

## Вариации оптических постоянных и спектра размеров дымовых аэрозолей, образованных при термическом разложении разносортных древесных материалов

Р.Ф. Рахимов, Э.В. Макиенко, В.П. Шмаргунов\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 8.10.2009 г.

В рамках дымового эксперимента в большой аэрозольной камере ИОА СО РАН (объемом 1800 м<sup>3</sup>) с помощью автоматизированного поляризационного спектрофелометра проведены измерения коэффициента направленного светорассеяния  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$  дымовой смеси для 5 углов рассеяния  $\theta_j = 15; 45; 110; 135; 165^\circ$  и на 9 длинах волн  $\lambda_i$  в интервале 440–690 нм. Продолжительность измерений ~ 100 ч. По результатам спектрофелометрических измерений параметры микроструктуры и комплексного показателя преломления определялись в трех диапазонах дисперсности на основе доработанной методики обращения характеристик аэрозольного светорассеяния. Рассмотрена специфика формирования микроструктуры сложной многокомпонентной дисперсной смеси, полученной последовательным смешиванием продуктов пиролиза разных сортов древесных материалов. Полученные оценки оптических постоянных аэрозольных частиц показывают, что вариации действительной  $n$  и мнимой  $\chi$  частей комплексного показателя преломления (КПП) для крупных частиц радиусом  $r > 300$  нм в составе последовательно смешанных дымов пиролиза не столь существенны, как для тонкодисперсной фракции. В частности, для указанных частиц  $n$  варьирует в интервале 1,58–1,62, а  $\chi = 0,008 \div 0,03$ , т.е. это слабо и умеренно поглощающие частицы. Наиболее тонкодисперсная фракция дымовых частиц имеет достаточно сильное поглощение и в зависимости от типа лесных горючих материалов варьирует в более широком интервале значений  $n = 1,78 \div 2,20$  и  $\chi = 0,1 \div 0,8$ . Частицы в промежуточном интервале размеров  $100 < r < 300$  нм имеют действительную часть КПП, в основном близкую к  $n \sim 1,64$  и  $\chi \sim 0,045$  для крупных частиц. Лишь для дымов, образующихся при пиролизе коры березы и коры осины, указанные характеристики заметно возрастают, приближаясь к оценкам, полученным для тонкодисперсной фракции, а именно:  $n \sim 1,80$ ,  $\chi \sim 0,20$ .

*Ключевые слова:* дым древесный, оптические постоянные, обратные задачи; complex refractive index, nephelometric measurements, smoke mixture, inverting methods, aerosol light scattering.

### Введение

Анализ результатов дымовых экспериментов в большой аэрозольной камере (БАК) показал [1, 2], что при повышении температуры термического разложения лесных горючих материалов (ЛГМ) в составе дымов пиролиза нарастает содержание поглощающего компонента. В связи с этим при интерпретации спектрофелометрических измерений на основе решения обратной задачи увеличивается относительная невязка между измеренными и восстановленными оптическими параметрами.

Для преодоления отмеченных затруднений при численном решении обратной задачи в [1] были рассмотрены некоторые дополнения к методике восстановления микроструктуры смешанных дымов по данным спектрофелометрических измерений поляризационных характеристик дисперсных смесей. Было установлено, что возрастание погрешности

решения обратной задачи по спектрофелометрическим данным обусловлено присутствием в составе дымовых дисперсных смесей двух существенно различающихся по диэлектрическим свойствам компонентов углеводородных аэрозолей.

В настоящей статье в рамках целенаправленного дымового эксперимента анализируется специфика формирования микроструктуры сложной многокомпонентной дисперсной смеси, полученной последовательным смешиванием продуктов *пиролиза* разных сортов древесных материалов. При возгорании смешанных лесов дисперсные смеси сложного неоднородного состава могут формироваться на заключительных стадиях лесных пожаров и достаточно продолжительное время выносятся от очага возгорания в атмосферу [3].

### Методика обращения спектрофелометрических данных

Методика определения параметров микроструктуры аэрозоля и показателя преломления частиц по

\*Рустам Фуатович Рахимов (temur@iao.ru); Эдуард Васильевич Макиенко; Владимир Петрович Шмаргунов (vpsh@iao.ru).

данным спектрофелометрических измерений подробно изложена в [1, 4]. В частности, для определения функции

$$s(r) = \pi r^2 n(r) \text{ (мкм} \cdot \text{см}^{-3}\text{)},$$

где  $n(r) = dN/dr$  – плотность распределения счетной концентрации частиц по размерам ( $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ), применяется регуляризирующий алгоритм, в котором искомое решение  $s(r)$  приближенно аппроксимируется некоторой ступенчатой функцией (гистограммой)  $s^*(r_l)$  [5]. Функция  $s^*(r_l)$  определяется на основе минимизации сглаживающего функционала:

$$F_\alpha(S, m) = \sum_j^5 \eta_j \sum_i^9 \left( \sum_l^k q_{jil} S_l - \beta_{ji} \right)^2 + \alpha \left[ p_0 \sum_l^k S_l^2 + p_1 \sum_l^{k-1} (\Delta S_{l+1l})^2 \right],$$

где  $\beta_{ji} = \beta(\theta_j, \lambda_i)$  – измеряемые спектрофелометром значения коэффициентов направленного светорассеяния (КНС) под углом  $\theta_j$  и для длины волны  $\lambda_i$ ;  $p_0$  и  $p_1$  – масштабные коэффициенты;  $\alpha$  – параметр регуляризации;  $\{q_{jil}\}$  – элементы матрицы, рассчитываемые на основе квадратур [5] по значениям фактора эффективности коэффициентов направленного светорассеяния  $K(m, r, \theta_j, \lambda_i)$  аэрозольной частицы радиуса  $r$ ; для фиксированной сетки узлов  $\{r_l\}$  ( $l = 1, 2, \dots, k$ ), длин волн излучения  $\{\lambda_i\}$  ( $i = 1, 2, \dots, 9$ ) и углов рассеяния  $\theta_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 5$ );  $m = n - i\chi$  – комплексный показатель преломления частиц;  $\eta_j$  – весовые множители, регулирующие относительную значимость используемых спектральных зависимостей, измеренных для различных углов рассеяния.

## Содержание дымового эксперимента и результаты обработки спектрофелометрических данных

Рассмотрим результаты дымового эксперимента в большой аэрозольной камере ИОА СО РАН (объ-

емом  $1800 \text{ м}^3$ ), в котором коэффициенты направленного светорассеяния дымовой смеси  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$  регистрировались с помощью автоматизированного поляризационного спектрофелометра [6].

Измерения проводились на 5 углах рассеяния  $\theta_j = 15; 45; 110; 135; 165^\circ$  и 9 длинах волн  $\lambda_i$ , в интервале  $\sim 440\text{--}690 \text{ нм}$ .

В табл. 1 представлен пример исходных спектрофелометрических данных, синхронизированных по методике [4]. Дополнительно к исходным данным в нижних двух строках приведены осредненные по спектральному интервалу значения КНС и вычисленные по ним соответствующие значения весовых множителей  $\eta_j$ , используемые для обеспечения равной значимости исходных данных, измеренных на разных углах светорассеяния.

Таким образом, для решения обратной задачи и восстановления параметров дисперсной структуры и комплексного показателя преломления использовалось 90 спектрально угловых значений КНС  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$ .

Продолжительность дымового эксперимента, реализованного в БАК, составила более 4 сут. Спектрофелометрические измерения поляризационных характеристик пиролизных дымов проводились в течение 96 ч после предварительной одноразовой калибровки аппаратуры. По результатам спектрофелометрических измерений зафиксировано 7 этапов неполного распада дымовых смесей (рис. 1).

На всех 7 этапах эксперимента для разных углов рассеяния была отмечена единая, близкая к экспоненциальной (рис. 1), динамика изменения коэффициентов направленного светорассеяния  $\beta_\lambda(t)$  на спектральном интервале  $\lambda_i$  от 440 до 690 нм, что обусловлено прежде всего оседанием дымовых частиц на стенки камеры.

В начале каждого этапа измерений, после очистки камеры термического разложения (КТР) муфельной печи от разложившихся остатков древесины, закладывалась новая порция древесных материалов, что сопровождалось резким увеличением (в течение 10–15 мин) оптических сигналов (рис. 1), обусловленным повышением концентрации дымовых аэрозолей внутри БАК. Данные нефелометрических

Таблица 1

Значения поляризованных компонент коэффициента направленного рассеяния  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$

$\lambda_i, \text{ нм}$	$\beta_{  }(\theta_j, \lambda_i)$					$\beta_{\perp}(\theta_j, \lambda_i)$				
	$\theta^\circ$									
	15	45	110	135	165	15	45	110	135	165
440	12,969	1,1672	0,1712	0,2607	0,4108	15,590	2,2099	0,5168	0,3983	0,4233
470	12,721	1,1796	0,1705	0,2548	0,4191	14,928	2,2195	0,4887	0,3943	0,4374
500	12,908	1,1934	0,1663	0,2521	0,4110	15,118	2,2627	0,4738	0,3945	0,4334
530	12,617	1,2145	0,1639	0,2487	0,3952	14,537	2,2771	0,4650	0,3829	0,4343
560	12,176	1,2039	0,1627	0,2395	0,3924	13,723	2,2122	0,4474	0,3757	0,4226
600	11,951	1,2180	0,1603	0,2302	0,3949	13,190	2,1671	0,4461	0,3634	0,3842
630	11,149	1,1773	0,1610	0,2308	0,3909	12,757	2,1184	0,4263	0,3477	0,3682
660	10,593	1,1760	0,1622	0,2332	0,3973	11,470	2,1109	0,4196	0,3309	0,3372
690	10,221	1,1462	0,1593	0,2222	0,3859	10,866	2,0243	0,4060	0,3356	0,3152
<i>Среднее</i>	<b>11,922</b>	<b>1,186</b>	<b>0,164</b>	<b>0,241</b>	<b>0,399</b>	<b>13,575</b>	<b>2,178</b>	<b>0,454</b>	<b>0,365</b>	<b>0,391</b>
$\eta_j$	<b>0,014</b>	<b>0,138</b>	<b>1,000</b>	<b>0,680</b>	<b>0,411</b>	<b>0,012</b>	<b>0,075</b>	<b>0,361</b>	<b>0,445</b>	<b>0,416</b>

Вариации оптических постоянных и спектра размеров дымовых аэрозолей...

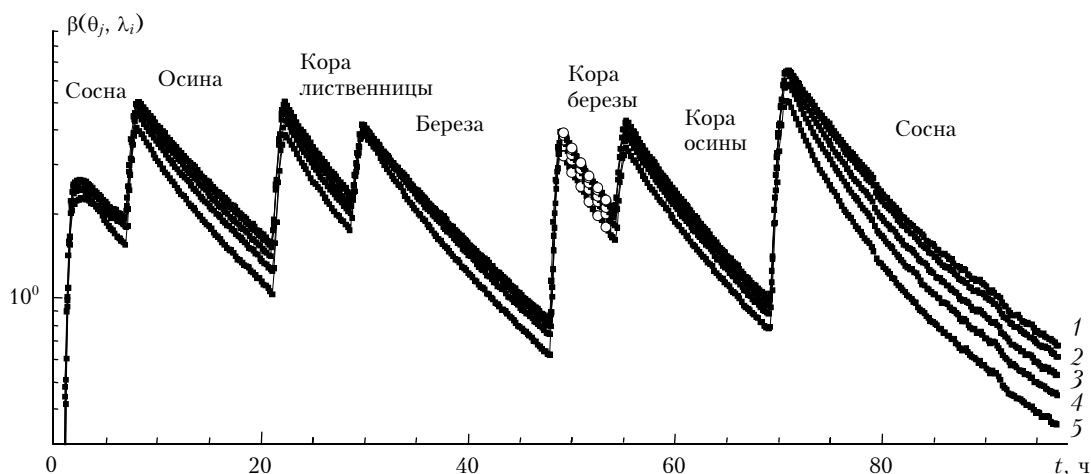


Рис. 1. Временная развертка значений коэффициента направленного светорассеяния для  $\lambda = 440; 500; 560; 630; 690$  нм (кривые 1–5) для угла  $\theta = 135^\circ$ ; кружками указаны точки синхронизации измеренных данных

измерений на этапах резкого роста значений  $\beta_{\lambda_i}(t)$  (примерно по 4–5 начальных точек кривых на рис. 1 на каждом этапе) при синхронизации данных не учитывались. Таким образом, синхронизация разновременных измеренных величин проводилась лишь на участках монотонного уменьшения измеряемых значений  $\beta_{\lambda_i}(t)$  на основе полинома 5–7-го порядков, задающего временную зависимость аппроксимирующей экспоненты.

Параметры дисперсной структуры и оптические постоянные дымовых частиц определялись из решения обратной задачи по данным спектрофелометрических измерений на всех стадиях эксперимента, после добавления в БАК новой порции продуктов термического разложения древесных образцов, т.е. без очистки камеры от дымовых остатков предыдущего этапа. Фактически с каждым новым этапом измерений дисперсная смесь постепенно усложнялась по своему физико-химическому составу.

На первом этапе эксперимента (рис. 2) в качестве образцов были использованы очищенные от коры образцы сосны массой  $M = 250$  г. Температура разложения древесных образцов внутри КТР на протяжении всех этапов эксперимента оставалась неизменной и составляла  $T \sim 460^\circ\text{C}$ . Продукты термического разложения поступали из КТР в большую аэрозольную камеру через щель небольшого размера, обеспечивая, таким образом, минимальный доступ кислорода из БАК в КТР, что необходимо для режима пиролиза.

На рис. 2, б представлены плотности распределения геометрического сечения дымовых частиц по размерам  $s(r) = dS/dr$ , восстановленные по результатам спектрофелометрических измерений на первом этапе эксперимента. На рис. 2, а приведены временные зависимости коэффициента направленного светорассеяния  $\beta_{\lambda_i}(t)$  для угла  $\theta = 135^\circ$ , измеренные спектрофелометром на нескольких длинах волн. Поскольку полная совокупность оптических характеристик, используемых для решения обратной задачи, измерялась в течение 7–9 мин и за указанный промежуток времени рассматриваемые величины

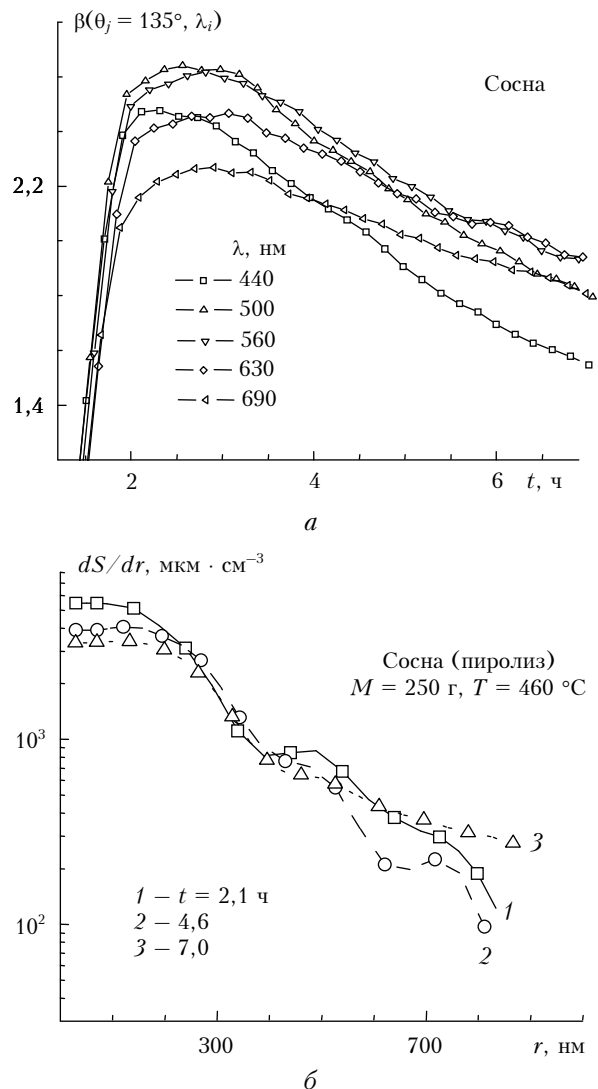


Рис. 2. Временная динамика измеренных значений коэффициентов направленного светорассеяния для угла  $\theta = 135^\circ$  и пяти длин волн (а); восстановленные из обращения оптических данных функции плотности распределения геометрического сечения дымовых частиц по размерам (б)

изменялись примерно на 9–13% (см. рис 2, а), то для понижения системной погрешности измерений используемые экспериментальные данные подвергались дополнительно процедуре синхронизации [4].

С этой целью временные развертки измеренных сигналов спектрофелометра для отдельных углов и длин волн рассеяния аппроксимировались полиномами (в линейном или логарифмическом масштабе в зависимости от темпа микроструктурных изменений) и по ним оптические характеристики, измеренные одновременно, пересчитывались на один момент времени. Используемый подход позволил убрать систематическую погрешность разновременной регистрации оптических параметров динамично развивающейся аэрозольной среды, сгладить флуктуации указанных величин, возникающие вследствие пространственной неоднородности распределения дымовых фракций (при малых значениях коэффициента диффузии внутри БАК), а также уменьшить влияние электронных шумов измерительного тракта.

Как видно из рис. 2, а, временная динамика изменения спектральных значений коэффициента направленного светорассеяния  $\beta_{\lambda_i}(t)$  практически на всех длинах волн достаточно хорошо следует экспоненциально убывающей (с небольшими отклонениями) зависимости, причем не только в данном случае, но и во всем множестве предыдущих дымовых экспериментов [2, 4, 6–8]. Для аппроксимации временных зависимостей  $\beta_{\lambda_i}(t)$ , как правило, были использованы полиномы 5–7-й степени, коэффициенты которых оценивались по методу наименьших квадратов. Применяемая процедура синхронизации оказалась универсальной, поскольку позволяла изучить процесс не только в эпизодах «экспоненциального» спада, но и при более тонких микроструктурных изменениях в дисперсной среде.

Поскольку процедура синхронизации допускает возможность расщепления временных зависимостей как по длинам волн, так и по углам рассеяния, на основе данной методики можно рассмотреть не только участки экспоненциального спада значений оптических характеристик, но и стадии пополнения БАК новой порцией продуктов термического разложения. Для этого достаточно ограничиться относительно коротким временным рядом измеренных данных, содержащим не более 12–15 точек регистрации оптических параметров, исключив для обеспечения приемлемой точности определения исходного к решению обратной задачи набора синхронизированных данных лишь одну–две точки с концов временного интервала аппроксимации. В некоторых случаях, когда временные зависимости представляли устойчивую экспоненциальную зависимость, решение обратной задачи опиралось на результаты аппроксимации экспериментальных данных по 100–120 точкам измерений.

Нетрудно видеть, что на первом этапе измеренные оптические сигналы для разных длин волн обнаруживают заметную взаимную несогласованность во временной динамике. Аналогичная рассогласованность характерна и для других углов рассеяния. Это обстоятельство обусловлено тем, что дисперсная

смесь продуктов термического разложения еще не достигла необходимой однородности пространственного распределения внутри БАК для разных оптически значимых фракций, и прежде всего наиболее крупных. Невязка между измеренными и восстановленными значениями оптических величин на первом этапе оказалась наиболее высокой по сравнению с аналогичными данными для всех последующих этапов дымового эксперимента.

Восстановленные значения комплексного показателя преломления приведены в табл. 2 в 3–8-й колонках. В первых двух колонках указаны типы древесных образцов и время регистрации значений коэффициента направленного светорассеяния. Все последующие значения  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$  по длинам волн и углу рассеяния регистрировались через интервалы 4–5 с.

В табл. 2 указаны границы интервалов радиусов (начальные  $r_n$  и конечные  $r_k$  в нанометрах) в трех диапазонах дисперсности частиц, для которых из условия минимума невязки между измеренными и восстановленными оптическими характеристиками приведены уточненные значения вещественной  $n$  и мнимой  $\chi$  частей комплексного показателя преломления  $m = n - i\chi$ .

Для каждой точки синхронизации оценены суммарные значения счетной концентрации дымовых частиц  $N$ , их суммарное сечение  $S$  и суммарный объем  $V$ , которые приведены в 9–11-й колонках табл. 2. В 12-й колонке приведен вычисленный по значениям  $V$  и  $S$  эффективный радиус частиц  $r_{эф}$ .

Как видно из данных табл. 2, наиболее существенны различия в оптических постоянных между частицами тонкодисперсной фракции дымов  $r < 200$  нм и среднелдисперсными частицами  $r > 300\div 400$  нм. На промежуточном интервале  $200 < r < 320$  нм эффективные значения комплексного показателя преломления (КПП), по-видимому, обусловлены смешанным составом частиц, в том числе и процессом их коагуляции. По мере выстаивания дыма в БАК на первом этапе во всех трех фракциях наблюдается постепенное нарастание поглощения, причем для тонкодисперсной фракции почти вдвое.

На *втором* этапе комплексного дымового эксперимента к образовавшимся после первого этапа остаткам дымовой смеси в БАК была добавлена новая порция продуктов термического разложения. В качестве образцов ЛГМ были использованы очищенные от коры обрезки осины размерами  $10 \times 3 \times 3$  см и общей массой 250 г. Продукты термического разложения поступали из КТР муфельной печи в БАК, как и на первом этапе, через щель небольшого размера.

На рис. 3, б представлены функции плотности распределения геометрического сечения дымовых частиц по размерам  $dS/dr$ , восстановленные по результатам оптических измерений на втором этапе комплексного дымового эксперимента. В этом случае спектрофелометрические измерения обнаруживают достаточно гладкую (рис. 3, а) экспоненциальную временную динамику значений коэффициента направленного светорассеяния.

Для угла  $\theta = 135^\circ$  их взаимное положение указывает на возрастающую с длиной волны спектральную

Таблица 2

№ этапа, материал	t, ч	Диапазон размеров, нм						$N \cdot 10^{-4}$ , $\text{см}^{-3}$	$S \cdot 10^{-3}$ , $\text{мкм}^2 \cdot \text{см}^{-3}$	$V \cdot 10^{-2}$ , $\text{мкм}^3 \cdot \text{см}^{-3}$	$r_{\text{эф}}$ , нм
		I		II		III					
1-й, сосна	2,1	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 197$	$r_{\text{н}} = 198$	$r_{\text{к}} = 310$	$r_{\text{н}} = 311$	$r_{\text{к}} = 870$	96,08	68,30	43,01	189
		$n = 1,774$	$\chi = 0,085$	$n = 1,600$	$\chi = 0,034$	$n = 1,603$	$\chi = 0,035$				
	4,6	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 195$	$r_{\text{н}} = 196$	$r_{\text{к}} = 306$	$r_{\text{н}} = 307$	$r_{\text{к}} = 880$	71,92	55,99	37,15	199
2-й, осина	7,0	$n = 1,821$	$\chi = 0,113$	$n = 1,604$	$\chi = 0,036$	$n = 1,621$	$\chi = 0,039$	57,21	49,82	37,23	224
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 197$	$r_{\text{н}} = 198$	$r_{\text{к}} = 310$	$r_{\text{н}} = 311$	$r_{\text{к}} = 870$				
	7,9	$n = 1,845$	$\chi = 0,161$	$n = 1,634$	$\chi = 0,051$	$n = 1,612$	$\chi = 0,030$	113,95	136,74	161,2	354
3-й, кора лиственницы	13,3	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 195$	$r_{\text{н}} = 196$	$r_{\text{к}} = 320$	$r_{\text{н}} = 321$	$r_{\text{к}} = 1450$	69,33	85,35	95,40	335
		$n = 1,850$	$\chi = 0,200$	$n = 1,662$	$\chi = 0,043$	$n = 1,569$	$\chi = 0,010$				
	19,3	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 195$	$r_{\text{н}} = 196$	$r_{\text{к}} = 321$	$r_{\text{н}} = 322$	$r_{\text{к}} = 1460$	42,09	51,72	53,70	311
4-й, береза	22,3	$n = 1,848$	$\chi = 0,300$	$n = 1,687$	$\chi = 0,050$	$n = 1,572$	$\chi = 0,015$	81,88	129,51	168,4	390
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 220$	$r_{\text{н}} = 221$	$r_{\text{к}} = 302$	$r_{\text{н}} = 303$	$r_{\text{к}} = 1850$				
	25,6	$n = 1,950$	$\chi = 0,410$	$n = 1,614$	$\chi = 0,020$	$n = 1,587$	$\chi = 0,008$	66,89	92,98	105,3	340
5-й, кора березы	28,7	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 220$	$r_{\text{н}} = 221$	$r_{\text{к}} = 302$	$r_{\text{н}} = 303$	$r_{\text{к}} = 1120$	46,15	64,79	74,71	346
		$n = 1,900$	$\chi = 0,410$	$n = 1,642$	$\chi = 0,038$	$n = 1,599$	$\chi = 0,008$				
	29,6	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 220$	$r_{\text{н}} = 221$	$r_{\text{к}} = 322$	$r_{\text{н}} = 323$	$r_{\text{к}} = 1140$	101,75	106,17	107,1	302
6-й, кора осины	38,6	$n = 2,066$	$\chi = 0,432$	$n = 1,620$	$\chi = 0,017$	$n = 1,590$	$\chi = 0,011$	39,51	48,62	51,71	319
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 160$	$r_{\text{н}} = 161$	$r_{\text{к}} = 312$	$r_{\text{н}} = 313$	$r_{\text{к}} = 1200$				
	49,0	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 185$	$r_{\text{н}} = 186$	$r_{\text{к}} = 312$	$r_{\text{н}} = 313$	$r_{\text{к}} = 1200$	21,84	25,06	25,26	302
7-й, сосна	46,3	$n = 2,186$	$\chi = 0,434$	$n = 1,5780$	$\chi = 0,018$	$n = 1,587$	$\chi = 0,0114$	36,67	110,98	206,5	558
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 230$	$r_{\text{н}} = 231$	$r_{\text{к}} = 332$	$r_{\text{н}} = 333$	$r_{\text{к}} = 1190$				
	51,3	$n = 1,931$	$\chi = 0,191$	$n = 1,616$	$\chi = 0,021$	$n = 1,599$	$\chi = 0,0172$	29,33	82,55	142,1	516
8-й, сосна	53,4	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 110$	$r_{\text{н}} = 111$	$r_{\text{к}} = 302$	$r_{\text{н}} = 303$	$r_{\text{к}} = 1760$	23,61	64,50	105,7	492
		$n = 1,800$	$\chi = 0,500$	$n = 1,754$	$\chi = 0,106$	$n = 1,585$	$\chi = 0,0042$				
	55,2	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 110$	$r_{\text{н}} = 111$	$r_{\text{к}} = 302$	$r_{\text{н}} = 303$	$r_{\text{к}} = 1760$	56,16	121,79	158,1	390
9-й, сосна	61,4	$n = 1,800$	$\chi = 0,500$	$n = 1,788$	$\chi = 0,131$	$n = 1,588$	$\chi = 0,0052$	29,37	60,04	72,29	361
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 130$	$r_{\text{н}} = 131$	$r_{\text{к}} = 298$	$r_{\text{н}} = 299$	$r_{\text{к}} = 1280$				
	68,7	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 147$	$r_{\text{н}} = 148$	$r_{\text{к}} = 268$	$r_{\text{н}} = 269$	$r_{\text{к}} = 1170$	15,21	29,07	33,50	346
10-й, сосна	70,4	$n = 1,84$	$\chi = 0,800$	$n = 1,800$	$\chi = 0,156$	$n = 1,584$	$\chi = 0,013$	110,84	169,61	154,4	273
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 120$	$r_{\text{н}} = 121$	$r_{\text{к}} = 252$	$r_{\text{н}} = 253$	$r_{\text{к}} = 1120$				
	80,4	$n = 1,960$	$\chi = 0,214$	$n = 1,620$	$\chi = 0,038$	$n = 1,618$	$\chi = 0,024$	33,80	66,82	69,43	312
11-й, сосна	88,6	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 254$	$r_{\text{н}} = 255$	$r_{\text{к}} = 355$	$r_{\text{н}} = 356$	$r_{\text{к}} = 920$	15,92	34,47	35,72	311
		$n = 2,050$	$\chi = 0,220$	$n = 1,631$	$\chi = 0,040$	$n = 1,621$	$\chi = 0,040$				
	96,3	$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 263$	$r_{\text{н}} = 264$	$r_{\text{к}} = 423$	$r_{\text{н}} = 424$	$r_{\text{к}} = 920$	9,31	19,64	20,37	311
		$n = 2,150$	$\chi = 0,270$	$n = 1,630$	$\chi = 0,045$	$n = 1,603$	$\chi = 0,045$				
		$r_{\text{н}} = 30$	$r_{\text{к}} = 243$	$r_{\text{н}} = 244$	$r_{\text{к}} = 443$	$r_{\text{н}} = 444$	$r_{\text{к}} = 840$				
		$n = 2,200$	$\chi = 0,260$	$n = 1,628$	$\chi = 0,051$	$n = 1,607$	$\chi = 0,051$				

зависимость  $\beta_{135}(\lambda_i)$ . Согласно восстановленным значениям  $dS/dr$  оптически значимый для используемого набора исходных данных интервал размеров заметно расширился от 30 до 1500 нм.

Поскольку второй этап охватывает временной интервал, вдвое превышающий продолжительность первого, значения КНС для всех длин волн уменьшились более чем в 4 раза (рис. 3, а), что выра-

зилось в значительной динамике распределений  $dS/dr$  и прежде всего в области крупных размеров  $r > 700$  нм.

Из табл. 2 видно, что оптические постоянные тонкодисперсной фракции продолжают расти и на втором этапе дымового эксперимента, в то время как действительная часть показателя преломления крупных частиц на втором этапе уменьшилась до 1,57,

уменьшились и значения мнимой части показателя преломления до 0,010, приближаясь к известным оценкам КПП канифоли.

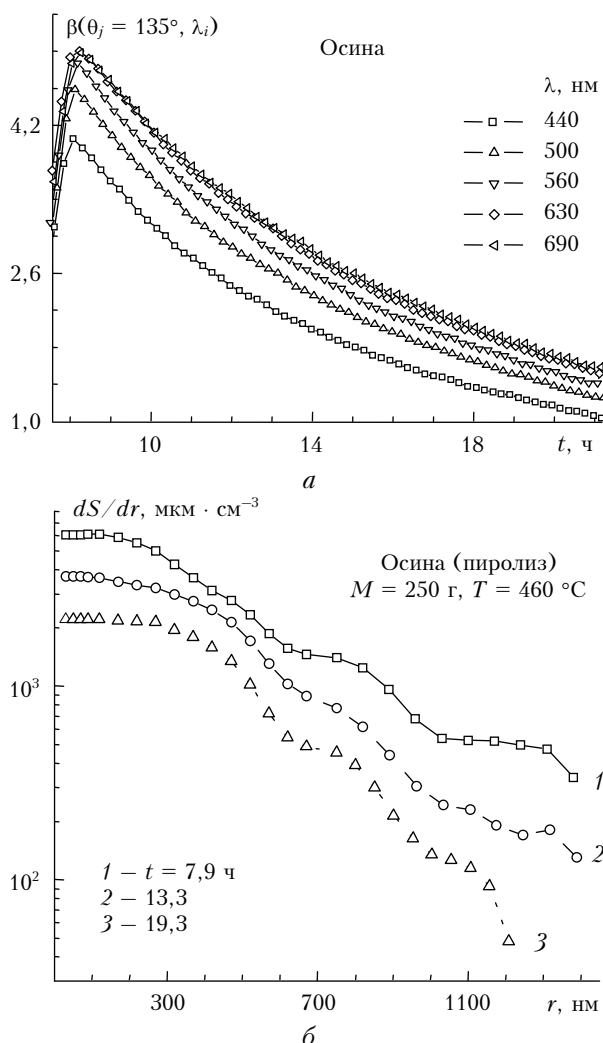


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для 2-го этапа дымового эксперимента

На *третьем* этапе (рис. 4) в качестве термически разлагаемых образцов древесных материалов была использована кора лиственницы общей массой 250 г. Следует отметить, что на данном этапе измерений в динамике изменения значений коэффициентов направленного светорассеяния  $\beta_{135}(\lambda_i)$  обнаруживаются небольшие локальные отклонения от экспоненциальной зависимости, причем не согласованные по времени для разных длин волн. Это не аппаратные погрешности, поскольку на некоторых последующих этапах данные измерений достаточно хорошо следуют закономерности экспоненциального спада. Отклонения, наблюдаемые на третьем этапе, более характерны для спектральных данных на длинах волн  $\lambda = 630; 690$  нм, что является признаком неоднородности пространственного распределения крупных дымовых частиц  $r > 700$  нм в БАК.

Кроме того, в спектре размеров дымовых частиц, образовавшихся при пиролизе коры лиственницы,

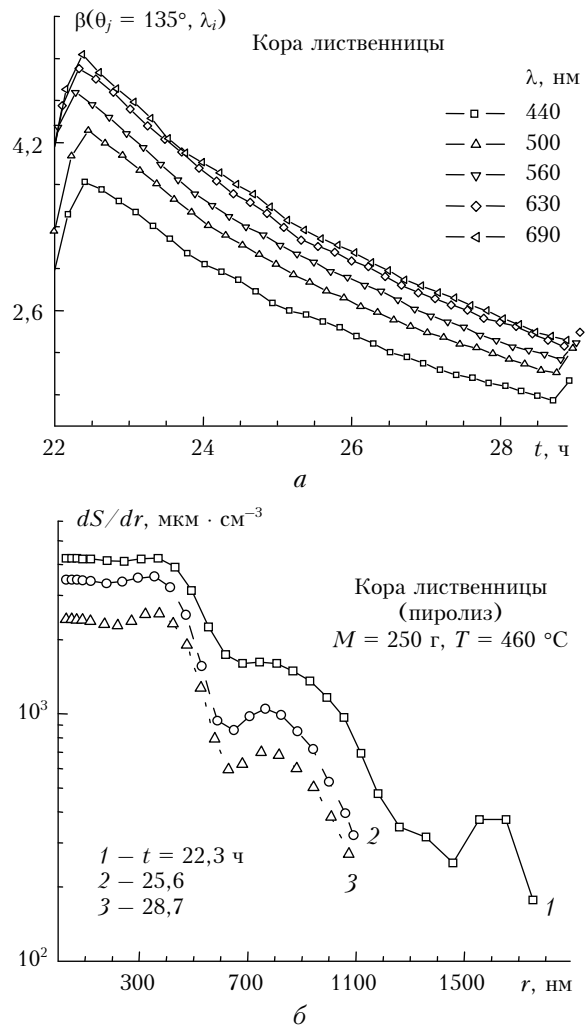


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, для 3-го этапа дымового эксперимента

наблюдается повышенное (по сравнению с аналогичными данными для других этапов эксперимента) относительное содержание аэрозолей средней дисперсности, особенно  $r \sim 350$  нм. Начальное распределение  $dS/dr$ , восстановленное по данным измерений  $t \sim 22,3$  ч, имеет правую границу  $r \approx 1750$  нм, что заметно шире, чем у всех остальных  $dS/dr$ , восстановленных по результатам измерений на последующих этапах дымового эксперимента.

Из данных табл. 2 следует, что оптические постоянные тонкодисперсной фракции при разложении коры лиственницы продолжают расти и на третьем этапе дымового эксперимента. Причем интервал размеров наиболее активно поглощающих дымовых частиц (с  $\chi \sim 0,43$ ) расширяется до значений с верхней границей  $r \sim 220$  нм. В то же время в дымах пиролиза коры лиственницы, как и на предыдущих этапах измерений, достаточно весомую долю составляют частицы с умеренным поглощением с  $\chi \sim 0,008 \pm 0,011$ . Действительная часть КПП для этих частиц имеет  $n \sim 1,59$ , что характерно для некоторых смолистых соединений, извлекаемых из сосновых образцов древесины, в частности для канифоли.

На *четвертом* этапе дымового эксперимента к остаткам дисперсной смеси после третьего этапа измерений в БАК были добавлены продукты термического разложения очищенных от коры образцов древесины березы общей массой  $M = 250$  г.

На данном этапе измерений восстанавливается четкая экспоненциальная зависимость временной динамики значений КНС, хотя темп изменения по разным длинам волн варьируется: кривые в начале данного этапа измерений пересекаются между собой (рис. 5, *a*), что является признаком существенных изменений относительных пропорций между фракциями дисперсной смеси. На рис. 5, *б* представлены плотности распределения геометрического сечения дымовых частиц по размерам, восстановленные по результатам оптических измерений на четвертом этапе (рис. 5, *a*), из которых следует, что наиболее существенные изменения  $dS/dr$  происходят в интервале тонкодисперсной фракции. Причем оценки показывают, что наибольший вклад в величину коэффициента ослабления  $\beta_{\text{ext}}$  видимого излучения дают частицы, которые сосредоточены в интервале размеров от 30 до 600 нм.

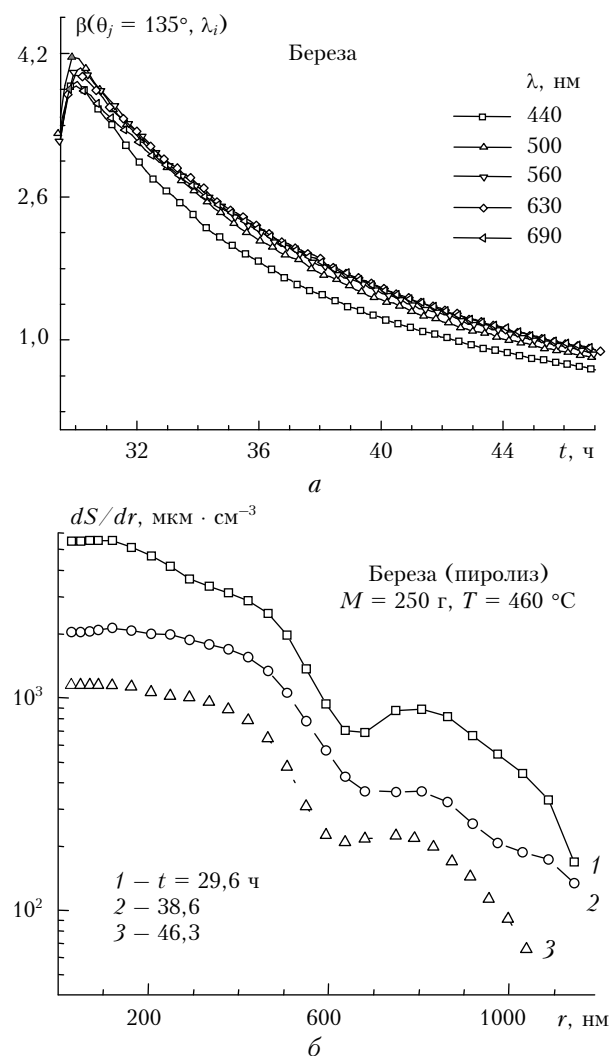


Рис. 5. То же, что и на рис. 2, для 4-го этапа дымового эксперимента

В то же время добавление в БАК продуктов термического разложения очищенных от коры березовых материалов привело к постепенному понижению значений мнимой части КПП от 0,43 до 0,19 только в интервале тонкодисперсной фракции. Это дает основание для вывода о том, что при термическом разложении очищенных от коры древесных материалов в режиме пиролиза генерируются преимущественно умеренно поглощающие дымовые частицы.

На *пятом* этапе комплексного эксперимента (рис. 6) к остаткам дымовой смеси БАК была добавлена новая порция продуктов термического разложения.

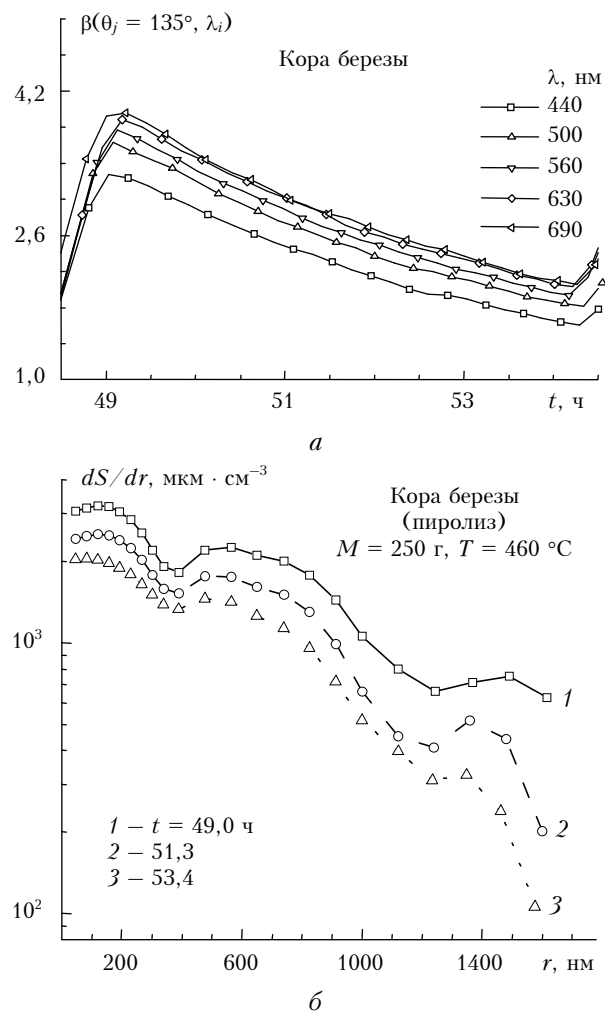


Рис. 6. То же, что и на рис. 2, для 5-го этапа дымового эксперимента

В качестве термически разлагаемых образцов была использована кора березы общей массой 250 г. Температура разложения образцов внутри КТР осталась прежней, как и на предыдущих этапах, и составляла  $\sim 460$  °C.

Оценки КПП (см. табл. 2) для данного этапа эксперимента вновь показали увеличение мнимой части КПП тонкодисперсной фракции до 0,50. В то же время интервал размеров таких активно поглощающих частиц снова сузился до  $r < 110$  нм, вместе

с тем увеличились значения действительной части КПП в промежуточном интервале размеров до 1,79.

На анализируемом этапе правая граница восстановленных распределений  $dS/dr$  достигла максимального значения  $r = 1760$  нм с хорошо выраженным максимумом в области среднedisперсных дымовых частиц  $r \sim 400 \div 1000$  нм.

На *шестом* этапе дымового эксперимента (рис. 7) в качестве образцов была использована осинная кора общей массой 250 г.

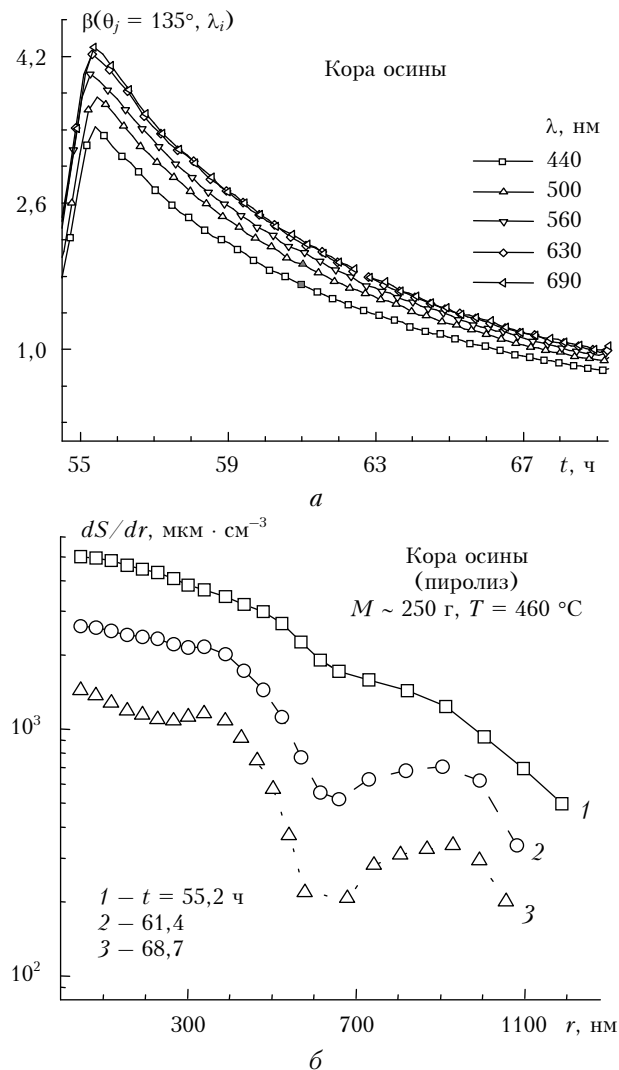


Рис. 7. То же, что и на рис. 2, для 6-го этапа дымового эксперимента

По своей структуре осинные древесные материалы заметно отличаются от березовых и сосновых сортов тем, что содержат заметно меньше смолистых органических соединений. Восстановленные распределения  $dS/dr$  (рис. 7, б) обнаруживают существенное (примерно в 1,5 раза по сравнению с предыдущим этапом) сужение охватываемого интервала шкалы размеров, правая граница достигает лишь  $r = 1280$  нм. Измеренные временные зависимости  $\beta_{135}(\lambda_i)$  вновь сглаживаются и приобретают характерную экспоненциально спадающую тенденцию изменения кри-

вых с небольшими отрезками пересечения на двух последних длинах волн используемого спектрального интервала  $\lambda_i = 630; 690$  нм.

Оценки показывают (см. табл. 2), что тонкодисперсная составляющая дымов, образованных пиролизным разложением коры осины, еще более увеличивает поглощательную способность сложной дисперсной смеси внутри БАК, оптические постоянные практически совпадают с известными в литературе данными для сажи [6]:  $m = 1,800 \div i \cdot 0,8$ .

И наконец, на *седьмом* этапе дымового эксперимента (рис. 8) для проверки устойчивости калибровки оптической аппаратуры новая порция продуктов термического разложения была приготовлена из многократно использованных ранее, очищенных от коры образцов сосны общей массой 350 г.

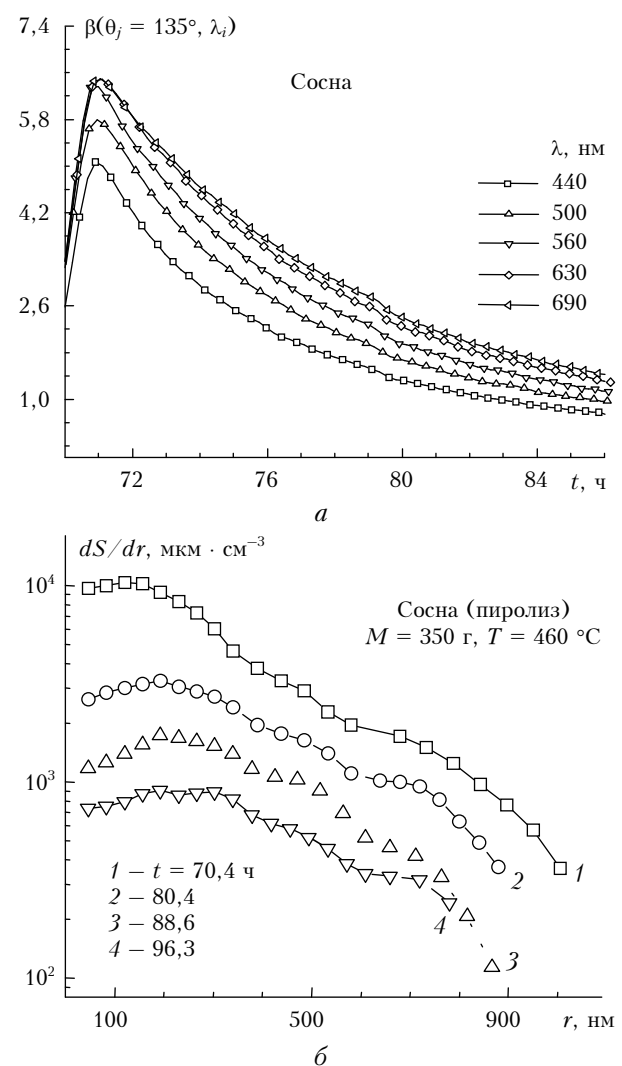


Рис. 8. То же, что и на рис. 2, для 7-го этапа дымового эксперимента

Общая масса образцов 7-го этапа эксперимента была специально завышена по сравнению с другими образцами, чтобы обеспечить на данном этапе преобладающий оптический вклад новой порции дымов в формирование спектровнефелометрических параметров.



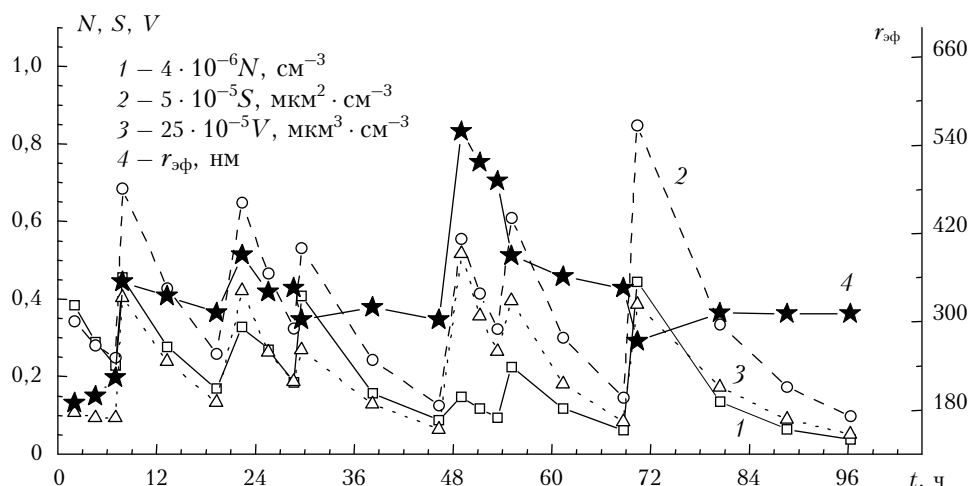


Рис. 9. Сводная (по семи этапам измерений) временная динамика изменения значений интегральных параметров дисперсной структуры дымов смешанного состава по данным рис. 2, б – 8, б

Из полученных результатов обращения спектро-нефелометрических зависимостей  $\beta(\theta_j, \lambda_i)$  следует, что очищение древесных материалов приводит прежде всего к понижению поглощательной способности тонкодисперсной фракции. Эффективное значение мнимой части показателя преломления дымовых частиц  $r < 220$  нм понизилось почти в 4 раза до значений  $\chi = 0,21 \pm 0,26$ . Увеличение  $\chi$  на завершающей стадии эксперимента, по-видимому, обусловлено более эффективным стоком сгенерированных на заключительном этапе тонкодисперсных частиц на поверхности соседствующих крупных частиц или на стенках камеры, что согласуется с восстановленной динамикой мнимой частицы КПП для более крупных дымовых частиц.

Увеличение исходной массы образцов на последнем этапе дымового эксперимента отразилось в восстановленных распределениях  $dS/dr$  существенным повышением содержания тонкодисперсной фракции  $r < 300$  нм (кривая 1 на рис. 8, б). На 6-м и 7-м этапах (использовались образцы осины) в отличие от 4-го этапа (образцы березы) правая граница спектра размеров не превышала 1000 нм. Аналогичные последствия сужения спектра размеров дымовых частиц были отмечены ранее в [8] при анализе процесса дожигания древесных углей, когда рассматривалась специфика процесса генерации дымов при пониженном содержании смолистого компонента в составе древесных образцов.

На рис. 9 представлена (сводная по всем этапам измерений) временная динамика изменения значений интегральных параметров дисперсной структуры, вычисленных исходя из данных, представленных на рис. 2, б – 8, б.

В частности, показана динамика изменения значений счетной концентрации дымовых частиц  $N$ , их суммарного сечения  $S$ , суммарного объема  $V$ , а также их эффективного радиуса  $r_{эф}$ . Значения  $N, S, V$  для удобства сопоставления полученных данных в динамике по одной общей оси ординат (рис. 9) приведены к одному масштабу. Полученные оценки

интегральных параметров микроструктуры показывают, что спектр размеров смешанных дымов испытывает не только существенные изменения формы (рис. 2, б – 8, б) и ширины интервала охватываемой шкалы размеров, но и трудно прогнозируемые вариации значений параметров, являющихся наиболее доступными для прямых измерений количественными признаками дисперсной структуры дымов.

## Обсуждение результатов

Вопрос о влиянии температуры пиролиза на микроструктуру дымов в [2] обсуждался на основе упрощенной методики предварительной оценки значений КПП, постоянных для всего диапазона дисперсности дымовых частиц. Полученные в рамках данного дымового эксперимента результаты показывают, что параметры дисперсной структуры, как и распределение значений КПП по шкале дисперсности, зависят не только от выбранной температуры пиролиза, но и от массы и сорта древесных материалов.

Оценки, полученные на основе более детального (пофракционного) определения оптических постоянных дымовых частиц, показывают, что вариации действительной и мнимой частей КПП для крупных частиц  $r > 300$  нм в составе последовательно смешанных дымов пиролиза не столь существенны, как для тонкодисперсной фракции, в частности для  $n$  они охватывают интервалы  $1,58 \div 1,62$ , а для  $\chi - 0,018 \div 0,03$ , т.е. представляют собой слабо и умеренно поглощающие частицы. Наиболее тонкодисперсная фракция дымовых частиц имеет достаточно сильное поглощение и в зависимости от типа ЛГМ варьирует на более широком интервале значений  $n = 1,78 \div 2,20$ ;  $\chi \sim 0,1 \div 0,8$ . Частицы в промежуточном интервале размеров  $100 < r < 300$  нм имеют  $n = 1,64$  и  $\chi = 0,045$ , что также характерно и для крупных частиц. Лишь для дымов, образующихся при пиролизе коры осины, указанные характеристики заметно возрастали и приближались к оценкам, по-

лученным для тонкодисперсной фракции, а именно:  $n = 1,80$ ;  $\chi = 0,20$ .

На этапе пиролиза коры березы помимо существенного увеличения мнимой части КПП тонкодисперсной фракции  $\chi = 0,5$  обращает на себя внимание заметное укрупнение дымовых частиц:  $r_{эф}$  достигает  $\sim 500\text{--}560$  нм.

Таким образом, следуя уточненным оценкам КПП, после добавления в БАК продуктов термического разложения древесных материалов, представляющих кору различных сортов древесины, наблюдается существенное повышение поглощательной способности дымовой смеси (см. табл. 2, соответственно 3, 5 и 6-й этапы).

По результатам обращения данных спектрофелометрических измерений в дымовых смесях, образованных последовательным смешением продуктов пиролиза разнородных лесных горючих материалов, на каждом из этапов эксперимента также выявлена устойчивая тенденция к повышению эффективности поглощения видимого излучения крупными дымовыми частицами.

Данная закономерность, выявленная при анализе процесса выстаивания дымов внутри БАК, согласуется с направленностью процесса коагуляции, в результате которого происходит миграция поглощающих соединений (частиц сажи) по шкале размеров, и их проникновением в структуру (или оседание на поверхности) дымовых частиц средне- и грубодисперсной фракций.

Полученные оценки неоднородности распределения КПП дымовых частиц по шкале размеров (прежде всего мнимой части) показывают, что неоднородное прогревание массивных ЛГМ внутри КТР муфельной печи приводит к тому, что и при пиролизе происходит не только эмиссия сложных органических компонентов древесины, но некоторая их часть разрушается до углеводородных радикалов  $C_mH_n$ . Из паров эмиссии органических смол образуется слабо поглощающий компонент, но представляющий относительно более крупную по размеру аэрозольную фазу частиц дымов  $r > 350$  нм, а из углеводородных радикалов — сажа [9, 10]. Поскольку исходным материалом генерации сажевого компонента дымовых аэрозолей являются углеводородные радикалы (молекулярные остатки от сложных органических соединений), то его формирование начинается в нанометровом диапазоне размеров. Вследствие этого их оптическое проявление как активно поглощающего компонента (в совокупности используемых спектрофелометрических исходных данных) проявляется не сразу. Полученные из обращения оценки КПП по фракциям свидетельствуют о постепенном нарастании относительного содержания не только тонкодисперсной составляющей, но, по данным оценок КПП, средне- и грубодисперсного диапазона размеров. Оценки КПП, представленные в табл. 2, через динамику изменения  $\chi$  для различных дымовых фракций косвенно подтверждают это.

Взаимодействие указанных компонентов в составе дымовых дисперсных смесей предопределяет сложную динамику изменения оптических постоян-

ных дымов в процессе их выстаивания. Фактически дымы, продолжая развиваться в замкнутом объеме БАК, являются удачной иллюстрацией неравновесной системы не только в силу полидисперсности данного аэрозольного компонента [11, 12], но и вследствие неоднородности распределения поглощающего компонента по спектру размеров дымовых частиц. В частности, новая порция аэрозольно-газовой смеси продуктов термического разложения, поступающая в БАК из хорошо прогретой КТР, обеспечивает достаточно продолжительное взаимодействие их с остатками дисперсной смеси от предыдущего этапа.

Вследствие высокой концентрации тонкодисперсной фракции в новой порции продуктов термического разложения и хорошо развитой поверхности дымовых остатков в БАК в процессе межэтапного смешивания происходит не просто аддитивное наложение одного спектра размеров на другой, но их активное взаимодействие. Исходные спектры новой порции двухкомпонентной аэрозольно-газовой смеси и дымовых остатков от предыдущего этапа, смешиваясь неаддитивно, образуют не только более сложный дисперсный состав дымовых частиц, но и их диэлектрическую структуру, что, в конечном счете, и предопределяет динамические изменения оптических постоянных частиц разных фракций дымового аэрозоля.

Обнаруженная по результатам дымового эксперимента диэлектрическая неоднородность дымовых частиц в смешанных дымах может стать причиной неоднозначной динамики изменения оптических характеристик в реальной атмосфере. В частности, могут проявиться такие факторы, как несферичность дымовых частиц и их преимущественная ориентация под воздействием повышенной концентрации аэроионов в атмосфере и колебаний напряженности электрических полей [13, 14].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-05-00064).

1. Рахимов Р.Ф., Маклюенко Э.В. Некоторые методические дополнения к решению обратной задачи для восстановления параметров дисперсной структуры дымов смешанного состава // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23. № 3. С. 183–189.
2. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Маклюенко Э.В. 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. Kozlov V.S., Panchenko M.V., Yaushcheva E.P. Mass fraction of Black Carbon in submicron aerosol as an indicator of influence of smokes from remote forest fires in Siberia // Atmos. Environ. 2008. V. 42. N 11. P. 2611–2620.
4. Рахимов Р.Ф., Маклюенко Э.В., Козлов В.С., Панченко М.В., Шмаргунов В.П. Методика и некоторые результаты исследования дымов в большой аэрозольной камере // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 7. С. 614–621.
5. Зуев В.Е., Наац И.Э. Обратные задачи лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1982. 195 с.
6. Козлов В.С., Панченко М.В., Шмаргунов В.П., Рахимов Р.Ф. Микроструктурные изменения дымовых

- аэрозолей в замкнутом объеме // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 8. С. 681–686.
7. 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 атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 3. С. 218–222.
  8. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Макиенко Э.В. Некоторые особенности формирования дисперсной структуры дымовых аэрозолей при термическом разложении хвойной древесины. 3. Дожигание неразложившихся остатков // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 5. С. 386–392.
  9. Конев Э.В. Физические основы горения растительных материалов. Новосибирск: Наука, 1977. 239 с.
  10. 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.
  11. Розенберг Г.В. Возникновение и развитие атмосферного аэрозоля – кинетически обусловленные параметры // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1983. Т. 19. № 1. С. 21–35.
  12. Кондратьев К.Я. От нано- до глобальных масштабов: свойства, процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля. 1. Полевые наблюдательные эксперименты. Африка и Азия // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 9. С. 699–714.
  13. Пхалагов Ю.А., Итолитов И.И., Нагорский П.М., Одинцов С.Л., Панченко М.В., Смирнов С.В., Ужегов В.Н. Связь аномальных атмосферных условий с изменчивостью электрического поля // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22. № 1. С. 25–30.
  14. Ужегов В.Н., Пхалагов Ю.А., Панченко М.В., Козлов В.С., Терпугова С.А., Яушева Е.П. Статистическая оценка поглощения атмосферного аэрозоля по данным оптических измерений // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20. № 1. С. 25–30.

*R.F. Rakhimov, E.V. Makienko, V.P. Shmargunov. Refractive index variations and particle size distributions of smoke aerosols produced by thermal decomposition of some wood materials.*

Measurements of the aerosol angular scattering coefficients of a smoke mixture are carried out in the framework of the smoke experiment at five scattering angles  $\theta_j = 15; 45; 110; 135; 165^\circ$  and nine wavelengths in the range 440–690 nm in the big aerosol chamber of IAO SB RAS (volume 1800 m<sup>3</sup>). The duration of measurements was ~ 100 hours. The parameters of microstructure and the complex refractive index were determined from the results of spectral nephelometric measurements in three ranges of dispersity based on the improved technique for inverting the aerosol light scattering characteristics. The specific manner of formation of the microstructure of a complex multi-component disperse media, obtained by successive mixing the products of pyrolysis of different kinds of wood, is considered. The estimates of the optical constants of aerosol particles show that variations of real and imaginary parts of CRI of large particles with  $r > 300$  nm in the composition of the successively mixed smokes are not so substantial as that of fine fraction. In particular, for the aforementioned particles  $n \sim 1.58\text{--}1.62$ ,  $\chi \sim 0.008\text{--}0.03$ , i.e. they are weakly and moderately absorbing. The finest fraction of smoke particles has quite strong absorption and, depending on the kind of combustible materials, varies in the wide range  $n \sim 1.78\text{--}2.20$ ,  $\chi \sim 0.1\text{--}0.8$ . Particles in the intermediate size range  $100 < r < 300$  nm have the real part of CRI, mainly close to  $n \sim 1.64$ , and  $\chi \sim 0.045$  for large particles. The aforementioned characteristics noticeably increase for the birch and asp rind, and approach to the estimates obtained for the fine fraction, namely  $n \sim 1.80$ ,  $\chi \sim 0.20$ .