

УДК 681.2.082:54.084

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ЗЕРНЕННЫХ СОРБЕНТОВ  
В ПРОЦЕССЕ ХЕМОСОРБЦИИ**

**П.В. Балабанов, С.В. Пономарев**

*Кафедра «Управление качеством и сертификация»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; pav-balabanov@yandex.ru*

**Ключевые слова и фразы:** метод измерения; теплофизические характеристики; хемосорбенты.

**Аннотация:** Приведена методика исследования зависимости эффективных теплофизических характеристик насыпного слоя зеренных хемосорбентов диоксида углерода от степени их отработки, которая характеризуется количеством поглощенного диоксида углерода. Представлена схема измерительной установки и приведены экспериментальные данные, подтверждающие, что в процессе поглощения диоксида углерода происходит изменение эффективной теплопроводности насыпного слоя хемосорбента, вследствие изменения порозности и химического состава.

**Обозначения и аббревиатуры**

$a$ – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$ ;	$\varphi$ – текущее поглощение $\text{CO}_2$ , $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;
$c$ – объемная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ;	$\rho$ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ ;
$l$ – координата границы слоя, м;	$\tau$ – время, с;
$h$ – толщина слоя, м;	ГВС – газоздушная смесь;
$H_{\Sigma}$ – тепловой эффект хемосорбции $\text{CO}_2$ , Дж/кг;	ИЯ – измерительная ячейка;
$w$ – линейная скорость ГВС, рассчитанная на площадь поверхности слоя, м/с;	КиИСЗ – коллективные и индивидуальные средства защиты;
$q_v$ – мощность источников теплоты, $\text{Вт}/\text{м}^3$ ;	ТФХ – теплофизические характеристики;
$x$ – пространственная координата;	$\chi, \gamma$ – индексы, относящиеся к хемосорбенту и газу;
$\lambda$ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ;	$1, 2, 3, 4$ – индексы, относящиеся к соответ- ствующим слоям ИЯ.

Хемосорбенты, основным компонентом которых являются надпероксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, широко применяют в составе КиИСЗ для поглощения диоксида углерода и обогащения воздуха кислородом.

При проектировании средств защиты, управлении их работой требуется моделировать процессы регенерации воздуха, в том числе процессы теплопереноса. Анализ имеющихся работ в этой области показал, что в математических моделях делается допущение о постоянстве во времени значений ТФХ хемосорбентов. Это объясняется недостаточностью информации о зависимостях теплопроводности и объемной теплоемкости используемых материалов от температуры и степени отработки хемосорбента. Между тем известно, что процессы регенерации воздуха сопровождаются значительными тепловыделениями, при этом температура хемо-

сорбента повышается на десятки градусов и происходит не только изменение химического состава хемосорбента, но и деструкция его зерна. Поэтому расчетно-теоретическое определение и оптимизацию важнейших параметров процессов регенерации воздуха, конструктивных параметров аппаратов необходимо проводить с учетом эффектов изменения ТФХ хемосорбентов в процессе регенерации.

В данной работе предложен метод исследования закономерностей изменения эффективных ТФХ плоского слоя зернистых хемосорбентов в процессе поглощения диоксида углерода.

Метод исследования включает циклически повторяющиеся этапы подготовки пробы и последующего измерения искомых характеристик.

На этапе подготовки пробы через слой сорбента продувают ГВС с заданными параметрами (по расходу, температуре, влажности, концентрации  $\text{CO}_2$ ). В результате чего изменяется химический состав исследуемого материала и порозность насыпного слоя. Продолжительность этого этапа определяется в зависимости от требуемой степени отработки хемосорбента, которая контролируется в ходе осуществления этапа. После этого переходят к этапу измерения ТФХ.

Рассмотрим более подробно каждый из перечисленных этапов.

**Этап подготовки пробы.** Измерительную ячейку с исследуемым хемосорбентом помещают в установку подготовки пробы (рис. 1).

Измерительная ячейка состоит из фторопластового корпуса 4 с закрепленной в центре воздухопроницаемой оболочкой 1, по обе стороны которой размещают тонким слоем (3–4 мм) исследуемый материал, который закрывают сверху воздухопроницаемыми оболочками 2 и 3. На воздухопроницаемых оболочках размещены медные термометры сопротивления (ТС) (рис. 2) таким образом, чтобы они не перекрывали ячейки (Я) оболочки. Через слой хемосорбента посредством побудителя расхода 11 продувают ГВС из камеры 10. Для большей равномерности отработки слоев хемосорбента предусмотрена возможность смены направлений продувки за счет использования электромагнитных клапанов К1...К4. На рисунке 1 стрелками показано одно из двух возможных направлений потока ГВС. При этом клапаны К2, К3 открыты, К1, К4 закрыты. Для равномерного распределения потока по площади поверхности хемосорбента предусмотрено наличие обечаек 8, 9. Сигналы  $U_1 - U_3$  с выхода мостовой схемы 12 пропорциональны температурам  $T_1 - T_3$ , измеряемым термометрами 5, 7, 6 соответственно.

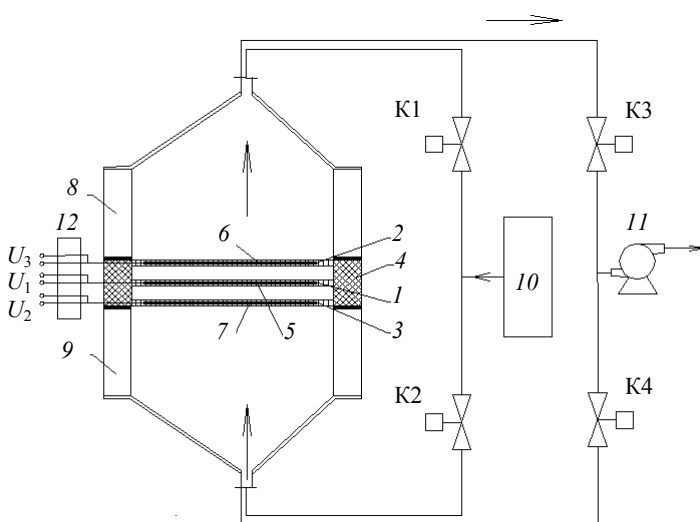


Рис. 1. Схема измерительной установки на этапе подготовки пробы

Введем допущения: потери теплоты с торцевых сторон слоя хемосорбента пренебрежимо малы, скорость ГВС постоянна (так как объем выделившегося кислорода за все время опыта значительно меньше суммарного объема продуваемой ГВС), перенос теплоты конвективным потоком ГВС много больше переноса теплоты теплопроводностью, перенос теплоты от газа к хемосорбенту и обратно осуществляется мгновенно, объемная теплоемкость хемосорбента в ходе этапа подготовки постоянна. Для соблюдения последнего допущения на практике необходимо потребовать, чтобы продолжительность текущего подготовительного этапа была небольшой, это позволит считать, что за время его осуществления изменение порозности и химического состава слоя практически не повлияют на его теплоемкость.

С учетом принятых допущений по измеренным температурам можно вычислить мощность внутренних источников теплоты, действующих в слое хемосорбента в текущий момент времени  $\tau_i$ ,

$$q_v(\tau_i) = c_x \frac{T_1(\tau_{i+1}) - T_1(\tau_{i-1})}{\tau_{i+1} - \tau_{i-1}} + w_{c_r} \frac{T_3(\tau_i) - T_2(\tau_i)}{h}, \quad (1)$$

где  $\tau_i \in [0; \tau_k]$ ,  $\tau_k$  – конечный момент времени этапа подготовки.

Мощность внутренних источников теплоты естественным образом связана со скоростью поглощения диоксида углерода

$$\frac{\partial \varphi(\tau)}{\partial \tau} = q_v(\tau) / H_{\Sigma} \rho_{CO_2}, \quad (2)$$

что позволяет определить величину  $\varphi$  текущего поглощения  $CO_2$ , характеризующую степень отработки хемосорбента, интегрируя зависимость (2) в интервале времени от начала текущего этапа до его окончания,

$$\varphi = \varphi_0 + \int_0^{\tau_k} \frac{\partial \varphi(\tau)}{\partial \tau} d\tau, \quad (3)$$

где  $\varphi_0$  – количество  $CO_2$ , поглощенного единицей объема хемосорбента на предыдущих этапах подготовки пробы.

**Этап измерения ТФХ.** После окончания продувки ГВС переходят к этапу измерения ТФХ. Измерения осуществляют методом двух альф [1] в две стадии.

*Первая стадия.* После окончания этапа подготовки пробы термостатируют внешние воздухопроницаемые оболочки ИЯ при температуре  $T_{1к} - T_0 = 7...10$  °С с использованием жидкостных теплообменников, через которые с большим расходом прокачивается теплоноситель при постоянной температуре  $T_0$ . Значение  $T_{1к}$  соответствует конечной температуре, достигнутой на этапе подготовки пробы. Регистрируют температуру  $\Theta_1 = (T_1 - T_0) / (T_{1к} - T_0)$  в моменты времени  $Fo = a_3 \tau / l_3^2$ , где  $a_3$  – температуропроводность оболочки;  $l_3$  – геометрический размер ИЯ, физическая модель которой представляет собой трехслойную симметричную систему (рис. 3, а). Определяют тангенс  $\varepsilon_1^2$  угла наклона прямолинейного участка зависимости  $\ln \Theta_1 = f(Fo)$  и, задаваясь значениями теплопроводности  $\lambda_2$  из диапазона  $[\lambda_{2\min}, \lambda_{2\max}]$ , численно решают относительно температуропроводности  $a_2$  задачу Штурма–Лиувилля

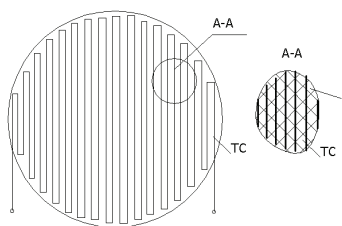


Рис. 2. Схема размещения ТС на воздухопроницаемой оболочке

$$\psi_1''(\bar{x}) + \varepsilon_1^2 a_3 / a(\bar{x}) \psi_1(\bar{x}) = 0, \quad \psi_1'(0) = 0, \quad \psi_1(1) = 0, \quad i = 1, 2; \quad (4)$$

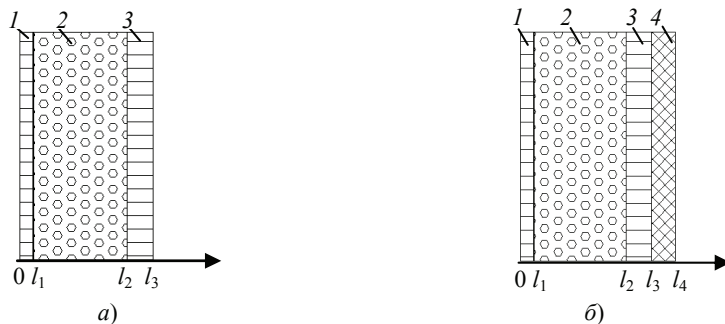
$$\begin{cases} \psi_1\left(\frac{l_i}{l_3} - 0\right) = \psi_1\left(\frac{l_i}{l_3} + 0\right); \\ \lambda_i \psi_1'\left(\frac{l_i}{l_3} - 0\right) = \lambda_{i+1} \psi_1'\left(\frac{l_i}{l_3} + 0\right), \end{cases}$$

которая соответствует краевой задаче теплопроводности в трехслойной плоской системе (см. рис. 3, а), на внешних поверхностях которой заданы граничные условия первого рода. Функция  $a(\bar{x})$  имеет вид  $a(\bar{x}) = a_1 = a_3$  – для первого и третьего слоев системы и  $a(\bar{x}) = a_2$  для исследуемого материала. Граничные значения интервала  $[\lambda_{2\min}; \lambda_{2\max}]$  задают исходя из предположительных значений теплопроводности исследуемого материала. В результате решения задачи (4) получают зависимость  $a_2 = f_1(\lambda_2)$ .

*Вторая стадия.* После окончания первой стадии внешние воздухопроницаемые оболочки ИЯ приводят в тепловой контакт с защитной оболочкой 4 (рис. 3, б) из полиметилметакрилата, предназначенной для предотвращения контакта исследуемого материала с диоксидом углерода и парами воды, содержащимися в воздухе. Измерительную ячейку термостатируют при температуре  $T_{1к}$ , а затем посредством воздушного термостата задают на внешних поверхностях ИЯ постоянные условия теплообмена, характеризуемые числом  $Bi \leq 1,5$  и постоянной температурой  $T_0$ . По экспериментальным данным определяют значение  $\varepsilon_1^2$ , как тангенс угла наклона прямолинейного участка графика зависимости  $\ln \Theta_1 = f(Fo)$ , где  $Fo = a_4 \tau / l_4^2$ ;  $a_4$  – температуропроводность полиметилметакрилата;  $l_4$  – геометрический размер ИЯ, физическая модель которой представлена на рис. 3, б. Численно решают в интервале  $[\lambda_{2\min}; \lambda_{2\max}]$  относительно  $a_2$  задачу Штурма–Лиувилля

$$\psi_1''(\bar{x}) + \varepsilon_1^2 a_4 / a(\bar{x}) \psi_1(\bar{x}) = 0, \quad \psi_1'(0) = 0, \quad i = 1, 2, 3; \quad (5)$$

$$\begin{cases} \psi_1\left(\frac{l_i}{l_4} - 0\right) = \psi_1\left(\frac{l_i}{l_4} + 0\right); \\ \lambda_i \psi_1'\left(\frac{l_i}{l_4} - 0\right) = \lambda_{i+1} \psi_1'\left(\frac{l_i}{l_4} + 0\right), \end{cases}$$



**Рис. 3. Физическая модель ИЯ на различных стадиях опыта:**  
а – первая; б – вторая; 1, 3 – оболочки; 2 – хемосорбент; 4 – защитная оболочка

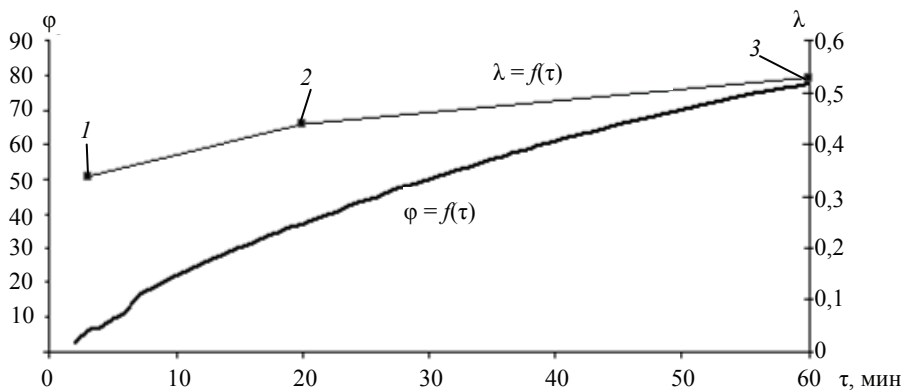


Рис. 4. Результаты эксперимента

$$\psi'_1(1) + \text{Bi}\psi_1(1) = 0,$$

которая соответствует краевой задаче теплопроводности в четырехслойной плоской симметричной системе. Значение  $\text{Bi}$  определяют из опыта с эталонной ячейкой, изготовленной из материала с известными ТФХ по методике, изложенной в работе [1]. В результате решения получают вторую зависимость  $a_2 = f_2(\lambda_2)$ , координаты  $a_2$ ,  $\lambda_2$  точки пересечения графиков зависимостей  $a_2 = f_1(\lambda_2)$  и  $a_2 = f_2(\lambda_2)$ , построенных по данным первой и второй стадий, определяют значения искомых ТФХ.

После окончания второй стадии при необходимости повторяют весь цикл эксперимента, начиная с этапа подготовки пробы. При этом в уравнении (1) в качестве значения объемной теплоемкости  $c_x$  используют величину  $\lambda_2/a_2$ , определенную в предыдущем эксперименте, а в качестве  $\phi_0$  используют величину  $\phi$ , вычисленную по формуле (3).

**Результаты исследований.** Разработанным методом мы исследовали изменение ТФХ зеренных сорбентов на основе  $\text{KO}_2$  и  $\text{LiOH}$  в процессе хемосорбции. Результаты позволяют сделать вывод: в процессе хемосорбции эффективная теплопроводность слоя исследуемого материала увеличивается в 1,5...3 раза. В качестве примера на рис. 4 приведены результаты исследований одного из химических продуктов на основе  $\text{KO}_2$  зернением 2–3 мм при средней температуре опыта 40 °С и начальной насыпной плотности 1179 кг/м<sup>3</sup>. В точках 1, 2 и 3 значения объемной теплоемкости равны соответственно 1,45; 1,82 и 2,58 МДж/(м<sup>3</sup>·К).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что при моделировании теплопереноса в процессах сорбции диоксида углерода зернеными хемосорбентами на основе надпероксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов необходимо учитывать изменение эффективных ТФХ насыпных слоев указанных веществ.

#### Список литературы

1. Балабанов, П.В. Применение теории метода двух альф для исследования теплофизических характеристик регенеративных продуктов и химических поглотителей / П.В. Балабанов, С.В. Пономарев // Измер. техника. – 2010. – № 11. – С. 45–49.

## Method of Studying Changes in Thermo-Physical Characteristics of Graining Chemisorbent in the Process of Chemisorption

P.V. Balabanov, S.V. Ponomarev

Department "Quality Control and Certification", TSTU; pav-balabanov@yandex.ru

**Key words and phrases:** method of measurement; thermal characteristics; chemisorbent.

**Abstract:** The paper presents the method for investigating the dependence of effective thermo-physical properties of bulk layer of graining chemisorbent of carbon dioxide on the extent of mining, which is characterized by the quantity of absorbed carbon dioxide. We describe the scheme of the measuring device and the experimental data confirming that in the process of absorption of carbon dioxide there is a significant change in the effective thermal conductivity of bulk layer chemisorbent due to changes in its porosity and chemical composition of the layer.

---

### Methode der Untersuchung der Veränderung der wärme-physikalischen Charakteristiken der körnigen Chemosorptionsmittel im Prozess der Chemosorption

**Zusammenfassung:** Es ist die Methodik der Untersuchung der Abhängigkeit der effektiven wärme-physikalischen Charakteristiken des Auftrages der körnigen Chemosorptionsmittel des Kohlendioxides von dem Grad ihrer Bearbeitung, die durch die Menge des absorbierten Kohlendioxides charakterisiert wird, angeführt. Es ist das Schema der Meßanlage vorgelegt und es sind die experimentellen Angaben angeführt, die bestätigen, dass im Prozess der Absorbierung des Kohlendioxides die wesentliche Veränderung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Auftrages des Chemosorptionsmittels infolge der Veränderung des Leerraumanteils seiner Schicht und der Analyse geschieht.

---

### Méthode de l'étude de la dépendance des caractéristiques thermophysiques des hemosorbants granuleux au cours de la hemosorbition

**Résumé:** Est citée la méthode de l'étude de la dépendance des caractéristiques thermophysiques efficaces de la couche rapportée des hemosorbants granuleux du dioxyde de l'hydrogène à partir du degré de leur traitement qui est caractérisé par une quantité du dioxyde de l'hydrogène absorbé. Est présenté le schéma de l'installation de mesure et sont citées les données expérimentales confirmant que lors de l'absorbition du dioxyde de l'hydrogène a lieu un changement suffisant de la conductibilité thermique de la couche rapportée des hemosorbants par suite du changement de la porosité de sa couche et de sa composition chimique.

---

**Авторы:** *Балабанов Павел Владимирович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и сертификация»; *Пonomarev Сергей Васильевич* – доктор технических наук, профессор, исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Чуриков Александр Алексеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».