <sup>3</sup> ·см <sup>-3</sup>	$R_{md}^{Ф}$ , мкм	$N_t$ , см <sup>-3</sup>	$S_t$ , мкм <sup>2</sup> ·см <sup>-3</sup>	$V_t$ , мкм <sup>3</sup> ·см <sup>-3</sup>	$R_t^{Ф}$ , мкм	$T_{к.п.}$ , °C	$RH_{к.п.}$ , %	$T_{к.п.}$ , °C	$RH_{к.п.}$ , %
<i>Эксперимент № 3</i>																
12	2,44E6*	3,32E5	1,15E4	0,104	1,23E4	7,12E4	1,61E4	0,680	2,45E6	4,03E5	2,76E4	0,206	18,3	46,0	33,6	19,5
15,7	1,55E6	2,57E5	9,85E3	0,115	9,82E3	5,06E4	1,08E4	0,640	1,56E6	3,08E5	2,06E4	0,201	18,4	50,0	33,2	21,8
19,4	1,12E6	2E5	7,85E3	0,118	7,66E3	3,4E4	6,73E3	0,594	1,13E6	2,34E5	1,46E4	0,187	18,5	49,3	32,8	22,1
23,1	8,61E5	1,6E5	6,46E3	0,121	5,32E3	2,2E4	4,21E3	0,574	8,67E5	1,82E5	1,07E4	0,176	18,5	48,5	32,3	22,4
26,7	6,01E5	1,27E5	5,5E3	0,130	2,95E3	1,13E4	2,07E3	0,551	6,04E5	1,38E5	7,57E3	0,164	18,6	47,8	31,9	22,6
30,4	4,28E5	9,58E4	4,26E3	0,133	2,6E3	8,05E3	1,33E3	0,496	4,31E5	1,04E5	5,59E3	0,162	18,7	47,0	31,5	22,9
34,1	3,06E5	7,29E4	3,34E3	0,138	1,98E3	5,22E3	797	0,458	3,08E5	7,81E4	4,14E3	0,159	18,8	46,3	31,1	23,2
<i>Эксперимент № 8</i>																
12	1,11E6	4,52E5	2,72E4	0,180	3,18E3	3,34E4	1,02E4	0,915	1,11E6	4,86E5	3,74E4	0,231	18,4	56,0	33,9	23,5
15,7	8,89E5	3,64E5	2,19E4	0,180	1,51E3	1,84E4	6,05E3	0,984	8,9E5	3,82E5	2,79E4	0,219	18,5	85,0	33,0	37,8
19,4	6,38E5	2,67E5	1,62E4	0,182	700	8,79E3	2,93E3	0,999	6,39E5	2,76E5	1,92E4	0,208	18,6	88,0	32,0	41,5
23,1	4,89E5	2,24E5	1,43E4	0,191	343	4,3E3	1,43E3	0,998	4,89E5	2,29E5	1,57E4	0,206	18,8	91,0	31,2	45,3
26,7	3,48E5	1,78E5	1,19E4	0,202	96,4	1,37E3	486	1,06	3,48E5	1,79E5	1,24E4	0,208	18,9	88,0	30,3	46,2
30,4	2,59E5	1,32E5	8,87E3	0,201	836	4,21E3	887	0,633	2,6E5	1,36E5	9,76E3	0,215	19,0	85,1	29,5	46,9
34,1	2,06E5	1,06E5	7,16E3	0,202	948	4,4E3	892	0,608	2,07E5	1,11E5	8,06E3	0,219	19,1	82,3	28,8	47,6

\* Здесь и далее 2,44E6 = 2,44 · 10<sup>6</sup>.

Таблица 2

№ эксперимента	$a_S^{ак}$	$a_V^{ак}$	$a_S^{md}$	$a_V^{md}$	$\Delta a^{ак}$	$\Delta a^{md}$	RH, %	Q, г·м <sup>-3</sup>	T, °C
3	0,0233	0,0260	0,0491	0,0445	-0,00270	0,00460	45	6,82	45
4	0,0193	0,0233	0,0609	0,0573	-0,00400	0,00360	70	11,5	18,7
5	0,0242	0,0294	0,0606	0,0531	-0,00517	0,00750	86	14,0	19,1
6	0,0267	0,0292	0,0498	0,0433	-0,00250	0,00650	50	7,80	18,4
7	0,0248	0,0277	0,0348	0,0301	-0,00289	0,00474	65	10,2	18,5
8	0,0257	0,0285	0,0887	0,0925	-0,00279	-0,00380	91	14,7	18,8
9	0,0252	0,0313	0,0435	0,0383	-0,00614	0,00520	51	15,0	31,2

среднедисперсной фракции. Ранее в [6, 7] нами, при интерпретации аномальной спектральной зависимости аэрозольной оптической толщи атмосферы (АОТ), была отмечена важная роль частиц данного диапазона размеров. Частицы указанного подынтервала шкалы размеров прослеживаются во многих атмосферных ситуациях и имеют специфическую динамику суточных колебаний дисперсного состава [8].

Анализ временной динамики интегральных параметров среднедисперсной фракции показывает, что скорость уменьшения суммарного объема частиц заметно превышает темп изменения суммарного сечения тех же частиц. Иными словами, независимо от состояния относительной влажности воздушной смеси эффективный размер частиц данного диапазона, как правило, устойчиво уменьшается (за исключением эксперимента № 8).

В табл. 2 в колонках 2–5 представлены значения коэффициента  $a$  в мин<sup>-1</sup>, полученные для  $V(t)$  и  $S(t)$  аккумулятивной и среднедисперсной фракций. В колонках 6, 7 приведены соответствующие обсуждаемым фракциям разности величин  $\Delta a = a_V - a_S$ , а в 8–10 – достигнутые в ходе эксперимента максимумы относительной и абсолютной влажностей воздушной смеси внутри кюветы, а также температура.

На рис. 11 проведено сопоставление спектров объемного распределения дымовых частиц, полученных

в рамках обсуждаемой серии экспериментов. Все данные, представленные на рис. 11, характеризуют дисперсную структуру дымов на момент достижения максимума относительной влажности в кювете измерений  $t \approx 20$ –22 мин.

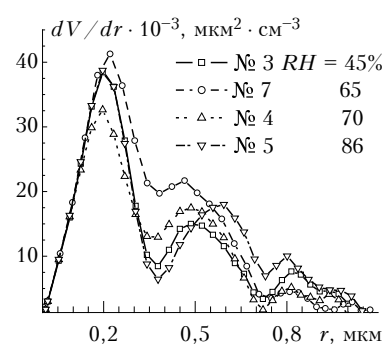


Рис. 11. Деформация спектров объемного распределения дымовых частиц при изменении относительной увлажненности воздушной смеси в камере пиролиза и кювете спектро-нефелометра в разных экспериментах

Главной причиной близости полученных спектров, аккумулятивной фракции является выбор одного и того же типа древесного образца с одинаковой массой (380 мг), а также примерно одинаковых условий их прогрева при пиролизе ( $U = 60$  В). В то же время очевидно, что вариации условий пиролиза по

относительной влажности вызывают наиболее заметные изменения в спектре на интервале размеров, где формируется среднедисперсная фракция (см. рис. 11). С ростом относительной влажности спектр размеров среднедисперсной фракции все более сдвигается в область крупных размеров. С ростом степени увлажненности воздушной смеси увеличивается и эффективность стока частиц (см. табл. 2).

В основной серии экспериментов для подачи дымовой смеси из камеры пиролиза в кювету спектро-нефелометра применялась методика непрерывной циркуляции. Дымовая смесь в кювете непрерывно обновлялась из камеры пиролиза и возвращалась в нее.

Помимо экспериментов, выполненных по методике с непрерывной циркуляцией, была реализована серия экспериментов, в которых дымовая смесь подавалась порциями. По достижении устойчивого сигнала по одному из оптических каналов запускался управляющий алгоритм измерений. При этом подача дыма в кювету из камеры пиролиза приостанавливалась. По ходу измерений общая концентрация дымовых аэрозольных частиц в кювете спектро-нефелометра постепенно уменьшалась. Одновременно с падением концентрации дымовых частиц уменьшалась и величина регистрируемых сигналов. По достижении минимально допустимого (для устойчивых измерений) уровня оптического сигнала в кювету закачивалась новая порция дымовой смеси и т.д.

Эксперименты с использованием нескольких порций дымовой смеси показали, что скорости кинетического развития дисперсного состава дымов в камере пиролиза и в кювете спектро-нефелометра заметно различаются. Эффективность стока частиц на стенки камеры пиролиза выражена заметно слабее, чем в кювете спектро-нефелометра. В этом нетрудно убедиться, если сравнить относительную динамику изменения микро-структурных параметров дыма на разных этапах измерений, когда использовалось несколько порций дыма (рис. 12, а).

Из результатов, представленных на рис. 12, а, также следует, что при достаточно высокой счетной концентрации дымовых частиц в первой порции, на фоне эффективного стока частиц на стенки кюветы, наблюдаются явные признаки их коагуляционного укрупнения. В то же время эксперименты, реализованные по данной методике, показывают, что за время регистрации оптических характеристик первой порции дисперсный состав дымовой смеси внутри камеры и в кювете нефелометра претерпевает существенно различающиеся изменения формы спектра размеров (рис. 12, б). В процессе коагуляционного развития дымовой смеси в камере пиролиза эффективный размер частиц возрастает почти в 2–2,5 раза. Характерное отличие динамики изменения спектра размеров второй порции дымовой смеси в кювете заключается в устойчивом уменьшении эффективного размера частиц (см. кривую для  $R^{эф}$  после 150 мин на рис. 12, а).

Время проведения одного из экспериментов совпало с интенсивным ливнем, поэтому используемая

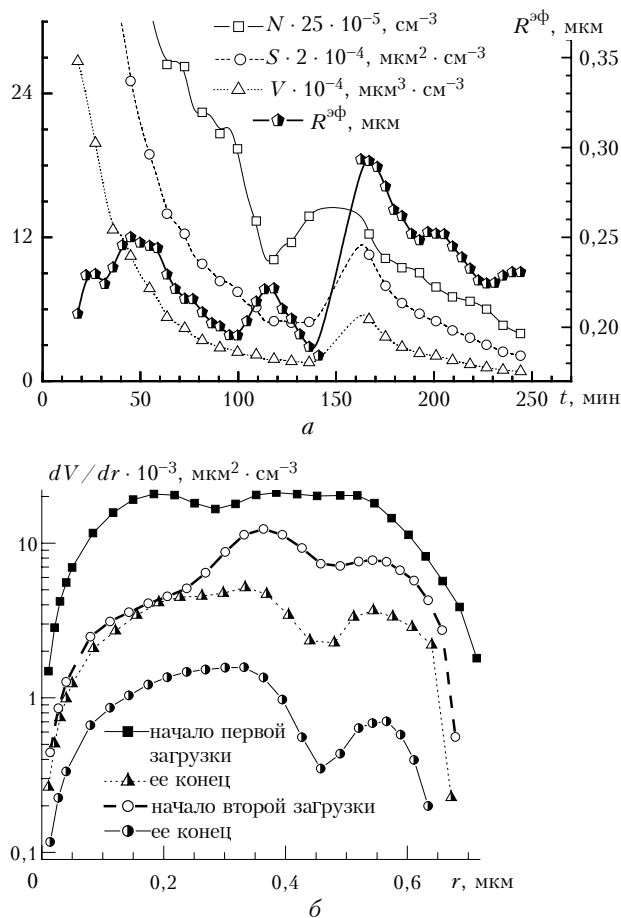


Рис. 12. Динамика изменения микроструктурных параметров пиролизных дымов при двукратной загрузке кюветы спектро-нефелометра: а – интегральные признаки и эффективный размер; б – начальные и конечные спектры размеров дымовых частиц при первой и второй загрузках кюветы нефелометра

для очистки воздушная масса оказалась чрезмерно увлажненной. Для понижения относительной влажности поступающую в камеру воздушную смесь стали дополнительно прогревать. Примерно через полчаса при проверке уровня сигналов по оптическим каналам обнаружилось, что в камере еще до пиролиза образца образовалось значительное количество оптически фиксируемых аэрозольных частиц. Эксперименты с предварительным прогревом камеры пиролиза были реализованы повторно несколько раз в другие дни. Величины регистрируемых сигналов по оптическим каналам для различных углов рассеяния колебались на уровне, достаточном для идентификации угловой диаграммы рассеянного излучения (по степени ее вытянутости в направлении вперед и назад, а также угловой зависимости степени поляризации) как индикатрисы рассеяния, характерной для аэрозольных частиц.

На рис. 14 показана временная динамика спектра размеров аэрозольных частиц, образующихся при прогреве стенок камеры пиролиза. Текущее время регистрации каждой кривой можно определить по результатам, представленным на рис. 13.

Из рис. 14 видно, что средний размер обнаруженных частиц заметно меньше размера частиц дымовых



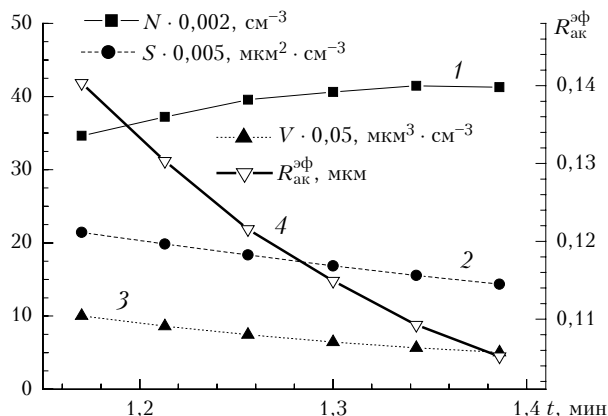


Рис. 13. Динамика изменения интегральных параметров спектра размеров  $N_{ак}$ ,  $S_{ак}$ ,  $V_{ак}$  и эффективного размера  $R_{ак}^{эф}$  аэрозолей, образовавшихся только при прогреве камеры пиролиза до  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в интервале размеров  $0,05\text{--}0,39\text{ }\mu\text{м}$

аэрозолей. Относительный оптический вклад крупных частицы с  $r > 0,35\text{ }\mu\text{м}$  сравнительно мал, и потому в восстановленном спектре их практически нет. Показатель преломления этих частиц близок к показателю преломления «сухих» древесных дымов, равному  $1,536$ , но существенно меньше показателя преломления частиц канифоли. Во временной трансформации спектра размеров частиц обращает на себя внимание то, что на фоне эффективного стока частиц, диапазон размеров которых  $0,13\text{--}0,33\text{ }\mu\text{м}$ , содержание частиц с  $r < 0,1\text{ }\mu\text{м}$  в течение анализируемого промежутка времени продолжает возрастать.

Динамика интегральных параметров спектра размеров аэрозольных частиц, генерируемых лишь прогревом камеры, представлена на рис. 13. В отличие от древесных пиролизных дымов на фоне увеличения счетной концентрации (кривая 1) наблюдается устойчивый и более быстрый темп уменьшения эффективного размера частиц (кривая 4). Анализ взаимного изменения интегральных признаков (кривые 1–3)

показывает, что несмотря на активный сток частиц на стенки камеры (кривые 2, 3 – монотонно убывающие), происходит «холодная генерация» мелких частиц (кривая 1). При миграции слипшихся микрономеров из теплой струи дыма в воздушную смесь с  $T \sim 16\text{--}19\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходят их быстрое затвердевание и образование аэрозольных структур со сложной морфологией. Увеличение счетной концентрации частиц аккумулятивной фракции возможно как за счет эффективного укрупнения оптически малоактивных микродисперсных частиц, так и в результате развала слабосвязанных цепочек мономеров.

Возможной причиной заметного уменьшения эффективного размера частиц может служить процесс компактизации частиц со сложной морфологией. При длительном сохранении достаточно высокой температуры внутри камеры ( $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), микроскопические мономеры смолистых соединений в составе слабосвязанных цепочек сохраняют текучесть, что обеспечивает им возможность развала на несколько более мелких (под воздействием внешних воздушных потоков) и взаимного спекания некоторых из них в более компактные структуры.

«Холодная генерация» мелких частиц оказалась заметной только в данном эксперименте при относительно низких концентрациях аэрозольных частиц внутри камеры. При более высоких концентрациях эффективный сток частиц на стенки камеры «затушевывает» отмеченную особенность – в динамике изменения счетной концентрации наблюдается лишь тенденция к уменьшению.

### 3. Обсуждение результатов и основные выводы

Полученные экспериментальные данные убеждают в том, что при пиролизе хвойных образцов образуются аэрозоли, по микроструктуре сходные с дымами, которые появляются при термической возгонке канифоли. Значения мнимой и реальной частей показателя

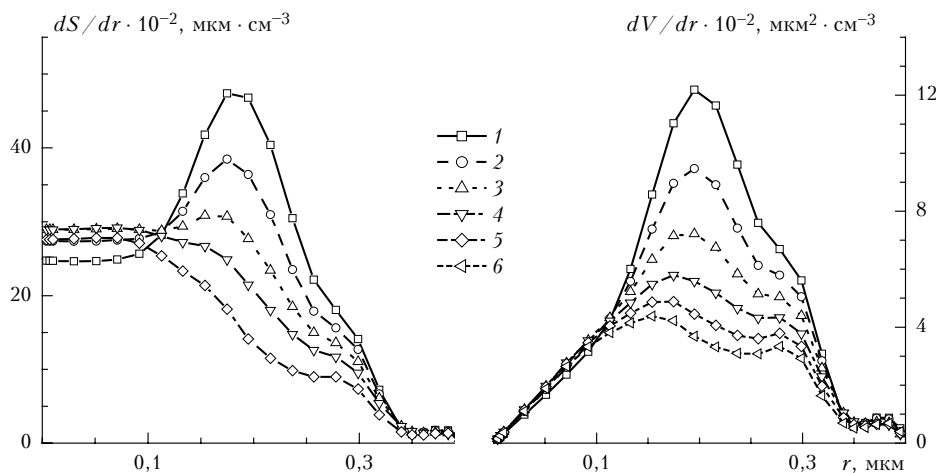


Рис. 14. Изменение во времени распределения сечения и объема дымовых частиц по размерам, образовавшихся только при прогреве камеры пиролиза. Кривые 1–6 – точки регистрации сигнала. Текущее время регистрации каждой кривой соответствует данным, представленным на рис. 13

преломления древесных дымов близки к соответствующим значениям канифольных дымов. Наблюдаемые отклонения обусловлены вариациями содержания паров воды в воздушной смеси камеры: с увеличением абсолютного влагосодержания реальная часть показателя преломления уменьшается. Несмотря на некоторые специфические особенности дисперсного состава дымов в интервале размеров 0,4–1,2 мкм, в целом восстановленные из оптических измерений спектры размеров качественно сходны с канифольными дымами по фракционной структуре. В частности, все спектры, как правило, имеют выделенную фракцию с  $R_{ак}^{эф} \sim 0,1–0,18$  мкм. Как известно, в этом же интервале размеров находится и аккумулятивная фракция обычной атмосферной дымки. В динамике изменения дисперсного состава дымов в среднедисперсной фракции следует выделить два подынтервала. В результате стока аэрозолей на стенки камеры в дисперсном составе дымов достаточно быстро уменьшается содержание частиц с  $r > 0,75$  мкм. Наиболее крупная фракция исчезает из дисперсного состава дымов примерно через 25–30 мин после начала процесса пиролиза.

В то же время эксперименты показали, что если воздушная смесь, подаваемая в кювету спектрофелометра, пересекает области с пониженными значениями температуры и при этом колебания относительной влажности достигают точки росы, то в дисперсном составе дымов появляются аэрозольные частицы с оптическими свойствами, характерными для водных капель. На начальном этапе процесса водные капли имеют размеры  $\sim 1,2$  мкм, затем эти частицы достаточно быстро исчезают из дисперсного состава дымов (оседание на стенки камеры и магистральные трубки подачи воздушной смеси в кювету). Вместо них, примерно через 20–25 мин от начала процесса пиролиза, начинают появляться водные капли в виде среднедисперсной фракции размерами  $\sim 0,5–0,85$  мкм (см. рис. 10).

Процесс генерации оптически активных аэрозольных частиц, обнаруженный в ходе экспериментов с прогревом увлажненной воздушной смеси, является, по-видимому, следствием повышения концентрации ПАОС и усиления интенсивности эмиссии смол со стенок камеры. Это, в свою очередь, говорит о том, что даже небольшой прогрев поверхности хвойных деревьев, например, под воздействием потоков солнечного света (до температур  $\sim 45–55$  °С) может вызвать

усиление интенсивности эмиссии хвойных смол, в количествах, достаточных для генерации аэрозольных частиц биогенного происхождения из сложных ароматических молекул. Относительное содержание биогенной компоненты в составе тропосферных аэрозолей зависит не только от интенсивности эмиссии ПАОС древесными материалами, но также от температуры и состояния увлажнения воздушной смеси.

Таким образом, результаты экспериментов в целом показывают, что при многократном пересечении температурных неоднородностей воздушная смесь (с концентрированным содержанием аэрозолей и ПАОС) испытывает существенные фазово-кинетические изменения дисперсного состава, особенно в интервале размеров среднедисперсной фракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32422-а, 01-05-65197-а).

1. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Макиенко Э.В., Шмаргунов В.П. Оптико-микрофизические свойства пиролизных дымов по данным поляризационной спектрофелометрии // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 4. С. 328–336.
2. 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.
3. Наац И.Э. Теория многочастотного лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1980. 157 с.
4. Исаков А.А. Некоторые результаты исследований оптических и микрофизических характеристик дымов // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 1. С. 23–29.
5. Исаков А.А., Лукин В.В., Свириденков М.А. Спектрофелометрические исследования дымовых аэрозолей // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1988. Т. 24. № 3. С. 258–261.
6. Сакерин С.М., Рахимов Р.Ф., Макиенко Э.В., Кабанов Д.М. Интерпретация аномальной спектральной зависимости аэрозольной оптической толщи атмосферы. Часть I. Формальный анализ ситуации // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 9. С. 813–819.
7. Рахимов Р.Ф., Сакерин С.М., Макиенко Э.В., Кабанов Д.М. Интерпретация аномальной спектральной зависимости аэрозольной оптической толщи атмосферы. Часть II. Особенности дисперсной структуры аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 9. С. 820–825.
8. Макиенко Э.В., Рахимов Р.Ф., Сакерин С.М., Кабанов Д.М. Интерпретация аномальной спектральной зависимости аэрозольной оптической толщи атмосферы. Часть III. Динамика дисперсной структуры аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 7. С. 590–599.

*R.F. Rakhimov, E.V. Makienko, M.V. Panchenko, V.S. Kozlov, V.P. Shmargunov. Variation of the microstructure of wood smokes in a small-size aerosol chamber under the effect of various factors.*

The dynamics of variation of the optical and microphysical properties of aerosols formed from wood material as a result of thermal exposure in a closed volume is analyzed. Experiments show that as an air mixture (with high concentration of aerosol particles and aerosol-forming compounds) many times crosses temperature inhomogeneities, two liquid-droplet fractions with the characteristic particle size  $r \sim 0.55$  and  $0.9$   $\mu\text{m}$  are formed in the disperse composition of pyrolysis smokes in the size range of the medium-disperse fraction ( $0.4–1.5$   $\mu\text{m}$ ). It was found experimentally that at even minor heating of the wood of coniferous trees ( $\sim 55$  °С) the achieved intensity of emission of aerosol particles and aerosol-forming vapors (in closed volumes) is quite sufficient for formation of fine particles ( $0.05–0.2$   $\mu\text{m}$ ) with optically observable concentrations.