ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.232

О ФОРМИРОВАНИИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ПРОФИЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СО₂ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА ЧЕРЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ПРОДУКТ РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПАТРОНА

д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ (Полоцкий государственный университет)

Теоретически исследована проблема формирования квазистационарного профиля концентрации CO₂ при фильтрации выдыхаемого воздуха через кислородсодержащий продукт регенеративного патрона дыхательного аппарата на химически связанном кислороде. Формирование такого профиля завершается в момент протекания первой порции воздуха через регенеративный патрон или, иными словами, в момент появления проскока CO₂. После чего начинается очень медленный (эволюционный) рост концентрации CO₂ в регенерируемом воздухе, связанный с постепенным исчерпанием поглотительного ресурса патрона. Описывающие эту эволюцию уравнения в частных производных не учитывают предварительное (возникшее до формирования квазистационарного профиля) «загрязнение» кислородсодержащего продукта. Показано, что в существующих аппаратах это вполне допустимо. Получена зависимость концентрации CO₂ от координаты в начальный момент упомянутой эволюции.

Рассмотрим плоско-параллельное течение воздуха через кислородсодержащий продукт. Если объемный расход воздуха Q фиксирован, средняя (по сечению воздушного канала) скорость фильтрации v не зависит от координаты x, растущей в направлении течения:

$$v = Q/S_1 , \tag{1}$$

где S_1 – площадь поперечного сечения воздушного канала. Гранулы продукта малы по сравнению с геометрическими размерами регенеративного патрона, поэтому флуктуационной зависимостью S_1 от *x* можно пренебречь, что и обеспечивает постоянство *v*.

Содержание CO₂ в протекающем воздухе задается объемной концентрацией молекул W(x, t), где t – время. В результате хемосорбции за промежуток dt на участке от x до x + dx остается

$$dN = [W(x, t) - W(x + dx, t)]v \cdot S_1 dt$$
(2)

молекул СО2. Они накапливаются как в самом воздушном канале:

$$dN_{1} = [W(x, t+dt) - W(x, t)]S_{1}dx, \qquad (3)$$

так и расходуются на изменение химического состава гранул кислородсодержащего продукта:

$$dN_{2} = [U(x, t+dt) - U(x, t)]S_{2}dx,$$
(4)

где U(x, t) – объемная концентрация связанного углерода; S_2 – средняя (по длине воздушного канала) площадь поперечного сечения его «стенок».

Заменив фигурирующие в (2) - (4) разности функций их дифференциалами, условие сохранения атомов углерода ($dN = dN_1 + dN_2$) запишем в виде:

$$-vW_x' = (W + \alpha U)_t',\tag{5}$$

где $\alpha = S_2 / S_1$ и определяется плотностью упаковки гранул.

Дополним (5) уравнением кинетики сорбции:

$$U_t' = \beta(W - \gamma U), \tag{6}$$

в котором β и γ – феноменологические постоянные, характеризующие скорость и ресурс реакции. Действительно, при $t = \infty$ (в состоянии сорбционного равновесия) $U'_t = 0$, регенерации больше нет $W(x, \infty) = W_0$ и согласно (6) γ^{-1} показывает, во сколько раз концентрация углерода в связанном состоянии выше, чем в газообразном, т.е. при удачном выборе сорбента $\gamma \approx 10^{-3}...10^{-4}$.

Изложенное означает, что U в данном месте работающего слоя сорбента растет по крайней мере в тысячу раз быстрее, чем W. Исключение составляет начальный промежуток времени, в течение которого первые порции «грязного» воздуха попросту вдуваются в регенеративный патрон, скачком меняя концентрацию CO₂ в воздушном канале. По мере продвижения этих порций к концу патрона в нем формируется квазистационарное распределение W. То есть начальный промежуток времени заканчивается в момент

$$t_{\kappa c} = L/v, \tag{7}$$

где *L* – длина воздушного канала¹.

Дальнейший рост концентрации CO₂ в регенерируемом воздухе носит очень медленный (эволюционный) характер и связан с постепенным исчерпанием огромного поглотительного ресурса патрона. По этой причине для времен $t \ge t_{sc}$ первым слагаемым в правой части (5) можно пренебречь:

$$-vW'_{x} \approx \alpha U'_{x}; \quad t \ge t_{\kappa c}. \tag{8}$$

При этом «неучтенными» за все последующее время работы аппарата оказываются молекулы CO₂, содержащиеся в одной неполной порции неочищенного воздуха, помещающегося в регенеративном патроне.

Практический интерес представляют устройства с малыми габаритами и длительным сроком защитного действия, что обеспечивается большой «емкостью» сорбента. По этой причине в существующих аппаратах к моменту протекания первого выдоха через патрон ресурс лобового, а значит и всех остальных слоев сорбента далеко не исчерпан $U(x, t_{\kappa c}) << \gamma^{-1} W(x, t_{\kappa c})$, что позволяет опустить в (6) второе слагаемое при получении квазистационарного распределения W(x, t) в момент его формирования:

$$U'_{t}(x,t_{\kappa c}) \approx \beta W(x,t_{\kappa c}).$$
⁽⁹⁾

При этом неучтенной оказывается одна порция связанного СО₂ (поступившая в патрон первой).

Из (8), (9) следует уравнение:

$$-vW'_{x}(x, t_{xc}) = \alpha\beta W(x, t_{xc}). \tag{10}$$

Вместе с граничным условием

$$W(0, t) = W_0$$
 (11)

оно определяет зависимость *W* от координаты к моменту формирования квазистационарного распределения концентрации

$$W(x, t_{xc}) = W_0 e^{-\xi(x)},$$
(12)

где W_0 – постоянное значение W в поступающем в патрон воздухе, а

$$\xi(x) = \alpha \beta x / v = \alpha S_1 x \beta / Q = S_2 x \beta / Q$$
(13)

является обезразмеренной координатой, обобщенно учитывающей химический состав, структуру и режим работы поглощающего слоя. Очевидно, что

$$\xi(L) = \eta = S_2 L\beta/Q = w_2\beta/Q = \varepsilon w\beta/Q$$

есть обезразмеренная длина патрона, в которой w_2 – суммарный объем гранул кислородсодержащего продукта. С объемом регенеративного патрона *w* он связан соотношением $w_2 = \varepsilon w$, в котором ε – плотность упаковки гранул. Если все гранулы примерно одного размера, $\varepsilon \approx 0.6$ и близко к плотности упаковки одинаковых шариков [1], при этом $\alpha = \varepsilon/(1 - \varepsilon) = 1.5$. В существующих аппаратах $\eta = 10...50$, в чем можно убедиться, непосредственно измерив степень регенерации первых выдохов [2].

¹ Заметим, что *L*, вообще говоря, превышает соответствующий геометрический размер патрона, так как «частицы» воздуха преодолевают в кислородсодержащем продукте своего рода лабиринт.

Чтобы рассматривать эволюцию W после $t = t_{\kappa c}$, пренебрегать вторым слагаемым в правой части (6) нельзя, иначе квазистационарный профиль (12) останется стационарным. Уравнение (6) является линейным относительно U и позволяет в общем виде выразить плотность связанного углерода через W:

$$U(x,t) = e^{-\tau(t)} \cdot \gamma^{-1} \int_{0}^{\tau(t)} e^{\tau} W(x,\tau/\beta\gamma) d\tau, \qquad (14)$$

где $\tau(t)$ – обезразмеренное время, введенное согласно

$$\tau(t) = \beta \gamma t . \tag{15}$$

При получении (14) использовано условие:

$$U(x,0) = 0, (16)$$

означающее, что в начале работы патрона сорбент не загрязнен.

Разделим для $t > t_{\kappa c}$ промежуток интегрирования в (14) на две части:

$$\gamma U(x,t)e^{\tau(t)} = \int_{0}^{\tau_{eff}} e^{\tau} W(x,\tau/\beta\gamma)d\tau + \int_{\tau_{eff}}^{\tau(t)} e^{\tau} W(x,\tau/\beta\gamma)d\tau .$$
(17)

Согласно (15) и приведенным выше оценкам в существующих аппаратах

$$\tau_{\kappa c} \equiv \tau(t_{\kappa c}) = \gamma \eta / \alpha \approx 10^{-2} \dots 10^{-3}, \qquad (18)$$

что позволяет убедиться в справедливости приближения (9):

$$\gamma U(x, t_{\kappa c}) = e^{-\tau_{\kappa c}} \int_{0}^{\tau_{\kappa c}} e^{\tau} W(x, \tau/\beta\gamma) d\tau \approx \tau_{\kappa c} \overline{W}(x) << W(x, t_{\kappa c}),$$
(19)

где $\overline{W}(x)$ – среднее значение концентрации CO₂ в точке x за время $t_{\kappa c}$. Заметим, что с течением времени W(x, t) возрастает. Поэтому $\overline{W}(x) < W(x, t_{\kappa c})$. То есть сравниваемые в (19) величины отличаются на 2...3 порядка.

Чтобы найденная для $t \ge t_{\kappa c}$ функция W(x, t) удовлетворяла «начальному» условию (12), при подстановке γU в (6) следует опустить первое слагаемое в (17):

$$\frac{1}{\beta}U_t'(x, t) = W(x, t) - e^{-\tau(t)} \int_{\tau_{kc}}^{\tau(t)} e^{\tau} W(\xi, \tau/\beta\gamma) d\tau, \ t \ge t_{kc}.$$
(20)

Выполним в (20) интегрирование по частям и при подстановке нижнего предела используем (12):

$$U_{t}'(x, t) = \beta e^{-\tau} \left[e^{\tau_{\kappa c}} \cdot e^{-\xi} W_{0} + \int_{\tau_{\kappa c}}^{\tau(t)} e^{\tau} d_{\tau} W(x, \tau/\beta\gamma) \right], \quad t > t_{\kappa c}.$$

$$(21)$$

Подставив (21) в (8), получим уравнение для определения приведенной концентрации CO₂ в регенерируемом воздухе:

$$-\omega_{\xi}' = e^{-\tau} \left[e^{\tau_{\kappa c}} \cdot e^{-\xi} + \int_{\tau_{\kappa c}}^{\tau} e^{\tau} d_{\tau} \omega \right], \quad \tau > \tau_{\kappa c},$$
(22)

где

$$\omega(\xi(x), \tau(t)) = W(x, t)/W_0 \tag{23}$$

есть приведенная концентрация CO₂ в регенерируемом воздухе. При этом U, накопленную после $t_{\kappa c}$ (см. (17)), следует вычислять по формуле:

$$U(x, t) = (W_0 / \gamma) u(\xi(x), \tau(t)),$$
(24)

где

$$u(\xi,\tau) = e^{-\tau} \int_{\tau_{sc}}^{\tau} e^{\tau} \omega(\xi, \tau) d\tau, \quad \tau > \tau_{sc}$$

$$(25)$$

является приведенной концентрацией углерода, связанного после т_{кс}.

Если т_{кс}, которое можно трактовать как момент появления проскока, принять за начало отсчета времени, то получим:

$$-\omega_{\xi}'(\xi,\tau) = e^{-\tau} \left[e^{-\xi} + \int_{0}^{\tau} e^{\tau} d_{\tau} \omega(\xi,\tau) \right], \ \tau > 0, \qquad (26)$$

$$u(\xi,\tau) = e^{-\tau} \int_{0}^{\tau} e^{\tau} \omega(\xi,\tau) d\tau , \qquad (27)$$

Точное решение (26), записанное в виде двойных рядов по степеням времени и координаты, имеет вид:

$$\omega(\xi,\tau) = e^{-\xi} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right].$$
 (28)

С помощью (27) нетрудно убедиться, что $\omega(0,\tau) = \omega(\xi,\infty) = 1$, как это и должно быть. Последнее равенство означает, что при больших временах, когда защитный ресурс кислородсодержащего продукта полностью исчерпан, регенерация воздуха не происходит, и весь углекислый газ проскакивает через регенеративный патрон.

Физиология дыхания такова, что в выдыхаемом человеком воздухе содержится около 4 % углекислого газа. Отравление начинается, если на вдох поступает более чем 1,5 % смесь CO₂. То есть критическим является условие:

$$\omega(\eta, \tau_{\nu n}) = 1,5/4 = 0,375, \tag{29}$$

по достижении которого нормальная жизнедеятельность становится невозможной. В этом смысле $\tau_{\kappa p}$ следует трактовать как обезразмеренный теоретический срок защитного действия патрона данной длины.

Будучи подставленным в (27), решение (28) дает приближенное распределение связанного углерода в регенеративном патроне дыхательного аппарата на химически связанном кислороде:

$$u(\xi,\tau) = e^{-\xi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^n \frac{\tau^k}{k!} \right).$$
(30)

В графической форме зависимость (30) проиллюстрирована рисунком.



Распределение связанного углерода в регенеративном патроне дыхательного аппарата на химически связанном кислороде: $1 - \tau = 0,1; 2 - \tau = 0,3; 3 - \tau = 0,7; 4 - \tau = 1,5; 5 - \tau = 4; 6 - \tau = 8,1$

Видно, что вначале преимущественно используются лобовые слои кислородсодержащего продукта. И лишь по мере исчерпания их защитного ресурса процесс регенерации выдыхаемого воздуха постепенно смещается вглубь патрона. Кривая 1 (см. рисунок) отвечает моменту 10 % отработки лобового слоя, а кривая 6 – теоретическому сроку защитного действия патрона с η = 10.

Суть приближения (8), сделанного для получения (26), (27), такова, что после установления квазистационарного распределения ω проскок растет медленнее, чем предписывает теория, а загрязненность продукта – быстрее². Однако закон сохранения атомов углерода в рамках модели при этом выполняется.

Чтобы убедиться в последнем, запишем (8) в обезразмеренном и приведенном виде (см. (13), (15), (23), (24)):

$$-\omega_{\varepsilon}' = u_{\tau}'. \tag{31}$$

В справедливости (31) можно убедиться и непосредственно с помощью (26), (27), приняв во внимание следующее:

$$\omega(\xi, 0) = e^{-\xi}; \tag{32}$$

$$\omega(0,\tau) = 1; \tag{33}$$

$$u(\xi, 0) = 0. (34)$$

Напомним, что в (34) не учитываются молекулы CO₂, поглощенные до формирования квазистационарного профиля концентрации.

Вычислим от обеих частей равенства (31) двойные интегралы:

$$-\int_{0}^{\tau} d\tau \int_{0}^{\xi} \omega_{\xi}' d\xi = -\int_{0}^{\tau} [\omega(\xi, \tau) - \omega(0, \tau)] d\tau = \int_{0}^{\tau} [1 - \omega(\xi, \tau)] d\tau;$$
(35)

$$\int_{0}^{\xi} d\xi \int_{0}^{\tau} u_{\tau}' d\tau = \int_{0}^{\xi} [u(\xi,\tau) - u(\xi,0)] d\xi = \int_{0}^{\xi} u(\xi,\tau)] d\xi.$$
(36)

Иными словами, что к моменту τ не проскочило через слой длиной ξ , то в нем к этому моменту и застряло.

До формирования квазистационарного профиля W проскок равен нулю, так как первая порция регенерируемого воздуха еще не дотекла до выхода из патрона. Поэтому весь поступивший в патрон CO₂ (в количестве W_0S_1L молекул) расходуется на формирование квазистационарного профиля концентрации:

$$W_0 S_1 \int_0^L e^{-\xi(x)} dx = \frac{v}{\alpha\beta} S_1 W_0 (1 - e^{-\eta}) \approx \frac{v}{\alpha\beta} S_1 W_0,$$

и на предварительное ($t \le t_{\kappa c}$) загрязнение патрона:

$$S_{2} \frac{W_{0}}{\gamma} \int_{0}^{L} u(x, t_{\kappa c}) dx = W_{0} S_{1} L - \frac{v}{\alpha \beta} S_{1} W_{0} = W_{0} S_{1} L \left(1 - \frac{1}{\eta}\right) \approx W_{0} S_{1} L.$$

То есть благодаря экспоненциальному спаду концентрации, практически весь CO₂, поступившей в длинный патрон ($\eta >> 1$) до формирования квазистационарного профиля *W*, расходуется на первоначальное загрязнение продукта:

$$LS_2U(t_{\kappa c}) = LS_1W_0.$$

Отсюда

$$\overline{u}(t_{\kappa c}) = \frac{\gamma}{W_0} \overline{U}(t_{\kappa c}) = \gamma \frac{S_1}{S_2} \approx 10^{-4} \dots 10^{-3}.$$
(37)

 $^{^{2}}$ Относительная погрешность при этом порядка γ .

Основной вклад в $\overline{U}(t_{\kappa c})$ дают лобовые слои ($\xi \ll 1$), где согласно (12) максимален концентрационный напор. В них $u(x, t_{\kappa c}) \approx \overline{u}(t_{\kappa c}) \cdot \eta \approx 10^{-3} ... 10^{-2}$, что согласуется с ранее приведенными оценками. Соответствующая кривая расположится по крайней мере в десять раз ниже первой? представленной на рисунке. Значит, после исчерпания 10 % ресурса лобовых слоев формулу (27) можно использовать для приближенного вычисления загрязненности сорбента. А для времен, сопоставимых со сроком защитного действия патрона ($u \approx 1$), такое описание становится практически точным (см. рисунок, кривая 6).

Заключение. В работе теоретически исследована проблема формирования квазистационарного профиля концентрации CO₂ при фильтрации выдыхаемого воздуха через кислородсодержащий продукт регенеративного патрона дыхательного аппарата на химически связанном кислороде. Показано, что формирование такого профиля завершается в момент протекания первой порции воздуха через регенеративный патрон или, иными словами, в момент появления проскока CO₂. После чего начинается очень медленный (эволюционный) рост концентрации CO₂ в регенерируемом воздухе, связанный с постепенным исчерпанием поглотительного ресурса патрона. Описывающие эту эволюцию уравнения в частных производных не учитывают предварительное (возникшее до формирования квазистационарного профиля) «загрязнение» кислородсодержащего продукта. Согласно выполненным оценкам в существующих аппаратах это вполне допустимо.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники / М.М. Дубинин. М.-Л.: Госуд. химико-техн. изд-во, 1932. 381 с.
- 2. Пак, В.В. Значения феноменологических параметров модели хемосорбции в регенеративных патронах шахтных респираторов / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский, Э.Г. Ильинский // Изв. вузов. Горный журнал. – 1998. – № 11 – 12. – С. 108 – 112.

Поступила 28.05.2008