

УДК 517.958:532;512.62

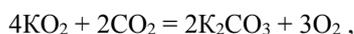
**ДЫХАТЕЛЬНЫЙ АППАРАТ НА ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ КИСЛОРОДЕ***д-р техн. наук В.И. ГОЛИНЬКО**(Национальный горный университет Украины, Днепропетровск),**д-р техн. наук С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ, В.В. АЛЬХОВКО**(Полоцкий государственный университет)*

*Исследован процесс тепло- и массопереноса в регенеративном патроне дыхательного аппарата на химически связанном кислороде. Существенно повышены возможности его физико-химического и математического моделирования. Это позволило обосновать пути существенного повышения эффективности использования защитного ресурса регенеративного патрона. Доказана целесообразность уменьшения размера гранул кислородсодержащего продукта в направлении фильтрации воздуха. Таким образом не только предотвращается спекание, что позволяет фактический срок защитного действия приблизить к максимальному теоретически возможному, но и увеличивается сам максимум за счет использования ресурса мертвого слоя сорбента.*

### 1. Анализ эффективности использования химически связанного кислорода в индивидуальных средствах защиты дыхания

В аварийной ситуации органы дыхания следует защитить от целого комплекса вредных факторов: пыли, дыма, угарного газа, метана, недостатка кислорода, высокой температуры и т.п.

Радикально с этой задачей справляются изолирующие респираторы и самоспасатели. В них необходимый для дыхания кислород находится в специальном баллоне (рис. 1) или связан химически (рис. 2), как правило, для этого применяют супероксиды щелочных металлов [1]. Соответствующие соединения (как и все твердые вещества) примерно в тысячу раз плотнее воздуха. В используемых баллонах газообразный кислород, сжат до 200 атм. В обозримом будущем это давление вряд ли будет увеличено на порядок. Значит, при комнатной температуре плотность химически связанного кислорода останется в несколько раз больше, чем сжатого. То есть при тех же габаритах можно обеспечить в несколько раз больший срок защитного действия. Заметим также, что пустой баллон весит в 6 раз больше заключенного в нем кислорода, а для поглощения выдыхаемого CO<sub>2</sub> в состав воздухопроводной части баллонного аппарата входит известковый поглотитель массой 3,75 кг. Напротив, при химическом способе резервирования имеется целый ряд преимуществ. В частности, необходимый для дыхания кислород выделяется строго дозированно (по мере надобности) в процессе реакции по связыванию выдыхаемого CO<sub>2</sub> кислородсодержащим продуктом:



что позволяет обойтись не только без известкового поглотителя, но и редуктора вместе с легочным автоматом.

Перечисленных причин достаточно, чтобы главные перспективы развития индивидуальных средств защиты дыхания в первую очередь связать с химическим способом резервирования кислорода.

Однако в существующих аппаратах возможности химически связанного кислорода реализованы совершенно неудовлетворительно.

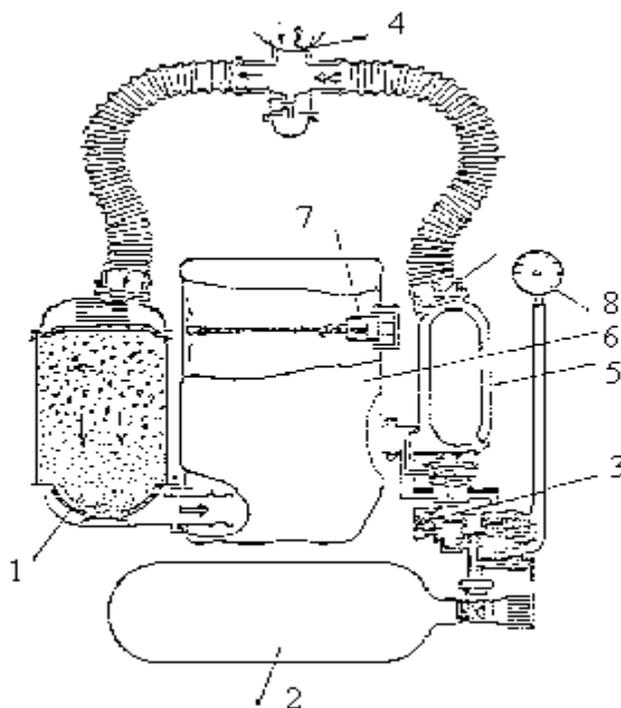


Рис. 1. Принципиальная схема баллонного респиратора:  
1 – поглотительный патрон; 2 – кислородный баллон;  
3 – редуктор; 4 – лицевая часть; 5 – холодильник;  
6 – дыхательный мешок; 7 – клапан избыточного давления;  
8 – индикатор ресурса

Как показывает сопоставительный анализ, лишь треть защитного ресурса регенеративного патрона используется в течение гарантированного срока защитного действия. Действительно, в представленном на рисунке 1 аппарате используется баллон объемом 2 литра. При комнатной температуре и давлении 200 атм это позволяет запасти 0,555 кг кислорода и обеспечить 4-часовой срок защитного действия.

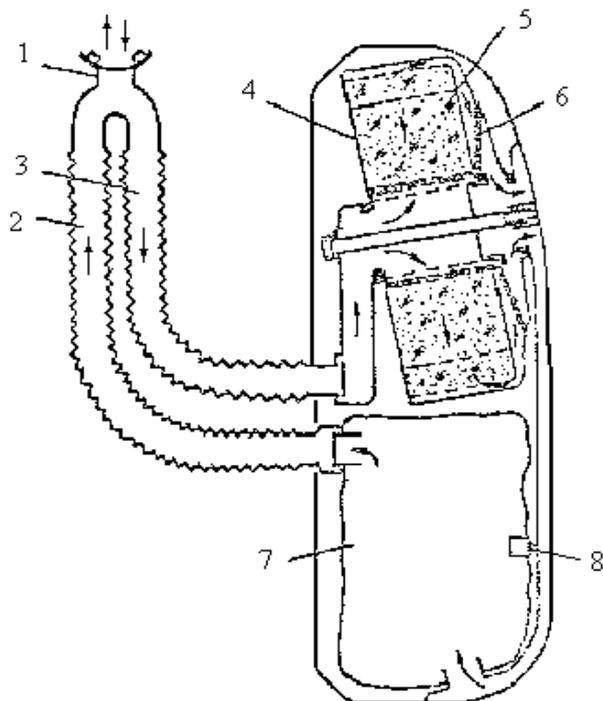


Рис. 2. Респиратор на химически связанном кислороде:  
1 – лицевая часть; 2, 3 – шланги вдоха и выдоха;  
4 – регенеративный патрон; 5 – кислородсодержащий продукт;  
6 – пылезащитный фильтр; 7 – дыхательный мешок;  
8 – избыточный клапан

Аппарат, представленный на рисунке 2 рассчитан на то же время. В его регенеративный патрон объемом 3,75 л заключено 3,7 кг кислородсодержащего продукта, на 90 % состоящего из супероксида калия [1]. Принимая во внимание формулу химического соединения  $\text{KO}_2$  и молекулярные массы элементов, получим  $0,9 \cdot 3,7 \cdot 32 / 71 = 1,6$  кг кислорода, что втрое больше, чем в баллоне. То есть упакован химически связанный кислород в полтора раза плотнее, а используется почти в три раза хуже.

Причины неэффективного использования ресурса исследованы в [2]. Там же предложены пути существенного (в 1,5 раза и более) улучшения этого показателя.

Для увеличения гарантированного срока защитного действия нужно осуществить (в порядке приоритетности) следующее:

- оптимизировать температурный режим регенеративного патрона и предотвратить спекание кислородсодержащего продукта в тяжелых режимах эксплуатации;
- обеспечить точную индикацию оставшегося защитного ресурса;
- использовать ресурс мертвого слоя сорбента.

## 2. Лимитирующая стадия хемосорбции $\text{CO}_2$ кислородсодержащим продуктом

В соответствии с изложенным в [2] кинетика сорбции в области Генри описывается уравнением

$$U'_t = \beta (W - \gamma U), \quad (1)$$

где  $U$  – объемная концентрация связанного углерода в толще поглотителя;  $W$  – концентрационный напор  $\text{CO}_2$ . Фигурирующие в (1) феноменологические константы  $\beta$  и  $\gamma$  соответственно описывают скорость поглощения  $\text{CO}_2$  при фильтрации воздуха через кислородсодержащий продукт и защитный ресурс последнего.

Сам по себе процесс хемосорбции является многоэтапным и последовательно включает в себя диффузию молекул  $\text{CO}_2$  к пористым гранулам продукта, диффузию внутри пор и собственно химическую реакцию.

Как известно, скорость последовательных процессов определяется самым медленным из них. В данном случае таковым является диффузия  $\text{CO}_2$  внутрь гранул кислородсодержащего продукта. Действительно, неблагоприятный температурный режим регенеративного патрона приводит к спеканию кислородсодержащего продукта, поры закрываются, снижается поверхность контакта реагентов, срок защитного действия заканчивается. Проскок  $\text{CO}_2$  приближается к единице. Значит, отсутствует градиент концентрации  $\text{CO}_2$  к гранулам. Иными словами концентрационный напор на их поверхности постоянен и равен 4 % выдыхаемым человеком. С другой стороны, как указано в [2], поглотительный ресурс продукта к этому моменту использован лишь на треть. То есть узким местом, сдерживающим процесс регенерации воздуха, является диффузия  $\text{CO}_2$  в гранулах продукта. Имеется ряд изобретений [3 – 5], позволяющих реализовать перечисленное инженерными средствами, внося изменения в конструкцию дыхательных аппаратов. Однако, во-первых, эти возможности далеко не исчерпаны и, во вторых, можно ввести и оптимизировать зависимость гранулометрического состава кислородсодержащего продукта от координаты, отсчитываемой в направлении фильтрации выдыхаемого воздуха.

### 3. Влияние размера поглощающих гранул на скорость внутренней диффузии

Для описания внутренней диффузии используем фигурирующее в [6] уравнение

$$U_t' = \frac{D}{c} \Delta U, \quad (2)$$

в котором  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $D$  – коэффициент диффузии;  $c$  – пористость продукта.

Для простоты рассмотрим гранулы плоской формы  $\sqrt{S} \gg l$ , где  $S$  – их площадь,  $l$  – половина толщины. В таком приближении оператор Лапласа становится одномерным

$$U_t' = \frac{D}{c} U_{xx}'' \quad (3)$$

Уравнение (3) следует дополнить начальным условием:

$$U(x, 0) = 0 \quad (4)$$

и граничными:

$$U(l, t) = U_0, \quad (5)$$

$$U_x'(0, t) = 0. \quad (6)$$

Условие (4) означает, что в начальный момент времени гранула не «загрязнена». Условие (5) – что извне гранула подвергается постоянному концентрационному давлению (иными словами, решается задача о статической сорбционной активности<sup>1</sup>). Условие (6) вытекает из симметрии задачи. Её решение, полученное методом Фурье и записанное в терминах обезразмеренных и приведенных величин, имеет вид

$$U/U_0 = u(\zeta, \tau) = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n - \frac{1}{2}} \cos\left(\pi\left(n - \frac{1}{2}\right)\zeta\right) \cdot \exp\left[-\pi\left(n - \frac{1}{2}\right)^2 \tau\right], \quad (7)$$

где  $\zeta = x/l$  – приведенная координата,  $\tau = Dt/l^2c$  – обезразмеренное время;  $u$  – приведенная концентрация

Условия (4), (5) не вполне физичны, так как в начальный момент времени концентрация как функция

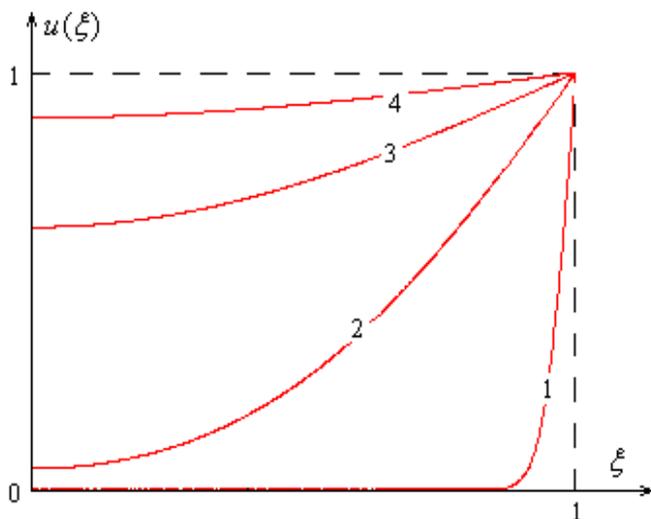


Рис. 3. Распределение примеси в поглощающей пластине:  
1 –  $\tau = 0,001$ ; 2 –  $\tau = 0,1$ ; 3 –  $\tau = 0,5$ ; 4 –  $\tau = 1$

координаты терпит разрыв при  $x=l$ . Это в соответствии с теоремой Дирихле приводит к плохой сходимости ряда (7). Коэффициенты Фурье убывают как  $n^{-1}$ . Разрыв начальных условий несколько грубо, но вполне адекватно отражает скачек скорости диффузии на границе свободное пространство – пористая среда. Поэтому использование непрерывных начальных условий, практически не меняя существа процесса, позволит значительно увеличить скорость сходимости ряда Фурье.

Решение (7) в графической форме представлено на рисунке 3. Видно, что гранула заполняется  $\text{CO}_2$  извне и лишь со временем, по мере заполнения пор, этот процесс смещается внутрь продукта. Заметим, что на рисунке представлена правая половина гранулы. С учетом симметрии задачи распределение в ее левой части получается зеркальным отражением.

<sup>1</sup> В действительности профиль концентрации  $\text{CO}_2$  в регенеративном патроне является квазистационарным. Работающий слой сорбента смещается в направлении фильтрации лишь после исчерпания его ресурса. Толщина работающего слоя измеряется сантиметрами [2], размер гранул – миллиметрами [7]. В этом смысле приближение (5) является вполне допустимым.

Согласно (7) и приведенным выше рассуждениям о лимитирующей стадии сорбции

$$\beta \sim u'_t(x,t) \sim \left(\frac{D}{lc}\right)^2, \tag{8}$$

т.е. скорость диффузии существенно возрастает при уменьшении гранул. Это обстоятельство будет использовано далее.

#### 4. Использование ресурса мертвого слоя кислородсодержащего продукта и смягчение температурного режима регенеративного патрона

Отвлечемся теперь от отдельных гранул и рассмотрим регенерацию воздуха в процессе его фильтрации через регенеративный патрон. Иными словами перейдем к исследованию динамической сорбционной активности. Разрешив (1) относительно  $U$  получим выражение для расчета приведенной концентрации связанного  $CO_2$  в толще кислородсодержащего продукта

$$u(\xi, \tau) = \exp(-\xi) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left( 1 - \exp(-\tau) \sum_{k=0}^n \frac{\tau^k}{k!} \right), \tag{9}$$

где  $\tau = \beta \gamma t$  и  $\xi = x\beta/v$  (10)

соответственно обезразмеренные время и координата, растущая в направлении фильтрации;  $v$  – скорость течения воздуха через продукт.

С помощью (9) построены кривые, представленные на рисунке 4. Видно, что по мере исчерпания ресурса лобовых слоев, процесс хемосорбции постепенно смещается вглубь патрона. Очевидно,  $u(\xi, \infty) = 1$ , поэтому долю сорбента, израсходованного к моменту  $\tau$ , будем вычислять по формуле:

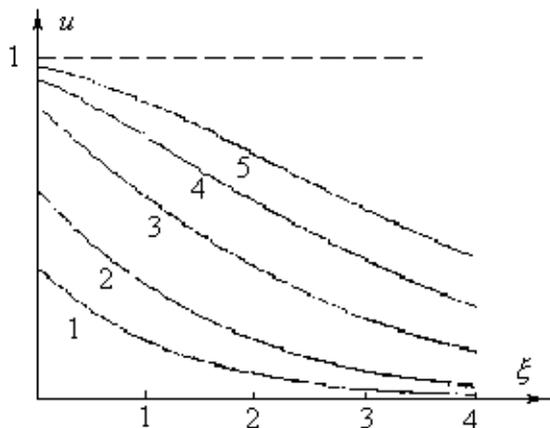


Рис. 4. Распределение связанного углерода в толще кислородсодержащего продукта  
1 –  $\tau = 0,5$ ; 2 –  $\tau = 1$ ; 3 –  $\tau = 2$ ; 4 –  $\tau = 3$ ; 5 –  $\tau = 4$

$$\bar{u}_\eta(\tau) = \frac{1}{\eta} \int_0^\eta u(\xi, \tau) \cdot d\xi, \tag{11}$$

в которой  $\eta$  – обезразмеренная длина регенеративного патрона.

В момент критического проскока  $CO_2$  значительная часть защитного ресурса остается неиспользованной (рис. 5, кривая 1). Там же изображена полученная в [2] степень отработки продукта в случае выпуклых изотерм сорбции (кривая 2). Видно, что в обоих случаях степень отработки равна нулю, если патрон короче некоторого порогового значения

$$\eta < \eta_{кр} = -\ln(0,375), \tag{12}$$

характеризующего толщину так называемого мертвого слоя сорбента. Последний термин является в значительной мере условным, так как неиспользованный ресурс распределен практически по всему патрону (рис. 4). Однако преимущественно он сосредоточен в замыкающих слоях сорбента. То есть для использования ресурса мертвого слоя нужно увеличить масштаб обезразмеренной координаты этих слоев.

Согласно (10), для изменения масштаба (растягивания) замыкающих слоев нужно либо замедлить фильтрацию (увеличивая этим время контакта реагентов), либо увеличить параметр  $\beta$ , характеризующий скорость сорбции. Для чего, согласно (8), нужно измельчить гранулы.

Заметим, однако, что относительный вклад мертвого слоя стремится к нулю при  $\eta \rightarrow \infty$ . Поэтому в актуальном диапазоне длин [2] использование ресурса мертвого слоя увеличит срок защитного действия лишь на 10...12%. Главный эффект от уменьшения гранул в направлении фильтрации связан с теплофизикой явления. Остановимся на этом подробнее.

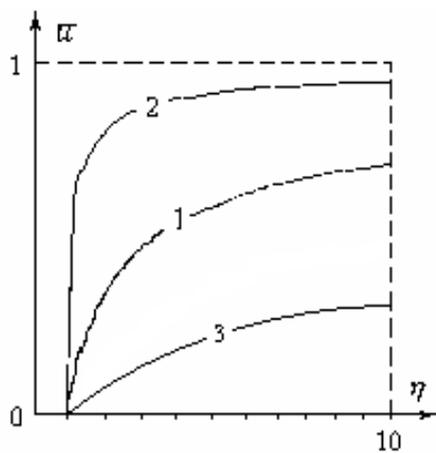


Рис. 5 Степень отработки ресурса патрона к концу срока защитного действия:  
1 – с хемосорбцией в области Генри;  
2 – в случае очень активных сорбентов;  
3 – достигаемая на практике

скачка может быть определено из условия неизменности общей обезразмеренной длины патрона и равномерного распределения мощности экзотермических источников тепла по всему патрону.

Результаты соответствующих расчетов представлены на рисунке 6, где  $\xi^*$  – безразмерная координата скачка размера гранул,  $\alpha$  – относительное изменение  $\beta$ :

$$\beta(\xi) = \begin{cases} \beta, & 0 < \xi < \xi^* \\ \alpha \cdot \beta, & \xi^* < \xi < \eta \end{cases}. \quad (13)$$

Видно, что во втором случае средние «загрязненности» (а значит и температуры) лобовых и замыкающих слоев кислородсодержащего продукта совпадают.

В заключение подчеркнем, что таким образом не только предотвращается спекание, что позволяет фактический срок защитного действия приблизить к максимальному теоретически возможному, но и увеличивается сам максимум (за счет использования ресурса мертвого слоя сорбента).

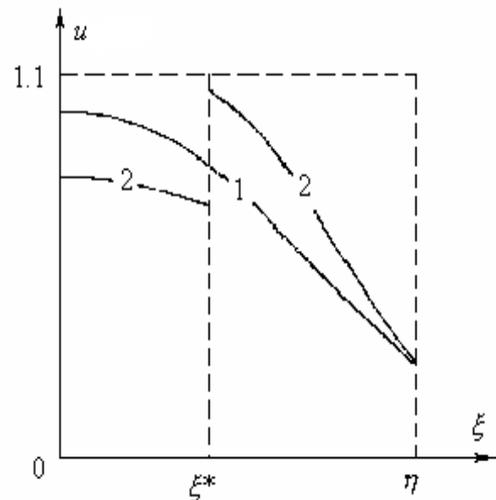


Рис. 6. Загрязненность кислородсодержащего продукта в конце срока защитного действия регенеративного патрона:  
1 – в случае однородного гранулометрического состава;  
2 – в случае скачка  $\beta$

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. – М.: Наука, 1980.
- 2 Ехилевский С.Г. Повышение ресурса дыхательных аппаратов на химически связанном кислороде: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Донецк, 2002.
- 3 Пат. 23426 Украина, А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / С.Г. Ехилевский, В.В.Пак, Э.Г.Ильинский (Украина). – № 96072701; Заявл. 08.07.96; Оpubл. 08.07.98 // Бюл. № 4. – 3 с.
- 4 Пат. 23427 Украина, А 62 В 19/00. Регенеративный патрон дыхательного аппарата с химически связанным кислородом / С.Г. Ехилевский, В.В. Пак, Э.Г. Ильинский (Украина). – № 96072700; Заявл. 08.07.96; Оpubл. 08.07.98 // Бюл. № 4. – 3 с.
- 5 Пат. 47440 Украина, кл. А 62 В. Изолирующий дихальний апарат / С.Г. Єхилевський, В.В. Пак, Е.Г. Ільїнський. Оpubл. 15.07.02, Бюл. № 7.
- 6 Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1972.
- 7 Диденко Н.С. Регенеративные респираторы для горноспасательных работ. – М.: Недра, 1990. – 160 с.