

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

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

2. Вариации температуры

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 5.12.2007 г.

Проведена серия дымовых экспериментов в большой аэрозольной камере. Исследованы изменения дисперсной структуры и комплексного показателя преломления (КПП) частиц с ростом температуры термического разложения образцов древесины. С повышением температуры пиролиза от 350 до 700 °С понижается относительная доля среднесперсных ($0,3 < r < 0,8$ мкм) и более крупных частиц радиусами $r > 1$ мкм. С повышением температуры от 590 до 700 °С возрастает относительная доля поглощающих соединений. Реальная часть КПП возрастает от 1,59 до 1,7, и мнимая часть — от 0,005 до 0,020. На завершающих стадиях развития дымов пиролиза спектры размеров сближаются и их объемное распределение вырождается в унимодальную форму логнормального распределения с эффективным размером $r_{эф} \approx r_m \approx 0,3$ мкм и шириной моды $2\ln^2\sigma \approx 1/12$. При относительно низкой температуре ($T \sim 300$ °С) наблюдается неполное разложение хвойной древесины и образуется дым, существенно превосходящий высокотемпературные дымы как по интегральному объему, так и по сечению частиц.

Введение

Интенсивное развитие современных технологий, оперирующих объектами нанометрового диапазона, сопряжено с повышением потенциальных рисков от пагубных воздействий на биологические объекты (БО) неконтролируемых отходов процесса, каковыми могут стать локальные аномалии повышенной концентрации наночастиц (НЧ). Тонкодисперсные аэрозоли нанометрового интервала размеров обладают уникальными способностями проникать в БО и преодолевать барьеры, которые служили препятствием к интенсивному проникновению вирусов и других микроорганизмов на уровень подклеточной организации БО, в том числе и человека. В связи с этим оптические исследования по изучению процессов, определяющих формирование, развитие и сток тонкодисперсной составляющей (ТДС) атмосферных аэрозолей, актуальны и для такой отрасли знаний, как нанотоксикология, имеющей дело с аэрозольными структурами размерами < 100 нм.

Установлено, что в результате проникновения НЧ на подклеточный уровень БО возникают условия для дополнительных окислительных процессов. В данном контексте высокая концентрация НЧ в воздухе может рассматриваться как агрессивная среда, ведущая к активизации указанных окислительных процессов. Беспрепятственное проникновение значительных концентраций НЧ в дыхательные пути и другие органы жизнедеятельности человека может привести к пагубным последствиям массового разрушения структуры клеток, их аномальному функционированию или последующей мутации и гибели [1].

Процесс термического разложения материалов является простейшим процессом, обеспечивающим эффективное формирование аномальных концентраций высокодисперсных аэрозолей, в том числе и нанометрового интервала размеров. Изучение специфики формирования микроstructures и оптических свойств дымов давно является предметом аппаратных исследований [2–4].

Ранее в [3] на основе дымовых экспериментов в большой аэрозольной камере (БАК) были рассмотрены некоторые особенности формирования тонкодисперсной компоненты аэрозолей в процессе низкотемпературного пиролиза древесных материалов при вариациях исходной массы образцов. Полученные результаты позволили детально изучить некоторые особенности формирования спектра размеров дымовых аэрозолей при переходе их из ограниченного объема (~ 4 – 5 л) камеры термического разложения (КТР) муфельной печи в БАК объемом 1800 м³.

При анализе данных некоторых экспериментов было отмечено, что уровень накопления и эффективность стока тонкодисперсных дымов зависят от продолжительности пребывания аэрозольногазовой смеси (АГС) частиц и аэрозолеобразующих соединений (АОС) в КТР, а также от дисперсного состава, формирующегося в процессе перехода смеси в БАК.

Рост относительного содержания частиц средне- и грубодисперсной фракций с увеличением массы сжигаемых образцов увеличивает «коагуляционные» потери мелких ($r < 0,2$ мкм) частиц. Активное формирование среднесперсной фракции способствует более эффективной очистке воздушной среды от тонкодисперсных частиц, в том числе и нанометрового

диапазона. Их относительное содержание в спектре размеров дымовых частиц имеет тенденцию к заметному снижению в процессе эволюции дыма в камере.

Методика исследования

Для оптической диагностики микроструктурных изменений дымов по времени t в качестве исходной информации используются данные спектрофелометрических измерений поляризационных компонент коэффициента направленного светорассеяния древесных дымов $\beta_s^{\lambda_i \theta_k}(t)$, $\text{км}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$, с помощью поляризационного нефелометра. Измерения проводились на пяти углах рассеяния $\theta_k = 15, 45, 110, 135, 165^\circ$, девяти длинах волн λ , в интервале $\sim 0,44\text{--}0,69$ мкм. Таким образом, для решения обратной задачи светорассеяния и определения микроструктурных изменений параметров дыма использовались последовательно измеренные (спектрофелометром) 90 значений поляризационных компонент коэффициента направленного светорассеяния.

Поскольку процесс измерения для столь объемного набора параметров осуществлялся одновременно в автоматизированном режиме (полный цикл измерений по углам и длинам волн составляет 8–9 мин), полученные временные зависимости оптических характеристик синхронизировались с использованием специальной процедуры. Управление режимом регистрации параметров светорассеяния осуществлялось компьютером на основе разработанного алгоритма

с пофайловым процессом накопления оптических данных. Общие вопросы организации и постановки лабораторных экспериментов с дымами в большой аэрозольной камере, методики калибровки спектрофелометра, синхронизации и сглаживания измеренных данных подробно рассмотрены в [2, 4].

Результаты измерений и их анализ

На рис. 1 представлены данные по временной динамике изменения оптических сигналов в виде величин коэффициента направленного светорассеяния, измеренных спектрофелометром, для разных углов рассеяния и двух состояний поляризации. Видно, что измеренные сигналы светорассеяния имеют заметные различия во временной динамике изменения как по углам, так и по длинам волн, особенно на стадии начального формирования и развития пиролизных дымов.

После 10–12 ч развития пиролизных дымов дисперсная смесь под воздействием эффективного стока частиц на стенки камеры переходит в стадию релаксации, когда все сигналы устойчиво (почти экспоненциально) понижаются, что соответствует естественной тенденции уменьшения интегральной концентрации частиц. Однако представленные данные обнаруживают в то же время и небольшие отклонения от тенденции строгого экспоненциального спада, что свидетельствует о длительном сохранении внутри БАК слабых неоднородностей в пространственном распределении дымовых частиц.

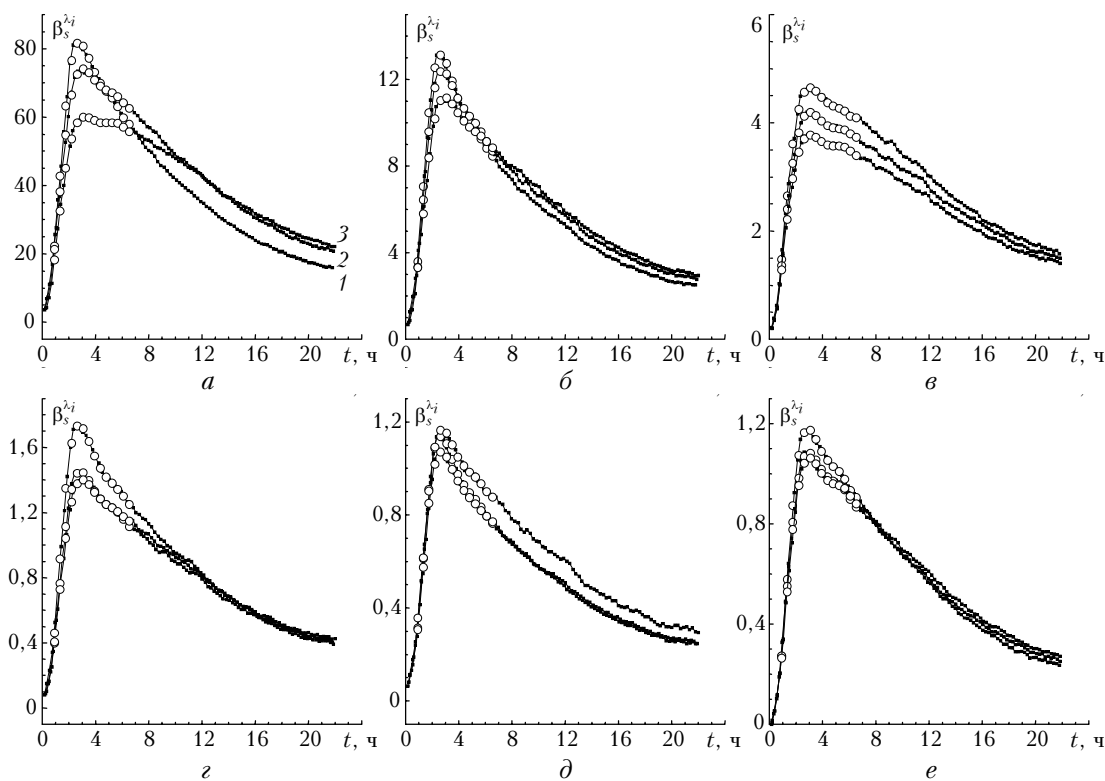


Рис. 1. Динамика изменения измеренных значений $\beta_s^{\lambda_i}(t)$, $\text{км}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$, для трех длин волн $\lambda = 0,44$ (1); $0,56$ (2); $0,69$ мкм (3) при температуре разложения ($T \approx 540$ °С) для перпендикулярной компоненты поляризации и углов рассеяния $\theta_k = 15^\circ$ (а); 45° (б); 165° (в); 110° (д); 135° (е) и параллельной компоненты для $\theta_k = 135^\circ$ (е). Масса образца древесины 375 г (кружки — точки синхронизации измеренных данных)

Наличие отмеченных нерегулярностей во временном изменении измеряемых сигналов (несогласованном для разных длин волн и углов рассеяния) является препятствием для их непосредственного использования в качестве исходной информации при решении обратной задачи. Дело в том, что отклонения из-за нерегулярностей и разновременность регистрации измеренных данных заметно повышают погрешность используемых усреднений и, соответственно, исходных данных для решения обратной задачи. Это проявляется прежде всего в искажении восстанавливаемых распределений в области размеров частиц $r > 1,5$ мкм, оптический вклад которых при данном наборе измеряемых характеристик относительно невелик. Применение специальной процедуры синхронизации позволило более корректно усреднить результаты спектрофелометрических измерений и за счет понижения погрешности исходных данных получить информацию о спектре размеров дымовых частиц вплоть до 2–2,5 мкм по радиусу.

На рис. 2 представлены результаты обращения спектрофелометрических измерений для двух стадий развития дымов в экспериментах, направленных на исследование влияния температуры разложения в интервале от 515 до 700 °С.

Рис. 2, а иллюстрирует влияние температуры пиролиза на распределение объемов частиц по радиусам на стадии максимального заполнения БАК, т.е. на этапе, когда измеряемые спектрофелометром сигналы достигали своих максимальных значений.

С возрастанием температуры в микроструктуре дыма все более преобладают тонкодисперсные частицы из-за снижения концентрации крупных частиц. При температурах 640 °С и выше оптико-микрофизические характеристики дымов полностью определяются частицами, размеры которых (по объему) находятся в области $r < 0,6$ мкм. Изменяются и оптические константы вещества частиц. Полученные из решения обратной задачи оценки комплексного показателя преломления частиц $m \approx 1,57 - 0,0005i$ при температуре 515 °С (рис. 2, б) находились в интервале значений, типичных для дымов пиролиза. С увеличением температуры возрастают вещественная и мнимая части комплексного показателя преломления (до 1,7 и 0,02 соответственно при температуре 700 °С), что свидетельствует о нарастании в составе дымов относительной доли поглощающих соединений, в первую очередь сажи.

Отметим, что в обсуждаемых экспериментах оценки комплексного показателя преломления изменялись только в зависимости от температуры и оставались неизменными в пределах точности вычислений на различных стадиях процесса термического разложения. Для большинства экспериментальных данных в режиме низкотемпературного ($T < 500$ °С) пиролиза образцов сосны оценки комплексного показателя преломления частиц находились в интервале значений $n = 1,52 \div 1,58$ (вещественная часть) при мнимой части меньше 0,001. Однако в отдельных реализациях были получены завышенные оценки $n = 1,65 \div 1,68$. Причина этих отклонений не ясна и, по-видимому, связана с влиянием в таких случаях

некоторого неучтенного фактора в исходной постановке эксперимента.

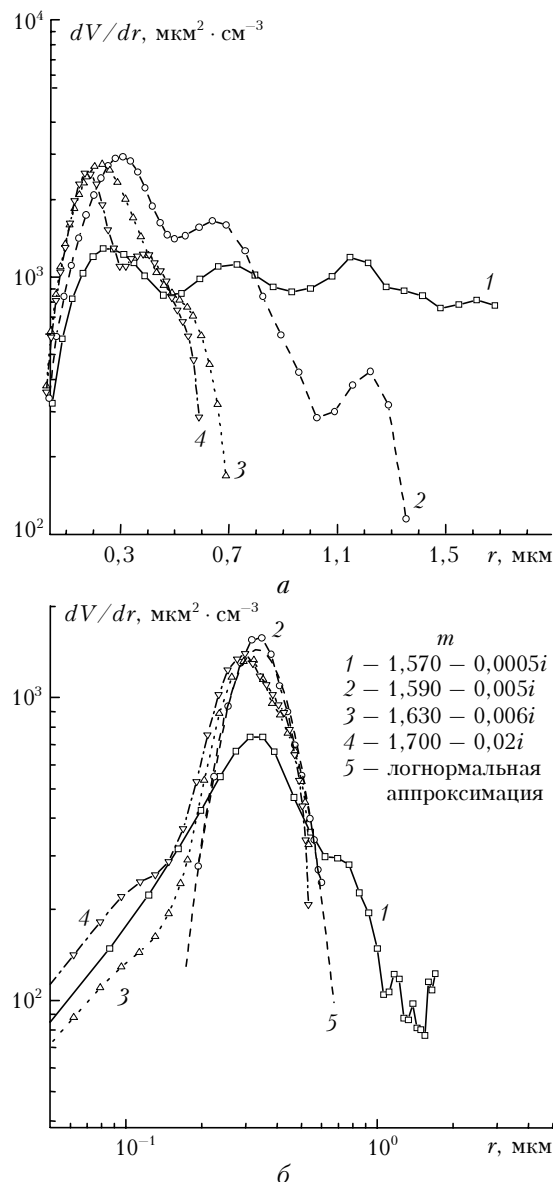


Рис. 2. Плотность распределения суммарного объема частиц по размерам в дымах пиролиза при разложении 375 г древесины хвойных образцов на различных стадиях процесса: а – через 2 ч 40 мин (максимум наполнения БАК); б – через 12 ч при исходных $T = 515^\circ$ (1); 590° (2); 640° (3); 700° (4)

На завершающих стадиях развития пиролизных дымов спектры заметно сближаются и вырождаются в спектр с унимодальной формой, близкой к логнормальному распределению $2\ln^2\sigma \approx 1/12$ и эффективным размером $r_{эф} \approx r_m \approx 0,3$ мкм, практически совпадающим с модой r_m логнормального распределения:

$$\frac{dV}{dr} = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi \ln^2 \sigma}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2(r/r_m)}{2\ln^2 \sigma} \right\}.$$

Рис. 3 иллюстрирует трансформацию микроструктуры дыма в зависимости от температуры пиролиза

в численных оценках счетной концентрации N , суммарного сечения S , суммарного объема V частиц, эффективного радиуса $r_{\text{эф}}$ и их временной динамике.

Видно, что темп изменения интегральных параметров микроструктуры зависит от достигаемого уровня концентрации дымовых частиц. Чем выше этот уровень, тем быстрее происходят количественные и качественные изменения спектра размеров дымовых частиц.

С повышением температуры в КТР устойчиво уменьшается эффективный размер дымовых частиц (рис. 3, *з*), причем до значений $T \sim 640^\circ\text{C}$ достаточно резко. Трансформируется и временная зависимость $r_{\text{эф}}(t)$. При температуре около 515°C величина $r_{\text{эф}}$ монотонно снижается от $0,44\ \mu\text{м}$ в начальных стадиях до $0,34\ \mu\text{м}$ на заключительных стадиях процесса развития дыма в БАК. Преимущественное влияние на вид временной зависимости $r_{\text{эф}}(t)$ в этом случае оказывает скорость ухода из спектра размеров частиц $r > 1\ \mu\text{м}$. Поскольку с повышением температуры разложения одновременно увеличивается концентрация дымового аэрозоля (рис. 3, *в*) (за счет увеличения количества мелких частиц), растет интенсивность их взаимодействия между собой.

При температуре 590°C эффективный размер дымовых частиц имеет близкую к нейтральной временную зависимость, вид которой определяется соотношением темпов изменения концентрации частиц первой и второй субмикронных мод с постепенным накоплением остаточной фракции дымового аэрозоля

(по объему) в диапазоне размеров $0,2\text{--}0,6\ \mu\text{м}$. С дальнейшим повышением температуры ($640\text{--}700^\circ\text{C}$) в спектре размеров частиц уже на начальных стадиях отсутствуют крупные частицы. Величина $r_{\text{эф}}(t)$ монотонно возрастает от $0,19$ до $0,26\ \mu\text{м}$, что отражает процесс укрупнения тонкодисперсных частиц при их переходе в остаточную фракцию дыма.

Основные особенности микроструктуры дыма в режиме низкотемпературного пиролиза показаны на рис. 4 и 5 для исходной массы образцов сосны $M = 250\ \text{г}$.

Во временной динамике распределений $v(r)$ (рис. 4) еще более проявилась тенденция увеличения (с понижением температуры) среднего размера генерируемых в КТР частиц. Эффективный радиус частиц, достигавший значений $r_{\text{эф}} = 0,44\ \mu\text{м}$ в реализациях, представленных на рис. 3, *з* ($T = 515^\circ\text{C}$), возрастает до $0,75\ \mu\text{м}$ при $\sim 430^\circ\text{C}$ и до $1,2\ \mu\text{м}$ при $\sim 356^\circ\text{C}$ (рис. 5, *з*). При температуре $\sim 430^\circ\text{C}$ (рис. 4, *а*) на максимальном уровне измеренных сигналов ($t \sim 2\ \text{ч}$) микроструктура дыма представлена одной достаточно широкой фракцией частиц с модой $r_m \approx 1\ \mu\text{м}$. Положение этой моды еще более смещено вправо до значений $r_m \approx 1,3\ \mu\text{м}$ при $\sim 356^\circ\text{C}$ (рис. 4, *б*). В этом случае исходной температуры уже недостаточно для быстрой генерации мелких частиц ($r < 0,7\ \mu\text{м}$) и они накапливаются в оптически значимых концентрациях только на более поздних стадиях процесса (через 3–4 ч). В суммарном объеме частиц их доля невелика даже на стадии максимального накопления.

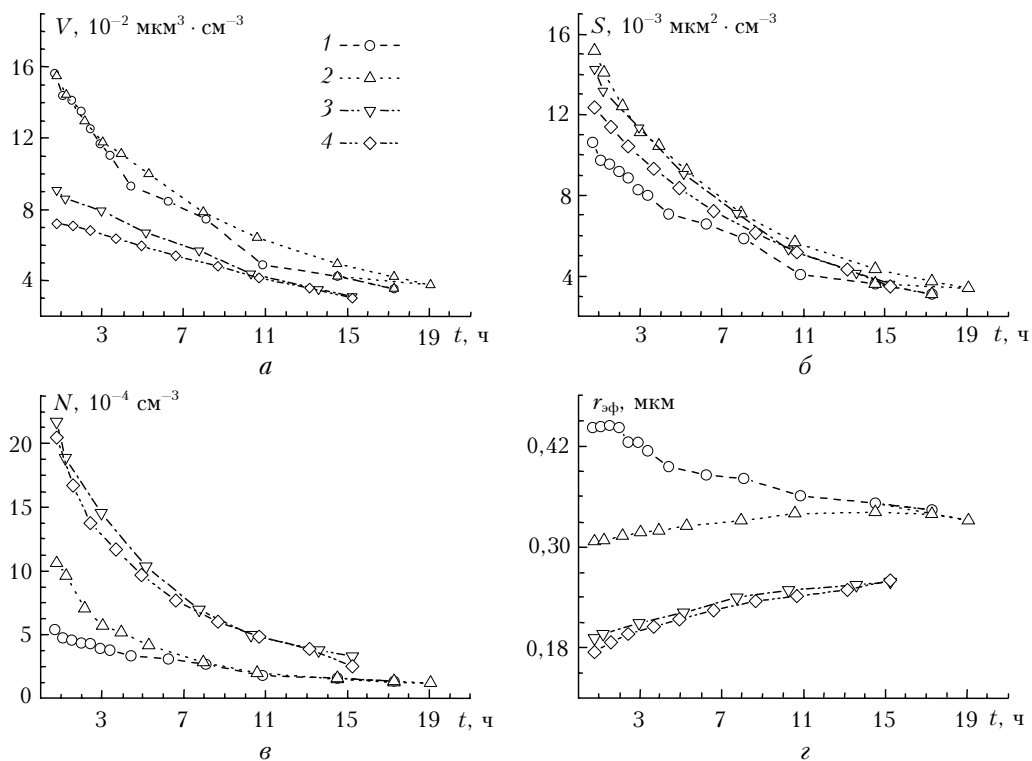


Рис. 3. Сравнительная временная динамика изменения интегральных параметров микроструктуры дыма в зависимости от исходной температуры пиролиза: $T \sim 515^\circ$ (1); $\sim 590^\circ$ (2); $\sim 640^\circ$ (3); $\sim 700^\circ\text{C}$ (4)

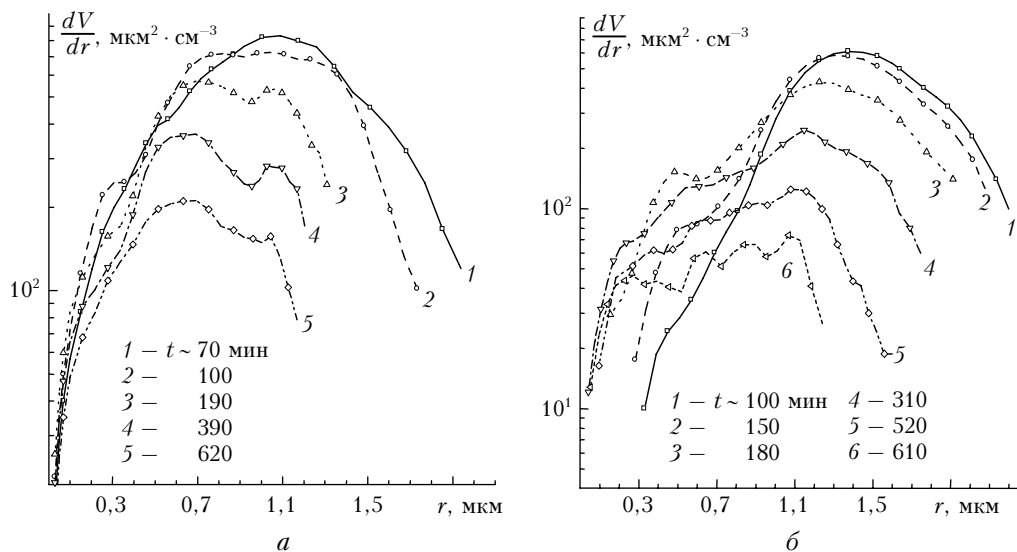


Рис. 4. Временная изменчивость плотности распределения объема частиц по размерам в дымах низкотемпературного пиролиза древесины хвойных образцов: а – $T = 430^\circ\text{C}$; б – 356°C

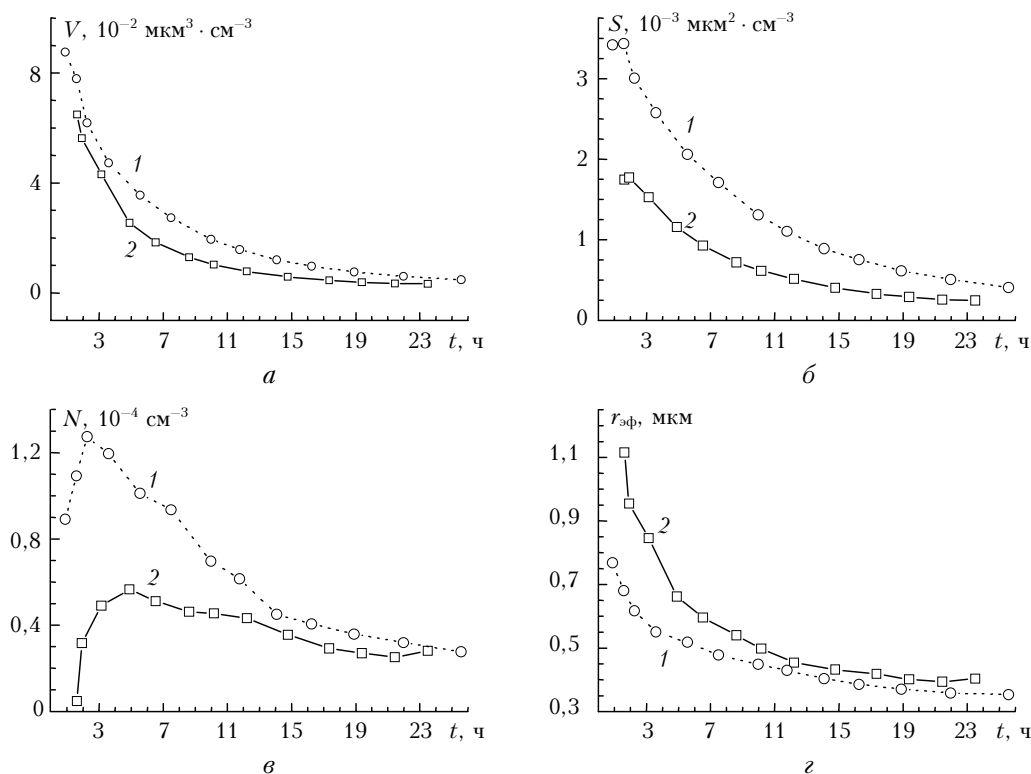


Рис. 5. Временная динамика изменения интегральных параметров микроструктуры дыма низкотемпературного пиролиза: $T = 430^\circ$ (1); 356°C (2)

Трансформация микроструктуры дыма низкотемпературного пиролиза в численных оценках счетной концентрации, суммарного сечения, суммарного объема частиц, эффективного радиуса $r_{\text{эф}}$ и их временной динамике показана на рис. 5. Видно, что в таком режиме величины N , S , V на всех стадиях развития дыма в БАК возрастают с повышением температуры.

Заключение

В режиме пиролиза хвойных образцов древесины (сосны) с увеличением температуры от 350 до 700°C в микроструктуре дыма на начальных стадиях процесса последовательно снижается доля крупных частиц. Эффективный радиус частиц дисперсной смеси соответственно изменяется от $r_{\text{эф}} = 1,2 \text{ мкм}$

при температуре 356 °С до 0,75 мкм при ~ 430 °С и достигает 0,18 мкм при ~ 700 °С. При температуре 640 °С и выше оптико-микрофизические характеристики дымов полностью определяются частицами, размеры которых (по объему) находятся в области $r < 0,6$ мкм.

Частицы дыма, генерируемые в процессе пиролиза при небольших температурах разложения хвойных образцов древесины, представляют собой преимущественно слабопоглощающие видимое излучение аэрозоля. Для основного массива экспериментальных данных при температурах < 500 °С оценки комплексного показателя преломления частиц, полученные из решения обратной задачи, находились в интервале значений $n = 1,52 \div 1,58$ (вещественная часть) при мнимой части меньше 0,001 на всех стадиях развития дыма. С повышением температуры от 590 до 700 °С для проведенной серии экспериментов возрастала вещественная (от 1,59 до 1,7) и мни-

мая (от 0,005 до 0,02) части комплексного показателя преломления, что свидетельствует о нарастании в составе дымов относительной доли поглощающих соединений, в первую очередь сажи.

1. *Maynard A.D., Aitken R.J.* Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements // *Nanotoxicology*. 2007. V. 1. N 3. P. 26–41.
2. *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.
3. *Макиенко Э.В., Кабанов Д.М., Рахимов Р.Ф., Сакерин С.М.* Изменения микроструктуры аэрозоля под воздействием дымов по результатам обращения данных спектральных оптических измерений // *Оптика атмосф. и океана*. 2007. Т. 20. № 4. С. 321–327.
4. *Рахимов Р.Ф.* К вопросу о коагуляционной трансформации оптико-микрофизических свойств дымовых аэрозолей // *Оптика атмосф.* 1989. Т. 2. № 3. С. 259–266.

R.F. Rakhimov, E.V. Makienko, V.S. Kozlov. **Some peculiarities of formation of smoke aerosol dispersion structure at thermal decomposition of needle wood. 2. Variations of temperature.**

A series of smoke generation experiments in the large aerosol chamber was carried out. Changes in particle size distribution and complex parameter of refraction (CPR) were studied under the growth of temperature of thermal decomposition of wood samples. The pyrolysis wood decomposition under temperature growth (from 350 up to 700 °С) leads to a decrease of relative share of middle-size ($0.3 < r < 0.8$ microns) and large particles with $r > 1$ micron. As the temperature increases from 590 to 700°, the relative share of absorbing formations grows. The real part CPR varies in an interval from 1.56 to 1.79, while the imaginary part changes from 0.005 to 0.020. At the end stages of pyrolysis size spectra become closer, and their volumetric distribution degenerates in the unimodal form of logarithmically normal distribution with the effective size $r_{ef} \approx r_m \approx 0.3$ microns, and width of dispersion parameter $2 \ln^2 \sigma \approx 1/12$. At relatively low temperature ($T \sim 300$ °С) the incomplete decomposition of coniferous wood is observed. This smoke exceeds high-temperature smokes in integral volume, and particles surface.