

Р.Ф. Рахимов, Э.В. Макиенко, В.С. Козлов

Некоторые особенности формирования дисперсной структуры дымовых аэрозолей при термическом разложении хвойной древесины.

3. Дожигание неразложившихся остатков

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 5.12.2007 г.

Анализируется микроструктура дыма, образовавшегося при дожигании (при температурах $T \sim 700 \div 800^\circ\text{C}$) древесных углей. Показано, что спектр размеров дымовых частиц при горении древесных углей заметно отличается от дымов термического разложения в режиме пиролиза смолистых древесных образцов. Результаты обращения данных поляризационного спектронефелометра показали, что, несмотря на высокую температуру и свободный доступ кислорода в камеру термического разложения, оптические свойства образовавшегося дыма определяют тонкодисперсные частицы диапазона размеров $r \approx 0,03 \div 0,35 \text{ мкм}$ с комплексным показателем преломления $m \approx 1,590 - 0,011i$. Полученные оценки комплексного показателя преломления показывают низкое содержание поглощающей компоненты (сажевых частиц) в отличие от обычных дымов горения. Объемная концентрация частиц среднедисперсного диапазона размеров ($0,35 < r < 0,7 \text{ мкм}$) пренебрежимо мала. Специфика оптико-микрофизических характеристик аэрозоля в этом случае связана с низким содержанием сложных органических соединений и смолистой компоненты в составе сжигаемых образцов (углей).

Введение

Выполненные в рамках предыдущих работ [1–3] дымовые эксперименты в большой аэрозольной камере (БАК) имели разную целевую направленность. В частности, были рассмотрены некоторые особенности формирования дисперсного состава и показателя преломления дымовых частиц при вариациях массы разлагаемых древесных образцов и температуры разложения. По окончании экспериментов с высокотемпературным разложением ($T \sim 450 \div 800^\circ\text{C}$) древесины хвойных пород, отличающихся повышенным содержанием смолистых соединений, в камере термического разложения (КТР) муфельной печи сохранялись остатки лишь в форме пепла и зольной фазы, которая при небольших механических воздействиях легко измельчалась и продолжительно удерживалась в составе воздушных потоков.

В экспериментах с низкотемпературным пиролизом ($T \sim 200 \div 300^\circ\text{C}$) из камеры термического разложения извлекались не до конца распавшиеся пористые коксовые остатки, так называемый древесный уголь (ДУ). Поскольку для первоначальных экспериментов использовались кубики правильной формы, остатки кокса были близки к кубической форме. Особенно большие массы таких остатков извлекались из КТР в экспериментах с ограничением доступа кислорода при низкотемпературном пиролизе, в режиме тления.

За время проведения экспериментов (год и более) накопилось значительное количество неразло-

жившихся остатков. Устойчивость формы указанных остатков позволила использовать их в эксперименте с продолжительным повторным дожиганием. Поскольку объем КТР муфельной печи ограничен (в ходе эксперимента потребовалось провести три загрузки), сам процесс проходил без ограничения доступа кислорода, т.е. в режиме горения.

В данной статье по результатам спектронефелометрических измерений проанализирована динамика изменения параметров дисперсной структуры и показателя преломления дымовых частиц, образовавшихся при дожигании древесных углей. Для интерпретации оптических данных были использованы методы решения обратной задачи аэрозольного светорассеяния.

Обсуждение результатов

Характерной особенностью высокотемпературного горения с пламенем древесных углей было появление слабо различимых визуально потоков прогретой аэрозольно-газовой смеси из КТР в БАК, что предопределило достаточно длительный процесс заполнения камеры дымовым аэрозолем. В частности, однородность заполнения и устойчивость оптических сигналов была достигнута по истечении 10–12 ч (от начала процесса горения). Это видно из временной развертки оптических сигналов (рис. 1), которые регистрировались спектронефелометром для пяти углов рассеяния $\theta_k = 15; 45; 110; 135; 165^\circ$, на девяти длинах волн λ_i в интервале 440–690 нм для двух

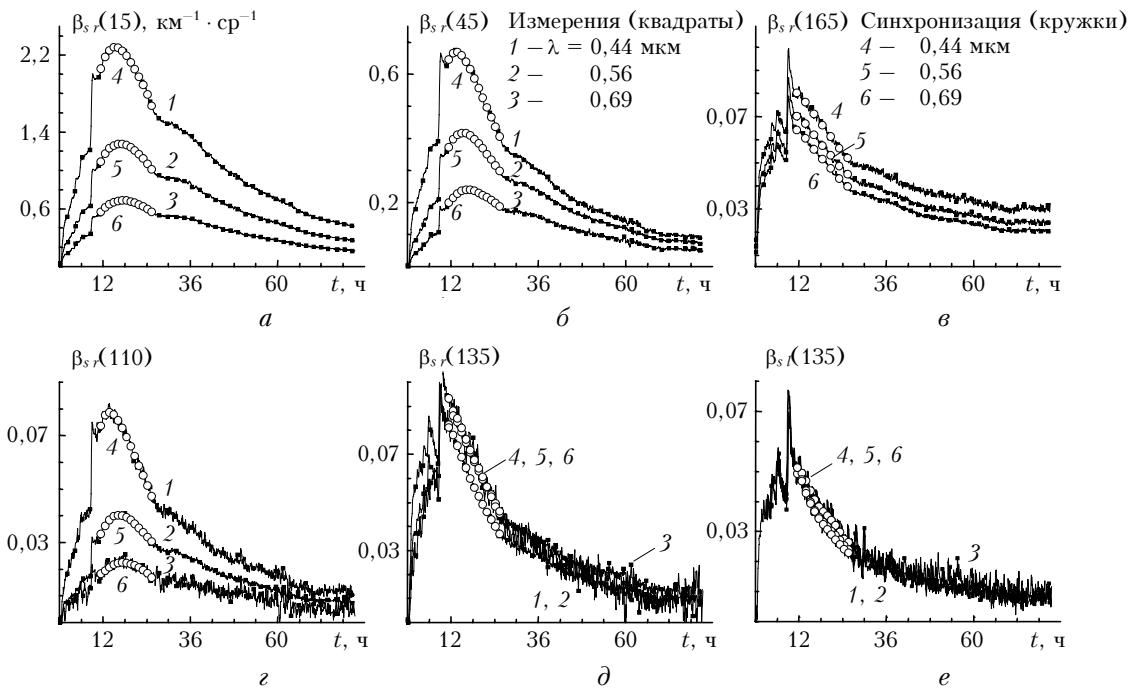


Рис. 1. Динамика изменения $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$, $\text{км}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$ для $\lambda = 0,44; 0,56$ и $0,69$ мкм при разложении древесного угля в режиме горения: для перпендикулярной компоненты поляризации β_{sr} и углов рассеяния $\theta_k = 15^\circ$ (а); 45° (б); 165° (в); 110° (г) и параллельной компоненты β_{sl} для $\theta_k = 135^\circ$ (д). Масса образца $M \sim 1250$ г. Кружочками показаны точки синхронизации измеренных данных

ортогональных состояний поляризации падающего излучения. Фактически, для анализа изменений микроструктуры дымов было использовано 90 значений коэффициентов направленного светорассеяния $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$, $\text{км}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$, которые в совокупности составляют набор спектрально-угловых данных в конкретный момент времени. Для решения обратной задачи исходные данные формировались по указанным временным разверткам сигналов с использованием аналитической процедуры синхронизации [3].

Предварительный анализ спектрально-углового изменения коэффициентов направленного светорассеяния $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$ по величине, вытянутости индикатрисы рассеяния вперед и назад, а также угловой зависимости степени поляризации рассеянного излучения показал, что сформировавшийся в камере дым имеет характерные признаки отличия от ранее исследованных дымов [1] как по дисперсному составу, так и по оптическим постоянным. Поэтому полученные в рамках данного эксперимента результаты были выделены для отдельного обсуждения. Методика исследования и особенности постановки эксперимента в БАК подробно обсуждались в [3].

Дожигание древесных углей было проведено при достаточно высокой температуре $T \sim 700^\circ\text{C}$ в режиме горения (~ 11 – 12 ч). Образовавшийся дым в отличие от ранее рассмотренных в работах [1, 2] дымов пиролиза с ограничением доступа воздуха (пиролиз без пламени) длительно сохранялся и в ограниченном замкнутом объеме, несмотря на близость стенок БАК. В связи с этим продолжительность экс-

перимента была увеличена до 80 ч. Зарегистрированные на заключительной стадии (более 3 сут) сигналы, несмотря на повышение относительной погрешности измерений, позволили уверенно решить обратную задачу и извлечь необходимую информацию как о показателе преломления дымовых частиц, так и о деталях микроструктурных изменений взвешенной дисперсной смеси.

Развертка оптических сигналов на начальном этапе эксперимента показывает (рис. 1, а, б), что по мере заполнения камеры продуктами разложения и увеличения оптических сигналов флуктуации значений коэффициентов направленного рассеяния $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$ при углах $\theta_k \sim 15$ и 45° относительно невелики и устойчиво воспроизводят пространственные неоднородности заполнения камеры дымовыми частицами. В то же время на углах 110 , 135 и 165° относительная величина флуктуаций оптических сигналов по мере уменьшения значений оптических параметров нарастает одновременно на всех длинах волн.

Более подробно те же величины представлены на рис. 2. Резкое возрастание оптических сигналов в эксперименте после 9 ч обусловлено загрузкой КТР новой порцией исходного материала.

Объемные распределения дымовых частиц, восстановленные по спектрофотометрическим данным, измеренным в начальные 12 ч эксперимента, представлены на рис. 3, а.

Обращает на себя внимание неустойчивость формы распределения (колебания уровня содержания) частиц тонкодисперсной фракции $r < 0,16$ мкм, счетная концентрация которых достигает значений $N \sim 10^6 \text{ см}^{-3}$.

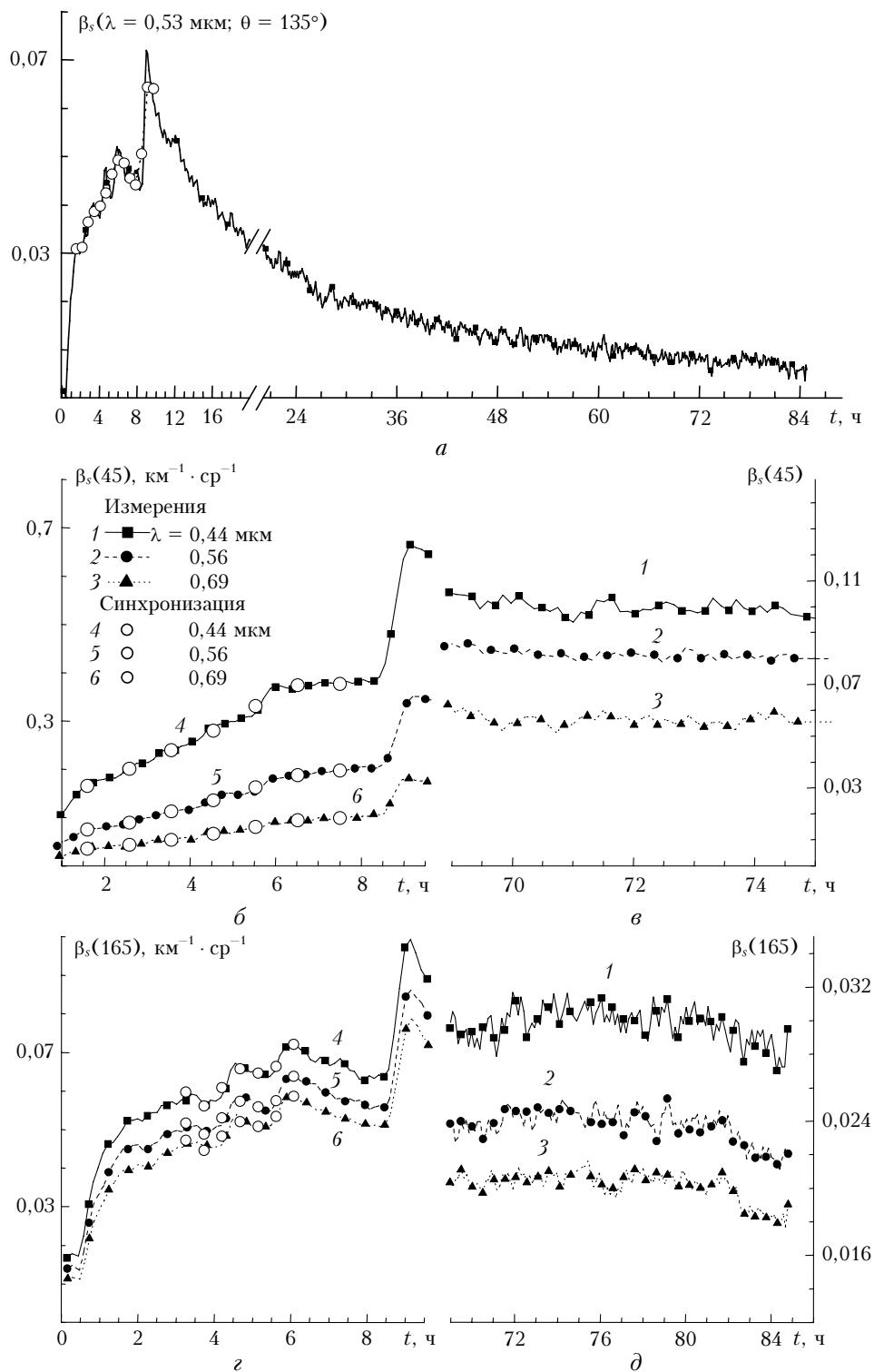


Рис. 2. Развёртка временных изменений значений $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$: *a* – для $\theta_k = 135^\circ$ и $\lambda = 0,53 \text{ мкм}$; *б*, *г* – на начальном, *в*, *д* – на конечном этапах эксперимента для $\lambda = 0,44; 0,56$ и $0,69 \text{ мкм}$ и углов рассеяния $\theta_k = 45$ (*б*, *в*); 165° (*г*, *д*)

Очевидно, что в процессе выноса аэрозольно-газовой смеси из КТР в БАК возникают температурные контрасты между относительно холодным воздухом БАК и прогретыми клубами воздуха из КТР, в которых содержатся нанометровые частицы аномально высокой счетной концентрации, что приводит к их

интенсивной коагуляции. В результате конвекции неоднородно развивающихся прогретых ячеек аэрозольно-газовой смеси последние сложным образом перемешиваются: возникает пространственная неоднородность распределения дымовых частиц. Именно этим обусловлены наблюдаемые нерегулярные изменения

формы спектра в нанометровом ($r < 100$ нм) интервале размеров. После 10–12 ч пространственное распределение мелких частиц постепенно выравнивается и восстановленные спектры приобретают более устойчивую тенденцию изменения (рис. 3, б). Устойчивая и регулярная трансформация распределения частиц по объемам в заключительной фазе эксперимента обусловлена главным образом стоком аэрозоля на стенки БАК.

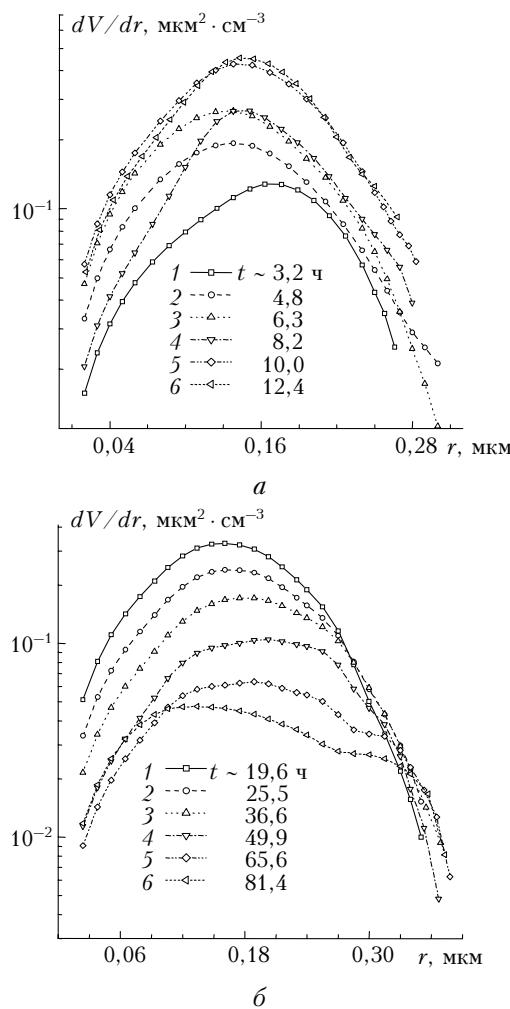


Рис. 3. Плотность распределения суммарного объема по размерам дымовых частиц при дожигании древесных углей в режиме горения: *а* – на начальном этапе формирования дисперсной смеси; *б* – на этапе релаксации и стока на стенки БАК. $T \sim 700$ °С. Масса образца $M \sim 1250$ г

На рис. 4 приведена динамика изменения восстановленных из решения обратной задачи значений интегральных параметров дисперсной структуры N – счетной концентрации, S – суммарного сечения, V – интегрального объема, а также $r_{\text{эфф}}$ – эффективного радиуса дымовых частиц. Значения интегральных параметров (таблица) на рис. 4 представлены в едином масштабе через введение дополнительных множителей.

Из рис. 4 видно, что при дожигании углей из КТР в БАК выносится довольно мелкий аэрозоль

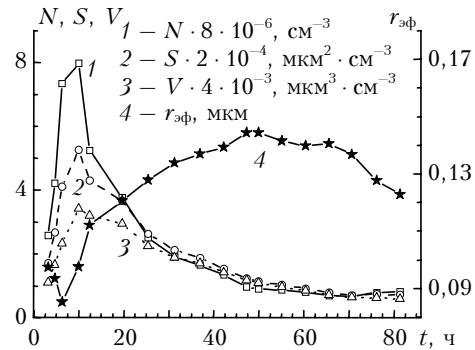


Рис. 4. Динамика изменения интегральных параметров микроструктуры дыма в процессе дожигания древесных углей без ограничения доступа воздуха (горения). $T \sim 700$ °С. $M \sim 1250$ г

t , ч	$N, 10^{-5}$ cm^{-3}	$S, 10^{-4}$ $\text{mkm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$	$V, 10^2$ $\text{mkm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	$r_{\text{эфф}}, \text{мкм}$
3,2	3,22	0,86	2,78	0,0974
4,8	5,26	1,33	4,14	0,0934
6,3	9,18	2,05	5,81	0,0852
10,0	9,97	2,63	8,55	0,0976
12,4	6,55	2,15	8,03	0,112
19,6	4,70	1,83	7,37	0,121
25,5	3,13	1,31	5,60	0,128
31,3	2,37	1,06	4,74	0,134
36,9	2,05	0,93	4,26	0,137
42,2	1,66	0,77	3,56	0,139
47,3	1,20	0,61	2,92	0,144
49,9	1,13	0,57	2,73	0,144
55,2	1,08	0,51	2,42	0,141
60,4	1,01	0,46	2,13	0,140
65,6	0,86	0,39	1,81	0,140
70,7	0,83	0,35	1,59	0,137
76,3	0,98	0,37	1,56	0,128
81,4	1,02	0,36	1,45	0,123

($r_{\text{эфф}} \sim 0,07$ – $0,09$ мкм) (кривая 4). На это же указывает и тот факт, что по мере достижения максимума концентрации дымовых частиц в БАК их эффективный размер достигает своего минимума и под воздействием процесса коагуляции после 7–8 ч начинается постепенное увеличение $r_{\text{эфф}}$. Преобладающее влияние процесса коагуляционного роста дымовых частиц на микроструктуру аэрозоля в БАК продолжается примерно 50 ч, в результате эффективный размер дымовых частиц достигает максимума при 0,145 мкм. Для видимого диапазона длин волн частицы образовавшегося дыма по дифракционному размеру попадают в так называемый интервал рэлеевских частиц. Затем в результате стока наиболее крупных частиц на стенки камеры эффективный рост частиц прекращается, а для объемного распределения обозначается характерное понижение доли крупных частиц (см. рис. 3, б, кривые 5 и 6).

Несмотря на достаточно высокую температуру и свободный доступ кислорода в КТР, т.е. дожигание происходило в режиме горения, оценки показателя преломления дали необычно низкие (для данного режима разложения) значения мнимой части комплексного показателя преломления частиц, а именно: $m \sim 1,590 - 0,011i$.

Ранее в [1, 2] было показано, что с возрастанием температуры пиролиза уменьшается доля средне- и грубодисперсных дымовых аэрозолей. Относительная доля тонкодисперсных аэрозолей при этом возрастает. С ростом массы образцов при одной и той же температуре увеличивается плотность задымления, растет концентрация дымовых частиц, в том числе и тонкодисперсной фракции. Чтобы объединить влияние указанных факторов и попытаться достичь максимального заполнения БАК именно тонкодисперсной составляющей (ТДС), был проведен дымовой эксперимент с высокотемпературным ($T \sim 830^{\circ}\text{C}$) разложением образца в режиме пиролиза без доступа кислорода, в котором была использована значительная масса ($M \sim 1250$ г) смолистой (хвойной) древесины.

В результате по данным спектрофелометрических измерений были получены достаточно гладкие временные ряды значений коэффициентов направленного светорассеяния (рис. 5).

Из решения обратной задачи по спектрально-угловым функциям изменения поляризационных компонент коэффициента направленного светорассеяния (значения представлены на рис. 5) были восстановлены времененная трансформация объемного распределения частиц по размерам (рис. 6) и динамика изменения интегральных параметров дисперсной структуры дыма (рис. 7).

Начальное распределение объема дымовых частиц по размерам (см. рис. 6, кривая 1) приведено

для момента времени ($t \sim 50$ мин), что примерно соответствует максимальным значениям коэффициентов направленного светорассеяния $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$ (см. рис. 5), зафиксированным в данном эксперименте. Представленные на рис. 6 результаты решения обратной задачи показывают, что, несмотря на значительно большую (~1250 г), чем в [1] (~800 г), массу древесного образца, при повышенной температуре пиролиза смолистых образцов в КТР ($T \sim 830^{\circ}\text{C}$) оптические свойства данной реализации дыма определяются частицами размером не более 0,7 мкм по радиусу.

В отличие от временной динамики микроструктуры дыма, обсуждавшейся в [1, 2], дальнейшее развитие дисперсной смеси показывает, что сток наиболее крупных частиц спектра (в данном эксперименте $r > 0,4$ мкм) происходит не столь интенсивно. Более существенные изменения в спектре выявлены в интервале размеров частиц $r < 0,4$ мкм (см., например, кривые 1–4, рис. 6). В указанном промежутке времени наблюдаются достаточно интенсивный сток мелких частиц и быстрое увеличение эффективного размера частиц дисперсной смеси в целом (см. кривую 4 на рис. 7). По истечении 16 ч увеличение эффективного размера частиц начинает замедляться, достигая максимума, который некоторое время сохраняется, хотя оптическая плотность дыма в результате стока частиц на стенки камеры продолжает уменьшаться (см. рис. 5).

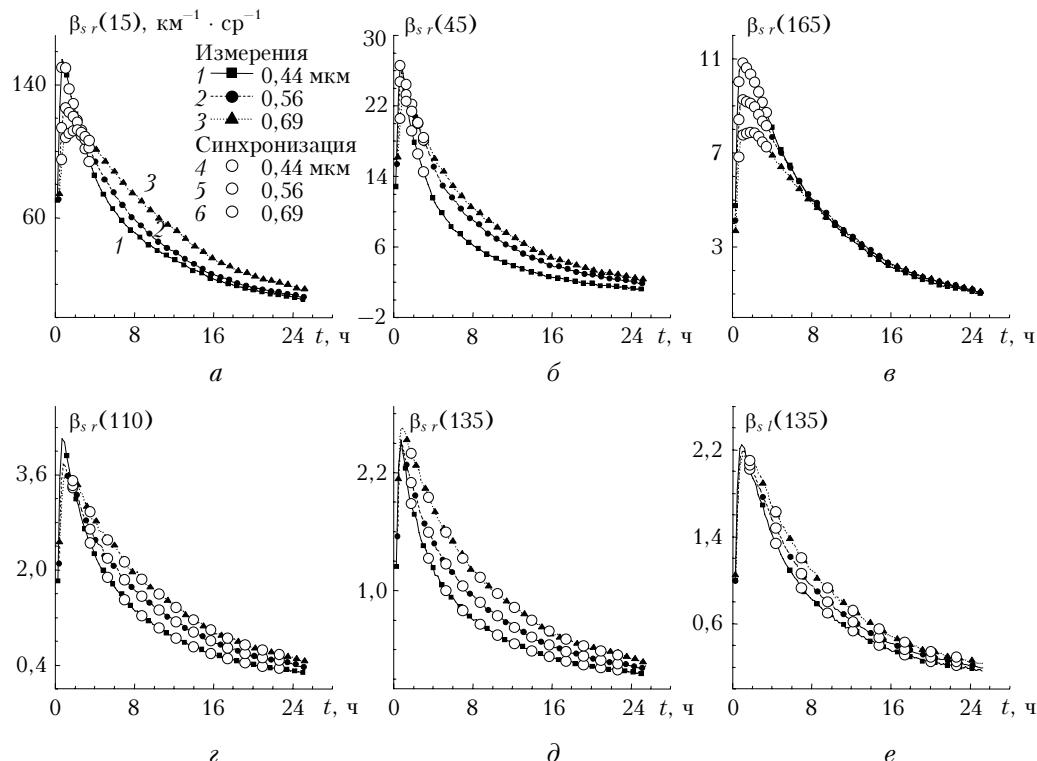


Рис. 5. Динамика изменения $\beta_s(t, \theta_k, \lambda_i)$ для $\lambda = 0,44; 0,56$ и $0,69$ мкм при высокотемпературном пиролизе древесных образцов массой $M \sim 1250$ г для перпендикулярной компоненты поляризации и углов рассеяния $\theta_k = 15$ (а); 45 (б); 165 (в); 110 (г); 135° (д) и параллельной компоненты для $\theta_k = 135^{\circ}$ (е); кружочками показаны точки синхронизации измеренных данных

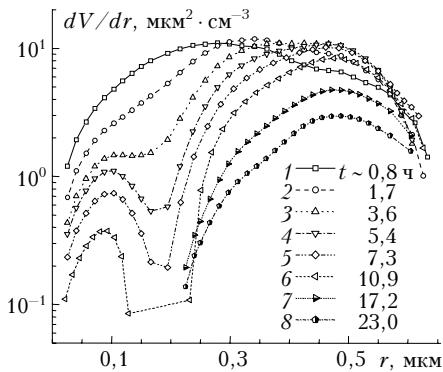


Рис. 6. Изменения плотности распределения суммарного объема дымовых частиц по размерам в процессе высокотемпературного ($T \sim 830^\circ\text{C}$) пиролиза без доступа кислорода смолистой (хвойной) древесины массой $M \sim 1250$ г

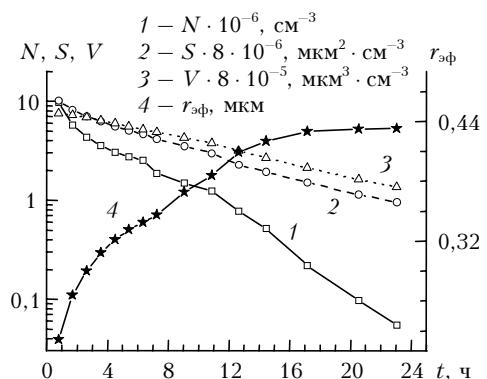


Рис. 7. Динамика изменения интегральных параметров микроструктуры дыма в процессе высокотемпературного ($T \sim 830^\circ\text{C}$) пиролиза без доступа кислорода смолистой (хвойной) древесины массой $M \sim 1250$ г

Обращает также на себя внимание (см. рис. 7) довольно быстрое (по сравнению с более гладкими временными зависимостями изменения объема $V(t)$ и суммарного сечения $S(t)$) уменьшение счетной концентрации дымовых частиц определяется, прежде всего, поведением ТДС, в то время как суммарное сечение и тем более объем (в данном эксперименте) зависят от процессов, регулирующих развитие дисперсного состава в среднедисперсном интервале размеров. В процесс коагуляции дымовых частиц в большой аэрозольной камере вовлечены все фракции размеров. Но если в интервале размеров частиц $r < 0,4$ мкм в процессе коагуляции происходит уменьшение концентрации наиболее мелких частиц вследствие их укрупнения и перехода в другой диапазон дисперсности, то в среднедисперсном этот же процесс больше работает в противоположном направлении и способствует накоплению аэрозольного вещества (за счет более мелких частиц).

Динамика изменения кривых 1—4 (см. рис. 6) позволяет предположить, что в данной реализации дыма в результате высокотемпературного разложения достаточно большой (~60% объема КТР) массы смолистого образца образуется высокая концентрация аэрозолеобразующих газов (АОГ) и нанометровых частиц $r < 40$ нм. Оптический вклад этих частиц

в значения спектрально-угловых функций $\beta_s(t, \theta_k, \lambda)$ находится на уровне аппаратурных шумов, и поэтому по результатам решения обратной задачи в спектрах dV/dr они явно не обнаруживаются. Однако их присутствие проявляется косвенно как результат процесса коагуляции нанометровых частиц $r < 0,04$ мкм, который приводит к образованию на интервале размеров частиц $0,04 < r < 0,25$ мкм длительно сохраняющейся достаточно узкой моды (кривые 3—5 рис. 6).

Подчеркнем, что присутствие в непосредственной близости значимых количеств среднедисперсных аэрозолей создает дополнительные предпосылки к эффективному очищению камеры от ТДС дыма, в том числе и нанометровых частиц $r < 100$ нм. Фактически дымовые частицы среднедисперсного диапазона образуют дополнительную к стенкам камеры поверхность стока продуктов термического разложения.

Одновременно с этим объемное распределение дымовых частиц в БАК испытывает (см. рис. 6) изменения и в правой части спектра размеров частиц $r > 0,25$ мкм, связанное с постепенным укрупнением среднедисперсных частиц и формированием на заключительных стадиях процесса достаточно узкой фракции в диапазоне радиусов 0,3—0,7 мкм. В целом отмеченные изменения микроструктуры субмикронного дымового аэрозоля на временном интервале 15—16 ч приводят к увеличению среднего размера частиц до $r_{\text{эфф}} \sim 0,44$ мкм. В заключительной фазе процесса (17—24 ч), когда преобладающее влияние на изменение параметров микроструктуры дыма оказывает сток частиц на стенки камеры, величина $r_{\text{эфф}}$ в пределах точности вычислений остается постоянной. Оценки эффективного значения комплексного показателя преломления дымовых частиц, полученные из решения обратной задачи, на всех стадиях развития дыма находились на уровне $m \sim 1,62 - 0,007i$.

В завершение обсуждения полученных результатов сопоставим динамику трансформации спектра размеров дымовых частиц при горении древесных углей и при пиролизе смолистых древесных образцов (рис. 8).

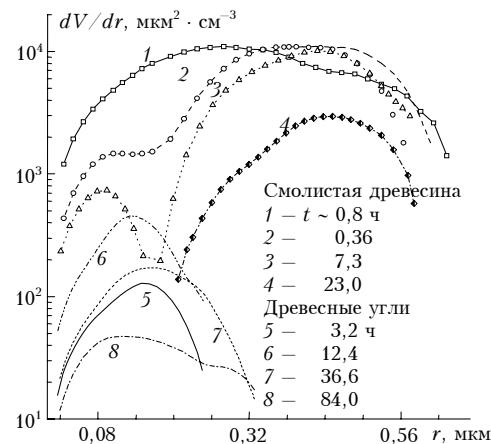


Рис. 8. Сопоставление временной трансформации распределений частиц по объемам в процессе пиролиза без доступа кислорода ($T \sim 830^\circ\text{C}$) смолистой древесины массой $M \sim 1250$ г (кривые 1—4) и в режиме горения ($T \sim 830^\circ\text{C}$) древесных углей той же массы (кривые 5—8)

Прежде всего, обращают на себя внимание существенные различия дисперсного состава дымов на интервале размеров частиц $r_{\text{эфф}} = 0,28-0,70$ мкм. Как видно из рис. 8, в составе дымов горения древесных углей присутствуют только тонкодисперсные частицы.

Кроме того, как уже отмечалось ранее, накопление тонкодисперсных частиц в эксперименте с горением древесных углей продолжается длительное время $t \sim 12$ ч (кривая 6 на рис. 8), т.е. генерация тонкодисперсных частиц происходит также и внутри БАК из прогретых аэрозолеобразующих газов, выносимых из камеры термического разложения в составе аэрозольно-газовой смеси. При разложении смолистой древесины в режиме пиролиза максимум содержания ТДС достигается уже на начальной стадии процесса при $t \sim 50$ мин (кривая 1 на рис. 8). В этом случае тонкодисперсные дымовые частицы поступают в БАК непосредственно из камеры термического разложения в составе АГС.

Заключение

Спектр размеров дымовых частиц и его временная динамика при горении древесных углей и термическом разложении в режиме пиролиза смолистых древесных образцов различаются по качественным и количественным характеристикам.

Эксперимент с дожиганием древесных углей в режиме горения ($T \sim 700$ °C) показал, что при пониженному содержании сложных органических соединений, в том числе смолистых компонентов (ушедших из структуры образцов в результате термического разложения и эмиссии продуктов пиролиза в предварительных экспериментах), образуются в основном тонкодисперсные частицы в интервале размеров частиц $r_{\text{эфф}} = 0,03-0,35$ мкм. Оценки комплексного показателя преломления частиц ($m \sim 1,590 - 0,011i$), полученные из решения обратной задачи, выявили в этом случае нетипично низкое содержание погло-

щающих компонентов по сравнению с дымами горения обычных древесных образцов [4].

При достижении высоких концентраций среднедисперсных ($0,3 < r < 0,75$ мкм) аэрозолей в процессе высокотемпературного ($T \sim 830$ °C) пиролиза большой массы (~1250 г) смолистой древесины возникают предпосылки к увеличению интенсивности стока тонкодисперсных частиц.

Динамика изменения распределений частиц по объемам позволяет предположить, что при высокотемпературном пиролизе большой массы смолистых образцов достигается высокая концентрация аэрозолеобразующих газов и частиц $r < 0,04$ мкм. Высокая концентрация этих частиц проявляется как результат процесса коагуляции на интервале размеров частиц $0,04 < r < 0,2$ мкм в виде длительно сохраняющейся достаточно узкой моды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-05-64842).

1. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Макиенко Э.В. Некоторые особенности формирования дисперсной структуры дымовых аэрозолей при термическом разложении хвойной древесины. 1. Вариации массы сжигаемых образцов // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 3. С. 218–222.
2. Рахимов Р.Ф., Макиенко Э.В., Козлов В.С. Некоторые особенности формирования дисперсной структуры дымовых аэрозолей при термическом разложении хвойной древесины. 2. Вариации температуры // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 4. С. 288–293.
3. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Макиенко Э.В., Панченко М.В., Шмаргунов В.В. Методика и некоторые результаты исследования дымов в большой аэрозольной камере // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 7. С. 614–621.
4. Козлов В.С., Рахимов Р.Ф., Шмаргунов В.П., Макиенко Э.В. Об изменчивости массовых концентрации субмикронного аэрозоля и сажи в древесных дымах в зависимости от режима горения в аэрозольной камере объемом 1800 м³ // Аэрозоли Сибири. XIV Рабочая группа: Тезисы докл. Томск: Изд-е ИОА СО РАН, 2007. С. 27.

R.F. Rakhimov, E.V. Makienko, V.S. Kozlov. Some peculiarities of formation of smoke aerosol dispersion structure at thermal decomposition of needle wood. 3. Afterburning of non-decomposed residuals.

The microstructure of smoke formed at afterburning (at temperatures $T \sim 700 \div 800$ °C) of charcoal is analyzed. It is shown, that the size spectrum of smoke particles at afterburning of charcoal noticeably differs from smokes formed by thermal decomposition of resinous wood samples. The results of data inversion have shown, that, in spite of high temperature of decomposition and free oxygen access to the chamber of thermal decomposition, the optical properties of the formed smoke are mostly determined by particles with $r \approx 0.03 \div 0.35$ μm and complex parameter of refraction $m \approx 1.590 - 0.011i$. Obtained estimations of complex parameter of refraction show low concentration of absorbing components (soot particles) as against usual smokes of burning. The volumetric concentration of medium-size particles in the range ($0.35 < r < 0.7$ μm) is negligibly small. The specificity of optical and microphysical aerosol characteristics in this case is connected with the low contents of complex organic compounds and resinous components in structure of burnt samples (charcoal).