

эффективность фильтрации механическими фильтрами азота, вырабатываемого генератором на основе разложения NaN_3 . Выполненные оценки потерь излучения при $\lambda = 10,6$ мкм за сопловым блоком на частицах Na, прошедших через фильтр, подтвердили возможность использования подобной системы генерации азота с механическим фильтром для создания активной среды.

Поступила в редакцию 5/XI 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Андерсон. Газодинамические лазеры. М.: Мир, 1979.
2. В. А. Архипов, Г. С. Ратанов. ФГВ, 1979, 15, 2, 185.
3. А. С. Борейшо, А. Ф. Леонов, Ю. А. Милицын. ФГВ, 1983, 19, 6, 43.
4. Е. П. Болтрукевич, Г. С. Ратанов. ФГВ, 1979, 15, 2, 187.
5. А. Л. Доббес, Л. А. Фельдберг. ТВТ, 1980, 18, 3, 590.
6. Инфракрасный спектрофотометр «Свирель». Каталог приборов. Минск: Наука и техника, 1981.
7. К. С. Шифрин.— В кн.: Тр. Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова. Вып. 109, 1961.
8. Р. А. Доббинс. РТК, 1963, 1, 221.
9. А. П. Пришивалко, Е. К. Науменко. Рассеяние света сферическими частицами и полидисперсными средами. Ч. 1. Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1972.
10. H. Mayer, B. Hietel. Optical Properties and Electronic structure of Metals and Alloys. Proceedings of the First International Collog. Paris, 1965.
11. G. Mie. Ann. der Phys., 1908, 25, 377.
12. К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гостехиздат, 1951.
13. А. П. Иванов, А. Я. Хайруллина. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1966, 11, 7, 721.
14. А. Я. Хайруллина, А. П. Иванов. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1967, 7, 2, 255.
15. Г. Ван де Хюлет. Рассеяние света мелкими частицами. М.: ИЛ, 1953.
16. В. Е. Алмасов, А. Ф. Дрегалли, А. П. Тихини. Теория ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1980.

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИИ НА СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ТРЕХСТАДИЙНОМ АДСОРБЦИОННОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Н. Н. Смирнов, Г. С. Яблонский, В. И. Елохин

(Москва, Новосибирск)

При теоретическом изучении каталитических реакций основное внимание, как правило, уделяется исследованию динамических свойств кинетической модели поверхности [1—3]. Задачи динамики гетерогенно-каталитических реакций: исследование существования стационарных точек кинетической модели и их числа, анализ устойчивости этих состояний и определение областей притяжения устойчивых стационарных точек [4, 5]. При этом в большинстве работ предполагается, что в газовой фазе имеет место идеальное перемешивание, т. е. параметры газа стационарны и их значения у поверхности катализатора такие же, как и во внешнем потоке. Однако во многих случаях наличие градиентов концентраций оказывает существенное влияние на протекание каталитической реакции, количество стационарных точек и их положение в фазовом пространстве. Наличие градиентов концентраций может приводить к тому, что скорость химической реакции определяется не кинетикой, а скоростью подачи реагентов к поверхности в результате диффузии [4—6].

В данной работе исследуется множественность стационарных точек кинетической модели Лэнгмюра — Хиншельвуда реакции окисления CO на платиновом сферическом катализаторе с учетом диффузии реагентов к поверхности.

Трехстадийный адсорбционный механизм имеет вид [1]



Стационарное сферически-симметричное течение газообразных реагентов вне частицы катализатора описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \rho v &= 0, \\ \frac{d}{dr} r^2 \rho v Y_i &= \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho D \frac{dY_i}{dr} \right), \\ \frac{d}{dr} r^2 \rho v c_p T &= \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\lambda}{c_p} \frac{dc_p T}{dr} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где r — радиальная координата от центра сферической частицы; Y_i — массовая концентрация i -го компонента в газовой фазе; D , λ — коэффициенты диффузии и теплопроводности; c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ , v , T — плотность, радиальная скорость и температура газовой смеси. Граничные условия системы (2) имеют вид [4, 5]:

во внешнем потоке (при $r \rightarrow \infty$)

$$T = T_e, \quad Y_A = Y_{Ae}, \quad Y_B = Y_{Be}, \quad Y_N = Y_{Ne}, \quad \sum_{i=A,B,N} Y_{ie} = 1, \quad (3)$$

Y_{ie} — заданные концентрации компонентов А, В и инертного компонента N ($i = A, B, N$), индекс e относится к параметрам во внешнем потоке;

на непроницаемой для газа поверхности катализатора ($r = r_0$), находящейся в одном из стационарных состояний:

$$\begin{aligned} \dot{m} = \rho v &= 0, \quad g_i = -\rho D \frac{dY_i}{dr} \Big|_{r=r_0}, \\ -\lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_0} &= \sum_{i=A,B,AB} g_i h_{iw} \quad (h_{iw} = c_{pi} T_w + h_i^0), \\ \dot{\alpha} &= 2k_1 p_{Aw} \gamma^2 - k_3 \alpha \beta = 0, \\ \dot{\beta} &= k_2 p_{Bw} \gamma - k_3 \alpha \beta = 0, \\ \alpha + \beta + \gamma &= 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь α , β , γ — поверхностные концентрации соединений AZ, BZ, Z соответственно; g_i — образование i -го компонента на поверхности в результате каталитической реакции; p_{iw} , h_{iw} — парциальное давление и удельная энтальпия компонентов у поверхности катализатора.

Условия (4) позволяют записать соотношения

$$\begin{aligned} g_A &= -2k_1 p_{Aw} \gamma^2 m_A = -\rho D \frac{dY_A}{dr} \Big|_{r=r_0}, \\ g_B &= -k_2 p_{Bw} \gamma m_B = -\rho D \frac{dY_B}{dr} \Big|_{r=r_0}, \\ g_{AB} &= k_3 \alpha \beta m_{AB} = -\rho D \frac{dY_{AB}}{dr} \Big|_{r=r_0} = W, \end{aligned}$$

откуда, используя одно из решений системы (2)

$$Y_i = (Y_{iw} - Y_{ie}) r_0 / r + Y_{ie}$$

и граничные условия (4), получим замкнутую систему шести уравнений:

$$k_3 \alpha \beta = 2k_1 p_e Y_{Aw} \cdot m_w / m_A \cdot \gamma^2, \quad (5a)$$

$$k_3 \alpha \beta = k_2 p_e Y_{Bw} \cdot m_w / m_B \cdot \gamma, \quad (5б)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 1, \quad (5в)$$

$$k_3 \alpha \beta = \rho D (Y_{ABw} - Y_{ABe}) / m_{AB} r_0, \quad (5г)$$

$$-k_2 p_e Y_{Bw} \gamma \cdot m_w / m_B = \rho D (Y_{Bw} - Y_{Be}) / m_B r_0, \quad (5д)$$

$$-2k_1 p_e Y_{Aw} \gamma^2 \cdot m_w / m_A = \rho D (Y_{Aw} - Y_{Ae}) / m_A r_0. \quad (5е)$$

относительно шести неизвестных α , β , γ , Y_{Aw} , Y_{Bw} , Y_{ABw} . В соотношениях (4), (5) k_j (T_w) — константы скорости j -й стадии реакции; m_i — молекулярная масса i -го компонента; $m_w = \left(\sum_{i=A,B,N} Y_{iw}/m_i \right)^{-1}$ — средняя молекулярная масса смеси у поверхности катализатора. Система (5) может иметь две граничные стационарные точки ($\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = 0$ и $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$) и при определенном соотношении параметров — несколько внутренних. Для внутренних стационарных точек

$$\gamma = \frac{k_2}{2k_1} \cdot \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{Y_{Be} - (Y_{ABw} - Y_{ABe}) m_B/m_{AB}}{Y_{Ae} - (Y_{ABw} - Y_{ABe}) m_A/m_{AB}}. \quad (6)$$

Тогда для определения α , β имеем из (5) квадратное уравнение

$$k_2 p_e Y_{Bw} \gamma \cdot m_w/m_B = k_3 \alpha (1 - \gamma - \alpha), \quad (7)$$

$$\beta = 1 - \gamma - \alpha.$$

Скорость реакции W , которая для внутренних стационарных состояний отлична от нуля, определим из (5) и (6). При этом, предполагая, что средние молекулярные массы смеси у поверхности катализатора и во внешнем потоке близки ($m_w \approx m_e \approx m$), перейдем в формулах от концентраций к парциальным давлениям

$$W = \frac{k_2^2}{2k_1} \cdot \frac{[p_{Be} - (p_{ABw} - p_{ABe})]^2}{p_{Ae} - (p_{ABw} - p_{ABe})}. \quad (8)$$

Как видно из (6), (8), внутренние стационарные состояния отличаются от полученных ранее без учета диффузии [1, 3] наличием вычитаемого $(p_{ABw} - p_{ABe})$ в числителе и знаменателе, которое характеризует диффузионный поток продуктов реакции от поверхности катализатора и определяется из системы (5). Из соотношений (5г) — (5е) находим

$$Y_{iw} = Y_{ie} - (Y_{ABw} - Y_{ABe}) m_A/m_{AB}, \quad i = A, B. \quad (9)$$

Формула (9) определяет приповерхностную концентрацию А₂ и В. С ее помощью выразим концентрацию реагента Y_{Bw} в (5д) через разность $(Y_{ABw} - Y_{ABe})$. Подставляя в (5д) ненулевое значение γ из (6) и переходя от концентраций к парциальным давлениям, получим уравнение для определения неизвестной величины $(p_{ABw} - p_{ABe}) = \Delta p$

$$-\frac{k_2^2 (p_{Be} - \Delta p)^2}{2k_1 p_{Ae} - \Delta p} = \frac{\rho D}{m_w p_e r_0} \Delta p. \quad (10)$$

Из (10) можно получить

$$\frac{\Delta p}{p_{Ae}} = \frac{2 \frac{p_{Be}}{p_{Ae}} \kappa + 1 \pm \sqrt{4 \frac{p_{Be}}{p_{Ae}} \kappa \left(1 - \frac{p_{Be}}{p_{Ae}}\right) + 1}}{2\kappa + 1}, \quad (11)$$

где $\kappa = \frac{k_2}{2k_1} \frac{m p_e}{\rho D} r_0$.

Так как уравнения (7) и (10) могут иметь по два решения, то в общем случае на сферическом катализаторе может существовать четыре внутренних стационарных состояния. При этом должны выполняться условия

$$k_2 (p_{Be} - \Delta p) < 2k_1 (p_{Ae} - \Delta p), \quad (12)$$

$$k_3 [(2k_1 p_{Ae} - k_2 p_{Be}) - (2k_1 - 1) \Delta p]^2 > 8k_1 k_2^2 (p_{Ae} - \Delta p) (p_{Be} - \Delta p), \quad (13)$$

$$4\kappa p_{Be} (p_{Be} - p_{Ae}) < p_{Ae}^2. \quad (14)$$

Распределение температуры на сферическом катализаторе и вне его для каждой из стационарных точек нетрудно определить, решая тепловую задачу аналогично тому, как решалась диффузионная, т. е. интег-

рируя третье уравнение системы (2) с граничным условием для теплопотока (4).

Исследуем зависимость стационарных состояний от размера r_0 сферического катализатора. Для решения (11) со знаком плюс существуют две внутренние стационарные точки. При этом с увеличением r_0 ($\kappa \rightarrow \infty$) поверхностная концентрация $\gamma \rightarrow 0$ и внутреннее стационарное состояние выходит на одно из граничных. С уменьшением r_0 ($\kappa \rightarrow 0$), $\gamma \rightarrow 1$, поэтому существует такое $r_{0\min}$, при котором $\gamma = 1$ и внутреннее стационарное состояние также выходит на граничное ($\alpha = 0, \beta = 0$). Для всех катализаторов с меньшим размером ($r_0 \leq r_{0\min}$) существуют только две внутренние стационарные точки, отвечающие решению (11) со знаком минус. Для больших r_0 они также выходят на граничные стационарные состояния ($\alpha = 0, \beta = 1$ и $\alpha = 1, \beta = 0$), а для малых r_0 величина $\Delta p \rightarrow 0$ и в этом случае внутренние стационарные точки совпадают с теми, которые определялись без учета диффузии [1, 3].

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать вывод, что для достаточно больших зерен катализатора ($r_0 > r_{0\min}$) диффузия играет существенную роль при определении внутренних стационарных точек (их число увеличивается с двух до четырех и изменяется расположение на фазовом портрете реакции). С другой стороны, для малых радиусов зерна катализатора ($r_0 \leq r_0^*$) наличие диффузии практически не влияет на вид фазового портрета (остаются две внутренние стационарные точки, которые незначительно смещаются в фазовой плоскости). Значение r_0^* , при котором диффузионное решение отличается от обычного менее чем на $M\%$, определяется из формулы (11) и условия

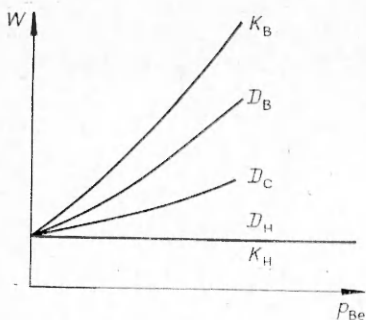
$$(p_{\text{ABW}} - p_{\text{ABe}})/p_{\text{Ae}} < 0,01 \cdot M.$$

При этом для реакции окисления СО на платине при $r_0^* \leq 1$ мм и заданных константах скорости реакции [2] отличие результатов, получаемых из диффузионной теории от обычных, составляет менее 1%.

Подведем некоторые итоги. Известно, что даже если в газовой фазе есть идеальное перемешивание, одному и тому же ее составу может соответствовать несколько стационарных состояний поверхности катализатора (для данного механизма (1) до четырех). Если же идеального перемешивания нет, то возникает дополнительная возможность. Одному и тому же составу газовой фазы во внешнем потоке могут соответствовать два приповерхностных состава этой фазы, что определяется спецификой механизма реакции. Формально это означает, что уравнения (7) и (10) могут иметь по два решения. Полная же система, описывающая процесс на сферическом катализаторе, будет иметь всего шесть решений, из них два граничных с нулевой стационарной скоростью и четыре внутренних с ненулевой.

Этим решениям будут соответствовать ветви величин стационарной скорости реакции, определяющихся выражением $W = k_s \alpha \beta$.

Таких ветвей не шесть, а три в силу симметрии этого выражения по α и β . Для случая идеального перемешивания таких ветвей было бы не три, а две (см. рисунок). Кривые $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{н}}$ соответствуют верхнему и нижнему кинетическому режиму (при идеальном перемешивании скорость реакции определяется только кинетикой на поверхности катализатора). Кривые $D_{\text{в}}$, $D_{\text{с}}$ и $D_{\text{н}}$ представляют соответственно ветви верхнего, среднего и нижнего диффузионных режимов. Ветви нижнего диффузионного и нижнего кинетического режимов совпадают и на этой ветви $W = 0$.



Таким образом, анализ показал существование дополнительной ветви стационарной скорости реакции, обязанной своим происхождением процессу внешней диффузии (средний диффузионный режим). Чем меньше радиус зерна катализатора, тем ближе верхняя диффузионная ветвь к верхней кинетической, а средняя диффузионная ветвь — к нижней кинетической. Переход с одной диффузионной ветви на другую и анализ устойчивости стационарных состояний является предметом отдельной работы.

Поступила в редакцию 26/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько. Докл. АН СССР, 1976, 229, 6, 1356.
2. В. П. Иванов, В. П. Елохин, Г. С. Яблонский и др. Кинетика и катализ, 1981, 22, 4, 1040.
3. V. I. Bykov, G. S. Yablonskii, V. I. Elokhnin. Surface Sci., 1981, 107, 1, L334.
4. П. П. Смирнов. Вестн. МГУ. Сер. 1. Математ., механ., 1982, 3, 69.
5. П. П. Смирнов. ФГВ, 1982, 18, 5, 63.
6. П. П. Смирнов.— В кн.: Теплообмен и теплофизические свойства веществ. Новосибирск, 1982.

ПРОЧНОСТЬ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

С. А. Новиков
(Москва)

Вопросы динамической прочности конструкционных материалов приобрели большое практическое значение, так как непосредственно связаны с эксплуатацией ряда современных машин и приборов. В многочисленных исследованиях накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал о поведении конструкционных материалов при интенсивных динамических нагрузках (см., например, [1, 2]). В настоящей работе представлены некоторые полученные при участии автора с сотрудниками результаты экспериментальных исследований, посвященных изучению прочностных характеристик материалов при квазистатическом и ударно-волновом нагружении, осуществляемых при детонации зарядов взрывчатых веществ. Основное внимание уделено разрушению материалов. Подробное изложение результатов, сравнение их с данными других авторов проведено в цитируемых источниках.

Квазистатическое нагружение

Для динамических испытаний материалов при одноосном растяжении — сжатии применялся метод разрезных стержней Гопкинса (РСГ) [3]. Исследуемый образец в виде диска при испытании на сжатие или «колпачка» при испытании на растяжение располагался между двумя стержнями-волноводами, изготовленными из более прочного материала, чем образец. Амплитуда нагружающего импульса давления и предел прочности исследуемого вещества должны быть ниже предела пропорциональности материала стержней. Регистрация тензодатчиками нагружающего и проходящего через образец импульсов позволяет по известным соотношениям теории распространения упругих волн вычислить зависимость напряжения σ и деформации ε от времени t , а также величину скорости деформации $\dot{\varepsilon}(t)$. В результате получается диаграмма $\sigma - \varepsilon$, соответствующая определенной скорости деформации.

В отличие от более ранних применений этого метода (например, [4, 5]) используется для нагружения специальное взрывное устройство,