УДК 622.867.322

С. Г. Ехилевский*
доктор технических наук, профессор
О. В. Голубева*
кандидат физико-математических наук, первый проректор
О. Н. Забелендик*
старший преподаватель
Е. П. Потапенко**
ведущий инженер
* Полоцкий государственный университет
** Унитарное предприятие Витебскоблгаз

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ И АСИМПТОТИКА ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

В работе установлена симметрия относительно перестановки аргументов условной плотности вероятности координаты элементарного акта сорбции ξ при данном значении обезразмеренного времени работы фильтра τ. Показано, что независимо от величины критического проскока примеси срок защитного действия фильтра пропорционален его длине. С помощью полученных корреляционных зависимостей ξ и ξ^2от τ, а также неравенства Чебышева и условия экстремальности энтропии установлена нормальная асимптотика эволюции закона распределения ξпри больших временах и связанного с ним проскока примеси через фильтр. Обоснованы границы применимости такой асимптотики.
Ключевые слова: динамика сорбции, случайный процесс, корреляционные связи, экстремальность энтропии, асимптотика проскока примеси.

S. G. Ekhilevskiy*
Dr. Sci., professor
O. V. Golubeva*
Ph.D.-M. n.
first vice-rector
O. N. Zabelendik*
senior lecturer
E. P. Potapenko**
lead engineer
* Polotsk State University, Vitebsk region, Republic of Belarus

CORRELATION TIES AND ASYMPTOTIC DYNAMICS OF SORPTION

The paper establishes symmetry with respect to permutation of the arguments of the conditional probability density of the coordinate of the elementary act of sorption ξ at a given value of the dimensionless filter operation time τ. It is shown that regardless of the magnitude of the critical slip of the impurity, the duration of the protective action of the filter is proportional to its length. Using the obtained correlations, Chebyshev's inequality and the entropy extremality condition, the normal asymptotic evolution of the distribution law of the random coordinate of the elementary act of sorption and the associated slip of the impurity through the filter is established. The limits of applicability of such asymptotics are substantiated.
Keywords: sorption dynamics, random process, correlations, entropy maximality, asymptotics of impurity slippage.

Обычно задача динамики сорбции решается методами математической физики. Результат, получаемый при данных начальных и граничных условиях, однозначно зависит от режима и времени эксплуатации фильтра и его характеристик. Однако, несмотря на такой детерминизм, процесс, по сути, является случайным, ибо координата элементарного акта сорбции достоверно непредсказуема.

Симметрия плотности вероятности координаты элементарного акта сорбции

Согласно [1], при линейном законе кинетики сорбции и постоянстве концентрации примеси на входе в фильтр, доля ее не поглощенных молекул ω описывается уравнениями

$$-\omega'_\xi = e^{-\tau}\left(e^{-\xi} + \int_0^\tau e^{\tau} d_\tau \omega\right), \tag{1}$$

$$\xi = x\beta/v, \quad \tau = \beta\gamma t \tag{2}$$

где ξ и τ – обезразмеренные переменные, в которых v – скорость фильтрации; x – расстояние от входа в фильтр, t – время; β и γ – феноменологические постоянные, задающие скорость сорбции и ее ресурс.

Исходя из смысла $\omega(\xi,\tau)$, как доли молекул примеси, к моменту времени τ проникающих в фильтр на глубину ξ разность $1-\omega(\xi,\tau)$ можно трактовать как статистическую вероятность, того, что в указанный момент времени молекула примеси будет поглощена не дальше, чем на расстоянии ξ от входа в фильтр. При этом

$$f(\xi,\tau) = -\omega'_\xi(\xi,\tau)\,, \tag{3}$$

плотность вероятности координаты элементарного акта сорбции.

Продифференцировав (1) по ξ и τ, получим с учетом (3)

$$f''_{\xi\tau} + f'_\xi + f'_\tau = 0\,. \tag{4}$$

Уравнение (4) симметрично относительно перестановки аргументов, поэтому

$$f(\xi,\tau) = f(\tau,\xi)\,. \tag{5}$$

Таким свойством обладает сумма и произведение одинаковых степеней аргументов.

Из (1), при $\tau = 0$, следует, что $\omega(\xi,0) = e^{-\xi}$ или, согласно (3),

$$f(\xi,0) = -\omega'_\xi(\xi,0) = -(e^{-\xi})' = e^{-\xi}\,. \tag{6}$$

С учетом выводов из свойства (5) начальное условие (6) означает, что при произвольных τ плотность вероятности координаты элементарного акта сорбции следует искать в виде

$$f(\xi,\tau) = e^{-\xi-\tau} g(\xi,\tau)\,, \tag{7}$$

где, в соответствии с (5) – (7),

$$g(0,\tau) = g(\xi,0) = g(0,0) = 1\,. \tag{8}$$

Из (8) следует, что $g(\xi,\tau)$ не может зависеть от суммы аргументов. Поэтому будем искать $g(\xi,\tau)$ в виде разложения по произведениям одинаковых степеней ξ и τ:

$$g(\xi,\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot (\tau\,\xi)^n\,, \tag{9}$$

где a_n – коэффициенты разложения. Правая часть (9) удовлетворяет условиям (8), если

$$a_0 = 1\,. \tag{10}$$

Выполнив в (7) дифференцирование по ξ, τ

$$f'_\xi = -f + e^{-\xi-\tau} g'_\xi\,, \quad f'_\tau = -f + e^{-\xi-\tau} g'_\tau\,, \qquad f''_{\xi\tau} = f - e^{-\xi-\tau} g'_\tau - e^{-\xi-\tau} g'_\xi + e^{-\xi-\tau} g''_{\xi\tau}\,,$$

получим с помощью (4) уравнение для определения $g(\xi,\tau)$

$$g''_{\xi\tau}(\xi,\tau) = g(\xi,\tau)\,. \tag{11}$$

Подстановка (9) в (11)

$$g''_{\xi\tau}(\xi,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot n^2 (\tau\,\xi)^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+1}(n+1)^2 (\tau\,\xi)^n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot (\tau\,\xi)^n = g(\xi,\tau)$$

дает рекуррентное соотношение для определения a_n

$$(n+1)^2 a_{n+1} = a_n\,. \tag{12}$$

С учетом (10) решением (12) является

$$a_n = 1/(n!)^2\,. \tag{13}$$

С помощью (7), (9), (13) получим для $f(\xi,\tau)$ выражение

$$f(\xi,\tau) = e^{-\xi-\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\tau\,\xi)^n}{(n!)^2}\,, \tag{14}$$

отражающее симметрию плотности вероятности ξ в момент времени τ относительно перестановки аргументов.

Согласно (3), (14)

$$\omega(\eta,\tau)=\int_{\eta}^{\infty} f(\xi,\tau)\,d\xi = e^{-\eta-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{n!}\sum_{k=0}^{n}\frac{\eta^k}{k!} \tag{15}$$

– проскок примеси через фильтр, где η – его обезразмеренная длина. При этом срок защитного действия $\tau_{кр}(\eta)$ ($\omega(\eta,\tau_{кр})=\omega_{кр}$) пропорционален η (рис.1).

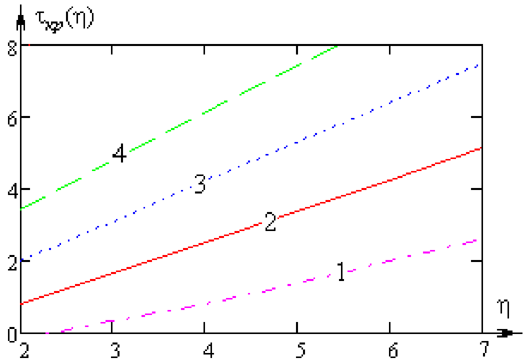

Рис. 1. Срок защитного действия фильтра как функция его длины:
1) $\omega_{кр}=0.1$ *; 2)* $\omega_{кр}=0.35$ *; 3)* $\omega_{кр}=0.6$ *; 4)* $\omega_{кр}=0.8$

Корреляционные связи в задаче динамики сорбции

Закон распределения случайной координаты элементарного акта сорбции эволюционирует, по мере послойной отработки поглотительного ресурса фильтра. При этом τ играет роль параметра, при любом значении которого выполняется условие нормировки

$$\int_0^{\infty} f(\xi,\tau)\,d\xi = e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{(n!)^2}\int_0^{\infty}\xi^n e^{-\xi}\,d\xi = e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{(n!)^2}n! = e^{-\tau}\cdot e^{\tau}=1. \tag{16}$$

Однако в действительности, при данном t достоверно предсказать чему окажется равным τ, а значит и проскок через фильтр поглощаемой примеси нельзя. Причина в невозможности точно обеспечить гранулометрический состав сорбента, однородность и плотность его упаковки. Все это влияет на числовые значения фигурирующих в (2) характеристик сорбента. Кроме того, нельзя строго обеспечить постоянство концентрации примеси на входе в фильтр, что, в соответствии с изложенным в [2] принципом песочных часов, тоже будет приводить к флуктуациям τ. Таким образом, на самом деле при моделировании динамики сорбции мы имеем дело с двумерной случайной величиной с плотностью вероятности

$$f(\xi,\tau)=f(\tau)f(\xi|\tau)\ , \tag{17}$$

в которой $f(\xi|\tau)$ – условная плотность вероятности ξ, задаваемая, правой частью (14)

$$f(\xi|\tau)=e^{-\xi-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\tau\,\xi)^n}{(n!)^2}\ , \tag{18}$$

что следует из (14)–(18), когда дисперсия τ стремится к нулю.

Очевидно, с ростом времени работающий слой сорбента удаляется от входа в фильтр по мере исчерпания поглотительного ресурса расположенных у входа лобовых слоев сорбента. Это значит, что матожидание ξ тоже будет расти. Т. е. ξ и τ корреляционно связаны

$$m_\xi(\tau)=\int_0^{\infty}\xi f(\xi|\tau)d\xi = e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{(n!)^2}\int_0^{\infty}\xi^{n+1}e^{-\xi}d\xi = e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n(n+1)!}{(n!)^2}=$$

$$=e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n(1+n)}{n!}=e^{-\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{n!}+\tau e^{-\tau}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!}=1+\tau=m_\xi(\tau)\,, \tag{19}$$

где $m_\xi(\tau)$ – условное матожидание ξ. Линейность корреляции обусловлена постоянством концентрации примеси на входе в фильтр и его однородностью (отсутствием начальной отработки поглотительного ресурса, изменения размера гранул по мере удаления от входа в фильтр и т. п.). По этой причине уравнение линейной регрессии корреляционной зависимости

$$(m_\xi(\tau)-m_\xi)/\sigma_\xi = r_{\xi\tau}(\tau-m_\tau)/\sigma_\tau\ , \tag{20}$$

становится точным равенством, в котором m_ξ и m_τ – математические ожидания ξ и τ соответственно, σ_ξ и σ_τ – их среднеквадратические отклонения, а

$$r_{\xi\tau}=\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{\xi-m_\xi}{\sigma_\xi}\cdot\frac{\tau-m_\tau}{\sigma_\tau}f(\xi,\tau)\,d\xi\,d\tau \qquad (21)$$

– коэффициент корреляции. Убедимся в этом непосредственно. С учетом (17), (19), (21)

$$m_\xi=\int_0^\infty m_\xi(\tau)\,f(\tau)d\xi=\int_0^\infty(1+\tau)\,f(\tau)d\xi=1+m_\tau\,, \qquad (22)$$

$$\sigma_\xi\sigma_\tau r_{\xi\tau}=\int_0^\infty\int_0^\infty(\xi-m_\xi)(\tau-m_\tau)f(\xi,\tau)\,d\xi\,d\tau=\int_0^\infty\int_0^\infty\xi\tau f(\xi,\tau)\,d\xi\,d\tau-m_\xi m_\tau\,, \qquad (23)$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\xi\tau f(\xi,\tau)\,d\xi\,d\tau=\int_0^\infty\tau\,f(\tau)d\tau\int_0^\infty\xi f(\xi|\tau)\,d\xi=\int_0^\infty\tau\,f(\tau)(1+\tau)d\tau=m_\tau+m_{\tau^2}\,. \qquad (24)$$

Подставив (22), (24) в (23), найдем коэффициент корреляции

$$\sigma_\xi\sigma_\tau r_{\xi\tau}=m_\tau+m_{\tau^2}-m_\xi m_\tau=m_\tau+m_{\tau^2}-(1+m_\tau)m_\tau=m_{\tau^2}-m_\tau^2=\sigma_\tau^2\Rightarrow r_{\xi\tau}=\sigma_\tau/\sigma_\xi\,. \qquad (25)$$

И наконец, подставив (22), (25) в (20), получим (19). Аналогично (19) доказывается, что

$$m_{\xi^2}(\tau)==2+4\tau+\tau^2\,. \qquad (26)$$

Из (19), (26) следует, что

$$\sigma_\xi^2(\tau)=m_{\xi^2}(\tau)-m_\xi^2(\tau)=1+2\tau\,. \qquad (27)$$

Асимптотика динамики сорбции CO_2 в регенеративном патроне респиратора с большим сроком защитного действия

Согласно (27) в длинных фильтрах выполняется неравенство $\eta>>\sigma_\xi(\tau_{кр}(\eta))\sim\sqrt{\eta}$, т.к. срок защитного действия фильтра пропорционален его длине. Т. е. при $\tau\geq 18$, когда

$$3\sigma_\xi(\tau)=3\sqrt{1+2\tau}\leq 1+\tau=m_\xi(\tau)\,,$$

(см. (19), (27)) фильтр из полубесконечного, в соответствии с неравенством Чебышева и правилом трех σ, становится как бы бесконечным. А экстремальность энтропии на бесконечном промежутке обеспечивается нормальным законом распределения

$$f(\xi|\tau)\approx\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\xi(\tau)}e^{-\frac{(\xi-m_\xi(\tau))^2}{2\sigma_\xi^2(\tau)}}\,. \qquad (28)$$

Т.е., в соответствии со вторым началом термодинамики, асимптотика процесса фильтрации примеси в задаче динамики сорбции задается формулами (19), (27), (28). Видно, как экспоненциальное распределение (см. (6)), реализованное в чистом фильтре ($\tau=0$), трансформируется в нормальное по мере послойной отработки его поглотительного ресурса. Для того чтобы этот процесс мог завершиться до наступления критического проскока сорбтива

$$\tau_{кр}(\eta)>18\,, \qquad (29)$$

фильтр должен обладать достаточной обезразмеренной длиной. В частности, в выдыхаемом человеком воздухе содержится 4% углекислого газа. Отравление углекислым газом начинается, когда в поступающем на вдох воздухе его содержание превышает 1,5% [3]. Т.е. для изолирующего дыхательного аппарата на химически связанном кислороде $\omega_{кр}=1{,}5/4=0{,}375$.

Результаты численных расчетов, выполненных с помощью соотношений (15), (29) в графической форме представлены на рис.2. Согласно представленной на нем кривой, при таком значении критического проскока CO_2 нормальная асимптотика процесса успевает сформироваться до истечения срока защитного действия при $\eta>20{,}5$. В режиме средней тяжести (расход воздуха 29 л/мин) таким свойством обладают респираторы, снаряженные более, чем 3,3 килограммами кислородсодержащего продукта на основе надпероксида калия [3]. А при легкой физической нагрузке (расход воздуха 11 л/мин) – с 1,35 и более килограммами.

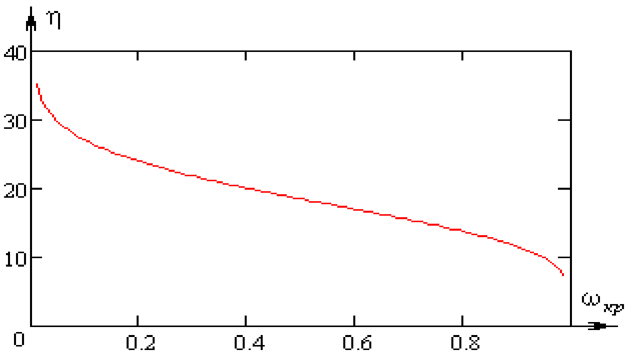

Рис. 2. Величина η *достаточная для формирования нормальной асимптотики* $f(\xi|\tau)$ *как функция* $\omega_{кр}$

С помощью (28), (14), (18) и первого равенства (15) можно выразить асимптотику проскока примеси через длинный фильтр

$$\omega(\eta,\tau)=\frac{1}{2}-\Phi\left(\frac{\eta-m_\xi(\tau)}{\sigma_\xi(\tau)}\right) \tag{30}$$

и, из условия

$$\omega_{кр}=\frac{1}{2}-\Phi\left(\frac{\eta-1-\tau_{кр}}{\sqrt{2\tau_{кр}+1}}\right) \tag{31}$$

(см. (19), (27)) определить $\tau_{кр}(\eta,\omega_{кр})$. В (30), (31) $\Phi(x)$ – табулированная первообразная плотности вероятности нормального закона.

В соответствии с ранее изложенным, асимптотика (28) верна лишь в окрестности $m_\xi(\tau)$, дающей главный вклад в энтропию. Значит в (31) можно подставлять значения $\omega_{кр}\in(0,5-c, 0.5+c)$, где $c=\Phi(3)=0.49865$. Т.е при $\omega_{кр}<0.00135$ (фильтруемая примесь очень ядовита) пользоваться формулами (28) – (30) нельзя.

Библиографический список

1. *Ехилевский С. Г., Голубева О. В., Потапенко Е. П.* Теоретико-вероятностный подход к моделированию респиратора на химически связанном кислороде. Безопасность труда в промышленности. – 2020. – №10. – С. 7–15.
2. *Ехилевский С. Г.* Нестационарная задача динамики сорбции углекислого газа в регенеративном патроне изолирующего респиратора // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2019. – № 3(89). – С. 57–65.
3. *Пак В. В., Ехилевский С. Г., Ильинский Э. Г.* Значение феноменологических параметров модели хемосорбции в регенеративных патронах шахтных респираторов // Изв. вузов. Горный журнал. – 1998. – № 11. – С. 108–112.