



УДК 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОЛИРУЮЩИХ ДЫХАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ НА ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ КИСЛОРОДЕ

А.В. МАЙСТРЕНКО
Н.В. МАЙСТРЕНКО
О.И. ЕРОХИН

*Тамбовский
государственный
технический
университет*

*e-mail:
postmaster@amast.tstu.ru*

Важным элементом системы защиты населения от вредных воздействий ядовитых веществ, образующихся при пожарах, в случаях химического поражения и т.п. являются изолирующие дыхательные аппараты (ИДА) – переносные средства защиты органов дыхания, глаз и кожи лица. В качестве источников кислорода и поглотителей диоксида углерода в ИДА с химически связанным кислородом используются в основном регенеративные продукты на основе надпероксида калия.

В статье приводится вывод математической модели ИДА с регенеративным патроном, состоящим из набора пластин, которая использовалась для исследования процессов выделения кислорода и поглощения углекислого газа, поиска оптимальных конструктивных параметров ИДА с регенеративным продуктом на матрице из стекловолокна.

Ключевые слова: изолирующий дыхательный аппарат, регенеративный продукт, газовоздушная смесь, надпероксид калия, диоксид углерода.

Актуальность проблем, связанных с решением задач энерго-, ресурсосбережения и экологической безопасности технологических производств, безопасности человека, природы и общества от негативных воздействий техногенного характера возрастает с каждым годом [1, 3]. При возникновении ситуаций, приводящих к образованию атмосферы, непригодной для дыхания (в результате аварий, пожаров, террористических актов и др.), для обеспечения жизнедеятельности людей используют изолирующие дыхательные аппараты (ИДА) на химически связанном кислороде. В качестве регенеративного продукта в таких аппаратах используется надпероксид калия на полимерной матрице. Регенеративный патрон ИДА изготавливается в виде оболочки из вспененного полипропилена с газораспределительным устройством. Оболочка представляет собой обечайку, заполненную регенеративным продуктом и снабженную крышкой с центральным отверстием для присоединительного патрубка и ребрами жесткости, выполненными в виде угловых сварных швов. Пластины регенеративного продукта снабжены рифлями, образующими выступы, расположенные под углом к продольной оси пластины. При сборке в пакет соседние пластины развернуты относительно друг друга на 180° , что образует между выступами газораспределительные каналы. Регенеративный продукт, имеет максимально развернутую и легко доступную к взаимодействию с диоксидом углерода поверхность регенеративного продукта.

При выдохе газовоздушная смесь (прямое направление) проходит через гофротрубку («вредный объем») и попадает в газораспределительное устройство, которое обеспечивает равномерное распределение скоростей потока по поверхности пластин регенеративного продукта (рис. 1). Диоксид углерода из газовоздушной смеси адсорбируется на поверхности регенеративного продукта и далее взаимодействует с надпероксидом калия. Оставшийся (непоглощенный) диоксид углерода попадает в дыхательный мешок. На стадии вдоха газовоздушная смесь движется в противоположном направлении: из дыхательного мешка газовоздушная смесь, проходя через патрон, попадает в гофротрубку. Рифли пластин способствуют турбулизации потока газовоздушной смеси, за счет чего достигается равномерная отработка регенеративного продукта по всему объему пластин. Толщина пластин не превышает 1 мм. Таким образом при моделировании и последующем проектировании конструкции ИДА необходимо учитывать как «вредный объем» аппарата, так и собственно регенеративный патрон.

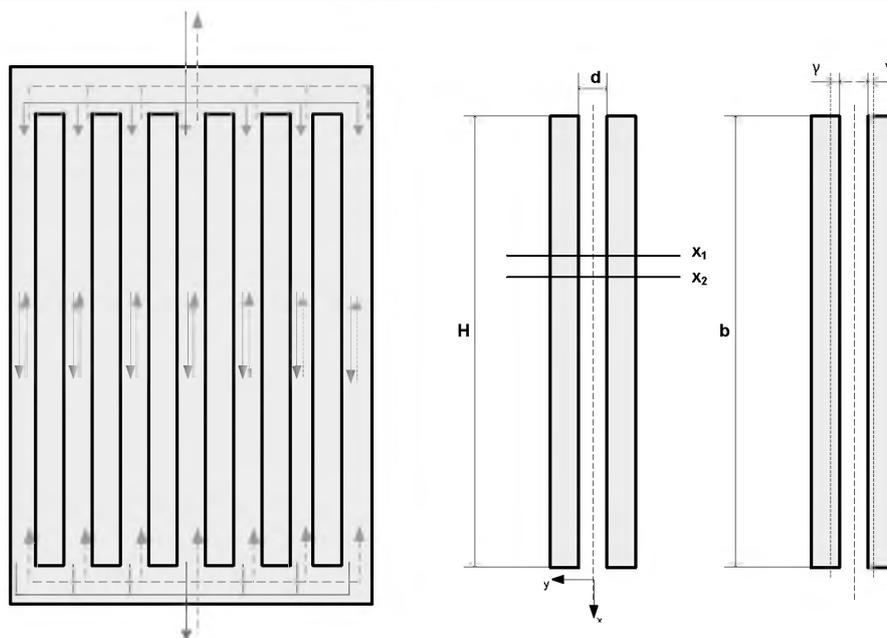


Рис. 1. Схема движения газовой воздушного потока по регенеративному патрону (— — — — прямое направление; - - - - обратное направление)/

Моделирование «вредного объема» ИДА

При моделировании ИДА для нахождения концентраций CO_2 на входе в регенеративный патрон необходимо учитывать влияние вредного объема ИДА, включающего в себя подмасочное пространство ИДА, гофротрубку и свободное от адсорбента пространство в патроне ИДА.

Для известных концентраций углекислого газа в выдыхаемом воздухе в выдыхаемом воздухе ($c_{\text{выд}}$) и в потоке, поступающем во вредное пространство из патрона на стадии вдоха ($c_{\text{п}}$), требуется определить концентрацию диоксида углерода, поступающую в патрон на стадии выдоха ($c_{\text{вх}}$) и концентрацию диоксида углерода вдыхаемой газовой смеси ($c_{\text{ед}}$).

Количество диоксида углерода, поступающего на стадии выдоха в регенеративный патрон, складывается из объемной доли CO_2 во вредном объеме и объемной доли CO_2 в выдыхаемой газовой смеси, поступившей в патрон. Аналогично количество диоксида углерода, поступающего на стадии вдоха в легкие человека, складывается из объемной доли CO_2 во вредном объеме и объемной доли CO_2 во вдыхаемой газовой смеси, поступившей из патрона ИДА. Тогда исходя из уравнений материального баланса для компонент газовой смеси искомые концентрации CO_2 можно рассчитать по формулам:

$$c_{\text{вх}} = \frac{c_{\text{п}} \cdot V_{\text{в0}} + c_{\text{выд}} \cdot (V_{\text{выд}} - V_{\text{в0}})}{V_{\text{выд}}}$$

$$c_{\text{ед}} = \frac{c_{\text{выд}} \cdot V_{\text{в0}} + c_{\text{п}} \cdot (V_{\text{выд}} - V_{\text{в0}})}{V_{\text{выд}}}$$

где $V_{\text{в0}}$ – объем вредного пространства, $V_{\text{выд}}$ – объем вдоха-выдоха, а $c_{\text{п}}$ находится как средняя за период вдоха концентрация на выходе из патрона

$$c_{\text{п}} = \frac{1}{V_{\text{выд}}} \int_{t_1+t_{\text{в}}}^{t_{i+1}} c(c_{\text{дм}}, \tau) \cdot V(\tau) d\tau$$

Предполагая, что дыхательный мешок является ячейкой идеального смешения, среднюю за цикл вдоха-выдоха концентрацию CO_2 в дыхательном мешке можно рассчитать по формуле $c_{\text{дм}} = \frac{1}{V_{\text{выд}}} \int_{t_1}^{t_1+t_{\text{в}}} c(c_{\text{вх}}, \tau) \cdot V(\tau) d\tau$.



При заданных значениях легочной вентиляции ($V_{\text{лт}}$) и частоте дыхания N на испытательном стенде «Искусственные легкие» (ИЛ) можно рассчитать объем вдоха (выдоха) ($V_{\text{ввд}}$) и период вдоха (выдоха) ($t_{\text{в}}$): $t_{\text{в}} = \frac{1}{2 \cdot N}$, $V_{\text{ввд}} = \frac{V_{\text{лт}}}{N}$

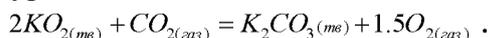
При работе стенда ИЛ в режиме без накопления концентрация диоксида углерода на входе в ИДА постоянна и равна $c_{\text{ввд}} = c_{\text{ч}} = \frac{Q}{V_{\text{лт}}}$, где Q – нагрузка по CO_2 , задаваемая режимом работы ИЛ, а в режиме с накоплением концентрация диоксида углерода рассчитывается как сумма концентрации CO_2 потока, поступившего в ИЛ из ИДА на стадии вдоха, и концентрации CO_2 , задаваемого установкой ИЛ: $c_{\text{ввд}} = c_{\text{вд}} + c_{\text{ч}}$.

Математическое моделирование работы регенеративного патрона ИДА

При построении математической модели регенеративного патрона приняты следующие допущения: лимитирующей стадией хемосорбции диоксида углерода является диффузия CO_2 к поверхности пластины (рис. 1); теплофизические свойства регенеративного продукта в рабочем интервале температур можно считать постоянными; температуру и концентрацию диоксида углерода по оси y принимаем постоянной; коэффициент продольной диффузии азота $D_{\text{в}}$ газовой фазе зависит от температуры T потока газовой смеси; мощность внутренних источников тепла и вещества зависит только от координаты x и времени τ ; объемная скорость выдыхаемого воздуха периодически изменяется во времени по синусоидальному закону, описываемому уравнением $V(\tau) = \frac{\pi V_{\text{ввд}}}{2t_{\text{ввд}}} \sin\left(\frac{\pi \tau}{t_{\text{ввд}}}\right)$, где $V_{\text{ввд}}$ – объем вдоха-выдоха, м³; $t_{\text{ввд}}$ – период вдоха-выдоха, с.

Уравнения математической модели процесса регенерации воздуха хемосорбентом включают уравнения массо- и теплообменных процессов в газовой и твердой фазах, уравнения хемосорбции диоксида углерода из газовой смеси регенеративным продуктом и выделения кислорода.

Взаимодействие надпероксида калия с диоксидом углерода в присутствии водяных паров может быть представлено уравнением



При постоянной температуре скорость химической реакции, протекающей в однородной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Скорость поглощения диоксида углерода определяется по формуле $\frac{da}{d\tau} = kc(a_0 - a)$, где a – текущее значение концентрации CO_2 в твердой фазе (количество поглощенного CO_2); a_0 – значение равновесной (стехиометрической) концентрации CO_2 в твердой фазе, c – значение концентрации CO_2 в газовой фазе.

Обозначив через $\beta = k \cdot a_0$, получим уравнение кинетики поглощения диоксида углерода

$$\frac{da}{d\tau} = \beta c \left(1 - \frac{a}{a_0}\right) \tag{1}$$

Скорость выделения кислорода зависит от количества оставшегося активного кислорода и описывается уравнением вида:

$$\frac{da_{\text{O}_2}}{d\tau} = \beta_{\text{O}_2} c \left(-\frac{a_{\text{O}_2}}{a_{k_0}}\right) \tag{2}$$

где a_{O_2} – текущее значение концентрации O_2 в твердой фазе; a_{k_0} – значение равновесной (стехиометрической) концентрации O_2 в твердой фазе, $\beta_{\text{O}_2} = k \cdot a_{k_0}$.

Представим вывод уравнений массо- и теплопереноса процесса регенерации воздуха в патроне с регенеративным продуктом на пластинах (рис. 1). Запишем закон сохранения вещества (уравнение баланса) в элементарном i -том слое по высоте пластины $[x_1, x_2]$ за время $[t_1, t_2]$:



$$-G_{cm} \int_{t_1}^{t_2} [c(x_2, \tau) - c(x_1, \tau)] d\tau + \frac{d \cdot b}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, \tau) \Big|_{x=x_2} - D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, \tau) \Big|_{x=x_1} \right] d\tau - b\gamma \int_{t_1}^{t_2} \int_{x_1}^{x_2} F(x, \tau) dx d\tau =$$

$$= \frac{d \cdot b}{2} \int_{x_1}^{x_2} [c(\xi, t_2) - c(\xi, t_1)] d\xi$$

Предположим, что функция $c(x, t)$ имеет непрерывные производные $c_t = \frac{\partial c}{\partial t}$ и $c_x = \frac{\partial c}{\partial x}$. Тогда пользуясь теоремой о среднем, получаем равенство

$$-G_{cm} [c(x_2, \tau) - c(x_1, \tau)]_{\tau=t_3} \Delta t + \frac{d \cdot b}{2} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, \tau) \Big|_{x=x_2} - D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, \tau) \Big|_{x=x_1} \right]_{\tau=t_4} \Delta t - b\gamma F(x_4, t_5) \Delta x \Delta t =$$

$$= \frac{d \cdot b}{2} [c(\xi, t_2) - c(\xi, t_1)]_{\xi=x_3} \Delta x$$

которое при помощи теоремы о конечных приращениях можно преобразовать к виду

$$-w_{cm} \frac{d \cdot b}{2} \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=x_5}^{t=t_3} \Delta t \Delta x + \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right]_{x=x_6}^{t=t_4} \Delta t \Delta x - b\gamma F(x_4, t_5) \Delta x \Delta t = \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x=x_3}^{t=t_6} \Delta x \Delta t,$$

где x_3, x_4, x_5, x_6 и t_3, t_4, t_5, t_6 – промежуточные точки интервалов (x_1, x_2) и (t_1, t_2) , w – линейная скорость дыхательной смеси, m^3/c ; $w = \frac{2G_{cm}}{d \cdot b}$, γ – толщина слоя регенеративного продукта.

Отсюда после сокращения на $\Delta x \Delta t$ получим:

$$-w_{cm} \frac{d \cdot b}{2} \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=x_5}^{t=t_3} + \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right]_{x=x_6}^{t=t_4} - b\gamma F(x, t) \Big|_{t=t_5}^{x=x_4} = \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x=x_3}^{t=t_6}.$$

Все эти рассуждения относятся к произвольным промежуткам (x_1, x_2) и (t_1, t_2) . Переходя к пределу при $x_1, x_2 \rightarrow x$ и $t_1, t_2 \rightarrow t$, получим уравнение

$$-w_{cm} \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right) - b\gamma F(x, t) = \frac{d \cdot b}{2} \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Сократим последнее уравнение на $d \cdot b/2$ и используем в качестве функции источника $F(x, t)$ формулу (1). В результате получим дифференциальное уравнение массопереноса диоксида углерода:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + w_{cm} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{2\gamma}{d} \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Используя механизм вывода уравнения массопереноса для диоксида углерода, аналогично можно вывести уравнения массопереноса кислорода и теплопереноса:

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} + w_{cm} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} + \frac{2\gamma}{d} \frac{\partial a_{O_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{O_2}(x) \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right) \quad (4)$$

$$c^T \rho^T \frac{\partial T}{\partial t} + w_x c^T \rho^T \frac{\partial T}{\partial x} + H_\Sigma \frac{\partial a}{\partial t} = \lambda_\Sigma \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5)$$

где $q_V = H_\Sigma \frac{\partial a}{\partial t}$ – мощность внутренних источников тепла при хемосорбции, H_Σ – суммарный тепловой эффект, рассчитанный по закону Гесса, a – количество прореагировавшего вещества.

Дополним систему дифференциальных уравнений теплопереноса (1)–(5) начальными и граничными условиями:

Начальные условия:

$$T(z, 0) = T_0; c(z, 0) = 0; c_{O_2}(z, 0) = c_{O_2}^{возд}; a(z, 0) = 0; a_{O_2}(z, 0) = a_{c_{O_2}}, \quad (6)$$

где $c_{O_2}^{возд}$ – концентрация кислорода в воздухе.

Граничные условия:

1) на выдохе



$$\begin{aligned}
 c(0, \tau) &= c^{\text{выдох}}(\tau); \quad c_{O_2}(0, \tau) = c_{O_2}^{\text{выдох}}(\tau) \\
 \frac{\partial c(H, \tau)}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c(H, \tau)}{\partial x} &= -(1-\varepsilon) \frac{\partial a(H, \tau)}{\partial \tau} \\
 \frac{\partial c_{O_2}(H, \tau)}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c_{O_2}(H, \tau)}{\partial x} &= -(1-\varepsilon) \frac{\partial a_{O_2}(H, \tau)}{\partial \tau}
 \end{aligned} \tag{7}$$

где $c^{\text{выдох}}$ – концентрация CO_2 в гофротрубке на выдохе, $c_{O_2}^{\text{выдох}}$ – концентрация O_2 в гофротрубке на выдохе;

2) на вдохе левая и правая граница меняются местами:

$$\begin{aligned}
 c(H, \tau) &= c^{\text{вдох}}(\tau); \quad c_{O_2}(H, \tau) = c_{O_2}^{\text{вдох}}(\tau) \\
 \frac{\partial c(0, \tau)}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c(0, \tau)}{\partial x} &= -(1-\varepsilon) \frac{\partial a(0, \tau)}{\partial \tau} \\
 \frac{\partial c_{O_2}(0, \tau)}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c_{O_2}(0, \tau)}{\partial x} &= -(1-\varepsilon) \frac{\partial a_{O_2}(0, \tau)}{\partial \tau}
 \end{aligned} \tag{8}$$

где $c^{\text{вдох}}$ и $c_{O_2}^{\text{вдох}}$ – концентрация CO_2 и O_2 в дыхательном мешке.

Дифференциальные уравнения (1)–(5), начальные (6) и граничные (7)–(8) условия представляют собой математическую модель процесса регенерации воздуха в регенеративном патроне с продуктом на пластинах при маятниковой схеме дыхания. Система содержит три уравнения в частных производных и два обыкновенных дифференциальных уравнения. Для ее решения будем использовать двухслойную консервативную конечно-разностную схему Самарского А.А.[4]. Математическая модель предназначена для исследования и оптимального проектирования ИДА с наноструктурированными регенеративными продуктами.

Компьютерное моделирование и проектирование ИДА

Моделирование проводилось при различных нагрузках на аппарат – легкой, средней и тяжелой. В таблице приведены величины легочной вентиляции, концентрации диоксида углерода в выдыхаемом воздухе, в зависимости от нагрузки. Объем дыхательного мешка принимался равным 3 л. Считается, что в начальный момент времени вредное пространство не содержит диоксида углерода, а согласно ГОСТ Р 53260–2009 защитная способность самоспасателя исчерпывается при увеличении объемной доли диоксида углерода на вдохе и в дыхательном мешке свыше 3%.

Таблица 1

Параметры легочной вентиляции

Нагрузка	Объемная скорость ГВС, дм ³ /мин	Частота дыхания, выд/мин	$C_{\text{выд}}$, % об
Легкая	12	10	4,15
Средняя	32	20	4,9
Тяжелая	70	20	5

Для исследования режимов работы ИДА нами была разработана компьютерная программа, имитирующая процесс регенерации воздуха в системе «аппарат «Искусственные легкие» – ИДА КС-15». В программе были реализованы два различных подхода к моделированию процесса хемосорбции: один подход, реализованный в виде отдельного модуля, использовал диффузионную модель, а другой – формализованную модель, описывающую процесс хемосорбции уравнением «сжимающейся сферы». Численный эксперимент на обеих моделях подтвердил предположение о влиянии величины «вредного объема» [2]. Во вредном объеме ГВС накапливает диоксид углерода за счет того, что часть выдыхаемой смеси, оставаясь во вредном объеме, не реагирует с надпероксидом калия и на стадии вдоха попадает в легкие с завышенной концентрацией CO_2 .



На рисунке 2 представлены зависимости концентрации диоксида углерода во вдыхаемой смеси от времени при различных начальных значениях вредного объема.

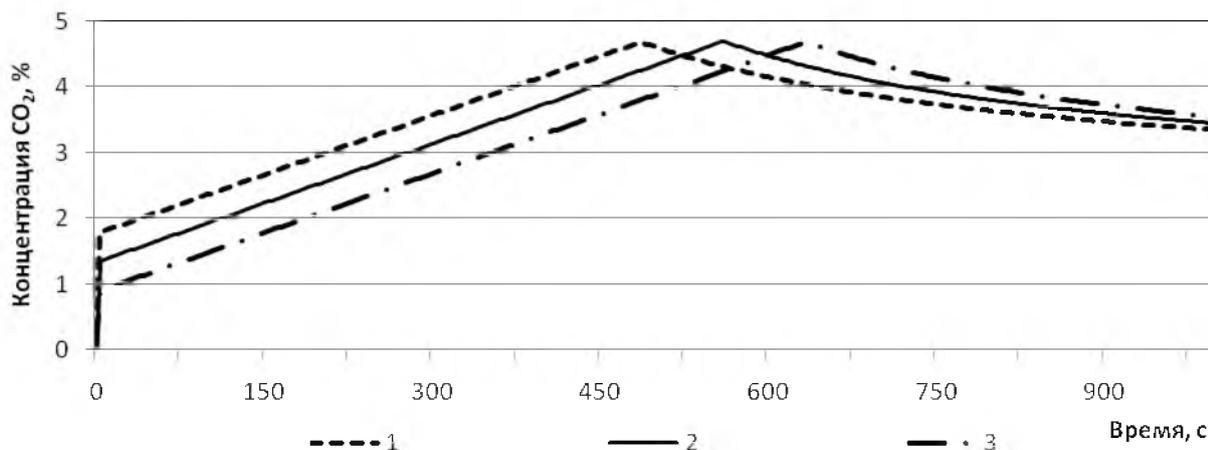


Рис. 2. График изменения концентрации диоксида углерода во вдыхаемой смеси при средней нагрузке при различных начальных значениях вредного объема:
1 – 0.3 дм³; 2 – 0.225 дм³; 3 – 0.15 дм³

ИДА с начальным вредным объемом в 0.3 дм³ при средней нагрузке обладает временем защитного действия 200 секунд, в то время как ИДА с начальным вредным объемом в 0.225 дм³ и в 0.15 дм³ обладают временем защитного действия 290 и 330 секунд соответственно.

При разработке конструкции регенеративного патрона логично было бы предположить, что максимальное наполнение объема патрона регенеративным продуктом позволит достичь максимального времени защитного действия. Но экспериментальные исследования показывают, что это приводит к значительному увеличению температуры в зоне реакции, и, как следствие, к появлению побочных продуктов реакции и спеканию регенеративного продукта, приводя к его неэффективному использованию. Наличие же зазоров между пластинами снижает гидравлическое сопротивление дыханию, обеспечивает свободное взаимодействие каждого кристалла надпероксида калия с парами воды и диоксидом углерода и исключает появление побочных продуктов реакции (спекание продукта).

С учетом всех приведенных обстоятельств в качестве критерия оптимизации процесса регенерации воздуха в ИДА была выбрана масса надпероксида калия в регенеративном патроне. В этом случае задача оптимизации формулируется как задача нахождения минимальной массы регенеративного продукта в патроне (зависящей от габаритных размеров регенеративных пластин, расстояния между ними и величины начального вредного объема), обеспечивающей заданное время защитного действия при полной степени обработки продукта:

$$m_{np}^* = \min_{l,d,h,\rho,V_{eo}} m_{np}$$

при связях в виде уравнений математической модели и ограничениях:

$$c \leq 3\%; c_{O_2} \geq 20\%; T < 50^\circ C; t_{зд} \geq t_{зад}.$$

Здесь l, d, h – длина, ширина, высота регенеративного патрона, ρ – расстояние между пластинами, V_{eo} – величина вредного объема, $t_{зд}$ – время защитного действия.

Для решения поставленной задачи оптимизации была написана программа на языке ObjectPascal, использующая алгоритм последовательного квадратичного программирования SQP. В результате были получены следующие результаты: $l = 0,05$ м, $d = 0,2$ м, $h = 0,11$ м, $\rho = 0,001$ м, $t_{зд} = 18$ мин.



Результаты решения задачи оптимизации показывают, что оптимальным является увеличение ширины пластины и уменьшение длины и расстояния между пластинами. Такие габариты пластин и регенеративного патрона позволяют увеличить количество регенеративного продукта в фронтальном слое и одновременно снизить величину вредного объема, нарастающего в патроне по мере отработки. За счет большей площади фронтального слоя и высокой скорости реакции поглощения в начальное время работы аппарата обеспечивается отсутствие проскока диоксида углерода через регенеративный продукт. В оптимальной точке все поставленные ограничения выполняются, а степень отработки регенеративного продукта при найденных значениях достигает 90%.

Список литературы

1. Ивашук О.А., Ивашук О.Д. Модели интеллектуального анализа данных в информационных системах экологической безопасности. // Научные ведомости БелГУ. Серия «История. Политология. Экономика. Информатика». 2013. №15(158). Выпуск 27/1. С. 163-168.
2. Майстренко А.В. и др. Исследование влияния вредного объема дыхательного аппарата на эффективность процесса регенерации воздуха // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24.: Сб. трудов XXIV Междунар. науч. конф. Киев: национ. техн. ун-т Украины (КПИ), 2011. Т. 4. С. 120 – 121.
3. Майстренко А.В. и др. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии непрерывного синтеза азопигментов // Вопросы современной науки и практики. Университетим. В.И. Вернадского. 2013. № 3 (47). С.306-314.
4. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Изд-во «Наука», 1972. -73бс.

MODELING CONTAINED BREATHING APPARATUS CHEMICAL OXYGEN

A.V. MAYSTRENKO
N.V. MAYSTRENKO
O.I. EROKHIN

*Tambov state technical
university*

*e-mail:
postmaster@amast.tstu.ru*

The important element of the protection of the population from the harmful effects of toxic substances formed during fires, in cases of chemical danger, etc. is contained breathing apparatus – portable resource of respiratory protection, eye and skin. As a source of oxygen and sinks of carbon dioxide in contained breathing apparatus with a chemical oxygen regenerative products based on potassium superoxide are used.

The article a derivation of the mathematical model of contained breathing apparatus with a regenerative patron of the stack of plates is provided. This model to investigate the processes of extraction of oxygen and absorbing carbon dioxide, to search of optimal design parameters of contained breathing apparatus is used.

Keywords: contained breathing apparatus, regenerative product, gas mixture, potassium superoxide, carbon dioxide.