

ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД УРО РАН — ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ПЕРМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Мошева Елена Александровна

КОНВЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ СМЕШИВАНИЯ
РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

01.02.05 — Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Мизёв А. И.

Пермь–2018

Оглавление

Введение	4
1 Современное состояние исследований	14
1.1 Связь гидродинамики и химических реакций	14
1.2 Исследование автокаталитических реакций в системах с различной геометрией	17
1.3 Исследование химических реакций в двухслойных системах с различной геометрией	22
1.3.1 Несмешивающиеся системы	22
1.3.2 Смешивающиеся системы	27
1.4 Основные выводы по главе	30
2 Устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в условиях протекания реакции нейтрализации	32
2.1 Экспериментальная установка и методика эксперимента	34
2.2 Режимы протекания реакции	42
2.2.1 Механизм формирования режимов реакции	45
2.2.2 Диффузионный режим	53
2.2.2.1 Механизмы генерации конвективного движения	53
2.2.2.2 Скорость и направление движения фронта реакции	60
2.2.2.3 Тепловыделение вблизи фронта реакции в диффузионном режиме	63
2.2.2.4 Неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии	65

2.2.3	Конвективный режим	69
2.2.3.1	Интенсивность конвективного движения и скорость распространения фронта реакции	69
2.2.3.2	Тепловыделение вблизи фронта реакции в конвективном режиме	71
2.2.3.3	Конвективный режим протекания реакция как аналог ударных волн	73
2.2.4	Переходный режим протекания реакции	75
2.3	Основные выводы по главе	78
3	Устойчивость концентрационного адвективного течения в нереагирующих и реагирующих системах	80
3.1	Адвективное течение	81
3.2	Экспериментальная установка и методики эксперимента	83
3.3	Двухслойная система с одним растворённым веществом	87
3.4	Двухслойная система с двумя растворёнными веществами	99
3.5	Двухслойная система с реакцией нейтрализации	106
3.5.1	Адвективное концентрационное течение в системе с реакцией, протекающей в диффузионном режиме	108
3.5.2	Адвективное концентрационное течение в системе с реакцией, протекающей в конвективном режиме	114
3.6	Основные выводы по главе	115
	Заключение	117
	Список литературы	120
	Приложение А. Измерение коэффициентов диффузии	138
A.1	Метод Матано–Больцмана для расчёта концентрационной за- висимости коэффициентов диффузии	139
A.2	Установка и методика проведения эксперимента	141
A.3	Результаты эксперимента	147

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Химическая гидродинамика, изучающая механизмы возникновения гидродинамической неустойчивости, структуру и эволюцию течений в системах химически реагирующих жидкостей, интенсивно развивается в последние десятилетия. Интерес, в первую очередь, вызван огромным количеством технологических приложений, среди которых можно выделить нефтепереработку, процессы горения, металлургию и т.д. С фундаментальной точки зрения эти задачи привлекают внимание, как пример нелинейных систем, в которых пространственно-временные вариации физических свойств жидкой среды, вызванные протеканием химической реакции, могут приводить к возникновению конвективных течений, способных существенно изменять интенсивность процессов тепло- и массообмена, меняя, тем самым, скорость протекания реакции.

Среди множества задач химической гидродинамики особое внимание исследователей обращено к проблеме гидродинамической устойчивости двухслойной системы смешивающихся/несмешивающихся химически реагирующих жидкостей. Помимо актуальности в прикладных задачах данная проблема, ввиду ряда преимуществ, интересна и с фундаментальной точки зрения. Относительно простая геометрия рассматриваемой модели позволяет изучать по отдельности физические механизмы генерации конвективного течения, усиливая или исключая из рассмотрения отдельные из них, путём варьирования начальных условий и физико-химических свойств реагентов.

Особое место среди исследуемых химических процессов отводится реакции типа $A + B \rightarrow C$. Обладая простой кинетикой, данный тип реакции

рассматривается в качестве модельной ситуации при лабораторном моделировании различных технологических процессов. Особое внимание среди реакций типа $A + B \rightarrow C$ уделяется реакции нейтрализации. На сегодняшний день в научной литературе можно найти около трёх десятков статей, посвящённых возникновению конвективных течений в двухслойных системах в условиях протекания данной реакции. Однако, большинство из них носит фрагментарный и описательный характер. Единого подхода с точки зрения гидродинамики до сих пор не выработано. Это объясняется тем, что подавляющая часть исследований выполнена научными группами с химическим или физико-химическим образованием. Таким образом, ввиду отрывочности экспериментальных данных и их малого объёма, недостаточного для понимания гидродинамических аспектов проблемы и их взаимосвязи с процессами реакции-диффузии, тема диссертационного исследования сохраняет свою актуальность.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование гидродинамической неустойчивости, структуры и эволюции конвективного течения, возникающего в двухслойной системе смешивающихся жидкостей в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации. Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

- создан экспериментальный исследовательский комплекс, позволяющий проводить одновременную визуализацию и изучение пространственно-временного распределения скорости жидкости, температуры, а также концентрации реагентов и продуктов реакции. Разработаны соответствующие методики;
- экспериментально исследована устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации;
- экспериментально исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности вдоль тонкого горизонтального кана-

ла. Задача рассмотрена в трёх постановках: когда (i) в слоях растворён только один компонент, но с разной концентрацией, (ii) каждый слой содержит свой растворённый компонент, (iii) слои содержат химически реагирующие компоненты;

- создана измерительная ячейка, разработаны экспериментальные методики и проведены измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах реагентов, использованных в исследовании.

Научная новизна:

1. Впервые систематически экспериментально исследована задача об устойчивости двухслойной системы смешивающихся реагирующих жидкостей при реакции нейтрализации в вертикальной ячейке Хеле-Шоу для различных пар «кислота-основание»;
2. Предложена физическая модель наблюдаемых явлений и новый безразмерный параметр, расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции нейтрализации для различных пар «кислота-основание». Предложенный подход позволяет впервые дать наиболее общее описание проблемы устойчивости двухслойной системы в условиях протекания реакции нейтрализации и обобщить экспериментальные данные, ранее полученные другими группами исследователей;
3. Обнаружен и описан новый тип конвективной неустойчивости, характерной особенностью которой является пространственная локализация и периодичность возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Показано, что возникновение неустойчивости обусловлено зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции от их концентрации;

4. Обнаружен и описан новый вид конвективной неустойчивости, характеризующийся аномально быстрым движением фронта реакции и увеличением скорости реакции на два порядка;
5. Исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале для широкого диапазона управляющих параметров. Обнаружено формирование в пристеночных областях канала спиральной моды неустойчивости. Показано, что концентрационное число Пекле определяет порог и пространственно-временные параметры неустойчивости;
6. Впервые изучено влияние явления двойной диффузии на устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале. Показана возможность как стабилизирующего, так и дестабилизирующего влияния двойной диффузии в зависимости от соотношения физико-химических параметров растворённых компонент;
7. Впервые изучено влияние химической реакции между растворёнными компонентами на устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале. Показано, что наличие реакции приводит к нарушению симметрии основного течения и условий развития неустойчивости.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведение систематических исследований задачи о гидродинамической неустойчивости двухслойной системы смешивающихся реагирующих жидкостей и задачи об устойчивости концентрационного адвективного течения позволило создать экспериментальную базу для верификации численных исследований. Результаты исследования двухслойной системы смешивающихся жидкостей в условиях реакции нейтрализации могут быть использованы в промышленности, в частности:

1. Обнаруженный режим интенсивного перемешивания может быть ис-

пользован для увеличения эффективности хемосорбции при секвестрации углекислого газа в глубоких соляных пластах;

2. Полученные карты режимов протекания реакции могут быть использованы с целью контроля скорости массообменных процессов в реакционной зоне.

Методология и методы исследования. Для визуализации распределения показателя преломления, обусловленного вариацией концентрации растворов, был использован интерферометр Физо, собранный по автоколлимационной схеме. Визуализация движения жидкости при изучении структуры и эволюции исследуемых течений выполнена посредством оптических методов, основанных на добавлении светорассеивающих частиц в растворы жидкостей. Для визуализации пространственного распределения реагентов и продукта реакции использован универсальный кислотно-щелочной индикатор РКС. Количественные измерения температуры проводились термопарными методами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования гидродинамической неустойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу в условиях фронтальной реакции нейтрализации, в частности:
 - обнаруженный новый тип неустойчивости, характеризующийся аномально быстрым движением фронта реакции и формированием волны плотности ударного типа;
 - физическая модель и новый безразмерный параметр, расчёт которого позволяет предсказывать тип неустойчивости для любой пары «кислота-основание» до проведения экспериментов;
 - обнаруженный новый тип неустойчивости семейства двойной диффузии, обусловленный концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции.

2. Результаты экспериментального исследования структуры и устойчивости концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале:

- обнаруженная спиральная мода неустойчивости, формирующаяся в пристеночных областях канала;
- механизм формирования неустойчивости и управляющие параметры, характеризующие её порог и основные характеристики;
- карта устойчивости концентрационного адвективного течения;
- экспериментальные данные о влиянии управляющих параметров задачи на основные характеристик спиральной моды неустойчивости;
- условия, при которых неустойчивости семейства двойной диффузии оказывают стабилизирующее или дестабилизирующее действие на обнаруженную моду неустойчивости;
- результаты исследования влияния реакции нейтрализации на концентрационное адвективное течение.

3. Результаты измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах ряда неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, проведением контрольных опытов, а также согласием полученных результатов с данными известных теоретических и экспериментальных исследований.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: 10^{ая} Международная конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Алушта, Украина, 17-23 сентября, 2012); XVIII, XIX, XX Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2013, 2015, 2017 гг.); 5th International symposium «Bifurcations and instabilities in fluid dynamics»

(Haifa, Israel, July 8-11, 2013); 4th International Scientific School for Young Scientists «Waves and vortices in complex media» (Moscow, November 26-29, 2013); 2^{ая}, 3^я, 4^{ая} Международная конференция «Пермские гидродинамические научные чтения» (Пермь, 2014, 2015, 2016); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные задачи механики сплошных сред — 2014» (Пермь, 18-19 ноября, 2014); International conference «Fluxes and structures in fluids» (Kaliningrad, Russia, June 23-26, 2015); 44th International Summer School-conference «Advanced Problems in Mechanics» (St. Petersburg, Russia, June 27-July 2, 2016); 8th European Postgraduate Fluid dynamics conference (Warsaw, Poland, July 6-9, 2016); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные задачи механики сплошных сред — 2016» (Пермь, 18-19 ноября, 2016); Международный симпозиум: «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 15-18 мая, 2017); Solvay workshop on «Chemical reactions and separation in flows» (Брюссель, Бельгия, 19-21 апреля, 2017). Результаты исследований также были представлены и обсуждены на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкого (Пермский государственный университет, рук. проф. Т. П. Любимова, 2013, 2015 гг.). Полностью диссертация обсуждалась на научном семинаре Института механики сплошных сред УрО РАН (рук. акад. РАН В. П. Матвеевко). Значительная часть исследований выполнена в рамках проектов РФФИ №13-01-00508, 15-01-04842_а, 16-31-00251 мол_а; грантов молодых учёных и аспирантов УрО РАН 14-1-НП-136.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 работ, включая 8 статей в журналах из списка ВАК [1–8], 4 публикации в сборниках научных статей [9–12], 25 тезисов докладов конференций.

Личный вклад. Автором диссертации выполнены экспериментальные исследования и обработка результатов, обсуждение и анализ осуществлён совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объём работы, краткое содержание. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы (163 наиме-

нований) и приложения. Работа содержит 69 рисунков и 6 таблиц. Общий объём диссертации составляет 149 страниц.

В **первой** главе выполнен краткий обзор научной литературы, посвящённой экспериментальному и теоретическому исследованию хемоконвективного движения, обусловленного взаимодействием диффузионных процессов и химических реакций различного типа.

Во **второй** главе экспериментально исследована устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации. Обнаружено, что в зависимости от исходных концентраций можно выделить два режима развития реакции: (i) диффузионный, доминирующим механизмом массопереноса вблизи фронта реакции в котором является диффузия, и (ii) конвективный, характеризующимся формированием интенсивного конвективного движения, увеличивающего скорость реакции на два порядка. Предложена физическая модель наблюдаемых явлений и введён новый безразмерный параметр, расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции в координатах начальных концентраций и коэффициентов концентрационного расширения для всех пар реагентов. В рамках диффузионного режима исследовано влияние неустойчивости двойной диффузии на процессы массопереноса вблизи фронта реакции. Продемонстрировано, что, несмотря на возникающую конвекцию, движение фронта реакции описывается корневым законом, что указывает на диффузионный механизм массопереноса вблизи реакционной зоны. Также в рамках данного режима обнаружен и описан новый тип неустойчивости, особенностью которого является пространственная локализация и периодичность возникающей структуры. Установлено, что возникновение неустойчивости обусловлено сильной зависимостью диффузии реагентов и продукта реакции от их концентрации, в связи с чем обнаруженная неустойчивость была названа конвекцией концентрационно-зависимой диффузии. При исследовании конвективного режима обнаружено, что основные характеристики реакции, такие как скорость распространения фронта, интенсивность кон-

вективного движения, тепловыделение, изменяются при переходе через реакционную зону скачкообразно. На основе данных результатов продемонстрирована аналогия между данным режимом и распространением ударных волн.

В **третьей** главе экспериментально исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности в тонком горизонтальном канале. Показано, что скорость основного течения зависит от разности плотности между слоями, вязкости, коэффициентов диффузии и толщины кюветы. В пристеночных областях канала обнаружено формирование спиральной моды неустойчивости. Показано, что её порог определяется концентрационным числом Пекле. Получена карта устойчивости концентрационного адвективного течения в координатах $Gr - Pe$. Изучено влияние явления двойной диффузии. Выявлены условия, при которых данный тип неустойчивости оказывает дестабилизирующее или стабилизирующее действие на спиральную моду неустойчивости. Исследовано влияние реакции нейтрализации на структуру и устойчивость адвективного течения в двухслойной системе, состоящей из водных растворов HNO_3 и $NaOH$. Показано, что структура течения зависит от режимов протекания реакции, описанных во второй главе. Продемонстрировано, что в условиях конвективного режима протекания реакции адвективное течение не может быть сформировано.

В **заключении** представлены основные результаты и выводы диссертации.

В **приложении** представлены результаты измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах реагентов, использованных в исследовании.

Благодарность

Слова искренней благодарности я адресую моему научному руководителю, доценту, кандидату физико-математических наук А.И. Мизёву за его руководство, поддержку и помощь на протяжении всего периода выполнения исследовательской работы, особенно в течение последних нескольких месяцев. Спасибо за Ваш бесконечный энтузиазм и веру в меня.

Я очень признательна заведующему лабораторией гидродинамической устойчивости кандидату физико-математических наук К.Г. Костареву за оказанную помощь и ценные советы.

С удовольствием благодарю заведующего кафедры прикладной физики ПНИПУ, доктора физико-математических наук Д.А. Брацуна и заведующего кафедры теоретической физики ПГНИУ, доктора физико-математических наук В.А. Дёмина за плодотворное сотрудничество и ценные обсуждения.

Большое спасибо моим друзьям и коллегам из лаборатории физической гидродинамики, И.А. Мизёвой, А.С. Теймуразову, Р.И. Халилову, А.Д. Мамыкину, А.В. Евграфовой за поддержку и позитивные наставления, которые превратили написание диссертации в приятное и лёгкое дело.

Сердечно благодарю свою семью и близких за бесконечную поддержку и внимание. Спасибо.

1. Современное состояние исследований

1.1. Связь гидродинамики и химических реакций

В начале прошлого века [13] на почве обоюдных интересов к проблемам термодинамики возникло плодотворное сотрудничество двух наук — химии и гидродинамики, что привело к формированию новой научной дисциплины — хемогидродинамики. Первоначально в рамках данной дисциплины изучались тепло- и массоперенос при конвективном движении среды, процессы абсорбции и экстракции при движении капель, пузырьков газа, твёрдых частиц и тонких жидких плёнок; также сюда относились исследования влияния ПАВ на массоперенос на поверхности жидкости. Позже интерес хемогидродинамики сместился в сторону изучения теплообмена, механизмов возникновения гидродинамической неустойчивости, структуры и эволюции течений в реакционно-диффузионных системах.

Гидродинамические и реакционно-диффузионные процессы между собой тесно связаны. Протекание химической реакции сопровождается температурными (реакция может протекать как с выделением, так и поглощением тепла) и концентрационными (расход реагентов, образование и накопление продуктов реакции) изменениями. В случае, когда физические свойства жидкости, например такие как плотность, вязкость, скорость диффузии, имеют сильную зависимость от концентрации и температуры, в системе может возникнуть конвективное движение, а также структурообразование, оказывающие действие и как на процессы тепло- и массопереноса, так и на протекание реакции в целом [14, 15].

Рассмотрим основные типы гидродинамической неустойчивости, которые могут приводить к генерации конвективного течения в поле силы тяжести. В случае изначально неустойчивой стратификации жидкостей по плотности, то есть когда над более лёгкой жидкостью находится более тя-

жёлтая, развивается неустойчивость Рэлея–Тейлора (далее RT-конвекция): под действием гравитационных сил менее плотные слои жидкости всплывают, а более плотные — тонут [16, 17]. Ввиду климатических и промышленных приложений, течения такого типа были предметом большого числа исследований [18–20]. Обнаружено развитие конвективной пальчиковой структуры, интенсивность и пространственная периодичность которой существенно зависит от физико–химических свойств жидкостей и геометрии полости.

Устойчиво стратифицированные по плотности системы также могут быть дестабилизированы вследствие неустойчивости двойной диффузии. Впервые данное явление изучалось в океанологии при обнаружении так называемых «соляных пальцев». В океане, ввиду разной скорости диффузии тепла и массы, может развиваться либо конвекция двойного слоя (далее DLC-конвекция), либо двойной диффузии (далее DDC-конвекция), приводящие к формированию пальчиковой структуры. Задача в такой постановке исследована в многочисленных экспериментальных и теоретических работах, подробный обзор которых представлен в [21]. Данный тип неустойчивости также может возникать вследствие разной скорости молекулярной диффузии. Например, в двухслойных системах, если скорость диффузии верхнего компонента больше, чем нижнего, развивается DLC-конвекция. В результате по обе стороны от зоны смешивания жидкостей формируются два слоя, которые являются неустойчивыми по отношению к исходным слоям системы. Вследствие чего возникает пальчиковая структура, которая, распространяясь по обе стороны от зоны смешивания, вызывает в системе конвективное движение. При этом сама диффузионная зона остаётся неподвижной, становясь с течением времени уже. В случае, когда верхний компонент диффундирует медленнее нижнего, развивается DDC-конвекция. В такой ситуации перераспределение плотности приводит к тому, что сама диффузионная зона смешивания становится неустойчиво стратифицированной. При этом также формируется пальчиковая структура, вызывающая конвективное движение, которое приводит к расширению

зоны смешивания между слоями. Интенсивность конвекции, обусловленной данными типами неустойчивости зависит от соотношений коэффициентов диффузии и перепада плотности между исходными слоями [22, 23]. Неустойчивость двойной диффузии также возникает в случае, когда граничные условия на горизонтальной границе для компонент системы различны. Данную гипотезу впервые сформулировал Р. Welander в [24], а её доказательство было представлено позже Л. Х. Ингелем [25].

Новые эффекты, обусловленные разной скоростью диффузии тепла и массы, исследованы в работах Л. Х. Ингеля и соавторов [26]. В частности обнаружен и описан эффект гидродинамической «памяти». Показано, что в бинарных системах начальные горизонтальные неоднородности температуры и концентрации, при установлении механического равновесия, исчезают не полностью. Вследствие чего на температурных и концентрационных полях формируются скачки, приводящие к появлению структур, подобных ранее обнаруженным в верхних слоях океана [27, 28].

В случае несмешивающихся систем, где присутствует граница раздела, существует дополнительный механизм формирования неустойчивости, связанный с градиентом поверхностного натяжения, наличие которого приводит к возникновению конвекции Марангони [29].

Таким образом, существует целый класс задач, посвящённый изучению влияния различного типа химических реакций на процессы тепло- и массопереноса. Можно выделить два основных направления исследований. Первое из них сосредоточено на изучении неустойчивостей, возникающих при распространении химических волн, под которыми понимают изменение таких параметров как концентрация, температура, давление и т.д., в системах с различной геометрией при протекании автокаталитических реакций. Второе направление связано с изучением двухслойных систем с химическими реакциями различного типа.

1.2. Исследование автокаталитических реакций в системах с различной геометрией

Автокаталитическими называют многоступенчатые реакции, промежуточный продукт которых выступает в роли катализатора, ускоряющего ход реакции и инициирующего её следующую ступень. Вначале автокаталитическая реакция протекает очень медленно, это связано с тем, что концентрация промежуточного продукта реакции, который выступает в роли катализатора, невысока. По мере накопления промежуточного продукта скорость реакции увеличивается и достигает максимального значения, после чего снова уменьшается вследствие выгорания исходных реагентов. Образовавшийся продукт также может вступать в реакцию с исходными реагентами, образуя новый продукт реакции. Таким образом, до получения конечного продукта может пройти целая цепочка всевозможных реакций. Постоянные композиционные (изменения химического состава раствора, а также концентрации начальных реагентов и продуктов реакции) и температурные изменения служат причиной возникновения градиентов плотности и, как следствие, конвективного движения. Базовой моделью для исследования этих процессов, включая формирование стационарных пространственных структур, химических бегущих волн, периодических и хаотических колебаний, стала реакция Белоусова–Жаботинского (далее БЖ) [30].

В 1951 году Б. П. Белоусовым при смешивании растворов серной, бромной и лимонной кислот в присутствии ионов церия (Ce^{+3}), выступавших в роли катализатора, было обнаружено периодическое изменение цвета реакционного раствора. После непродолжительного индукционного периода изначально бесцветный раствор приобрёл окраску, которая с течением времени то появлялась, то исчезала. Механизм, объясняющий особенности реакции и её колебательный характер, был описан в [30]. Позже исследование аналогичной реакции, но с использованием других реагентов и катализатора, проводилось А. М. Жаботинским. Разместив реакционную смесь тонким плоским слоем [31, 32], Жаботинский обнаружил на по-

верхности слоя возбуждение волн в виде затейливых конфигураций: концентрических окружностей и спиральных фигур, характеризующих изменение концентрации реагентов. Позже было показано, что в зависимости от геометрии системы выделяются несколько типов возникающих волн. В двумерном пространстве наблюдаются концентрические и спиральные волны (Рис. 1.1), в трёхмерном — сферические структуры и крутящиеся волны [33, 34].

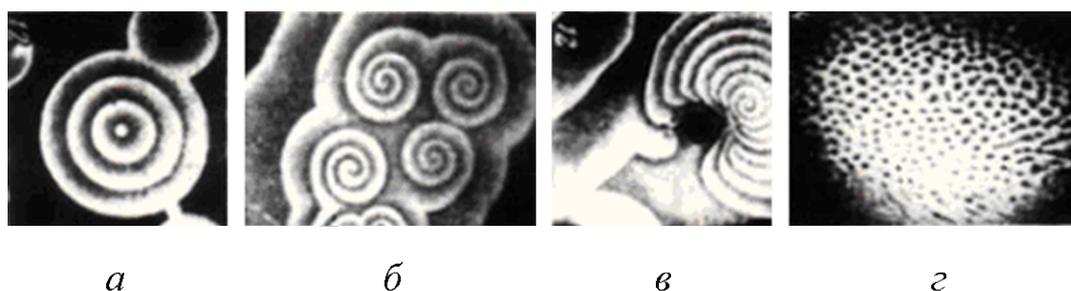


Рис. 1.1. Пространственно-временные режимы, генерируемые на поверхности тонкого слоя реакционной смеси в ходе реакции Белоусова-Жаботинского: *а* — концентрические волны, *б* — спиральные волны, *в* — смешанная пространственно-временные структура, *г* — ячеистая структура [32].

Сложная динамика реакции БЖ и её аналогов подстегнула исследователей на продолжение изучения данного типа реакций. На сегодняшний день исследовано несколько десятков различных автокаталитических реакций в системах с различной геометрией. В основном внимание сосредоточено на изучении влияния конвективных и диффузионных процессов на эволюцию химических волн в неподвижных реакционных средах.

Исследования реакций железо (II)-азотная кислота [35] и хлорат-тиосульфат [36] в вертикальном капилляре показали, что скорость и направление распространения химического фронта чувствительны к диаметру капилляра и его ориентации в пространстве. Также обнаружено, что температурные и концентрационные градиенты, возникающие по мере протекания реакции и распространения фронта, способствуют развитию конвекции. В [37] при реакции железо (II)-азотная кислота определены усло-

вия возникновения свободной конвекции, описано её влияние на скорость и форму химического фронта. Также в работе впервые предложена классификация по типам конвекции, возникающей в системах с бегущими волнами. Если реакция является экзотермической и плотность образованного продукта меньше плотности реагентов, то свободноконвективное движение возникает ввиду RT-конвекции. Если плотности оказываются равными, то конвекция, при определённых условиях, возникает за счёт развития DDC-конвекции, что способствует появлению неустойчивых градиентов плотности вследствие двух конкурирующих механизмов — теплового и концентрационного. В работе предложены способы подавления конвективного движения для более точного определения скорости фронта волны.

Реакция йодат-мышьяковистая кислота была рассмотрена М. Carey [38] в прямоугольной ячейке Хеле–Шоу. Работа является экспериментальным подтверждением обнаруженного нелинейного режима (пальчиковая структура), предсказанного при анализе устойчивости в [39]. Эта же реакция, но в капиллярной трубке, рассмотрена в [40, 41]. Обнаружено формирование внутренней волны, которая в зависимости от диаметра капилляра может распространяться как вверх, так и вниз. При этом изначально плоский фронт волны деформируется за счёт возникновения конвекции и, в зависимости от выбранного диаметра капилляра, может оставаться плоским, быть неосесимметричным или осесимметричным. Неосесимметричный режим характеризуется формированием одного конвективного вихря вблизи фронта. Жидкость поднимается в одной половине капилляра и опускается в другой. При осесимметричном режиме распространение фронта сопровождается появлением двух конвективных вихрей. На рисунке 1.2 чёткая граница характеризует фронт волны, размытая — так называемый «хвост».

Необычное пространственно-временное явление было обнаружено А. Ројман и соавторами в бромат-сульфитной системе [43]. Распространение химического фронта сопровождалось его периодическим ускорением и замедлением. Авторы назвали такое распространение «прыгающей» волной. Визуализация в инфракрасном и видимом свете позволила выяснить,

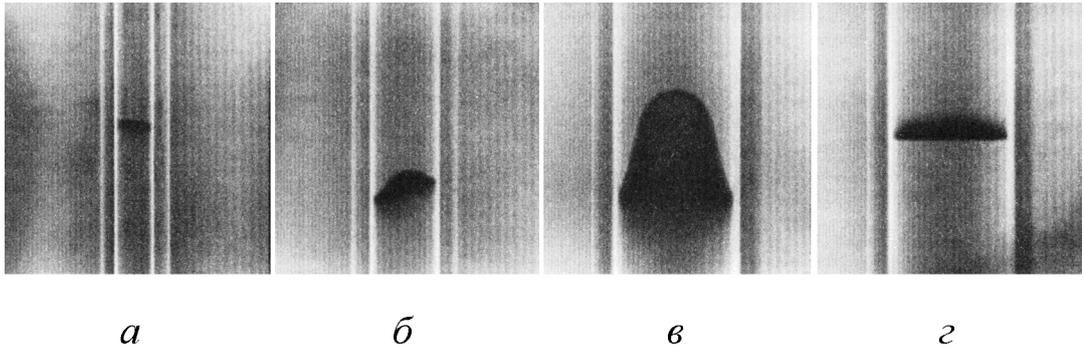


Рис. 1.2. Восходящий фронт *а* — плоский, *б* — неосесимметричный, *в* — осесимметричный, *г* — плоский нисходящий фронт [42].

в каких случаях возникновение конвекции обусловлено концентрационными изменениями, а в каких температурными.

В серии экспериментов в чашке Петри Н. Мiike с коллегами [44–46] наблюдал колебательные гидродинамические потоки и периодическую деформацию волновых фронтов, индуцированную распространением спиральной химической волны. С помощью двумерной спектрофотометрии было получено распределение скоростей. В целом, авторы убедительно доказали, что причинами возникновения гидродинамических потоков не являются ни изменения поверхностного натяжения, ни охлаждение (ввиду испарения на поверхности), а исключительно химические волны, вызванные реакцией БЖ.

Нелинейный анализ конвективного распространения химических волн представлен в [47]. С помощью модели орегонатор и системы гидродинамических уравнений движения жидкости описано возникновение конвекции при распространении волн в вертикальной и горизонтальной ячейках Хеле–Шоу. Показано, что в случае вертикальной ячейки существует порог ширины, при достижении которого возникает двумерная конвекция. Конвективный порог для восходящих и нисходящих фронтов различен. В случае горизонтальной ячейки, конвекция развивается беспороговым образом, а увеличение ширины ячейки ведёт к монотонному росту скорости распространения фронта. Позже на основе численного решения уравнений реакции-диффузии в сочетании с системой нелинейных уравнений гидро-

динамики в двумерной постановке исследованы условия перехода от неосесимметричной к осесимметричной конвекции, возникающей при распространении химического фронта в реакции йодат-мышьяковистая кислота в вертикальной ячейке [48]. Показано, что переход происходит уже после возникновения конвекции: изначально плоский бесконвективный фронт становится неосесимметричным за счёт формирования на фронте конвективного движения. В работе впервые продемонстрировано полное количественное сходство с экспериментальными результатами, полученными ранее.

В последующем вопрос о влиянии гидродинамических эффектов на скорость распространения и форму химической волны (Рис. 1.3) был рассмотрен подробно для неустойчивостей различного типа: конвекции Марангони [49, 50], RT-конвекции [51, 52], а также DDC, DLC-конвекции [53, 54].

Особый интерес представляют работы, выполненные в полимерных системах. Это связано с тем, что движущийся фронт, в отличие от других систем — твёрдый. Но, несмотря на это, появление DDC, DLC-конвекции в такой системе также возможно [55]. Однако, возникающая пальчиковая структура несимметрична относительно фронта реакции, как это характерно для прочих систем, она образуется лишь с одной стороны от него. При определённых концентрациях реагентов наблюдалось стекание длинных тонких пальцев полимера с твёрдого полимерного фронта. Такая несимметрия также наблюдалась в системе с реакцией хлорат-сульфит [56]. На фоне распространения нисходящего фронта в растворе, помещённом в капиллярную трубку постоянного диаметра, наблюдалось формирование конвективного движения в виде неупорядоченной пальчиковой структуры, распространяющейся в противоположную движению фронта сторону. Этот же эксперимент был повторен в коническом сосуде с непрерывно изменяющимся диаметром. Обнаружено, что в случае непрерывного увеличения диаметра сосуда на нисходящем фронте периодически возникает пальчиковая структура, а в случае непрерывного уменьшения конвекция не возникает, а фронт остаётся плоским.

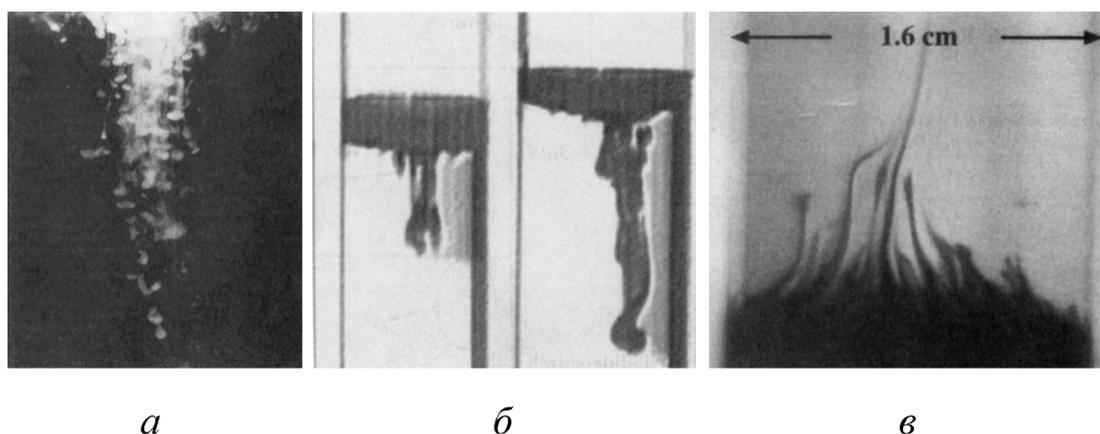


Рис. 1.3. Конвекция двойной диффузии, образованная на восходящем фронте *a* — [55], *б* — [54]; на нисходящем фронте *в* — [56].

Подробный обзор, отражающий историю развития как теоретических, так и экспериментальных исследований, приведён в [33, 57]. В работах описываются особенности поведения химического фронта реакции, явления мультистабильности, хаоса, а также различного типа диссипативные структуры, характерные для систем с автокаталитическими реакциями. Теоретически все эти явления рассмотрены в рамках неравновесной термодинамики И. Р. Пригожиным, который предложил усовершенствованную и упрощённую модель — Брюсселятор для описания колебательных реакций [58]. Современное состояние науки в этой области отражает монография В. К. Ванага [59].

1.3. Исследование химических реакций в двухслойных системах с различной геометрией

1.3.1. Несмешивающиеся системы

Совместное действие химической реакции и диффузионных процессов на границе раздела в несмешивающихся системах встречается во многих прикладных задачах металлургии и химической индустрии (процессы абсорбции, экстракции, разделения газовых смесей). Интерес со стороны нелинейной физики и химии обусловлен тем фактом, что возникающие за счёт реакции изменения концентрации, плотности и поверхностного натя-

жения приводят к запуску одного из механизмов формирования неустойчивости: концентрационно-капиллярного (конвекция Марангони) и гравитационного (конвекция Рэлея). Возникающая вследствие данных механизмов неустойчивость в одних случаях приводит к образованию диссипативных структур, в других — к ускорению процессов межфазного переноса. В безреакционном случае данные явления изучены достаточно хорошо и понимание механизмов их формирования находится на высоком уровне. Большой вклад в эту область исследований внесли Н. Linde [60–62], J. Berg и С. Morig [63], А. А. Головин [64], С. Sterling и L. Scriven [65].

Случай, когда градиенты поверхностного натяжения, приводящие к конвекции Марангони, вызваны химической реакцией, рассмотрен в нескольких типах систем. Системы «жидкость-газ» рассматриваются в [66–70]. Линейный анализ устойчивости проведён в [66], аналитическая модель, описывающая нелинейные режимы и массоперенос, обсуждается в [67]. Также экспериментально [68, 69] и теоретически [70] исследовано влияние межфазной турбулентности на скорость абсорбции CO_2 . В этом обзоре опустим подробный анализ работ, посвящённых системам «жидкость-газ», и сосредоточимся исключительно на системах «жидкость-жидкость».

Гидродинамические неустойчивости, обусловленные межфазными реакциями в системах «жидкость-жидкость», могут приводить к деформациям межфазной границы, сопровождающимся появлением различного типа структур, спонтанному эмульгированию, межфазной турбулентности и др. Экспериментально данные явления рассмотрены в [71–80] для реакций различного типа. Авторы серии работ [71–73] анализировали поведение водных растворов длинноцепочечных алкил триметиламмониевых галогенидов, налитых поверх пикриновой кислоты, растворённой в нитробензоле. Наличие химической реакции на границе раздела изменяло поверхностное натяжение, приводя либо к деформациям межфазной границы, либо к беспорядочному движению вдоль поверхности раздела. В одних случаях это приводило к формированию волны, распространяющейся вдоль стенок кюветы, в других — к солитоноподобному движению. Модель взаимодействия

различных конкурирующих механизмов предложена в [73], где лидирующая роль в формировании такого движения приписана степени диссоциации кислоты.

Общий обзор о возможных пространственно-временных структурах и различных динамических режимах распространения волн представлен в [74–76]. Здесь авторы исследовали ту же комбинацию растворителей с незначительными изменениями химического состава. В зависимости от соотношения концентраций и размеров используемых кювет наблюдались переходы между различными типами нелинейных волн, которые были проанализированы с помощью Фурье-преобразования. Позже эта же группа авторов [76], рассматривая систему несмешивающихся жидкостей, состоящую из воды, содержащей сурфактант (стеариловый триметил хлорид аммония), и нитробензола, содержащего йод, построили фазовую диаграмму, классифицирующую явления, наблюдаемые на границе раздела «жидкость–жидкость», в условиях протекания химической реакции. На диаграмме были выделены следующие типы явлений: вращающиеся уединённые волны, множественные цепочки волн, периодические и хаотические колебания. Эксперименты проводились в цилиндрической и кольцевой кюветах. Появление того или иного режима объясняется тремя механизмами: динамическим смачиванием стенок кюветы, капиллярным эффектом и конвекцией Марангони. Исследовано влияние соотношения сторон кюветы, концентрации продукта реакции и температуры, также впервые предложена упрощённая физическая модель, описывающая наблюдаемые процессы.

Деформация межфазной границы с последующим возникновением вращающихся ячеек и цепочек волн обсуждается в [81]. Изучаемая система состояла из тяжёлого водного раствора тетраметилового гидроксида аммония, поверх которого располагался слой лёгкой пропионовой кислоты, растворённой в органической фазе. В системе возникала конвекция Марангони, интенсивность которой изменялась в зависимости от начальных концентраций реагирующих веществ, приводящая к деформированию границы раздела.

Возникновение спонтанной межфазной турбулентности при гидрометаллургической экстракции ионов металлов изучено в [77–80]. В работе [80] разъясняется специфическая связь между спонтанными межфазными конвективными потоками и колебаниями границы раздела. Авторы показали, что в начальной стадии системы колебания границы раздела всегда сопровождаются конвекцией Марангони. Позже, после остановки макроскопических конвективных потоков Марангони, колебания могут существовать самостоятельно только из термодинамических соображений.

Большинство теоретических работ [82–85] посвящены подробному анализу взаимодействия межфазной реакции и конвекции Марангони, возникающей в присутствии поверхностно активных реагентов/продукта реакции. В рамках теории гидродинамической устойчивости определены условия, при которых конвекция Марангони ведёт к появлению межфазной турбулентности. Показано, что для систем с химической реакцией и без условия возникновения различны. Также исследовано влияние величины константы скорости реакции на поверхностную турбулентность. Во всех вышеупомянутых теоретических работах авторы приходят к общему выводу: независимо от того, являются ли химическая реакция и гидродинамическая система устойчивыми в изолированном виде, неустойчивость способна развиться вследствие различных характерных времён реакции, диффузии и конвекции. Это качественно согласуется с результатами, полученными в [73]. Более подробный обзор теоретических работ представлен в докторской диссертации Д. А. Брацуна [86].

Среди множества реакций особое место в хемогидродинамике отводится реакции типа $A + B \rightarrow C$. Обладая простой кинетикой такая реакция используется при лабораторном моделировании различных технологических процессов, в частности: секвестрации CO_2 [87–89], нефтедобычи [90], подземного захоронения отходов [91]. Подробно преимущества реакции типа $A + B \rightarrow C$ при моделировании различных технологических процессов обсуждаются в обзорной статье [92].

Особое место среди исследуемых реакций типа $A + B \rightarrow C$ уделяет-

ся реакции нейтрализации. Одними из первых работ, посвящённых изучению влияния нейтрализации на процессы массопереноса, являются работы [93–95]. Авторы рассматривают реакцию, протекающую как на границе раздела фаз, так и в объёме. В [93] рассмотрен процесс экстракции уксусной кислоты из верхнего слоя, образованного раствором изобутилового спирта, в нижний слой, состоящий из водного раствора гидроксида натрия. Впервые обнаружено, что конвекция ведёт к ускорению реакции: интенсивность массопереноса в несколько раз превышала значения, полученные в рамках классической теории. Также в ходе нейтрализации наблюдались неожиданные структуры. На границе двух фаз формировалась некоторая спонтанная поверхностная активность, характеризующаяся тремя основными типами явлений: рябь и колебания границы раздела, потоки и мелкие капли, стекающие с границы раздела, а также спонтанное эмульгирование, которые в теории предсказаны не были. Влияние реакции нейтрализации на процессы массопереноса карбоновых кислот в присутствии межфазной неустойчивости изучено в работах А. А. Ермакова [94,95]. Однако, основное внимание автора было сконцентрировано не на структурообразовании, а на построении кинетических законов переноса массы и тепла через границу раздела фаз.

Новые эффекты, связанные с взаимодействием реакции нейтрализации и границы раздела «жидкость–жидкость» в двухслойной системе, помещённой в ячейку Хеле–Шоу, рассмотрены в [96–103]. В серии работ [96–99] авторы обнаружили, что смена реагентов и их начальных концентраций ведёт к смене типа возникающих конвективных структур. В частности, в экспериментальной работе [96] рассмотрена двухслойная система, один слой которой содержал карбоновую кислоту, растворённую в изобутиловом спирте, а другой — водный раствор гидроксида натрия. В ходе реакции обнаружено неупорядоченное распространение конвективных пальчиковых структур в нижнем слое, что является типичным для такого рода систем. Ввиду того, что плотность поступающей из верхнего слоя кислоты больше плотности основания, то подобное явление трактовалось как

возникновение RT-конвекции [97, 98]. Замена основания в [99] привела к кардинальной смене наблюдаемых структур. Авторы обнаружили возникновение идеальной периодической системы конвективных ячеек, локализованных между границей раздела и фронтом реакции. Структура представляла собой набор расширяющихся в сторону от границы раздела ячеек, один конец которых продолжал примыкать к межфазной границе, а другой — смещался в противоположную сторону. Для этой системы была построена теоретическая модель [100], в рамках которой удалось показать, что необычную регулярность структуре придаёт баланс между неустойчивостями Рэлея–Тейлора и Рэлея–Бенара. Также в случае несмешивающихся систем важную роль могут играть механизмы неустойчивости, связанные с деформацией межфазной границы, вызванной либо разностью концентраций реагентов [81, 102], либо разностью в скорости процессов адсорбции-десорбции [103].

1.3.2. Смешивающиеся системы

Совершенно другая ситуация наблюдается в системах смешивающихся жидкостей. В отсутствие межфазной границы основным источником формирования конвективного движения служат гравитационные механизмы, действующие при наличии неустойчивой стратификации жидкостей по плотности. Сюда относится классическая RT-конвекция, а также неустойчивости семейства двойной диффузии: DDC, DLC-конвекции [21]. Во всех случаях изначально плоская граница между жидкостями деформируется, что приводит к образованию нерегулярной пальчиковой структуры, симметрично распространяющейся по обе стороны от начальной линии контакта фаз. Экспериментально и теоретически было показано, что наличие в системе химической реакции может оказать существенное влияние на эти неустойчивости.

Большинство экспериментальных работ в этой области принадлежат бельгийской группе исследователей [104–108]. В [104] численно и экспериментально исследованы гравитационные механизмы, приводящие к де-

стабилизации двухслойной системы с последующим формированием пальчиковой структуры. Рассматриваемая система состояла из водного раствора соляной кислоты HCl, находящейся поверх эквимольного (с равной мольной концентрацией) водного раствора гидроксида натрия NaOH. Эксперименты проводились в узком диапазоне концентраций реагентов $C_m = (0.1 \div 1)$ моль/л. В работе преобладающая роль в формировании пальчиковой структуры отводится механизму неустойчивости двойной диффузии. Количественное согласование теоретических и экспериментальных данных позволило однозначно верифицировать используемую в численном счёте модель «реакция-диффузия-конвекция».

Позже реакция была исследована и для других пар реагентов [106]. В верхнем слое по-прежнему находилась соляная кислота с фиксированной концентрацией, равной $C_m = (0.1 \div 1)$ моль/л, а в нижнем — одна из щелочей: гидроксид лития, натрия, калия или цезия. В работе изучено влияние отношения концентраций, коэффициентов диффузии и концентрационного расширения реагентов на формирование и скорость распространения пальчиковой структуры. Также рассмотрен вопрос о влиянии тепловыделения вследствие экзотермичности реакции. Показано, что температурные эффекты в возникновении неустойчивости являются не определяющими.

Сравнительный анализ механизмов формирования RT, DDC, DLC-конвекций в системах с реакцией и без приведён в [105]. На примере реакции между водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия рассмотрено три случая. Первый, когда стратификация жидкостей изначально неустойчива, то есть более плотный реагент находится над менее плотным (Рис. 1.4 а). Варьируя концентрации реагентов, в верхнем слое могла быть как кислота, так и щёлочь. Вторым случаем, когда менее плотная щёлочь находилась над более плотной кислотой (Рис. 1.4 б) и третий — менее плотная кислота находилась над более плотной щёлочью (Рис. 1.4 в). Во всех экспериментах возникающая пальчиковая структура была асимметрична относительно начальной линии контакта жидкостей. В отличие от безреакционного случая, (Рис. 1.4 г, д, е) структура распространялась

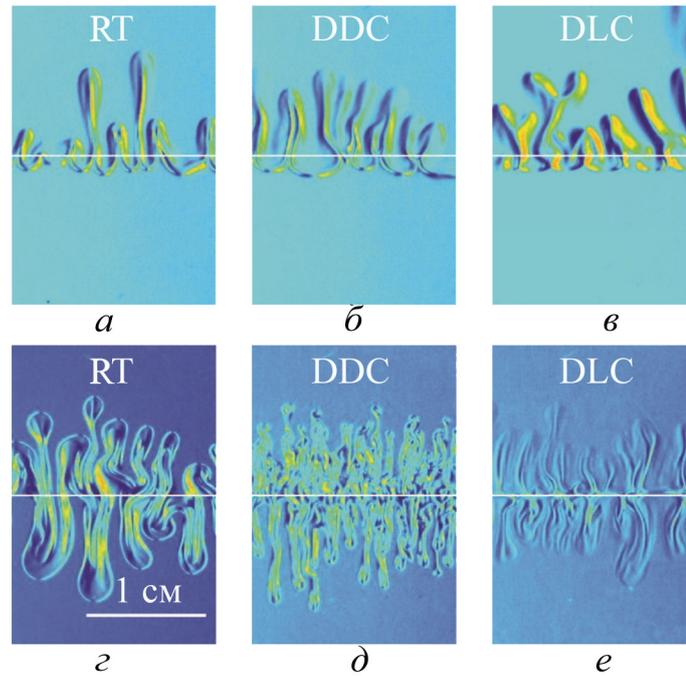


Рис. 1.4. Пальчиковые структуры, формирующиеся вследствие различных типов неустойчивости в *a*, *б*, *в* — реакционных и *г*, *д*, *е* — безреакционных системах [105].

преимущественно вверх. Авторы объясняют это тем, что образующаяся в результате реакции соль обладает плотностью, значительно отличающейся от плотности исходных реагентов, что приводит к модификации общего профиля плотности системы и, как следствие, к нарушению симметрии в распространении пальчиковой структуры. Предложенный механизм нарушения симметрии был подтверждён численно.

Наконец, в [108], основываясь на изучении асимптотики больших времён эволюции системы, была получена общая классификация всех возможных профилей плотности (62 профиля), реализующихся в смешивающихся двухслойных системах с реакцией типа $A + B \rightarrow C$ при различных соотношениях коэффициентов диффузии и концентрационного расширения реагентов и продукта реакции. На полученных картах выделены области параметров, при которых формируются DLC, DDC и RT-конвекции. Полагаясь на полученную классификацию авторы делают выводы о возможности развития конвективного движения в той или иной паре реагентов. Однако, без учёта уравнений движения, то есть без решения полной задачи

об устойчивости, корректность такого подхода весьма сомнительна.

1.4. Основные выводы по главе

Среди множества задач химической гидродинамики особое внимание исследователей обращено к проблеме гидродинамической устойчивости двухслойной системы реагирующих жидкостей. Особое место отводится исследованию реакции типа $A + B \rightarrow C$, в частности реакции нейтрализации. В литературе рассмотрены два типа систем — смешивающиеся и несмешивающиеся. В обоих случаях на границе реагентов наблюдается формирование пальчиковой структуры, которая оказывает влияние как на интенсивность массопереноса, так и на скорость протекания реакции. Смена типа реагентов и их начальных концентраций приводит к изменению длины волны возникающих структур и скорости их распространения. Все эти изменения не являются качественными, в том смысле, что возникающие структуры типичны для такого рода систем и мало чем отличаются друг от друга. Удивительным открытием было обнаружение в несмешивающихся системах упорядоченной ячеистой структуры, чего в смешивающихся системах так и не наблюдалось.

Большинство существующих работ, посвящённых исследованию структурообразования и конвективных течений в двухслойных системах в условиях протекания реакции нейтрализации, носят фрагментарный и описательный характер. Единого подхода с точки зрения гидродинамики до сих пор не выработано. Исключение составляет работа [108], где была предпринята попытка построения обобщённого подхода к описанию данной проблемы, однако задача решалась на основе уравнений реакции-диффузии, без учёта конвекции. В связи с чем применять предложенную авторами классификацию к реальным системам не представляется возможным.

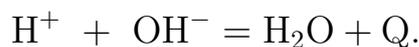
Таким образом, ввиду отрывочности экспериментальных данных и их малого объёма, недостаточного для понимания гидродинамических аспектов проблемы и их взаимосвязи с процессами реакции-диффузии, целью на-

стоящей диссертации является исследование гидродинамической неустойчивости, структуры и эволюции конвективного течения, возникающего в двухслойной системе смешивающихся жидкостей в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации.

2. Устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в условиях протекания реакции нейтрализации

Как было показано в главе 1, химическая реакция нейтрализации, протекающая в двухслойной системе смешивающихся жидкостей, за счёт изменения физико-химических параметров реагентов и продуктов реакции, может стать причиной возникновения на границе слоёв различных типов гидродинамической неустойчивости, оказывающих влияние на процессы тепло- и массопереноса в системе. В настоящей главе экспериментально исследована устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу, в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации.

Под нейтрализацией понимают взаимодействие ионов водорода H^+ и гидроксила OH^- , возникающих в процессе диссоциации водных растворов кислоты и основания соответственно, с последующим образованием молекулы воды H_2O и тепла Q . Стандартная энтальпия образования реакции нейтрализации при нормальных условиях равна $\Delta H = 57.22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Величина ΔH не зависит от исходных веществ и определяется при взаимодействии *любых* кислот и оснований следующей реакцией:



Нейтрализация является одной из самых быстрых реакций (продукт реакции образуется сразу же после столкновения ионов). Скорость реакции v_r (скорость изменения концентрации реагента или продукта реакции за единицу времени) в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведённым в некоторые степени:

$$v_r = k[C_a]^n[C_b]^m,$$

где C_a и C_b — концентрации исходных реагентов, k — константа скорости реакции (для нейтрализации $k = 1.4 \times 10^{11}$ л·моль⁻¹·с⁻¹), числа n и m определяются порядком реакции. При реакции одномолярных кислоты и основания значение v_r совпадает со значением константы реакции. Ввиду высокой скорости в двухслойных системах при соприкосновении реагентов в зоне их контакта немедленно формируется фронт реакции (реакционная зона), то есть реакция протекает не во всём объёме, а фронтально. На фронте скорость реакции и концентрация образующегося продукта максимальны. Ввиду высокой скорости, характерное время реакции очень маленькое и составляет $\tau_r = 10^{-11}$ с. Другие характерные времена рассматриваемой системы, такие как вязкое τ_ν и диффузионное τ_D , оказываются много больше:

$$\tau_\nu = \frac{L^2}{\nu} \approx \frac{10^1 \text{ см}^2}{10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}} \approx 10^3 \text{ с}, \quad (2.1)$$

$$\tau_D = \frac{L^2}{D} \approx \frac{10^1 \text{ см}^2}{10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}} \approx 10^6 \text{ с}, \quad (2.2)$$

$$\tau_r \ll \tau_\nu \ll \tau_D, \quad (2.3)$$

где L — характерный размер, оценённый по ширине используемой в исследовании ячейки, ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии.

Задача именно в такой постановке рассматривалась в работах [104–108], основные результаты которых подробно описаны в главе 1. Однако, обобщённого экспериментального исследования до сих пор не проводилось. В связи с чем целью настоящей главы является систематическое экспериментальное исследование устойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации.

В разделе 2.1 описана установка и методика проведения экспериментов. В 2.2 описаны режимы протекания реакции и механизмы их формирования. Подробно каждый из режимов обсуждается в подразделах 2.2.2, 2.2.3, где исследуются механизмы генерации конвективного движения, ско-

рость и направление распространения фронта реакции, влияние температуры на массообменные процессы, а также обсуждаются новые типы неустойчивости семейства двойной диффузии. Основные выводы по главе представлены в разделе 2.3.

2.1. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Эксперимент выполнен в вертикальной ячейке Хеле–Шоу, образованной двумя плоскопараллельными стёклами с полупрозрачным зеркальным покрытием, разделёнными параллельными вкладышами, которые задают внутренние размеры полости — $9.0 \times 2.4 \times 0.12 \text{ см}^3$ (Рис. 2.1 а). В стенках кюветы вдоль её средней плоскости сделаны неглубокие ($\approx 0.3 \text{ мм}$) горизонтальные канавки, в которые входит свободнодвижущаяся заслонка, раз-

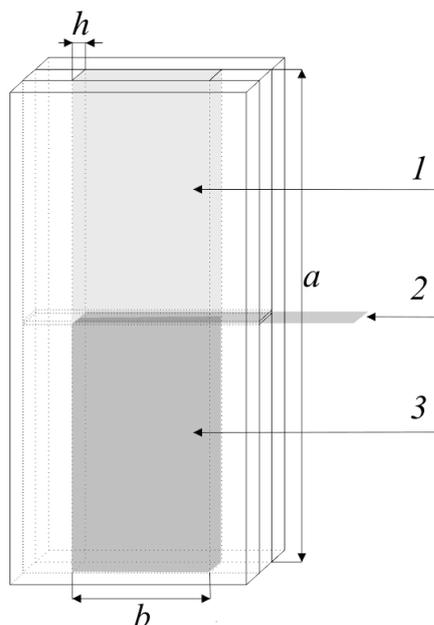


Рис. 2.1. Схема экспериментальной ячейки. 1 — менее плотный раствор; 2 — заслонка, разделяющая слои до контакта; 3 — более плотный раствор.

граничивающая исходные реагента до начала эксперимента, предотвращая преждевременное начало реакции. В ячейке создаётся устойчиво стратифицированная по плотности двухслойная система смешивающихся растворов реагентов.

Один из слоёв образован водным раствором азотной HNO_3 или со-

ляной HCl кислоты, другой — водным раствором гидроксида лития LiOH, натрия NaOH, калия KOH или цезия CsOH. Концентрации растворов варьировались в пределах $C = (0 \div 3)$ моль/л. Некоторые свойства используемых реагентов отражены в таблице 2.1, где $\beta_C = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}$ — коэффициент концентрационного расширения, $D(C) = D_0 + k_D C$ — линейная аппроксимация экспериментально полученной концентрационной зависимости диффузии (методика измерения и расчёт коэффициентов диффузии приведены в приложении А).

Таблица 2.1. Основные свойства реагентов. $\beta_C = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}$ — коэффициент концентрационного расширения [109], $D(C) = D_0 + k_D C$ — линейная аппроксимация экспериментально полученной концентрационной зависимости диффузии (см. приложение А).

Реагент	β_C , литр·моль ⁻¹	$D(C)$, см ² /с
HNO ₃	0.034	$2.93 + 0.11 C$
HCl	0.018	$3.12 + 0.35 C$
LiOH	0.028	$1.49 - 0.195 C$
NaOH	0.043	$1.62 + 0.013 C$
KOH	0.050	$2.69 - 0.051 C$
CsOH	0.132	$2.86 + 0.1 C$

В начале каждого эксперимента кювета до половины объёма заполнялась более плотным раствором (в зависимости от концентрации реагентов, это был либо водный раствор кислоты, либо основания), после чего слой закрывался заслонкой и поверх него наливался менее плотный раствор. Для запуска реакции заслонка аккуратно удалялась из полости ячейки, что приводило к контакту реагентов и образованию горизонтального фронта реакции между ними.

Для комплексного изучения процессов, сопровождающих развитие реакции, одновременно было использовано несколько экспериментальных методик. С помощью интерферометра Физо, собранного по автоколлима-

ционной схеме, было визуализировано распределение показателя преломления. Схема интерферометра представлена на рисунке 2.2.

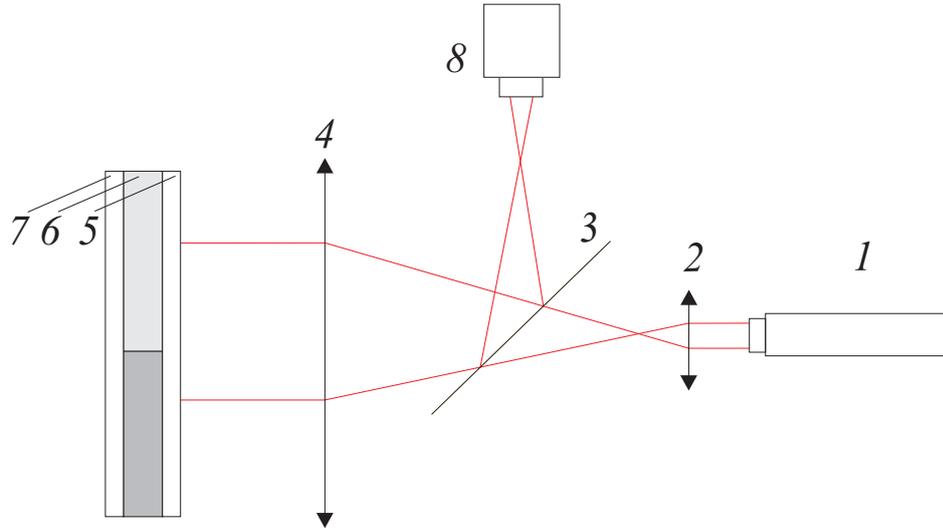


Рис. 2.2. Оптическая схема интерферометра для визуализации распределения показателя преломления: 1 — лазер, 2 — микрообъектив, 3 — полупрозрачное зеркало, 4 — объектив-коллиматор, 5, 7 — плоскопараллельные стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием, 6 — система смешивающихся жидкостей, 8 — цифровая камера с высоким пространственным разрешением.

Узкий пучок света испускается лазером 1, расширяется, проходя через микрообъектив 2, находящийся в фокусе объектива-коллиматора 3. Созданный плоско-параллельный световой поток большого диаметра попадает на измерительную ячейку. Часть света отражается от внутренней полупрозрачной поверхности её передней стенки 5, образуя опорный пучок. Оставшийся световой поток проходит через систему жидкостей 6, расположенную в кювете, и отражается от задней (по ходу луча) стеклянной стенки 7, формируя предметный пучок. Интерференционная картина (в отражённом свете), сформированная обоими пучками (опорным и предметным), наблюдается с помощью камеры Basler-700 с высоким пространственным разрешением 8.

В исследуемой системе изменение показателя преломления происходит за счёт вариации плотности, которая в свою очередь является функ-

цией множества переменных:

$$\rho = \rho(T, C_a, C_b, C_s),$$

где ρ — плотность, T — температура, C_a, C_b, C_s — мольная концентрация водного раствора кислоты, основания и соли соответственно. Таким образом, величина результирующей плотности системы определяется двумя механизмами: концентрационным (ввиду изменения концентраций реагентов и продукта реакции), который характеризуется концентрационным числом Рэлея Ra_C :

$$Ra_C = \frac{g\beta_C\Delta Ch^3}{\nu D},$$

где g — ускорение свободного падения, β_C — коэффициент концентрационного расширения, ΔC — характерное изменение концентрации, ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии; и тепловым (вследствие экзотермического характера реакции нейтрализации), характеризующимся тепловым числом Рэлея Ra_T :

$$Ra_T = \frac{g\beta_T\Delta Th^3}{\nu\chi},$$

где β_T — коэффициент теплового расширения, ΔT — характерное изменение температуры, χ — коэффициент температуропроводности. Изменение концентрации используемых реагентов варьировалось в пределах рабочего диапазона, поэтому величина $\Delta C \approx 10^0$ моль/л. Предварительные измерения температуры показали, что в ходе реакции максимальный нагрев происходит на фронте реакции и составляет не более $\Delta T \approx 10^1$ К (подробно анализ температурных измерений будет обсуждаться далее в разделах 2.2.2.3 и 2.2.3.2). Оценим вклад каждого механизма в результирующую плотность системы:

$$\frac{Ra_C}{Ra_T} = \frac{\beta_C\Delta C\chi}{\beta_T\Delta TD} \approx \quad (2.4)$$

$$\frac{10^{-2} \text{ л/моль} \cdot 10^0 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}}{10^{-4} \text{ К}^{-1} \cdot 10^1 \text{ К} \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}} \approx 10^3.$$

Согласно оценке (2.4) вклад теплового механизма мал по сравнению с концентрационным даже при достаточно больших изменениях температуры.

В таком случае полученные интерферограммы качественно отражают распределение плотности, обусловленное изменением концентраций реагентов и продукта реакции. Вследствие того, что система является многокомпонентной, получить количественные данные о распределении плотности каждого из веществ с помощью предложенного метода невозможно. В исследуемой системе исходные реагенты разделены реакционной зоной так, что диффундировать друг в друга не могут. Процесс взаимной диффузии над фронтом реакции происходит между солью и верхним реагентом, ниже фронта — между солью и нижним реагентом. Таким образом, в областях выше и ниже фронта реакции содержатся три компонента (вода, реагент и соль). Задача о восстановлении профиля плотности в тройной смеси достаточно распространена и, как показывает литературный поиск [110–112], успешно решается при использовании метода двухлучевой интерферометрии. Однако, в настоящем исследовании основная цель применения интерферометра заключалась не в получении количественной информации о распределении плотности, а в визуализации структуры конвективного движения. Благодаря большим числам Шмидта Sc , характерным для изучаемой системы, это становится возможным и при использовании однолучевого интерферометра. Оценим значение Sc :

$$Sc = \frac{\tau_D}{\tau_\nu} = \frac{L^2 \nu}{D L^2} = \frac{\nu}{D} \approx \frac{10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}}{10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}} \approx 10^3, \quad (2.5)$$

где τ_D, τ_ν — характерное диффузионное и вязкое время соответственно, ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии. Таким образом, вследствие больших чисел Шмидта линии концентрации оказываются «вмороженными» в движущийся объём жидкости, поэтому однолучевой интерферометр, помимо визуализации распределения плотности в системе, также позволяет определять структуру возникающего конвективного движения и следить за его эволюцией.

Для визуализации пространственного распределения реагентов и продукта реакции использовался универсальный кислотно-щелочной индикатор РКС. Индикатор представляет собой комбинацию нескольких инди-

каторов (тимоловой синий, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий, фенолфталеин, тропеолин ОО, бромкрезоловый зелёный и бромкрезоловый пурпурный), каждый из которых изменяет цвет в определённом интервале перехода pH . Именно поэтому универсальный индикатор изменяет

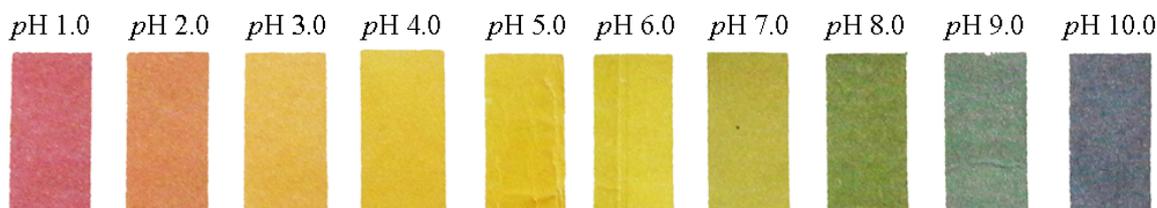


Рис. 2.3. Цветовая шкала уровня кислотности pH для универсального индикатора РКС.

цвет в широком диапазоне значений $pH=(1\div 10)$ (Рис. 2.3). Цвета от жёлтого до красного указывают на кислую среду, цвета от светлого до темно-синего указывают на щелочную среду, а зелёный цвет указывает на то, что раствор является нейтральным. Преимущество универсального индикатора состоит в том, что он обеспечивает получение изображения с чёткой границей между реагентами и продуктом реакции. Индикатор был приготовлен на основе водного раствора этилового спирта с массовой концентрацией $w = 80 \%$. В конечном итоге начальная концентрация и плотность индикатора в растворе спирта составляли $C_i = 2 \times 10^{-4}$ мол/л и $\rho_i = 0.849$ г/см³ соответственно. Индикатор добавлялся к растворам реагентов до начала эксперимента. Для получения высококонтрастной визуализации распределения pH ячейка Хеле–Шоу освещалась источником рассеянного белого света. Изображения регистрировались цифровой камерой с высоким пространственным разрешением Nikon D 5200.

Ввиду того, что физико-химические параметры индикатора отличаются от свойств используемых реагентов, их присутствие в системе может повлиять на конвективные потоки посредством формирования дополнительных градиентов плотности (например, вследствие неустойчивостей двойной диффузии). В ряде работ [104, 113] как экспериментально, так и численно показано, что присутствие индикаторов в системе приводит к

формированию гидродинамических неустойчивостей, которые не наблюдаются в их отсутствие. В связи с этим дополнительно изучено влияние универсального индикатора РКС на устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей при реакции нейтрализации. Показано, что добавление в систему спиртового раствора индикатора с объёмной концентрацией до $C_V < 0.2 \%$ (в двухслойной системе, общим объёмом $V = 4$ мл, содержание индикатора не превышало $V = 8$ мкл) не сказывается на устойчивости системы. Несмотря на то, что такие концентрации ничтожно малы, их достаточно для получения качественной визуализации. Подробно исследование влияния индикатора на устойчивость двухслойной системы обсуждается в [8].

Для визуализации структуры течения использовались светорассеивающие частицы и световой нож. Частицы представляли собой полые стеклянные сферы с серебряным покрытием. Их средний диаметр составлял $d \sim 20$ мкм. Частицы добавлялись к растворам реагентов на стадии их приготовления. Объёмная концентрация частиц в растворе не превышала $V = 10^{-3} \%$. Ввиду того, что плотность частиц изменялась в широком диапазоне, необходимая фракция, с нейтральной плавучестью, отбиралась в процессе предварительного сепарирования. Частицы помещались в сосуд с водой на 1 час (характерное время эксперимента). Под действием гравитационных сил происходило расслоение частиц по глубине слоя воды: тяжёлая фракция оседала на дно, лёгкая — всплывала на поверхность. Фракция с нейтральной плавучестью отбиралась из средней части слоя с помощью шприца. Использование фракции с нейтральной плавучестью позволило добиться равномерного распределения трассеров в ячейке и исключить возникновение дополнительных движений частиц, обусловленных действием сил плавучести.

На рисунке 2.4 представлена оптическая схема блока визуализации распределения скорости. Лазером 1 и линзой 2 создавался световой нож. С помощью зеркала 3 нож заводился в экспериментальную ячейку через её прозрачное дно (как показано на рисунке 2.4). Проходя вдоль средней

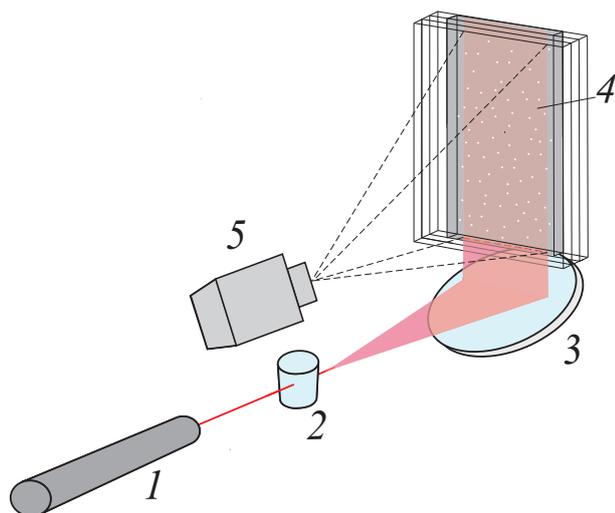


Рис. 2.4. Оптическая схема блока визуализации распределения скорости: 1 — лазер, 2 — линза, 3 — зеркало, 4 — ячейка, заполненная исследуемой системой жидкостей со светорассеивающими частицами, 5 — видеокамера.

плоскости ячейки, заполненной исследуемой системой жидкостей 4, световой нож подсвечивал находящиеся в ячейке светорассеивающие частицы. Видеозапись движения частиц велась с помощью камеры Basler-700 с высоким пространственно-временным разрешением 5. Полученная видеозапись обрабатывалась с помощью программы DigiFlow, которая позволяла получать трековые снимки. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре (24 ± 1) °С.

Изменения температуры, обусловленные тепловыделением вследствие экзотермического характера реакции нейтрализации, исследовались с помощью дифференциальной медь-константановой термопары (Рис. 2.5). Диаметр используемой проволоки $d = 0.15$ см. Провода термопары расположены внутри металлической трубки с внешним диаметром $d = 0.7$ см, заполненной химически стойким герметиком. Снаружи трубки находился только спай термопары. Трубка крепилась к вертикальной подвижке, позволявшей менять вертикальную координату спаия с точностью 0.01 см.

Изнутри корпус термопары был заполнен герметиком, который выполнял роль теплоизолятора. Диаметр спаия составлял $d = 0.035$ см. Данные с термопары передавались на аналого-цифровой преобразователь фирмы National Instruments. Частота опроса термопары составляла 5 Гц. Кон-

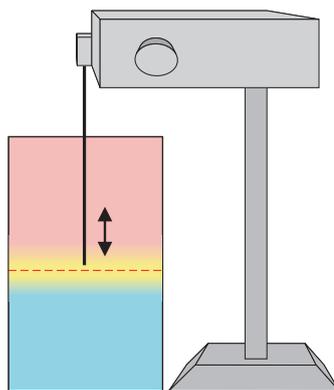


Рис. 2.5. Схема расположения термопары (масштаб не соблюден).

трольный спай находился в термостате при фиксированной температуре. Точность полученных результатов контролировалась путём многократного повторения эксперимента и измерений.

2.2. Режимы протекания реакции

Анализ результатов экспериментов, проведённых для различных пар реагентов, показал, что протекание реакции и развитие конвективной неустойчивости существенно зависит от исходных концентраций. В целом можно выделить два основных режима развития реакции: диффузионный (ДР) и конвективный (КР).

ДР протекания реакции проиллюстрирован на рисунке 2.6. В левом столбце представлена серия интерферограмм, отражающая распределение плотности, в правом — серия фотографий, иллюстрирующая распределение pH в различные моменты времени. В данном режиме после контакта реагентов в верхнем слое образуются всплывающие плюмы, приводящие к возникновению очень слабого конвективного движения, скорость которого была оценена по скорости смещения интерференционных полос ($v \approx 0.005$ см/с). Далее на границе между слоями формируется гидродинамически устойчивая переходная зона, расширяющаяся со временем. В течение всего эксперимента интерференционные полосы внутри данной зоны остаются недеформированными, что указывает на отсутствие конвективного движения. Соответственно в пределах переходной зоны диффузия явля-

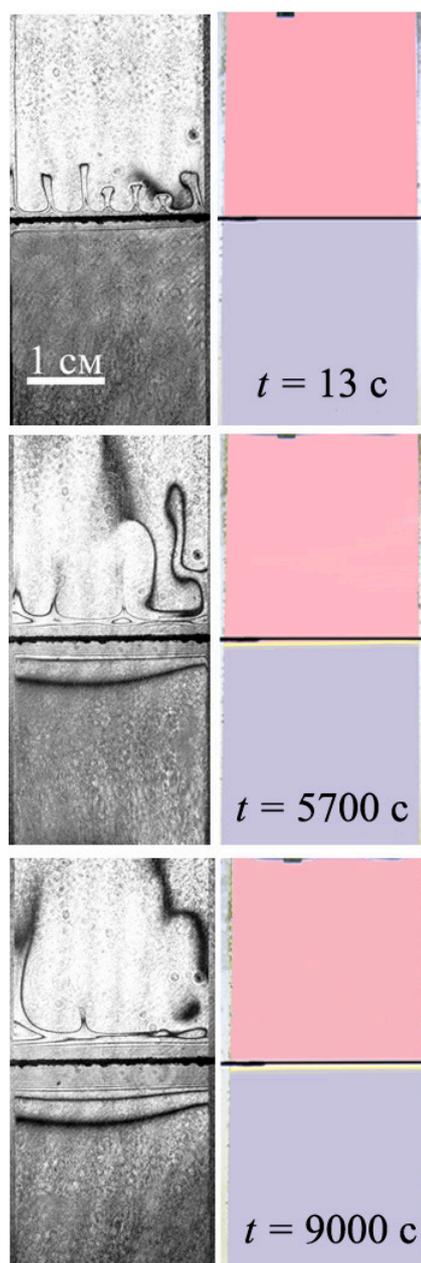


Рис. 2.6. Диффузионный режим реакции. Визуализация распределения плотности и pH в различные моменты времени. Система на основе водных растворов HNO_3 ($C_a = 1$ моль/л) и $NaOH$ ($C_b = 2$ моль/л). Чёрная горизонтальная черта — место контакта реагентов в начальный момент времени.

ется единственным механизмом массопереноса. Распределение pH системы на протяжении всего опыта изменяется слабо. К завершению эксперимента верхний и нижний слои по-прежнему имеют однородную окраску, что свидетельствует о медленном расходе реагентов и образовании продукта реакции. Индикаторные снимки также позволяют установить местоположение реакционного фронта. Ввиду того, что именно на фронте концентрация образуемой соли максимальна, он визуализируется жёлтым цветом (кислотность среды близка к нейтральной). Основываясь на сравнении интерферограмм и снимков, демонстрирующих распределение pH , заключаем,

что фронт реакции находится внутри устойчиво стратифицированной переходной зоны, внутри которой перенос реагентов осуществляется исключительно за счёт процессов диффузии. Вследствие этого, расход реагентов и образование продукта происходят очень медленно, так как ионам (H^+ , OH^-) требуется значительное время на то, чтобы достичь фронта и столкнуться. Согласно экспериментальным данным, полное время протекания реакции составляет порядка $10^4 - 10^5$ с. Скорость реакции, рассчитанная по этому времени, равна $v_r \approx 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$. В силу того, что время реакции и диффузионное, рассчитанное по вертикальному размеру ячейки, близки, заключаем, что основным механизмом массопереноса в данном режиме действительно является диффузия, и, несмотря на наличие слабого конвективного движения, данный режим реакции может называться диффузионным.

Протекание реакции в КР отличается существенно. Данный режим проиллюстрирован на рисунке 2.7. Левый столбец отражает распределение плотности, посередине — поле скорости, правый — распределение $p\text{H}$ в различные моменты времени. После контакта реагентов в верхнем слое зарождаются всплывающие плюмы. В отличие от ДР они быстро достигают верхней границы ячейки. При этом во всём верхнем слое развивается конвективное движение, интенсифицирующее массообменные процессы вблизи реакционного фронта, обеспечивая при этом непрерывную поставку реагентов и отвод образующейся соли. Жидкость в области ниже фронта реакции остаётся неподвижной. С течением времени фронт быстро перемещается вниз. На фотографиях, визуализирующих распределение $p\text{H}$, видно, что за короткое время ($t = 700$ с) большая часть реагентов израсходована. Верхний слой системы преимущественно содержит образовавшуюся соль, о чем свидетельствует оранжевая окраска индикатора (слабокислая среда). Когда фронт достигает нижней границы ячейки, реагенты оказываются полностью израсходованными и реакция прекращается. Характерное время реакции составляет от 5 до 15 минут (в зависимости от исходных концентраций реагентов). Скорость реакции, рассчитанная по данному време-

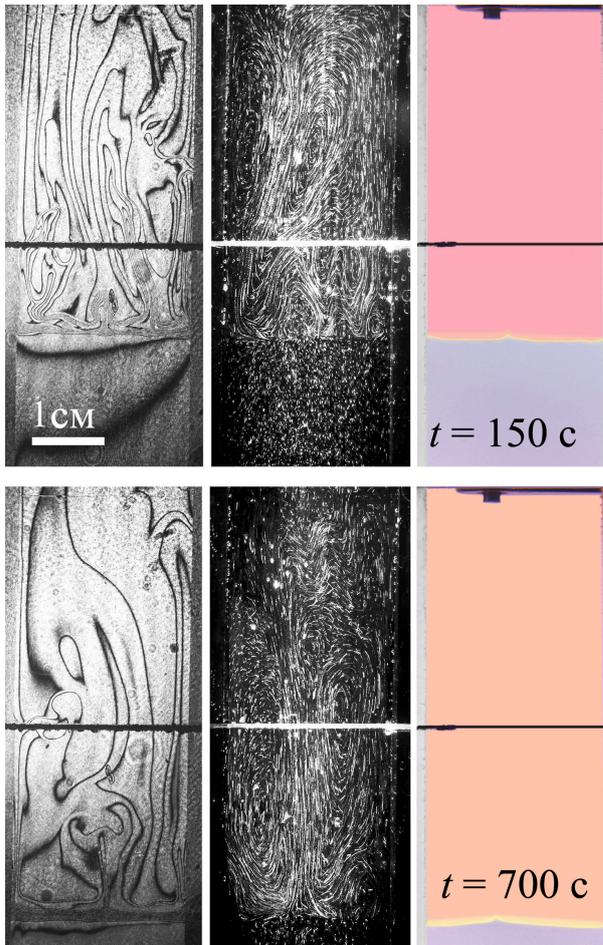


Рис. 2.7. Конвективный режим реакции. Визуализация распределения плотности, скорости и pH в различные моменты времени. Система на основе водных растворов HNO_3 ($C_a = 1.5$ моль/л) и $NaOH$ ($C_b = 1.4$ моль/л).

ни, равна $v_r \approx 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, что на два порядка превышает значение скорости реакции, полученное для ДР.

Визуализация реагентов с помощью индикатора также позволила изучить динамику фронта реакции. Зависимость координаты положения фронта x_f от времени для обоих режимов представлена на рисунке 2.8. Ось абсцисс направлена вертикально вверх. Фронт реакции в рамках КР распространяется значительно быстрее, чем при ДР, что обусловлено различием в механизме переноса веществ вблизи фронта реакции. Порядок скорости реакционного фронта при выбранных концентрациях в КР составляет $v_f \approx 10^{-2}$ см/с, в ДР — $v_f \approx 10^{-4}$ см/с.

2.2.1. Механизм формирования режимов реакции

Существование режимов может быть объяснено следующим физическим механизмом. В начальный момент времени (сразу после контакта

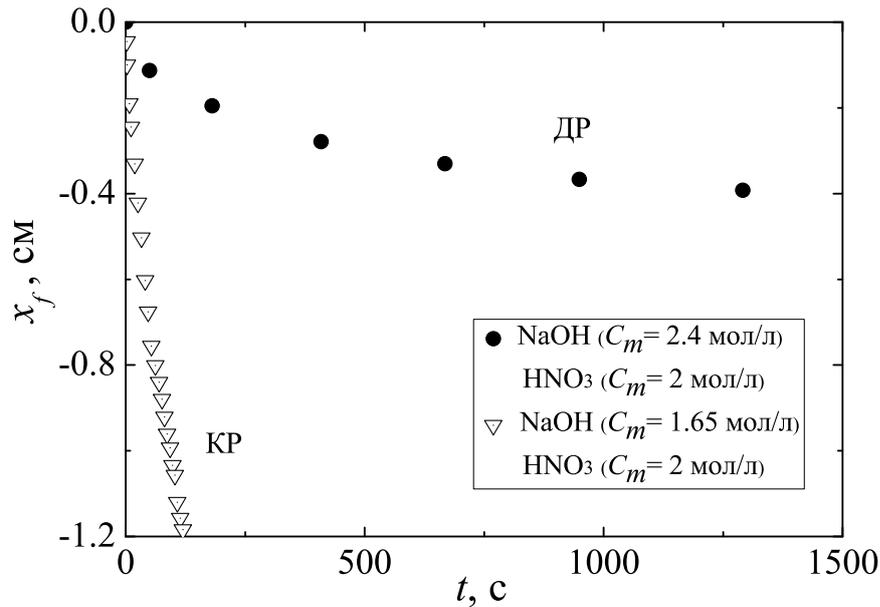


Рис. 2.8. Зависимость координаты фронта реакции от времени при различных режимах протекания реакции. $x_f = 0$ см — координата контакта растворов в начальный момент времени.

слоёв) вследствие диффузии веществ формируется тонкая реакционная зона, внутри которой после осуществления реакции остаётся водный раствор соли и одного из реагентов, взятого в избытке (в случае неэквимольных растворов). Если плотность сформированной зоны меньше плотности верхнего слоя, то вследствие RT-конвекции она немедленно всплывает, образуя наблюдаемые в эксперименте плюмы. Подносимые конвективным движением новые порции верхнего реагента вступают в реакцию, вновь образуя тонкую реакционную зону, которая по тем же причинам снова всплывает и ситуация повторяется. В результате в верхнем слое формируется интенсивное конвективное движение, непрерывно поставляющее реагент в зону реакции и обеспечивающее отвод продукта. В противоположном случае, если плотность формирующейся реакционной зоны больше плотности верхнего слоя, то стратификация системы жидкостей по плотности остаётся устойчивой, что ведёт к сохранению механического равновесия в системе. В этом случае между реагентами формируется переходная зона, разделяющая их, вертикальный размер которой увеличивается по мере протекания реакции. Поскольку в отсутствие конвективного движения подвод реагентов в пре-

делах этой зоны осуществляется лишь за счёт процессов диффузии, то и скорость протекания реакции оказывается на несколько порядков ниже, чем в КР.

Сценарий протекания реакции в двухслойных системах с реагентами различной начальной концентрации определяется безразмерным параметром, отражающим устойчивость реакционной зоны:

$$K_\rho = \frac{\rho_{rz}}{\rho_{up}}, \quad (2.6)$$

где ρ_{up} — плотность верхнего слоя системы, ρ_{rz} — плотность реакционной зоны, которая может быть вычислена по формуле:

$$\rho_{rz} = \rho_0[1 + \beta_s C_s + \beta_{res} C_{res}], \quad (2.7)$$

где ρ_0 — плотность растворителя, в рассматриваемом случае воды, β_s , β_{res} — коэффициенты концентрационного расширения продукта реакции и реагента, который был взят в избытке и остался в реакционной зоне непрореагировавшим, соответственно. Концентрации оставшегося реагента и продукта реакции могут быть найдены из следующих соотношений:

$$C_{res} = \frac{(C_{max} - C_{min})}{\delta_D} \quad (2.8)$$

$$C_s = \frac{C_{min}}{\delta_D}, \quad (2.9)$$

где C_{min} и C_{max} максимальная и минимальная начальные концентрации в паре реагентов, $\delta_D = \frac{D_{slow}}{D_{fast}} + 1$ — отношение коэффициентов диффузии медленнодиффундирующего реагента к быстро диффундирующему. Коэффициенты диффузии необходимо брать с учётом их зависимости от концентрации (Таб. 2.1).

Величина рассчитанного таким образом параметра K_ρ однозначно определяет сценарий развития реакции. Если $K_\rho < 1$, то плотность реакционной зоны оказывается меньше плотности верхнего слоя системы, что неизбежно ведёт к РТ-конвекции и КР протекания реакции, при $K_\rho > 1$ система остаётся устойчивой, а массоперенос вблизи фронта осуществляется преимущественно за счёт диффузии, что указывает на ДР протекания

реакции. Предложенный безразмерный параметр был рассчитан для всех пар реагентов в пределах рабочего диапазона концентраций. По результатам расчётов были получены поверхности, характеризующие зависимость параметра K_ρ от начальных концентраций реагентов и коэффициента концентрационного расширения. В качестве примера на рисунке 2.9 представлена поверхность, рассчитанная для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$.

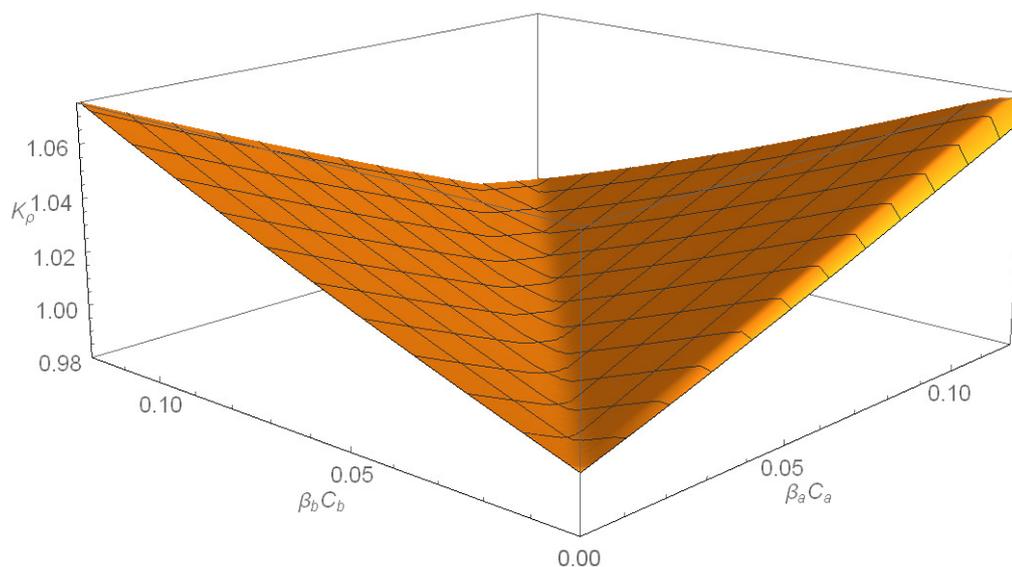


Рис. 2.9. Зависимость K_ρ от начальных концентраций и коэффициентов концентрационного расширения реагентов, рассчитанная для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$.

Ввиду того, что K_ρ определяется отношением двух близких плотностей, его значение всегда оказывается немного меньше или больше единицы. Изменение K_ρ на 0.001 соответствует изменению концентрации на $C \approx 0.1$ моль/л. Растворы реагентов приготавливались с точностью до 0.001 моль/л, поэтому четвёртая значащая цифра в параметре K_ρ является верной.

Горизонтальный срез, полученный при пересечении поверхности $K_\rho = f(\beta_a C_a, \beta_b C_b)$ с плоскостью $K_\rho = 1$, даёт границу между областями параметров, в которых реализуется КР или ДР. На рисунке 2.10 приведена полученная таким образом карта режимов реакции в координатах начальных концентраций и коэффициентов концентрационного расширения реагентов для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$.

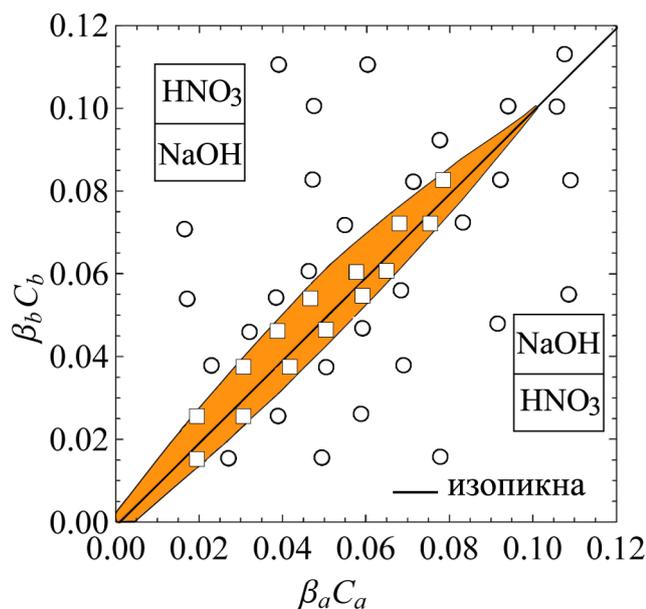


Рис. 2.10. Карта режимов реакции для системы водных растворов HNO_3 - NaOH . Символами на карте обозначены эксперименты, которые были проведены с данной парой реагентов при реакции, протекающей в ДР (○) и КР(□).

Сплошной линией на карте обозначена изопикна — линия равной плотности растворов реагентов. Она делит всё пространство карты на две равные части. В области выше изопикны верхний слой образован кислотой, ниже изопикны — основанием. Расположенная вокруг части изопикны замкнутая зона параметров — область существования КР протекания реакции. При всех остальных концентрациях реализуется ДР. Символами на карте обозначены эксперименты, которые были проведены с данной парой реагентов при реакции, протекающей в ДР (○) или КР(□). Карты режимов реакции для всех пар реагентов, используемых в эксперименте, приведены на рисунке 2.11.

К изменению размера области КР приводит как смена гидроксида (Рис. 2.11 а), так и кислоты (Рис. 2.11 б). Из формулы (2.6) для вычисления K_p видно, что размер области КР зависит от нескольких параметров: отношения коэффициентов диффузии δ_D и коэффициентов концентрационного расширения всех веществ системы, включая продукт реакции. Таким образом, замена любого из реагентов приводит к изменению величины

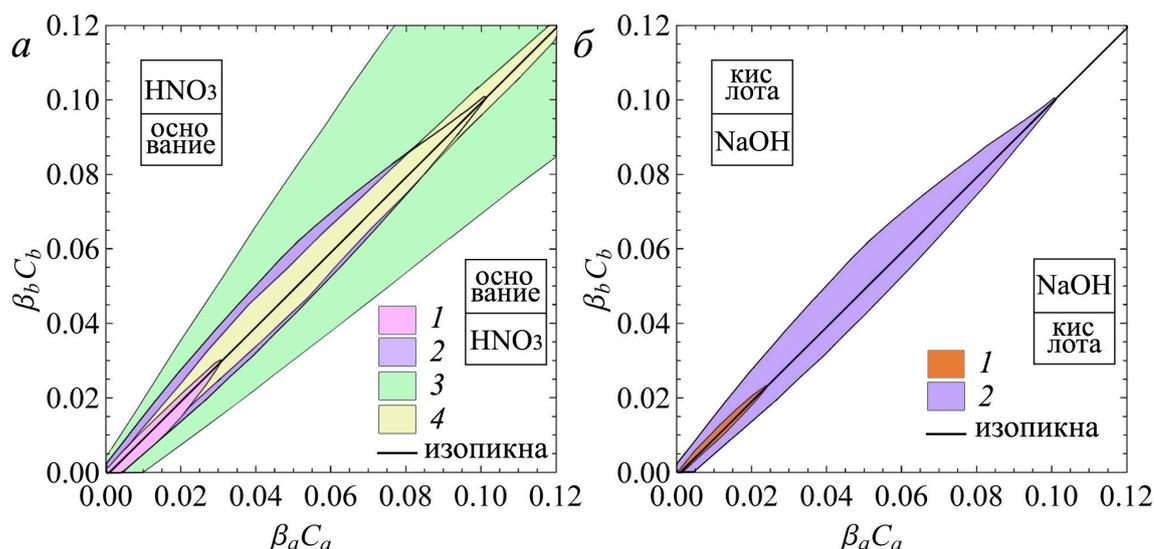


Рис. 2.11. Карты режимов протекания реакции для системы водных растворов: *a* — HNO_3 и 1 — LiOH , 2 — NaOH , 3 — KOH , 4 — CsOH . *б* — NaOH и 1 — HCl , 2 — HNO_3 .

K_ρ , а следовательно и размера области КР. С целью выяснить, как именно последняя зависит от вышеперечисленных управляющих параметров, с помощью программы Wolfram Mathematica было исследовано несколько ситуаций. Полученные результаты представлены в таблице 2.2.

В первом столбце таблицы отражены значения отношения коэффициентов концентрационного расширения основания и соли $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, во втором — отношения коэффициентов концентрационного расширения кислоты и соли $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, в третьем — отношение коэффициентов диффузии исходных реагентов δ_D , в четвёртом — соответствующая карта режимов реакции. Данные карты несут в себе информацию лишь о ширине зоны, занимаемой КР, а сведения о глубине и крутизне склонов этой зоны отсутствуют. В связи с этим в последнем столбце представлены вертикальные срезы, построенные при пересечении поверхности $K_\rho = f(\beta_a C_a, \beta_b C_b)$ с вертикальной плоскостью, проходящей вдоль изопикны. Полученная таким образом зависимость $K_\rho(\beta_b C_b)$ характеризует глубину и крутизну склонов зоны КР. Ввиду того, что на изопикне $\beta_b C_b = \beta_a C_a$, по оси абсцисс могут быть отложены значения любого из реагентов, в нашем случае основания ($\beta_b C_b$).

В первом ряду таблицы представлены результаты, полученные при

Таблица 2.2. Влияние $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, $\frac{\beta_a}{\beta_s}$ и δ_D на размеры области КР, где $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ — отношение коэффициентов концентрационного расширения основания и соли, $\frac{\beta_a}{\beta_s}$ — отношение коэффициентов концентрационного расширения кислоты и соли, δ_D — отношение коэффициентов диффузии исходных реагентов.

$\frac{\beta_b}{\beta_s}$	$\frac{\beta_a}{\beta_s}$	δ_D	Карта режимов	Зависимость $K_p(\beta_b C_b)$
0.78 (—)	0.62	1.6		
0.78 (- -)	0.62	1.6		
0.62 (—)	0.78	1.6		
0.62 (- -)	0.78	1.6		
0.78 (—)	0.62	1.76		
0.78 (- -)	0.62	1.76		

варьировании $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ и фиксированных значениях $\frac{\beta_a}{\beta_s} = 0.62$ и $\delta_D = 1.6$. Во втором ряду — при варьировании $\frac{\beta_a}{\beta_s}$ и фиксированных значениях $\frac{\beta_b}{\beta_s} = 0.78$ и $\delta_D = 1.6$. В третьем — при изменении величины δ_D и фиксированных $\frac{\beta_b}{\beta_s} = 0.78$, $\frac{\beta_a}{\beta_s} = 0.62$. В рассмотренных ситуациях изменение варьируемого параметра составляло 10 %. Согласно результатам рост значений $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, δ_D приводит к увеличению площади и глубины области, занимаемой КР. Причём наибольшая скорость изменения наблюдается в случае варьирования δ_D , наименьшая — $\frac{\beta_b}{\beta_s}$.

В таблице 2.3 представлены значения параметров $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, δ_D для всех пар реагентов (δ_D рассчитан без учёта концентрационной зависимости диффузии). При смене гидроксида в паре с азотной кислотой, от LiOH к CsOH (Рис. 2.11 а), величина $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ возрастает, а отношение $\frac{\beta_a}{\beta_s}$ убывает. Основываясь

Таблица 2.3. Значения параметров $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, δ_D для всех пар реагентов.

Параметр	Пара реагентов				
	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HCl
	LiOH	NaOH	KOH	CsOH	NaOH
$\frac{\beta_b}{\beta_s}$	0.717	0.784	0.806	0.916	1.050
$\frac{\beta_a}{\beta_s}$	0.871	0.618	0.548	0.236	0.440
δ_D	1.50	1.56	1.90	1.97	1.55

на результатах, представленных в таблице 2.2, заключаем, что изменения, вызванные ростом $\frac{\beta_b}{\beta_s}$, компенсируются уменьшением $\frac{\beta_a}{\beta_s}$. В этом случае размер области КР преимущественно зависит от величины δ_D , значение которой растёт в ряду гидроксидов. Увеличение δ_D приводит к уменьшению концентрации соли и избыточного реагента в реакционной зоне после прохождения реакции и, следовательно, к уменьшению безразмерного параметра K_ρ и увеличению области КР, что и наблюдается на рисунке 2.11 а. Однако, это не касается пары HNO₃-CsOH. Заметим, что смена основания

на CsOH приводит к резкому и значительному уменьшению $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, которое не может быть скомпенсировано несущественными изменениями значений $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ и δ_D . Именно поэтому размер и глубина области КР для данной пары реагентов уменьшаются.

Замена азотной кислоты в паре $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$ на соляную (Рис. 2.11 б) также ведёт к уменьшению области КР. При смене кислоты величина δ_D сохраняет своё значение, поэтому основное влияние на размер области КР оказывают $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ и $\frac{\beta_a}{\beta_s}$. Вследствие того, что величина изменения $\frac{\beta_b}{\beta_s}$ мала по сравнению с изменением $\frac{\beta_a}{\beta_s}$, размер области КР в паре с соляной кислотой меньше, чем в паре с азотной.

Карты режимов протекания реакции были верифицированы путём проведения многочисленных экспериментов в каждой из областей. Результаты опытов показывают хорошее согласие с рассчитанными картами режимов, что подтверждает правильность выбора физического механизма наблюдаемых явлений и описывающего их безразмерного параметра. Более того, построение подобных карт ещё до проведения лабораторных опытов позволило предсказать зоны существования обоих режимов, значительно сократив поисковый этап проведения эксперимента. Далее подробно рассмотрим отличительные черты каждого режима.

2.2.2. Диффузионный режим

2.2.2.1. Механизмы генерации конвективного движения

На полученных картах область ДР протекания реакции не является в строгом смысле областью механического равновесия двухслойной системы. Внутри данной области параметров диффузия является лишь преобладающим механизмом переноса вещества вблизи фронта реакции. Однако, при этом сохраняется возможность развития конвективного движения за счёт механизма неустойчивости двойной диффузии (DDC, DLC-конвекция). Действительно, внутри диффузионной зоны существуют массопотоки верхнего и нижнего реагентов по направлению к фронту реакции

(Рис. 2.12). Навстречу им, от фронта вверх и вниз, движется массопоток продукта реакции. Поскольку коэффициенты диффузии всех трёх веществ различны, возникает потенциальная возможность развития неустойчивости двойной диффузии. Причём необходимо сравнивать коэффициенты диффузии в парах «верхний реагент-продукт реакции» и «нижний реагент-продукт реакции», которые по отношению друг к другу являются химически нейтральными.

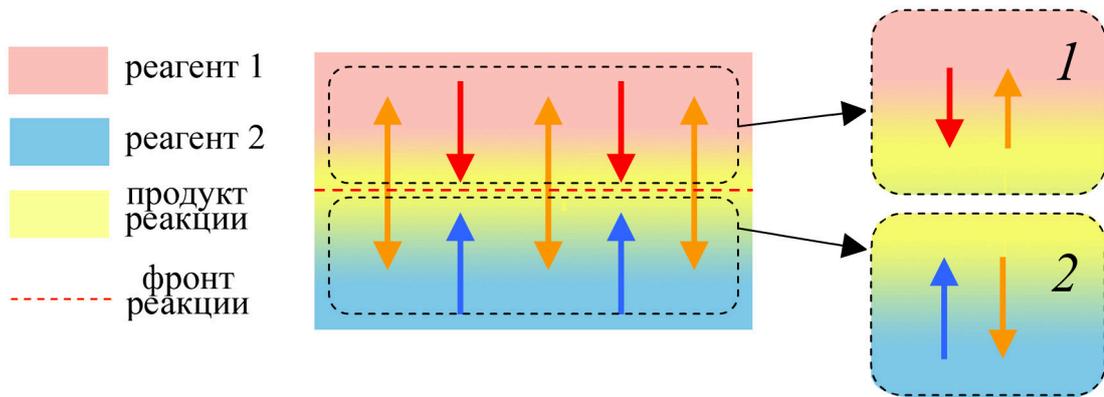


Рис. 2.12. Схема массопотоков реагентов и продукта реакции. Цифрами 1 и 2 обозначены зоны потенциального развития гидродинамической неустойчивости.

Над фронтом реакции встречаются массопотоки верхнего реагента и продукта (1 на Рис. 2.12). Поскольку коэффициенты диффузии обоих реагентов выше, чем у соли, то здесь возможно развитие только DLC-конвекции. Слабое движение в верхнем слое над диффузионной зоной (см. Рис. 2.6) — это проявление данного типа неустойчивости. В нижнем слое системы (зона ниже фронта реакции) встречаются массопотоки нижнего реагента и продукта реакции (2 на Рис. 2.12). Опять же ввиду того, что соль диффундирует медленнее обоих реагентов, в нижнем слое возможно развитие только DDC-конвекции.

Таким образом, при анализе устойчивости наличие реакции не влияет, в первом приближении, на результат. В рассматриваемом случае фронт реакции выступает в роли некой границы, на которой с некоторой скоростью исчезают реагенты и образуется продукт реакции. В связи с чем

можно рассматривать упрощённую модельную ситуацию, пренебрегая влиянием реакции. Устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в ячейке Хеле–Шоу при отсутствии реакции теоретически изучена в [114]. На основе исследования асимптотики больших времён эволюции системы предложена карта, классифицирующая всевозможные неустойчивости, возникающие в исследуемой системе вследствие действия сил плавлучести, в том числе DLC, DDC, и RT-конвекцию. Полученная авторами карта представлена на рисунке 2.13. На карте ось абсцисс определяется

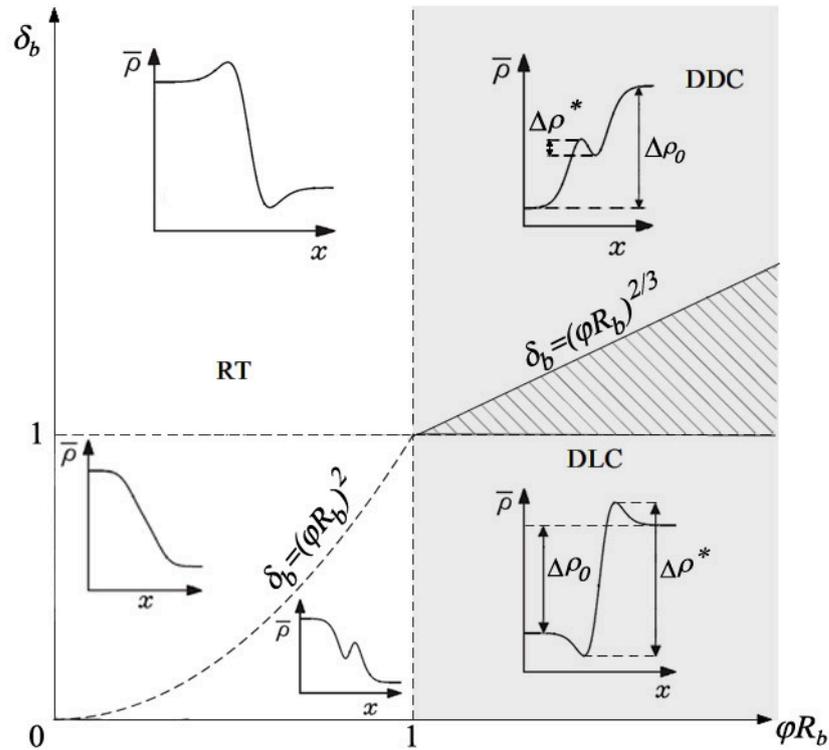


Рис. 2.13. Карта устойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей. На карте изображены всевозможные профили плотности (5 штук), которые могут быть реализованы в безреакционном случае. Заштрихованная зона — область механического равновесия системы [114].

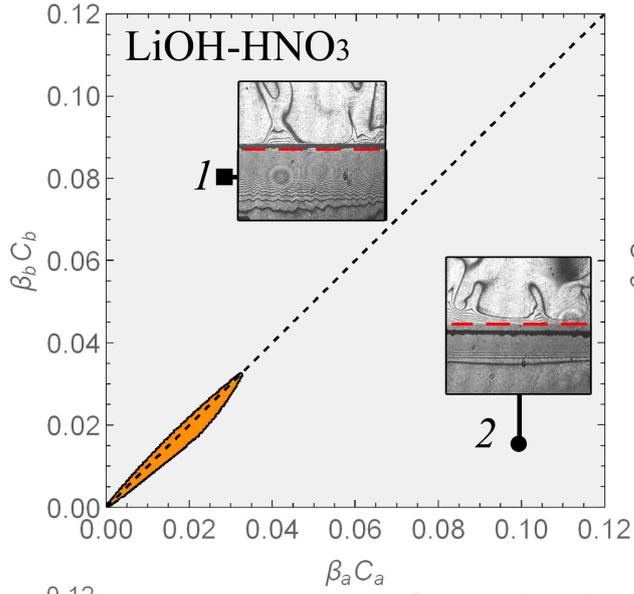
произведением ϕR_b , где $\phi = C_{down}/C_{up}$ — отношение концентраций нижнего вещества к верхнему, $R_b = \beta_{down}/\beta_{up}$ — отношение коэффициентов концентрационного расширения нижнего вещества к верхнему. Значение ϕR_b определяет начальную стратификацию жидкостей по плотности. При $\phi R_b > 1$ менее плотная жидкость находится над более плотной, система

изначально устойчива. При $\varphi R_b < 1$ более плотная жидкость находится над менее плотной, что ведёт к RT-конвекции. По оси ординат отложена величина $\delta_b = D_{down}/D_{up}$, равная отношению коэффициентов диффузии нижнего вещества к верхнему. Значение величины δ_b определяет тип неустойчивости двойной диффузии. Для всех рассмотренных на карте ситуаций вектор \vec{g} направлен слева направо. В данной главе рассматривается изначально устойчиво стратифицированная система, поэтому подробно рассмотрим только правую часть карты, когда $\varphi R_b > 1$ (на карте данная область выделена серым цветом).

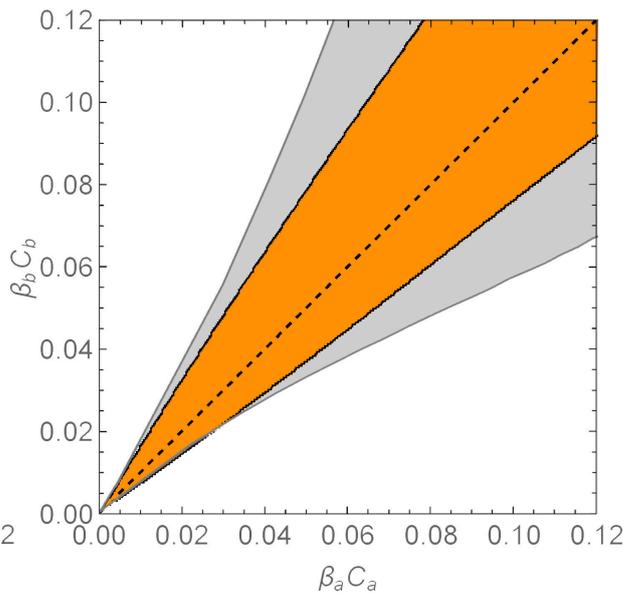
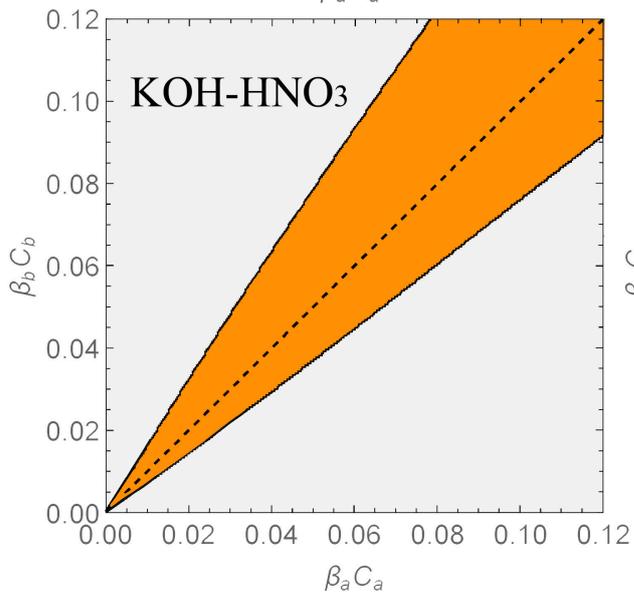
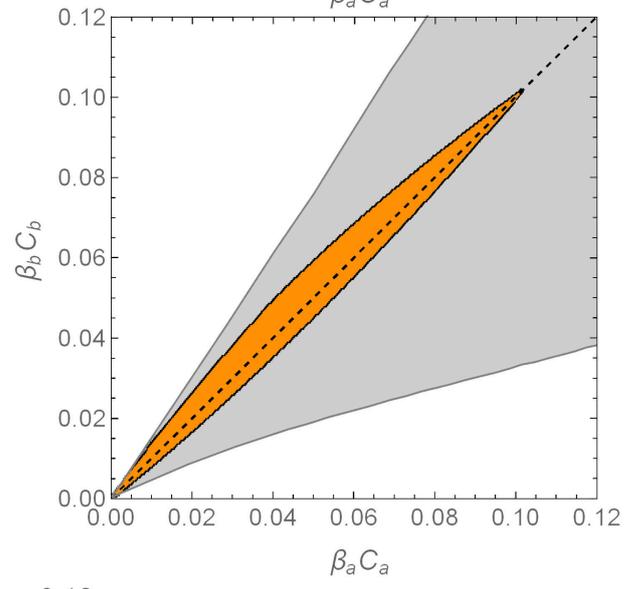
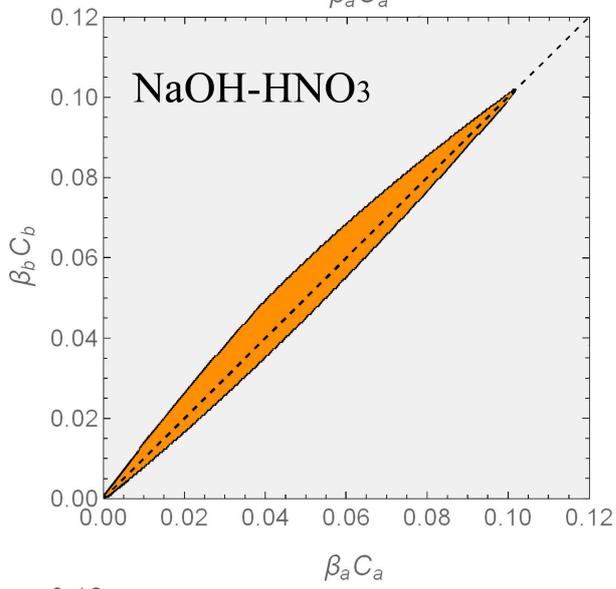
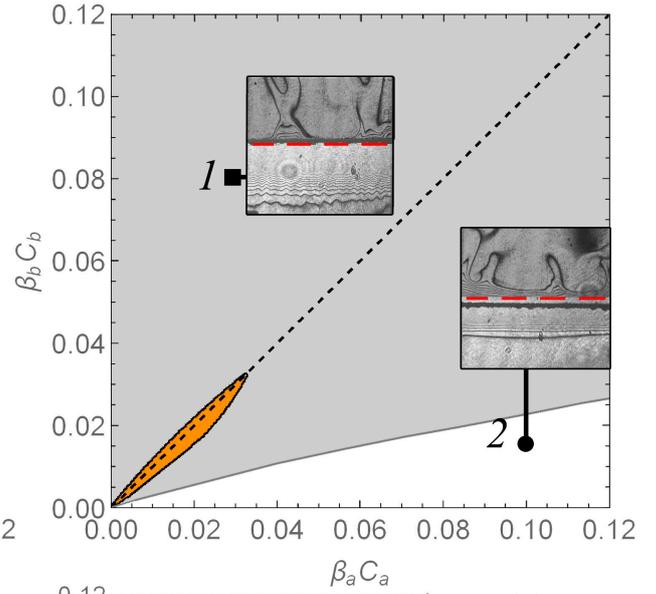
Когда быстро диффундирующий компонент находится над медленно диффундирующим, $\delta_b < 1$ (правый нижний квадрант). В этом случае всегда развивается DLC-конвекция. При этом исходный профиль плотности системы становится немонотонным. Внутри диффузионной зоны между слоями формируются локальные минимум ρ_{min} и максимум плотности ρ_{max} . При этом начальный перепад плотности между жидкостями оказывается меньше перепада плотности между экстремумами: $\Delta\rho_0 < \Delta\rho^*$, что приводит к формированию внутри диффузионной зоны двух слоёв, стратификация по плотности которых устойчива по отношению друг к другу и неустойчива по отношению к исходным слоям.

Когда медленно диффундирующий компонент находится над быстро диффундирующим, $\delta_b > 1$ (правый верхний квадрант). При этом возможны два варианта эволюции системы. В случае, когда $\delta_b > (\varphi R_b)^{2/3}$, развивается DDC-конвекция, также приводящая к немонотонности исходного профиля плотности системы. Внутри диффузионной зоны формируются локальные минимум ρ_{min} и максимум плотности ρ_{max} . Однако, при этом начальный перепад плотности между жидкостями оказывается больше перепада плотности между экстремумами: $\Delta\rho_0 > \Delta\rho^*$, что также ведёт к образованию внутри диффузионной зоны двух слоёв, однако их стратификация по плотности устойчива по отношению к исходным слоям и неустойчива по отношению друг к другу. При $\delta_b < (\varphi R_b)^{2/3}$ (заштрихованная область на карте) система остаётся устойчивой.

выше фронта реакции



ниже фронта реакции



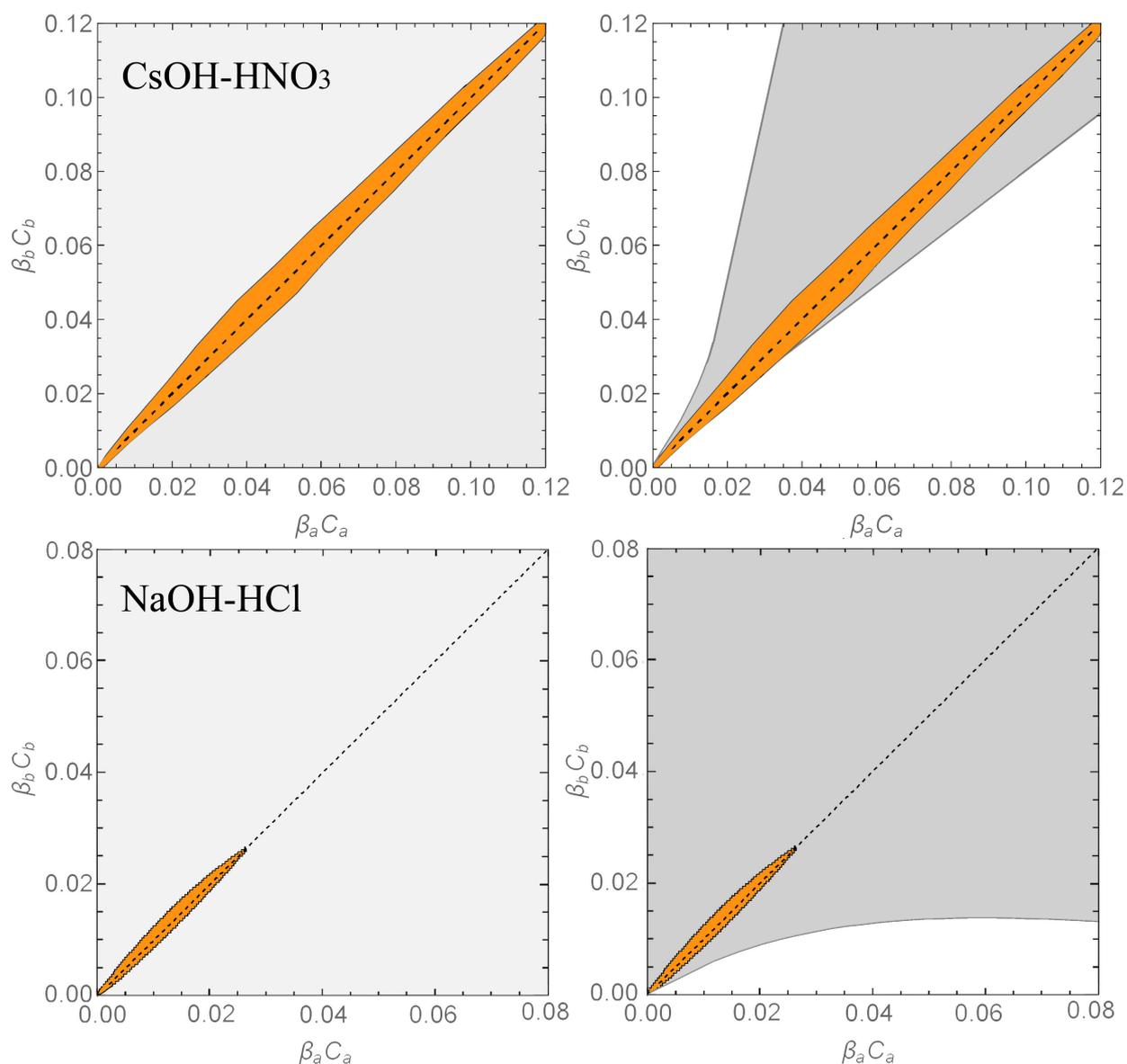


Рис. 2.14. Карты режимов протекания реакции для всех пар реагентов, построенные для областей выше (левый столбец) и ниже (правый столбец) фронта реакции.

Величины δ_b и φR_b были рассчитаны для всех пар реагентов в рабочем диапазоне концентраций. Полученные значения были использованы для построения кривых, ограничивающих области значений, при которых формируется та или иная неустойчивость двойной диффузии. На рисунке 2.14 представлены полученные ранее карты устойчивости, на которые нанесены рассчитанные кривые. Для каждой пары реагентов приведены две карты, построенные отдельно для областей выше (карты в левом столбце) и ниже (в правом) фронта реакции (зоны 1 и 2 на рисунке 2.12).

На картах белым цветом обозначены зоны, в которых отсутствует всякое конвективное движение (области механического равновесия), тёмно-серым выделены области значений, при которых наблюдается DDC-конвекция, светло-серым — DLC-конвекция. Полученные карты отлично согласуются с экспериментами, которые были проведены во всех выделенных на картах зонах.

Точками 1 и 2 на картах для пары LiOH-HNO_3 обозначены эксперименты, для которых представлены интерферограммы, визуализирующие структуры, возникающие вследствие неустойчивостей двойной диффузии, в областях выше (■) и ниже (●) фронта реакции. Согласно карте в эксперименте 1 над фронтом реакции должно развиваться конвективное движение вследствие DLC-конвекции, а область ниже фронта реакции должна терять свою устойчивость вследствие DDC-конвекции. Действительно, на представленных интерферограммах выше фронта реакции (обозначен горизонтальной пунктирной линией) формируются всплывающие вверх плюмы, характерные для DLC-конвекции. В области ниже фронта реакции неустойчивой становится вся диффузионная зона, вследствие чего формируется мелкомасштабная пальчиковая структура, о чём свидетельствует искажение интерференционных полос. В эксперименте 2 согласно карте выше фронта реакции будет развиваться DLC-конвекция, а область ниже фронта сохранит свою устойчивость. Данные предсказания отлично согласуются с представленными интерферограммами: в верхнем слое наблюдается конвективное движение вследствие DLC-конвекции, а в нижнем — устойчиво стратифицированная диффузионная зона. Структура возникающего конвективного движения в реакции с другими парами реагентов идентична, поэтому интерферограммы для других пар не представлены.

Проанализировав скорость всплытия плюмов на начальной стадии развития реакции, можно оценить интенсивность конвективного движения, обусловленного DLC механизмом, описанным выше. На рисунке 2.15 а представлена карта режимов протекания реакции для пары NaOH-HNO_3 , на рисунке 2.15 б — зависимости скорости всплытия плюмов от параметра

K_ρ , полученные для отмеченного на карте среза. Видно, что по мере отдаления от области КР или по мере увеличения K_ρ интенсивность конвективного движения резко уменьшается до почти нулевых значений. Таким

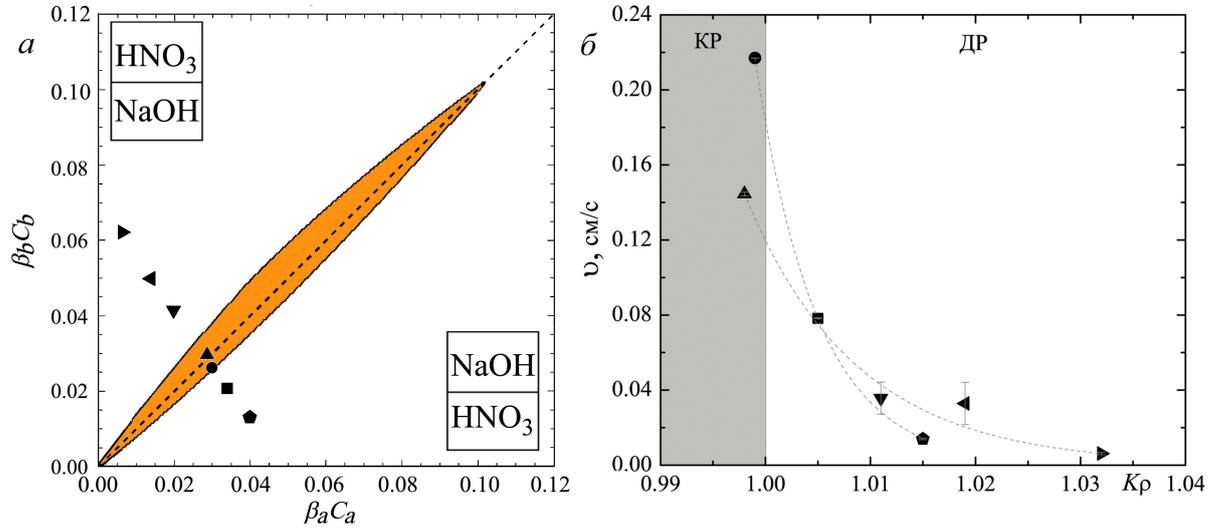


Рис. 2.15. *a* — карта режимов протекания реакции для пары HNO_3 - NaOH . Точками отмечен экспериментальный срез, для которого получены *b* — зависимости скорости всплытия плюмов в начальный момент времени от безразмерного параметра K_ρ .

образом, интенсивность конвективного движения, обусловленного неустойчивостью двойной диффузии, в реакции, протекающей в ДР, пренебрежимо мала по сравнению с КР.

2.2.2.2. Скорость и направление движения фронта реакции

Динамика фронта в реакции типа $A + B \rightarrow C$ при чисто диффузионном переносе веществ рассмотрена в [115–119]. L. Gálfi и Z. Rácz для случая равных коэффициентов диффузии реагентов аналитически получили выражения для координаты положения фронта x_f , его толщины, а также скорости протекания реакции [115]. Авторы показали, что положение фронта реакции изменяется пропорционально корню из времени $x_f \sim \sqrt{t}$. Закон был подтверждён экспериментально [116, 117] и численно [118] для начального периода реакции. Z. Koza получил решение для случая неравных коэффициентов диффузии [119]. Согласно его решению, положение

центра фронта реакции описывается законом:

$$x_f = C_f \sqrt{t}, \quad (2.10)$$

где C_f — константа, значение которой определяется из следующего алгебраического выражения:

$$\Phi\left(\frac{-C_f}{2\sqrt{D_a}}\right) = \frac{C_a\sqrt{D_a}}{C_b\sqrt{D_b}} \Phi\left(\frac{C_f}{2\sqrt{D_b}}\right), \quad (2.11)$$

где

$$\Phi(x) \equiv [1 - \operatorname{erf}(x)] \exp(x^2). \quad (2.12)$$

Важным следствием выражения 2.11 является то, что знак константы C_f определяется знаком выражения $C_a\sqrt{D_a}/C_b\sqrt{D_b} - 1$, где C_a, C_b — концентрации нижнего и верхнего реагента, D_a, D_b — коэффициенты диффузии нижнего и верхнего реагента. В случае, когда концентрации и коэффициенты диффузии реагентов равны между собой ($C_a = C_b, D_a = D_b$), константа $C_f = 0$, то есть положение фронта со временем не изменяется и он остаётся локализован в месте первоначального формирования. В других случаях направление движения фронта определяется знаком коэффициента пропорциональности. Если $C_f > 0$, фронт реакции движется вверх, в случае, когда $C_f < 0$ — вниз.

Как было показано выше, протекание реакции в ДР, несмотря на название, сопровождается возникновением конвективного движения в верхнем и нижнем слоях системы вследствие развития неустойчивости двойной диффузии. Интенсивность возникающей конвекции настолько слаба, что не оказывает заметного влияния на процессы массопереноса вблизи фронта реакции. Чтобы это продемонстрировать, была исследована скорость распространения фронта в реакции, протекающей в ДР и сопровождающейся развитием слабого конвективного движения вследствие неустойчивости двойной диффузии.

На рисунке 2.16 приведена карта режимов протекания реакции для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$. Сплошная чёрная кривая соответствует нулевому значению константы C_f (см. формулу 2.12), то есть скорость распространения

фронта реакции в точках на этой кривой равна нулю. Она разделяют карту на две области. В заштрихованной области параметров фронт реакции движется вверх, при всех других значениях — вниз. Также на карте отмечены

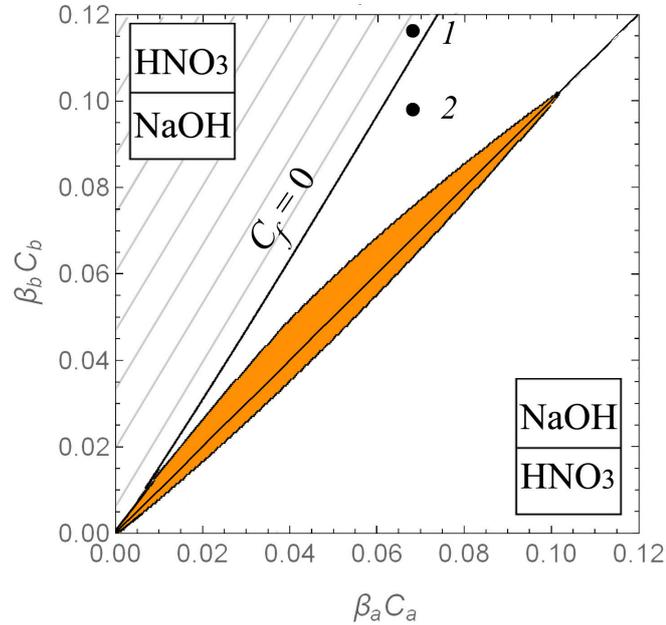


Рис. 2.16. Карта режимов протекания реакции для системы NaOH-HNO₃. Сплошная чёрная кривая соответствует нулевому значению константы C_f . В заштрихованной области фронт реакции движется вверх, в незаштрихованной — вниз. Эксперименты выполнены с реакциями, протекающими в ДР и сопровождающиеся 1, 2 — DLC-конвекцией в верхнем слое и 2 — DDC-конвекцией в нижнем слое.

точки, для которых экспериментально получены зависимости координаты положения фронта реакции от времени, представленные на рисунке 2.17. Эксперименты выполнены с реакциями, протекающими в ДР и сопровождающимися (согласно карте, представленной на рисунке 2.14) 1, 2 — DLC-конвекцией в верхнем слое и 2 — DDC-конвекцией в нижнем слое. На графике координата $x_f = 0$ см соответствует начальному положению фронта реакции. При значениях $C_f > 0$ (точка 1 на рисунках 2.16, 2.17) фронт реакции движется вверх, при $C_f < 0$ (точка 2) направление фронта изменится на противоположное. Таким образом, несмотря на то, что реакции 1 и 2 сопровождаются разными типами неустойчивостей, фронт изменяет направление распространения согласно теоретическим результатам, полу-

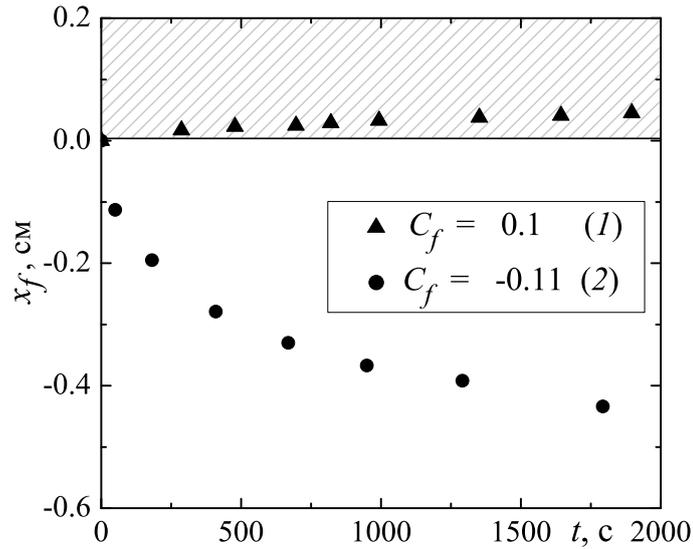


Рис. 2.17. Эволюция координаты положения реакционного фронта для различных значений C_f . В заштрихованной области фронт реакции движется вверх.

ченным для *чисто* диффузионного случая [119]. Поэтому утверждение о том, что перенос реагентов и продукта вблизи фронта в реакциях, протекающих в ДР, осуществляется преимущественно за счёт процессов диффузии, а слабые конвективные движения за счёт развития DLC, DDC-конвекций не оказывают заметного влияния на процессы массопереноса, справедливо.

2.2.2.3. Тепловыделение вблизи фронта реакции в диффузионном режиме

В начале эксперимента спай термопары находился в верхнем слое системы, над разделяющей реагенты заслонкой. После того как заслонка удалась, спай термопары медленно перемещался вниз, проходя через фронт реакции, который был хорошо виден благодаря использованию индикатора. Описанная методика позволяет получить распределение изменения температуры ΔT вдоль вертикальной координаты. Полученная зависимость приведена на рисунке 2.18. По мере приближения термопары к фронту реакции увеличивается величина ΔT . В момент, когда термопара находится непосредственно на фронте реакции, она достигает максимального значе-

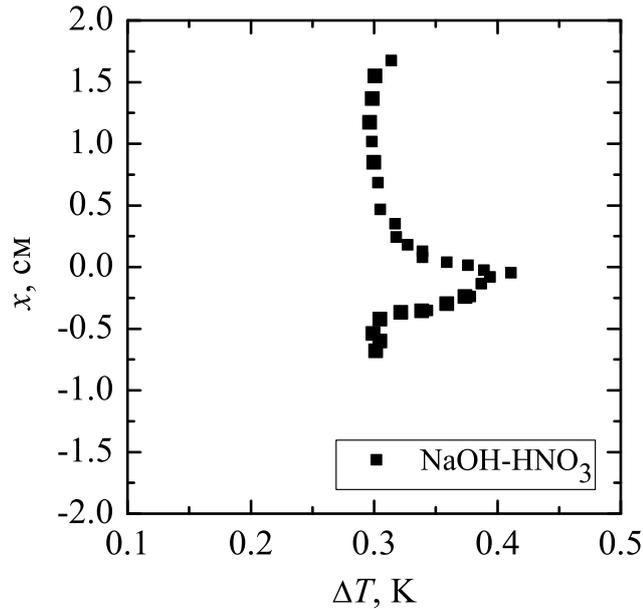


Рис. 2.18. Зависимость изменения температуры вдоль вертикальной координаты. $x = 0$ см — координата контакта растворов в начальный момент времени.

ния, которое, в зависимости от исходных концентраций реагентов, варьировалось в пределах $\Delta T = (0.1 \div 1)$ К. Данные измерения проводились для всех пар реагентов во всём рабочем диапазоне концентраций.

Рост температуры вблизи фронта реакции обусловлен ее экзотермическим характером. В реакции нейтрализации при образовании 1 моля продукта выделяется 57.22 кДж энергии. Ввиду того, что в ДР значение скорости реакции v_r мало, расход реагентов и образование продукта происходят медленно, а следовательно количество тепла, выделяющееся в единицу времени, мало. Более того, оценив отношения толщин и теплопроводностей стеклянной стенки ячейки (h_c , λ_c) и слоя исследуемой жидкости ($h_{ж}$, $\lambda_{ж}$):

$$h_c/h_{ж} \approx 1 \text{ см} / 0.1 \text{ см} \approx 10,$$

$$\lambda_c/\lambda_{ж} \approx 1.38 \cdot 10^2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1} / 0.58 \cdot 10^2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1} \approx 2.4,$$

заключаем, что большая часть выделившегося тепла, в силу конструкции ячейки, относительно быстро диссипирует через её стеклянные стенки, а оставшегося количества хватает лишь на незначительный прирост температуры на реакционном фронте.

2.2.2.4. Неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии

В области параметров, соответствующих ДР развития реакции, обнаружен новый тип неустойчивости, относящийся к семейству неустойчивости двойной диффузии (Рис. 2.19).

Эволюция системы выглядит следующим образом. Сразу после соприкосновения реагентов между ними образуется фронт реакции. Вблизи него перенос реагентов и продукта реакции осуществляется за счёт диффузии. Реакционный фронт, как отмечалось ранее, окружён устойчиво стратифицированной диффузионной зоной, над которой формируется слабое конвективное движение, связанное с развитием DLC-конвекции. Через несколько минут после начала опыта внутри диффузионной зоны развивается конвективное движение, но уже в виде горизонтального ряда конвективных ячеек (Рис. 2.19 *г-е*). Данная конвективная структура сосредоточена между двумя неподвижными участками жидкости, что указывает на формирование локального «плотностного кармана» с неустойчивой стратификацией по плотности. На интерферограммах (Рис. 2.19 *б, д, з*) видно, что возникающая ячеистая структура никак не взаимодействует с конвективным движением в верхнем слое. Пространственная локализация неустойчивости — явление необычное. В большинстве случаев неоднородности, приводящие к конвективному движению жидкости, формируются в масштабах всей полости, поэтому и конвекция развивается не локально. Однако, в нашем случае источник неоднородности, в качестве которого выступает химическая реакция, локализован: изменения концентрации (а значит и плотности) среды происходят вблизи фронта реакции, что обуславливает появление локального «плотностного кармана», где развивается неустойчивость.

Эксперименты с добавлением индикатора (Рис. 2.19 *в, е, и*) показали, что в области выше и ниже конвективных ячеек распределение pH остаётся практически однородным (либо среда кислотная, на рисунке обозначена красным цветом, либо щелочная — синим), в то время как внутри

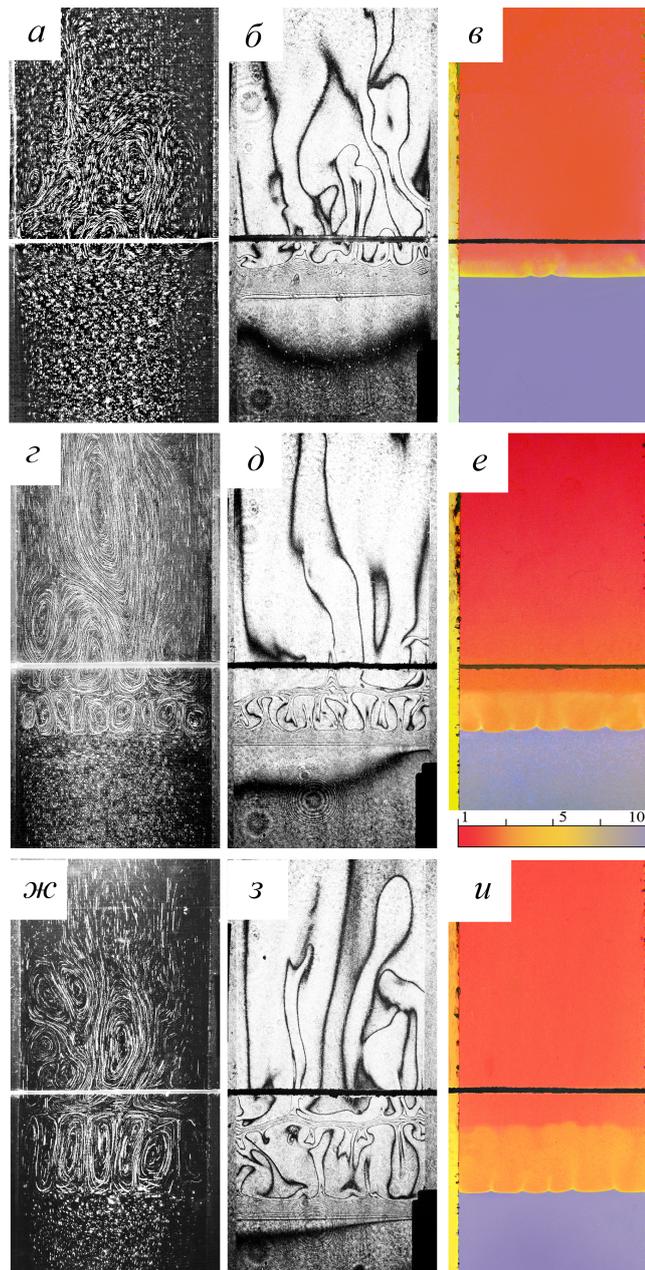


Рис. 2.19. Неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии, формирующаяся при реакции в паре $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$. Концентрации реагентов $C_a = C_b = 1$ моль/л. Визуализация поля скорости, поля концентрации и пространственного распределения реагентов и продукта реакции для трёх моментов времени t , с от начала эксперимента: *а-в* — 300, *г-е* — 1100, *ж-и* — 2250.

ячеистой структуры распределение $p\text{H}$ имеет более сложный вид. Нисходящие красные потоки обогащены кислотой, увлекаемой из верхней части диффузионной зоны. Восходящие жёлтые потоки в зоне конвективных

ячеек насыщены солью, что указывает на то, что сама реакция происходит на нижней границе ячейистой структуры (место локализации фронта реакции). Это также подтверждается распределением температуры вдоль вертикального направления (Рис. 2.20). Полученные результаты указывают на то, что максимальное тепловыделение происходит именно на нижней границе ячеек.

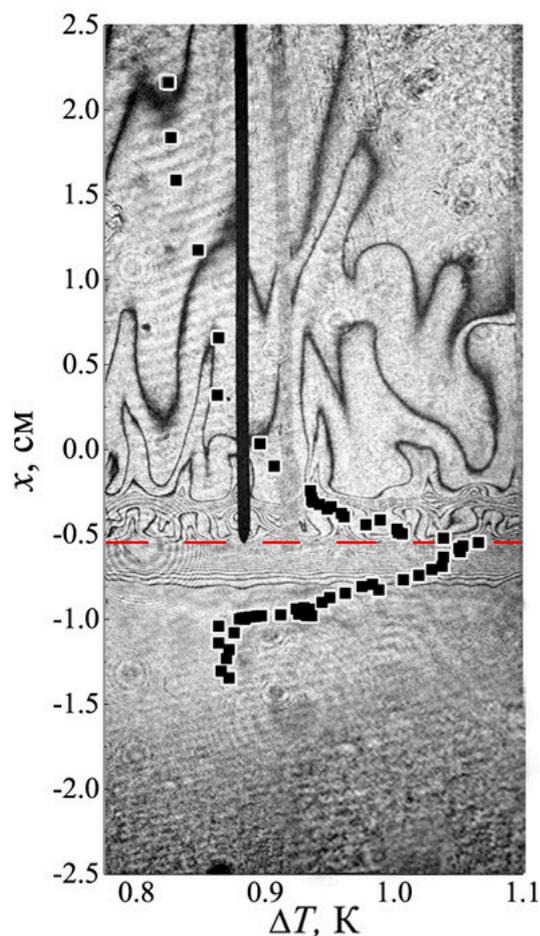


Рис. 2.20. Распределение температуры вдоль вертикальной координаты. Реакция $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$, концентрации $C_a = C_b = 2$ моль/л. Горизонтальной пунктирной чертой обозначен фронт реакции.

Структура существует в течение нескольких часов. Со временем ячейки увеличиваются в размерах, что приводит к росту длины волны (Рис. 2.21 а) и вертикального размера диффузионной зоны (Рис. 2.21 б). Данный режим был обнаружен в нескольких парах реагентов, используемых в эксперименте. Неустойчивость возникает в определённой области

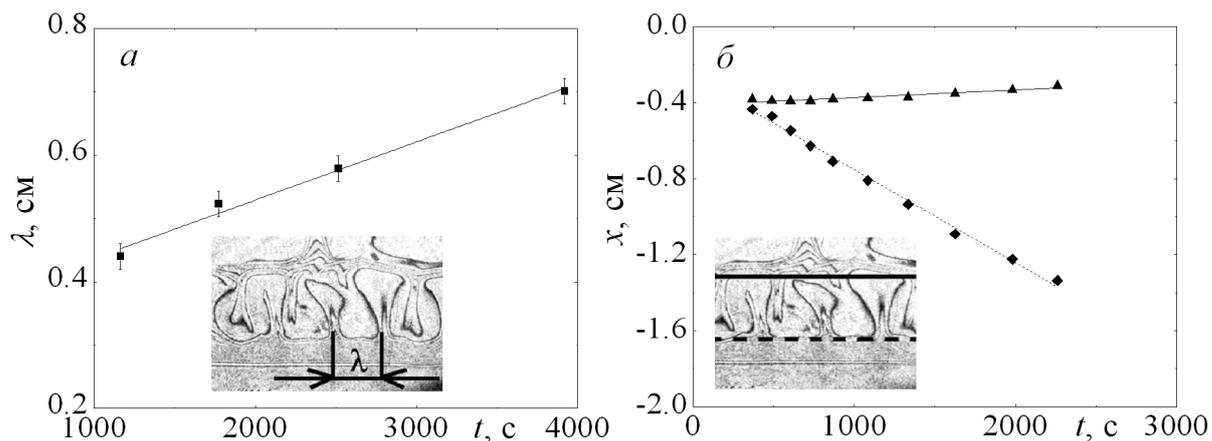


Рис. 2.21. *a* — длина волны локализованной конвективной структуры, *б* — положение её горизонтальных границ в зависимости от времени с момента контакта реагентов.

параметров на карте режимов реакции, на рисунке 2.22 данная область заштрихована. Видно, что неустойчивость наблюдается только в области, где раствор основания расположен в нижнем слое (то есть с одной стороны от изопикны). Такая асимметрия, совместно с тем фактом, что коэффициент диффузии кислот всегда больше, чем у оснований, также говорит в пользу диффузионного механизма происхождения неустойчивости.

Данные результаты инициировали теоретическое исследование. В совместной статье диссертанта и теоретической группы исследователей [4] продемонстрировано, что возникновение данной конвективной структуры не может быть объяснено с точки зрения только механизмов двойной диффузии. Расчёт нелинейной задачи показал, что явление воспроизводится в численном эксперименте лишь при учёте зависимости коэффициентов диффузии от концентрации для всех веществ, участвующих в реакции. В связи с чем данный тип неустойчивости получил название конвекции концентрационно-зависимой диффузии (CDD-конвекция в англоязычном варианте). Обзор литературы показывает, что обнаруженная неустойчивость является первым примером в гидродинамике, когда зависимость параметров от концентрации приводит не просто к количественным изменениям в поведении системы, а к качественно новому эффекту.

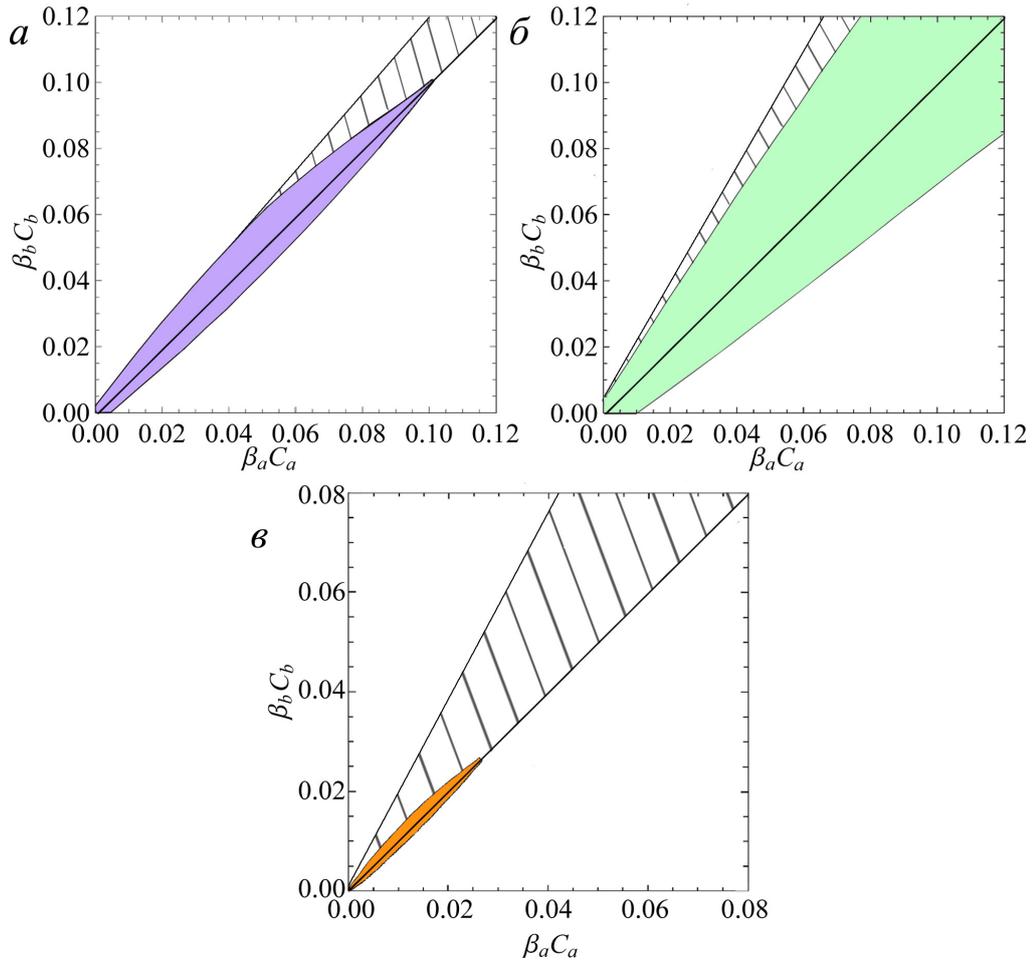


Рис. 2.22. Карты режимов развития реакции для системы водных растворов: *a* — $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$, *б* — $\text{HNO}_3\text{-KOH}$, *в* — HCl-NaOH . Заштрихованные области параметров — зоны существования ячеистой неустойчивости.

2.2.3. Конвективный режим

2.2.3.1. Интенсивность конвективного движения и скорость распространения фронта реакции

Реакция, протекающая в КР, характеризуется формированием интенсивного конвективного движения и высокой скоростью распространения фронта реакции. Возникающая конвекция происходит исключительно в области над фронтом реакции, а в зоне ниже него полностью сохраняется механическое равновесие. Причиной возникновения конвективного движения служит неустойчивость РТ, появляющаяся на границе слоёв сразу же после контакта реагентов. Подробно механизм возникновения кон-

векции обсуждается в разделе 2.2.1. Экспериментальные результаты показали, что чем ниже значение K_ρ , тем выше скорость распространения фронта реакции и интенсивнее возникающая конвекция. На рисунке 2.23 приведены вертикальные срезы, построенные при пересечении поверхно-

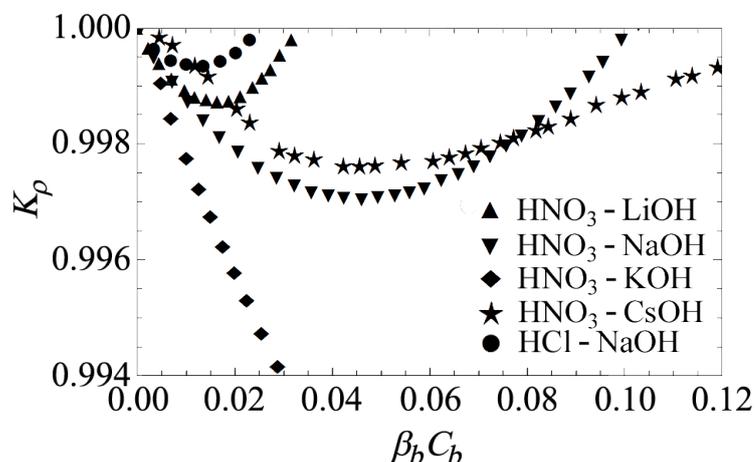


Рис. 2.23. Изменение параметра K_ρ вдоль изопикны.

стей $K_\rho = f(\beta_a C_a, \beta_b C_b)$ с вертикальной плоскостью, проходящей вдоль изопикны. Полученные таким образом зависимости $K_\rho(\beta_b C_b)$ характеризуют изменение параметра K_ρ при варьировании реагентов и их концентраций (глубину и крутизну склонов зоны КР). Ввиду того, что на изопикне $\beta_b C_b = \beta_a C_a$, по оси абсцисс могут быть отложены значения любого из реагентов, в нашем случае основания ($\beta_b C_b$). Смена гидроксида (от LiOH к KOH) в паре с азотной кислотой ведёт к расширению диапазона значений $K_\rho = (K_{\rho_{min}} \div 1)$. Ввиду того, что для пары HNO₃-KOH данный диапазон является максимальным, наибольшая интенсивность конвективного движения и скорость распространения реакционного фронта наблюдались в эксперименте при реакции данной пары реагентов. Так как рабочий диапазон концентраций реагентов ограничен 3 молями, то минимальное значение K_ρ , которое можно было получить в эксперименте, составляло 0.984. Зависимость координаты положения фронта от времени при $K_\rho = 0.984$ представлена на рисунке 2.24. Здесь же для сравнения приведены зависимости для больших значений K_ρ . Видно, что рост значения K_ρ ведёт к уменьшению скорости распространения фронта реакции.

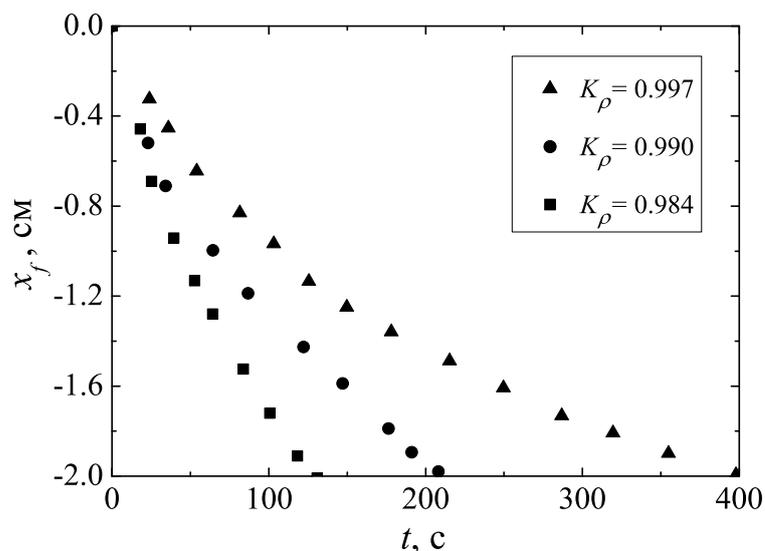


Рис. 2.24. Эволюция координаты положения фронта реакции, протекающей в КР. $x_f = 0$ см — координата контакта растворов в начальный момент времени.

2.2.3.2. Тепловыделение вблизи фронта реакции в конвективном режиме

Вследствие того, что скорость распространения фронта и интенсивность конвективного движения при реакции, протекающей в КР, на несколько порядков выше, чем в ДР, получить пространственное распределение температуры вдоль вертикальной координаты не представляется возможным. Однако, используя описанную ниже методику, можно зафиксировать её максимальный прирост.

В начале эксперимента спай термопары находился в верхнем слое системы, над разделяющей реагенты заслонкой. После её удаления термопара заведомо опускалась ниже фронта реакции, после чего её положение не изменялось. Характерная зависимость, полученная данным методом, представлена на рисунке 2.25. В момент времени $t \approx 20$ с заслонка удаляется и реагенты приводятся в контакт. При этом спай термопары находится выше фронта реакции. Сразу после этого при помощи подвижки начинается опускание термопары, которая в момент времени $t \approx 35$ с проходит через фронт реакции — на графике этот момент отражается в виде скачка

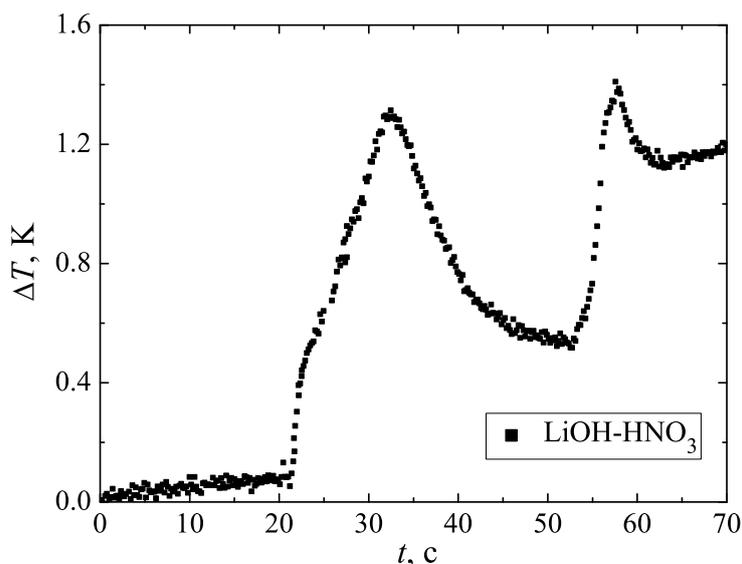


Рис. 2.25. Изменение температуры на фронте реакции в паре $\text{HNO}_3\text{-LiOH}$ с концентрациями $C_a = 0.7$ моль/л, $C_b = 0.85$ моль/л.

температуры. Опускание термопары продолжается до момента, пока термопара не окажется значительно ниже фронта реакции (момент времени $t \approx 55$ с). После чего её положение не изменяется. С течением времени фронт реакции, перемещаясь вниз, вновь проходит через спай термопары, о чём свидетельствует резкое изменение температуры при $t \approx 60$ с. Последний скачок принимался за максимальный прирост температуры, значение которого, в зависимости от исходных концентраций реагентов, варьировалось в пределах $\Delta T = (1 \div 10)$ К. Данные измерения проводились для всех пар реагентов во всём рабочем диапазоне концентраций, вблизи изопикны. Для каждой пары измерения повторялись пять раз. По результатам измерений получена зависимость, демонстрирующая изменение температуры ΔT при варьировании значения $\beta_b C_b$ (Рис. 2.26). Ввиду того, что измерения проводились вдоль изопикны, где $\beta_a C_a = \beta_b C_b$, то по оси абсцисс также могут быть отложены параметры кислоты. Согласно полученным результатам значение ΔT линейно увеличивается с ростом концентраций реагентов.

Существенная разница между значениями ΔT , измеренными в реакциях, протекающих в ДР и КР, обусловлена различием в механизме пере-

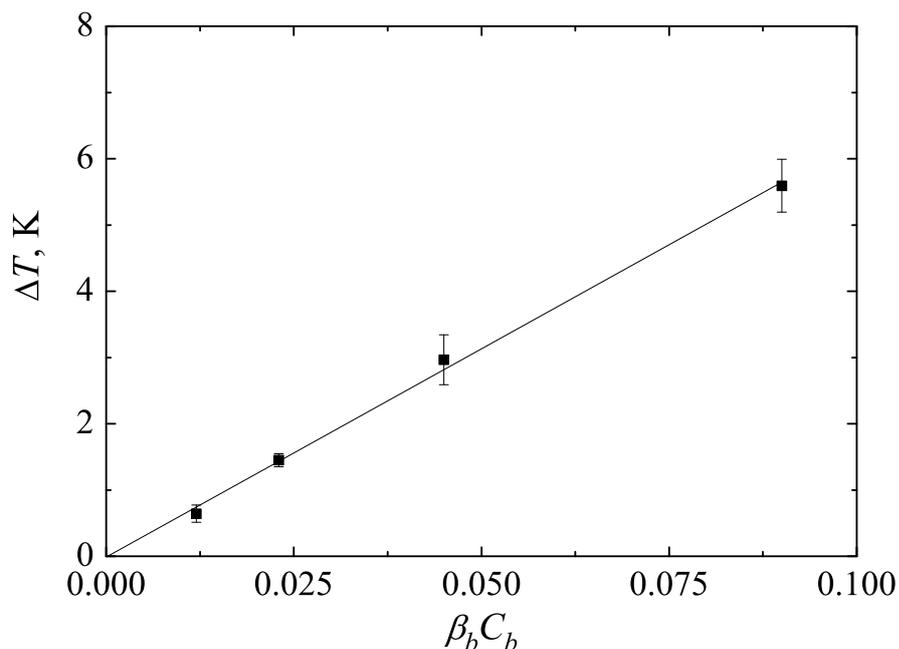


Рис. 2.26. Зависимость максимального прироста температуры на фронте реакции от концентрации реагента.

носа реагентов вблизи фронта реакции. При КР возникающая конвекция существенно усиливает массообменные процессы вблизи фронта реакции. Ввиду этого происходит рост скорости реакции v_r , а следовательно величины тепловыделения, что объясняет разницу в значениях ΔT , полученных при различных режимах протекания реакции.

2.2.3.3. Конвективный режим протекания реакция как аналог ударных волн

Традиционно в двухслойных системах смешивающихся жидкостей с реакцией нейтрализации вблизи реакционно-диффузионного фронта наблюдалось лишь развитие слабого конвективного движения в виде пальчиковых структур. Обнаруженный в рамках диссертационного исследования КР приводит к совершенному новому сценарию развития реакции: в системе образуется плоская волна плотности, которая, распространяясь в среде, интенсивно перемешивает её, приводя к росту скорости реакции на два порядка. При этом жидкость, находящаяся перед фронтом (по направлению

распространения), остаётся в покое.

Данное явление привлекло внимание теоретической группы исследователей. В совместной работе [6] было математически продемонстрировано, что данная неустойчивость является ещё одним формальным аналогом ударных волн, распространяющихся в газе. Показано, что система уравнений конвекции-реакции-диффузии, описывающая возникновение хемоконвективной плоской волны в замкнутой ячейке Хеле–Шоу, при определённых допущениях сводится к уравнениями гравитационных поверхностных волн в приближении «мелкой воды» [120], которые, в свою очередь, с математической точки зрения являются формальным аналогом уравнений, описывающих распространение ударных волн в газодинамике. Величина критической скорости движение фронта, определяемая из уравнений:

$$v^* = \sqrt{Sc}, \quad (2.13)$$

где Sc — число Шмидта. На рисунке 2.27 представлены зависимости ко-

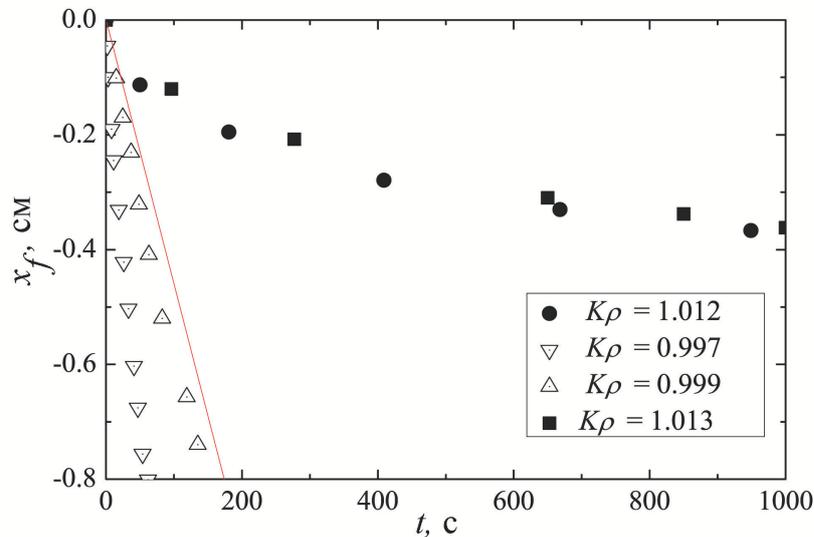


Рис. 2.27. Эволюция координаты положения фронта реакции, полученная экспериментально для различных значений K_ρ [6]. Сплошная линия соответствует теоретической оценке критического значения скорости фронта, при достижении которого запускается ударно-волновой режим. Закрашенными символами обозначены результаты экспериментов, полученные в реакции, протекающей в ДР, контурными — в КР.

ординаты положения фронта реакции от времени. Символами обозначены экспериментальные результаты. Сплошная кривая, полученная теоретически, характеризует критическую скорость. Видно, что как только значение скорости волны становится меньше чем \sqrt{Sc} , КР протекания реакции сменяется ДР. Теория, разработанная на основе классических уравнений ударной волны, отлично согласуется с представленными экспериментальными результатами.

Отличительные черты обоих режимов протекания реакции отражены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Сравнение характерных свойств основных режимов протекания реакции.

Характеристика режима протекания реакции	КР	ДР
скорость реакции v_r , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-5}$
характерное время полного протекания реакции t , с	$10^2 - 10^3$	$10^4 - 10^5$
скорость фронта реакции v_f , см/с	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-5}$
изменение температуры на фронте реакции ΔT , К	1 – 10	0.1 – 1

2.2.4. Переходный режим протекания реакции

Положение точки на карте режимов реакции однозначно определяет начальное состояние системы: зная значения коэффициентов концентрационного расширения, начальных концентраций, а также коэффициентов диффузии, наперёд известно, какой из режимов инициируется при контакте реагентов. Однако, после соприкосновения слоёв исходные реагенты вблизи фронта реакции мгновенно выгорают, что приводит к резкому уменьшению их концентраций, а следовательно и к смещению точки на карте. Уменьшение концентрации кислоты сдвигает точку вдоль оси абсцисс, основания — вдоль оси ординат. Дальнейшие значения концентраций

в прифронтальной зоне будут зависеть от механизма подвода реагентов.

В ДР основным механизмом массопереноса является диффузия, следовательно поставка кислоты и основания к фронту реакции осуществляется медленно. Поэтому вблизи фронта концентрации реагентов после их сгорания не могут достичь прежних значений, а точка на карте режимов не может вернуться к своему начальному положению. В силу того, что перемешивание образовавшегося продукта реакции с реагентами также ведёт к уменьшению концентраций последних, а значит дальнейшее перемещение точки будет зависеть от скорости реакции v_r . В ДР её значение мало, поэтому смещение, происходящее за время эксперимента, будет незначительно.

В КР массообменные процессы усиливаются за счёт интенсивной конвекции, возникающей в верхнем слое. Конвекция обеспечивает непрерывную поставку верхнего реагента в реакционную зону. Поэтому вблизи фронта после сгорания реагентов их концентрации достигают почти первоначальных значений, а точка на карте режимов возвращается в исходное положение. Ввиду того, что конвекция происходит над реакционной зоной, продукт реакции перемешивается исключительно в верхнем слое системы. Постоянное разбавление верхнего реагента водой, уносимой с фронта, ведёт к уменьшению его концентрации. При этом концентрация нижнего реагента остаётся почти неизменной. В экспериментах, попадающих в область КР выше изопикны, то есть когда в верхнем слое находится раствор кислоты, на карте режимов происходит смещение вдоль оси абсцисс; иначе, когда в верхнем слое находится раствор основания (область ниже изопикны), происходит смещение вдоль оси ординат. В силу того, что КР характеризуется высокой скоростью реакции v_r , смещение точки на карте продолжается в течение всего эксперимента, вследствие чего на протяжении одного эксперимента можно наблюдать смену режимов протекания реакции.

На рисунке 2.28 представлена карта режимов реакции для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$. Цифрой 1 обозначено начальное положение точки для выбранных концентраций ($C_a = 1.72$ моль/л, $C_b = 1.65$ моль/л), цифрой 2

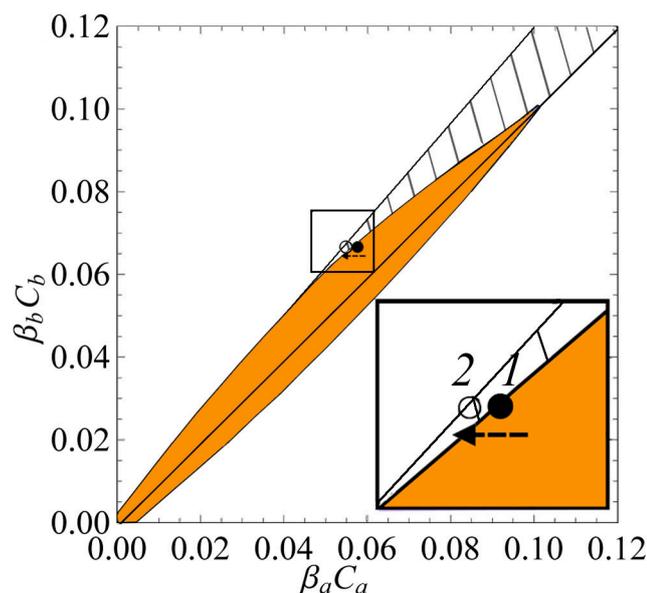


Рис. 2.28. Схематическое изображение перехода от КР к ДР.

отмечена точка, положение которой схематично демонстрирует, как происходит смещение точки *1* в ходе реакции. Видно, что при выходе из КР точка *1* попадает в область существования CDD-режима. Таким образом, согласно карте, в эксперименте, для выбранных концентраций, переходный режим должен сопровождаться резким замедлением фронта реакции, а затем формированием локализованной ячеистой структуры. На рисунке 2.29 приведена зависимость координаты положения фронта от времени и полученные в эксперименте интерферограммы, соответствующие моментам времени $t = 100, 300, 700, 1000$ с. Момент перехода от КР к ДР ($t = 300$ с) сопровождается значительным и достаточно резким снижением скорости распространения фронта, которая становится сравнима со скоростью, характерной для ДР. На протяжении некоторого времени фронт реакции медленно распространяется, при этом диффузионная зона между реагентами расширяется. При $t = 700$ с внутри диффузионной зоны наблюдается формирование ячеистой структуры. Конвективное движение, обусловленное её появлением, интенсифицирует массоперенос вблизи фронта реакции, что ведёт к заметному росту скорости его распространения.

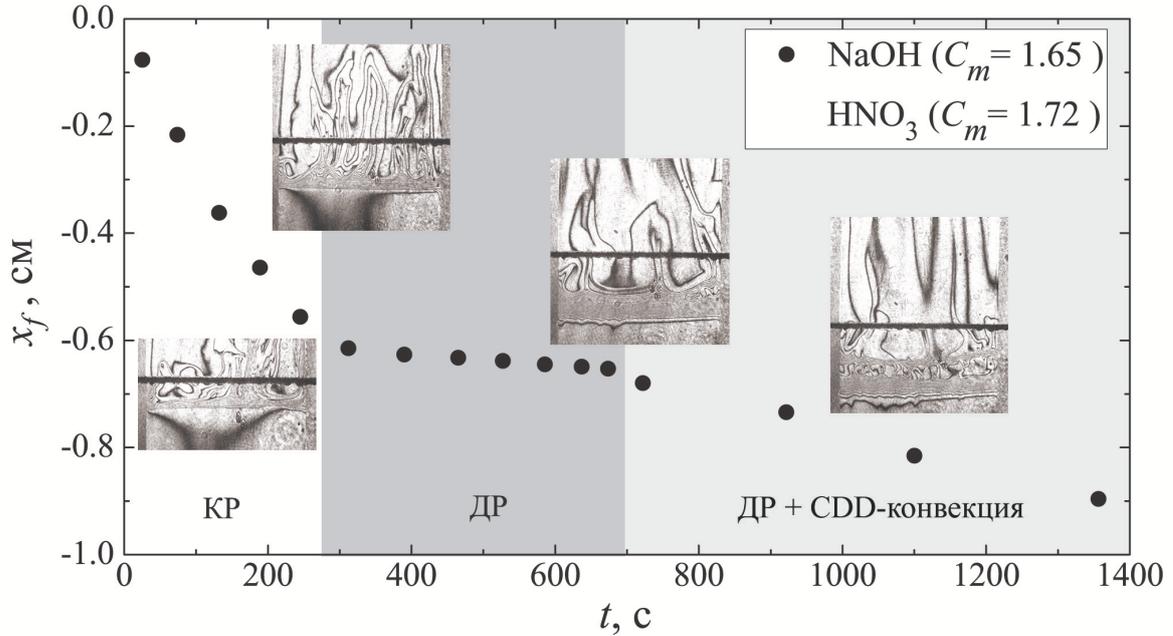


Рис. 2.29. Зависимость координаты положения фронта реакции от времени в эксперименте, сопровождающемся сменой режимов. Белым цветом обозначен КР, серым — ДР, светло-серым — CDD-конвекция.

2.3. Основные выводы по главе

В данной главе проведено систематическое экспериментальное исследование задачи об устойчивости двухслойной системы смешивающихся реагирующих жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу. Задача рассмотрена на примере фронтальной реакции нейтрализации. Установлено, что в зависимости от начальных концентраций исходных реагентов наблюдаются два режима протекания реакции: (i) диффузионный, доминирующим механизмом массопереноса вблизи фронта реакции в котором является диффузия, и (ii) конвективный, приводящий к интенсивному конвективному движению, которое увеличивает скорость реакции на два порядка.

На основе сравнительного анализа режимов протекания реакции предложена физическая модель наблюдаемых явлений, а также безразмерный параметр K_ρ , расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции на плоскости $\beta_a C_a - \beta_b C_b$ для всех исследуемых пар реагентов. Показано, что при $K_\rho > 1$ реализуется диффузионный режим, иначе, когда $K_\rho < 1$ — конвективный.

В рамках диффузионного режима дополнительно исследовано влияние явления двойной диффузии (DLC, DDC-конвекции). Показано, что конвективное движение, возникающее вследствие её формирования, оказывает слабое влияние на процессы массопереноса веществ вблизи фронта реакции. Также в рамках данного режима обнаружен новый тип неустойчивости, особенностью которого является пространственная локализация и периодичность возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Установлено, что формирование неустойчивости обусловлено сильной зависимостью диффузии реагирующих компонентов и продукта реакции от концентрации.

Исследование конвективного режима показало, что значения основных характеристик реакции, таких как интенсивность конвективного движения и тепловыделение, изменяются при переходе через реакцию скачкообразно. Данные результаты инициировали совместное с теоретиками исследование [6], где была продемонстрирована аналогия между уравнениями, описывающими конвективный режим протекания реакции, и уравнениями газодинамики для ударных волн.

3. Устойчивость концентрационного адвективного течения в нереагирующих и реагирующих системах

Настоящая глава посвящена экспериментальному исследованию структуры и устойчивости концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности в горизонтальном канале. Течение инициируется при переводе в горизонтальное положение вертикального канала прямоугольного сечения, заполненного двухслойной системой смешивающихся реагирующих жидкостей с устойчивой стратификацией по плотности. В качестве реагентов использованы азотная кислота HNO_3 и гидроксид натрия NaOH . В силу того, что неустойчивость в такой системе может быть обусловлена множеством механизмов, были рассмотрены три различные постановки данной проблемы, позволяющие изолированно исследовать каждый из механизмов, в том числе не связанный с протеканием реакции. В разделе 3.3 рассмотрена двухслойная система, один слой которой состоит из воды, другой — из водного раствора одного из используемых веществ. Исследуется влияние разности плотности между слоями, вязкости, коэффициентов диффузии и толщины используемой кюветы на структуру и устойчивость адвективного течения. В разделе 3.4 рассмотрена двухслойная система, в каждом слое которой растворены разные вещества. Исследуется влияние механизма двойной диффузии на структуру и устойчивость течения. В разделе 3.5 рассмотрена двухслойная система, состоящая из водных растворов кислоты и основания. Исследуется влияние реакции нейтрализации на структуру и устойчивость течения.

3.1. Адвективное течение

Наличие горизонтального градиента плотности в поле силы тяжести приводит к возникновению в жидкостях и газах адвективного течения. Интерес к такому типу течений обусловлен наличием большого количества прикладных задач в океанографии, метеорологии, геологии, а также ряда технологических задач, связанных с выращиванием полупроводниковых кристаллов. С фундаментальной точки зрения такие течения представляют интерес как пример гидродинамической системы, демонстрирующей широкий спектр неустойчивостей основного течения в зависимости как от свойств рассматриваемой среды, так и геометрии задачи. Причиной появления градиента плотности, вызывающего адвекцию, могут являться неоднородности температуры или концентрации второго компонента в случае бинарной жидкости.

Тепловая адвекция, когда течение обусловлено наличием горизонтального градиента температуры, описана во множестве работ как теоретических [121–131], так и экспериментальных [132–135]. Показано, что в тонком горизонтальном канале в зависимости от величины числа Прандтля возникают два различных типа неустойчивости. При низких числах Прандтля $Pr < 0.14$, что соответствует случаю жидких металлов, наиболее опасной является гидродинамическая мода, обусловленная неустойчивостью сдвигового течения на границе встречных потоков. При высоких числах Прандтля $Pr > 0.44$ развивается неустойчивость Рэлея-Тейлора, что приводит к формированию вблизи горизонтальных границ продольных конвективных валов, в области неустойчивой стратификации, обусловленной граничным условием прилипания для скорости жидкости.

Более сложная ситуация наблюдается в бинарных смесях, где взаимодействие полей температуры и концентрации приводит к формированию перекрёстных эффектов, вызывающих неустойчивость. В [136–141] показано, что возникновение неустойчивости, в зависимости от коэффициента плавучести (отношение концентрационного и теплового чисел Рэлея), обу-

словлено либо термоконцентрационным (двойная диффузия), либо термодиффузионным (эффекта Соре) механизмом.

Задача, посвящённая исследованию адвективного течения, генерируемого только градиентом концентрации, несмотря на свою актуальность, менее изучена. Процесс изотермического перемешивания слоёв, обладающих различной плотностью, распространён как в природе, так и в промышленности. С гидродинамической точки зрения такая задача не является аналогом теплового адвективного течения. Существенные различия в характерных временах тепловой и массовой диффузии (числа Прандтля и Шмидта различаются на три порядка) могут приводить к различным сценариям неустойчивости. Экспериментальное исследование концентрационного адвективного течения вызывает значительные трудности ввиду невозможности поддержания постоянного градиента концентрации в смеси. В силу относительно медленной диффузии вещества любая изначальная неоднородность концентрации будет размываться движением жидкости. В такой ситуации возможно существование только нестационарного адвективного течения. Однако, если характерное время изменения характеристик течения больше времени развития возмущений, то можно говорить о квазистационарном течении, что позволяет исследовать основные механизмы неустойчивости и для случая чисто концентрационного адвективного течения.

В качестве примера можно рассматривать взаимное натекание двух смешивающихся жидкостей разной плотности в горизонтальном канале или трубе. Вследствие действия сил плавучести более плотная жидкость будет двигаться вдоль нижней границы канала, в то время как лёгкая будет двигаться в противоположном направлении вдоль верхней границы канала. Течения такого типа изучались в узких каналах [142, 143] и пористых средах [144–146]. Обнаружено, что когда силы плавучести уравновешивают вязкие силы, течение распространяется по закону $x \sim \sqrt{t}$. Задача об устойчивости течения изучена не была.

3.2. Экспериментальная установка и методики эксперимента

Эксперименты проводились в прямоугольном канале, конструкция и размеры которого схожи с ячейкой, представленной на рисунке 2.1. Отличие состояло лишь в отсутствии пазов, куда вставляется заслонка, разграничивающая слои (Рис. 3.1 *a*). Толщина канала h принимала значения

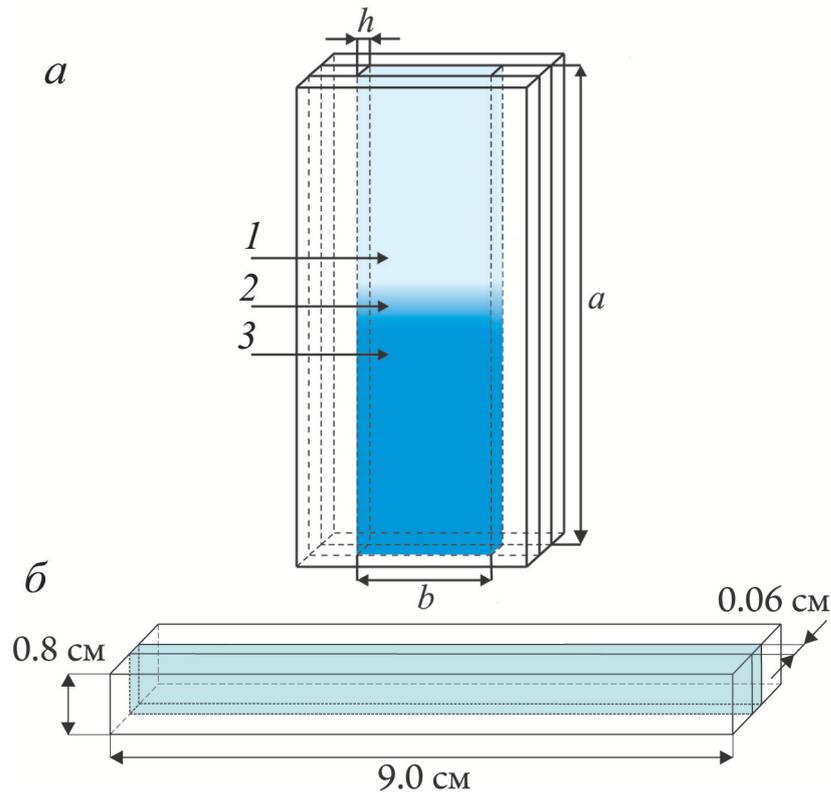


Рис. 3.1. Схема экспериментальной ячейки: *a* — основная кювета. 1 — менее плотная жидкость, 2 — диффузионная переходная зона между слоями, 3 — более плотная жидкость, *б* — вспомогательная кювета.

0.12 см, 0.24 см или 0.40 см. Стекло́нные боковые стенки кюветы образовывали ячейку интерферометра Физо (Рис. 3.2), что позволяло визуализировать распределение показателя преломления в жидкости, обусловленного неоднородным распределением концентрации растворённых веществ. Интерференционная картина в отражённом свете наблюдалась с помощью цифровой камеры с высоким пространственно-временным разрешением 10.

В начале каждого опыта ячейка устанавливалась вертикально в спе-

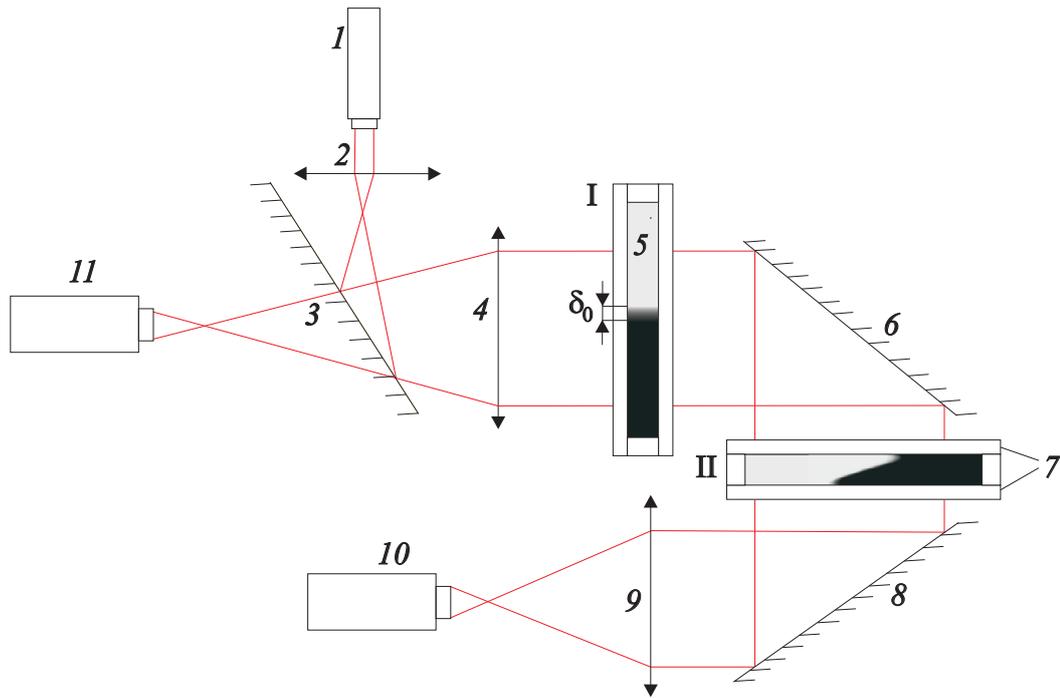


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — микрообъектив, 3 — полупрозрачное зеркало, 4 — объектив-коллиматор, 5 — система смешивающихся жидкостей, 6, 8 — зеркало, 7 — плоскопараллельные стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием, 9 — объектив, 10, 11 — цифровая камера с высоким пространственно-временным разрешением.

циальную конструкцию, где фиксировалась и далее заполнялась двухслойной системой смешивающихся жидкостей с устойчивой стратификацией по плотности (I на рисунке 3.2). Заполнение производилось следующим образом. Сперва до половины своего объёма ячейка заполнялась более плотной жидкостью (соответствующая интерференционная картина представлена на Рис. 3.3 а). Затем поверх, избегая перемешивания, доливалась более лёгкая жидкость. В результате (Рис. 3.3 б) в ячейке формировалась устойчиво стратифицированная по плотности двухслойная система жидкостей с широкой зоной диффузионного перехода между ними. После этого (Рис. 3.3 в) при помощи шприца большая часть неоднородного раствора удалялась из диффузионной зоны, которая после этого сужалась до толщины δ_0 , значение которой было постоянным для всех экспериментов и составляло $\delta_0 = (0.2 \div 0.3)$ см. Далее ячейка переводилась в горизонтальное положение, широкой гранью кверху (II на рисунке 3.2). В результате чего возникал

продольный градиент плотности, вызывающий послойное натекание жидкостей друг на друга.

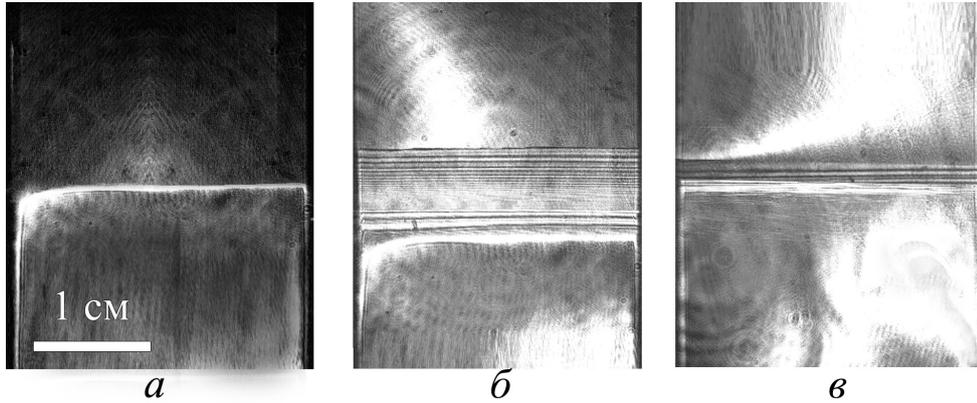


Рис. 3.3. Процесс создания двухслойной системы в вертикальной ячейке (вид со стороны широких граней). *а* — заполнение менее плотного слоя; *б* — заполнение более плотного слоя с образованием диффузионной зоны на границе; *в* — система жидкостей, разделённых узкой диффузионной зоной.

Конструкция, в которую устанавливалась и закреплялась ячейка, способна совершать вращательное движение по окружности радиусом $R = 5.5$ см. Ось вращения расположена в соответствии с рисунком 3.4, где представлена схема переворота ячейки. Преимущество данной конструкции в том, что она позволяет наблюдать интерференционную картину в момент самого переворота ячейки. Время, затраченное на переворот, кон-

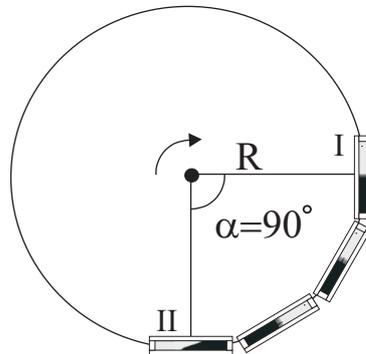


Рис. 3.4. Схема переворота. I и II — вертикальное и горизонтальное положения ячейки. R и α — радиус и угол поворота конструкции.

тролировалось и составляло $t_{\text{п}} \approx 1$ с. Данное значение выбрано так, чтобы

$t_{\text{п}} \ll \tau$, где τ — характерное время течения, которое, в зависимости от толщины используемой ячейки и системы жидкостей, изменялось в пределе $\tau = (10^1 \div 10^2)$ с. Также при выборе величины $t_{\text{п}}$ учитывалась возможность появления центробежных эффектов, способных внести дополнительные возмущения в исследуемое течение. Считая поворот равномерным, величина нормальной составляющей ускорения равна:

$$a_n = \frac{v^2}{R} = \frac{L^2}{t^2 R} = \left(\frac{\pi R \alpha}{180^\circ} \right)^2 \frac{1}{t^2 R} \approx \frac{13.5}{t^2}.$$

При $t = t_{\text{п}} \approx 1$ с значение $a_n \approx 13.5$ см²/с,

что на два порядка ниже значения ускорения свободного падения $g = 980$ см²/с. Таким образом, возникновение возмущений вследствие действия центробежной силы при использовании описанной выше методики поворота ячейки исключены.

Следует отметить, что интерференционная картина, наблюдаемая сквозь широкие грани, содержит информацию, суммированную поперёк адвективного течения. Такой вид сверху не позволяет визуализировать распределение концентрации по толщине кюветы. Для восстановления трёхмерной структуры поля концентрации необходима визуализация вида сбоку. Ввиду сильной рефракции света, вызванной длинным оптическим путём вдоль поперечного размера канала, получить вид сбоку в основной экспериментальной кювете не представляется возможным. Для изучения поля концентрации и структуры течения в боковой проекции была изготовлена дополнительная кювета (Рис. 3.1 б), которая фактически представляла собой тонкий вертикальный срез основной кюветы. Стеклоянные стенки и вкладыш образовывали полость размерами $9.0 \times 0.8 \times 0.06$ см³. Эксперимент во вспомогательной кювете проводился аналогичным образом: в начале опыта кювета, ориентированная длинной стороной в вертикальном направлении, также заполнялась двухслойной системой. Однако, в отличие от основной кюветы, её перевод в горизонтальное положение проводился относительно оси, проходящей через широкие грани. Изображения со вспомогательной кюветы были использованы только для каче-

ственного восстановления трёхмерной картины течения и не использовались для количественной обработки результатов. В качестве рабочих жидкостей использованы водные растворы различных органических и неорганических соединений. Изменение начальной концентрации веществ в растворах, образующих двухслойную систему, позволяло варьировать начальный перепад плотности $\Delta\rho = (0.003 \div 0.090) \text{ г/см}^3$, разность в вязкости $\Delta\eta = (0.01 \div 2.22) \text{ сП}$ и скорость диффузии растворённого вещества в воде $D = (0.2 \div 2.0) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Все опыты проведены при одинаковой температуре жидкости и окружающей среды $(24 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Двухслойная система с одним растворённым веществом

В данной части исследования один слой двухслойной системы всегда содержал воду, а другой был образован одним из водных растворов неорганических солей (хлорида натрия NaCl, хлорида калия KCl, сульфата меди CuSO₄), спирта (этанол, изопропанол) или уксусной кислоты. Отдельные физико-химические свойства используемых водных растворов приведены в таблице 3.1, где C_{max} — максимальная весовая концентрация, используемая в эксперименте; β_C — коэффициент концентрационного расширения; $\Delta\rho_{max}$ — перепад плотности при концентрации C_{max} растворённого вещества; k_η — коэффициент линейной аппроксимации концентрационной зависимости вязкости $\eta = \eta_0 + k_\eta C$ (η_0 — динамическая вязкость воды); $D(C) = D_0 + k_D C$ — концентрационная зависимость коэффициента диффузии, полученная при линейной аппроксимации данных [147–151].

На рисунке 3.5 представлены интерферограммы, иллюстрирующие распределение концентрации спустя 56 секунд после приведения полости в горизонтальное положение. Видно, что происходит послойное натекание растворов с сохранением диффузионной переходной зоны между слоями. Благодаря «вмороженности» изолиний концентрации в движущуюся жидкость форма этой зоны отражает распределение скорости в адвективном течении. Точки перегиба профиля, соответствующие максимальной ско-

Таблица 3.1. Основные характеристики используемых жидкостей.

Растворённое вещество	$C_{max}, \%$	β_C	$\Delta\rho_{max}, \text{г/см}^3$	$k_\eta, \text{сП}$	$D(C), \text{см}^2/\text{с}$
NaCl	9	0.008	0.065	0.01	1.5
KCl	14	0.007	0.092	-0.01	1.9
CuSO ₄	6.7	0.011	0.068	0.05	0.7-0.03 C
этанол	20	-0.002	0.030	0.05	1.0+0.003 C
изопропанол	40	-0.0015	0.067	0.06	1.2-0.03 C
уксусная кислота	20	0.0014	0.028	0.02	1.2-0.01 C

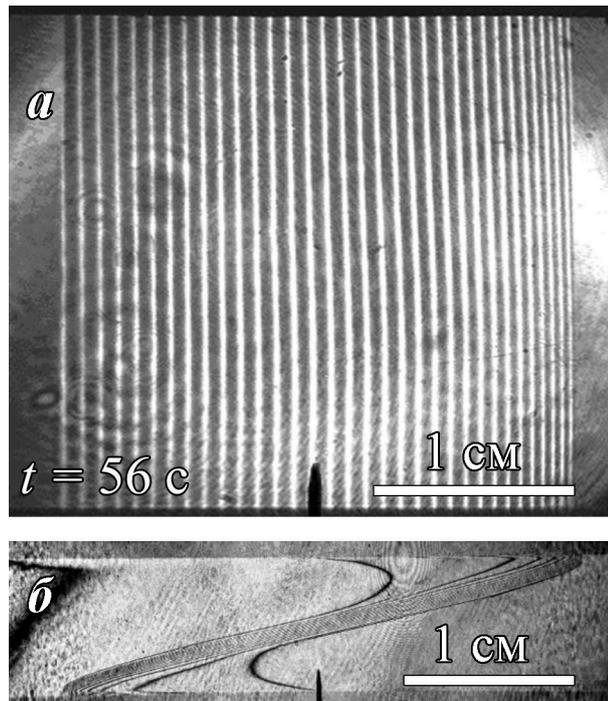


Рис. 3.5. Интерферограммы устойчивого адвективного течения: *a* — вид сверху, *б* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах соответственно. В обеих кюветах использовалась одна и та же двухслойная система, состоящая из воды и водного раствора изопропанола с перепадом плотности $\Delta\rho = 0.009 \text{ г/см}^3$. Толщина основной кюветы $h = 0.12 \text{ см}$. Чёрная метка — начальное положение контакта слоёв.

рости движения жидкости, будем далее называть фронтом вытеснения. На рисунке 3.5 *a* точки перегиба характеризуются положением первой интерференционной полосы с левой и правой стороны, на рисунке 3.5 *б* — положением передних краёв распространяющихся слоёв. Представленный профиль имеет чётко выраженную Z-образную форму, отличную от параболического профиля, что объясняется наличием сил плавучести (положительной для верхнего слоя и отрицательной для нижнего), пропорциональных разности плотности слоёв. Ввиду того, что силы направлены поперёк основного течения, положение точек перегиба по вертикальной координате заметно смещено в сторону твёрдых границ полости. Профиль скорости симметричен относительно начальной границы раздела.

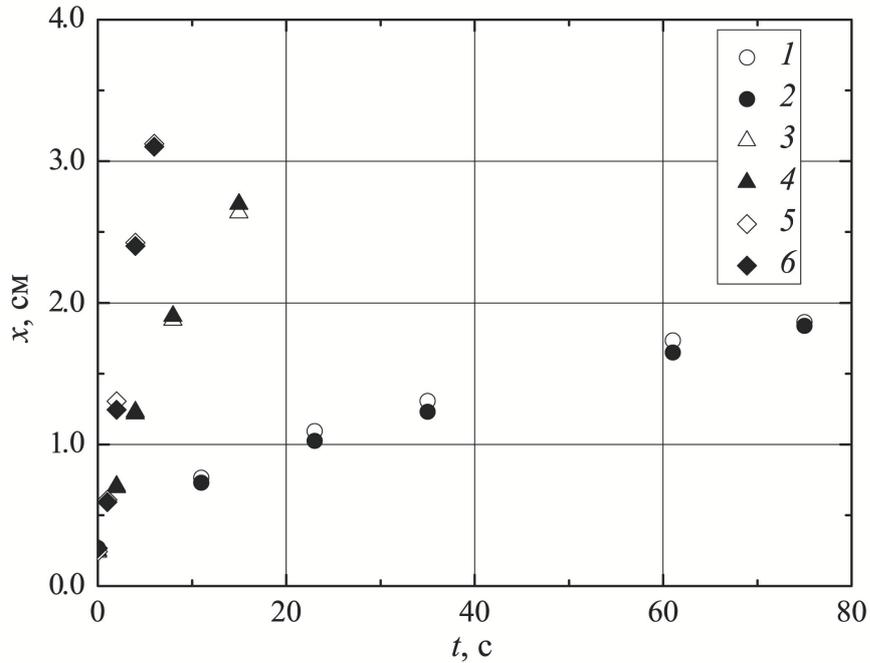


Рис. 3.6. Эволюция координат положения фронтов вытеснения воды (закрашенные символы) и раствора изопропанола (контурные символы) при фиксированном перепаде плотности $\Delta\rho = 0.672 \text{ г/см}^3$. Толщина канала h , см: 1, 2 — 0.12; 3, 4 — 0.24; 5, 6 — 0.40.

Как уже было отмечено в разделе 3.1, концентрационное адвективное течение может быть реализовано в эксперименте только в нестационарном варианте. Оценим степень нестационарности течения. На рисунке 3.6 представлены характерные зависимости, демонстрирующие эволюцию

координаты положения фронта вытеснения для всех используемых толщин кювет. Видно, что спустя короткий начальный период, в течение которого скорость движения жидкости существенно меняется, течение становится практически стационарным. Таким образом, большую часть времени наблюдения адвективное течение можно считать квазистационарным. Положение обоих фронтов изменяется со временем с одинаковой скоростью, что говорит об их симметричности относительно центра канала, несмотря на существенное различие жидкостей в вязкости (в частности, в 3 раза для системы «вода — 40 %-ый раствор изопропанола»). В связи с этим за координату положения фронта x далее будет взято среднее значение координат левого и правого фронтов.

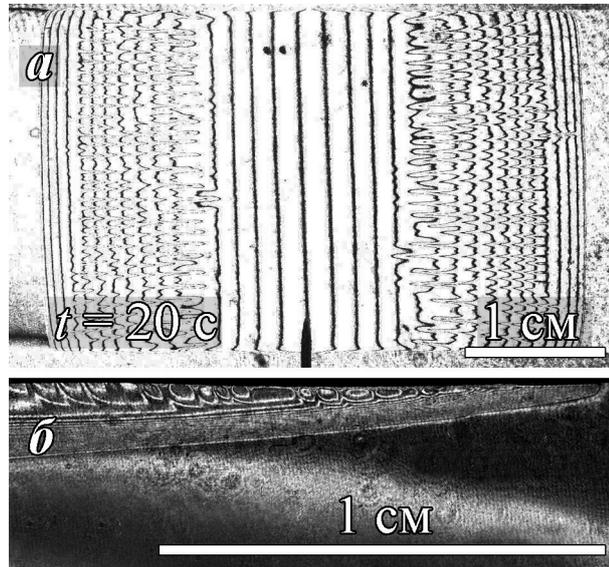


Рис. 3.7. Интерферограммы, иллюстрирующие распределение концентрации растворённого вещества в случае неустойчивого адвективного течения: *a* — вид сверху, *б* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах соответственно. В обеих кюветах использовалась одна и та же двухслойная система, состоящая из воды и водного раствора NaCl с перепадом плотности $\Delta\rho = 0.046 \text{ г/см}^3$. Толщина основной кюветы $h = 0.12 \text{ см}$. С целью демонстрации крупного плана вторичного течения на виде сбоку представлен только правый край фронта.

Результаты наблюдений показали, что при увеличении начального перепада плотности между слоями основное течение, представлен-

ное на рисунке 3.5, становится неустойчивым. В результате формируется вторичное течение в виде системы мелкомасштабных параллельных валов, расположенных симметрично относительно границы контакта жидкостей (Рис. 3.7 а). Проведение экспериментов в дополнительной кювете (Рис. 3.7 б) позволило локализовать зоны формирования вторичного течения. Видно, что вторичное течение в виде конвективных ячеек развивается в пристеночных областях нижней и верхней границы слоя.

Анализ результатов показал, что скорость распространения адвективного течения, независимо от реализации устойчивого или неустойчивого сценария, возрастает с увеличением толщины канала и перепада плотности между жидкостями (Рис. 3.8) и уменьшается с ростом вязкости любого из слоёв.

Все полученные в эксперименте результаты можно свести к единой зависимости, обезразмерив координату положения фронта и время следующим образом:

$$X = \frac{x}{h}, \quad (3.1)$$

$$T = \frac{t}{t_\nu} \cdot Gr, \quad (3.2)$$

где x — координата положения фронта вытеснения относительно начальной границы между слоями, h — толщина кюветы, $t_\nu = h^2/\nu$ — вязкое время, $Gr = g\Delta\rho h^3/\rho_0\nu^2$ — число Грасгофа, ν — наибольшая кинематическая вязкость в паре жидкостей, $\Delta\rho$ — разность плотностей и g — ускорение свободного падения. Зависимость безразмерной координаты фронта вытеснения от безразмерного времени для всех выполненных опытов с различными веществами представлена на рисунке 3.9.

Экспериментальные точки образуют две группы. Контурные символы относятся к ситуации, когда движение жидкости оставалось устойчивым на протяжении всего опыта. Закрашенные символы соответствуют случаю, когда адвективное течение теряло устойчивость. Пунктирными линиями обозначены кривые аппроксимации $X = a\sqrt{T}$. Величина коэффициента a для случаев устойчивого и неустойчивого адвективного течения: 0.075 и 0.115

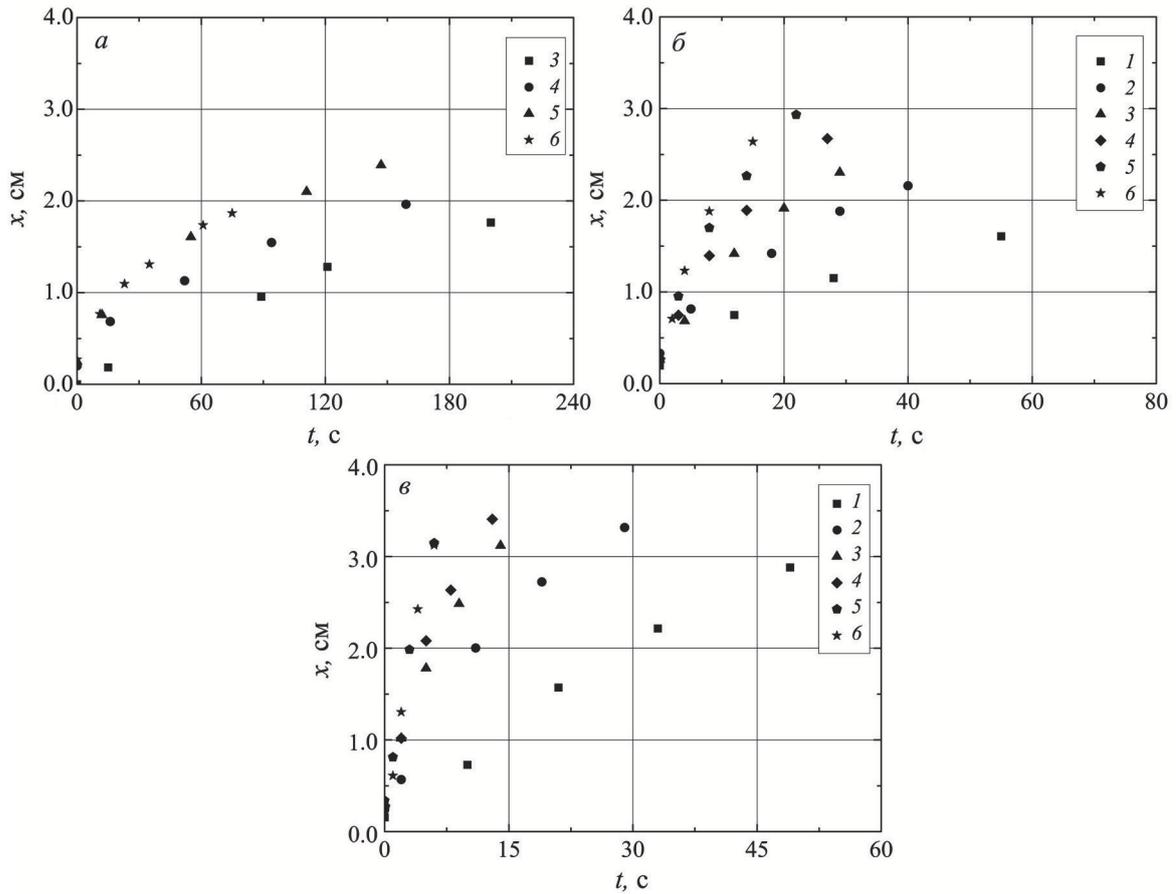


Рис. 3.8. Зависимость координаты положения фронта от времени для различной толщины канала и при разных перепадах плотности $\Delta\rho$ между водой и растворами изопропанола. Толщина кюветы h , см: *a* — 0.12; *б* — 0.24; *в* — 0.4. Перепад плотности $\Delta\rho$, г/см³: 1 — 0.004; 2 — 0.009; 3 — 0.016; 4 — 0.028; 5 — 0.046; 6 — 0.672.

соответственно. Значение коэффициента a в неустойчивом случае больше по сравнению с устойчивым, однако это не означает, что скорость неустойчивого адвективного течения выше. Возникающие конвективные валы увеличивают передачу сдвиговых напряжений, создаваемых силами вязкого трения, от стенок канала к жидкости в его центральной части, что приводит к увеличению сопротивления и, как следствие, замедлению основного течения. Это хорошо видно на графике зависимости координаты положения фронта от времени, представленном в размерном виде на рисунке 3.9 б. В момент времени $t \approx 4$ с течение теряет свою устойчивость, при этом наблюдается излом зависимости, что указывает на торможение основного

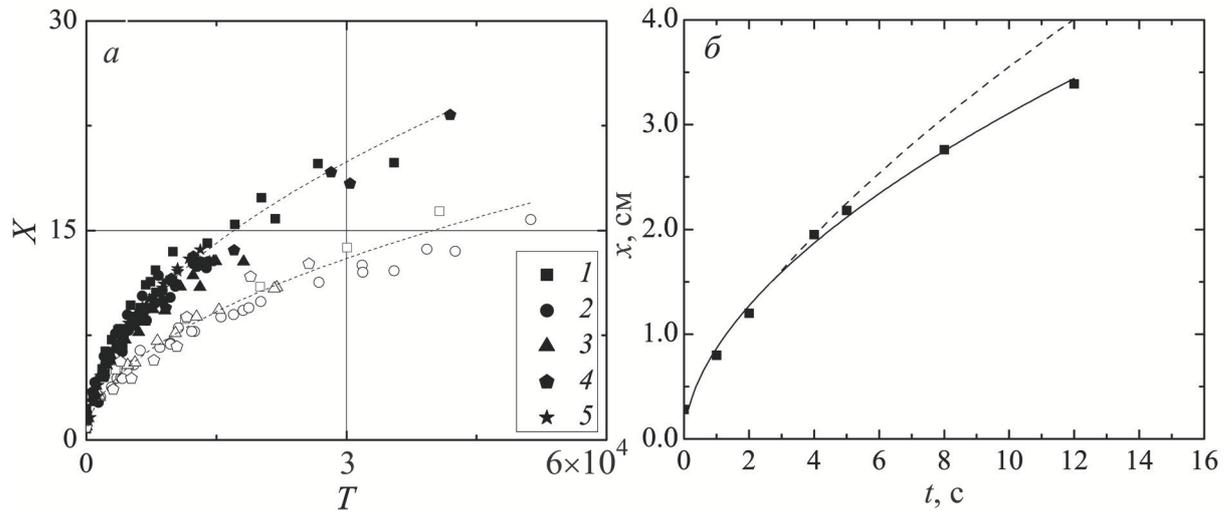


Рис. 3.9. Зависимость a — безразмерной координаты положения фронта вытеснения от безразмерного времени для однокомпонентных систем, состоящих из воды и водного раствора 1 — изопропанола, 2 — NaCl, 3 — уксусной кислоты, 4 — этанола, 5 — CuSO_4 . Контурные и закрашенные символы описывают устойчивое и неустойчивое адвективное течение. b — координаты положения фронта от времени для системы, состоящей из воды и водного раствора NaCl. Толщина кюветы $h = 0.04$ см. Перепад плотности $\Delta\rho = 0.019$ г/см³.

течения.

Тот факт, что на рисунке 3.9 a неустойчивая кривая находится выше устойчивой, является результатом обезразмеривания, а не уменьшения сопротивления. Время, как в случае устойчивого, так и неустойчивого течения, отнормировано на молекулярно-вязкое время. Однако, для последнего необходимо использовать эффективную вязкость (как в случае турбулентного потока), значение которой, при формировании вторичного течения, будет выше значения молекулярной вязкости. Если бы при обезрамеривании вместо молекулярной была бы использована эффективная вязкость, то обе кривые (устойчивая и неустойчивая) совпали, ввиду того, что они описывают одно и то же основное течение, но с разным вязким сопротивлением. К сожалению, измерить эффективную вязкость в данных экспериментах не представляется возможным, поэтому при обезразмеривании в

обоих случаях использовалась молекулярная вязкость.

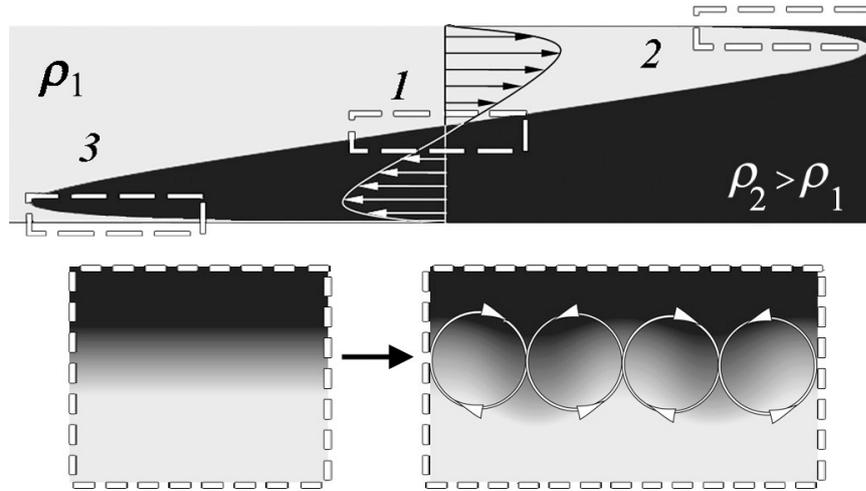


Рис. 3.10. Схематическое изображение распространения фронтов вытеснения. Вид сбоку. В центральной части канала *1* стратификация жидкостей по плотности устойчивая, в пристеночных *2*, *3* — неустойчивая. В нижней части рисунка изображён процесс формирования конвективных ячеек в пристеночных области канала.

Обсудим далее физический механизм, ответственный за неустойчивость адвективного течения и формирование вторичной конвективной структуры в пристеночных областях. На рисунке 3.10 схематически представлено натекание слоёв в некоторый момент времени. Можно выделить две характерные области диффузионной зоны, разделяющей слои.

В первой области, захватывающей отрезок диффузионной зоны между жидкостями в центре канала, стратификация жидкостей по плотности устойчива. В тонких пристеночных областях (зоны *2* и *3*, выделенные на рисунке 3.10) распределение плотности в диффузионной зоне обратное — слой более тяжёлой жидкости расположен над более лёгкой. В результате, в этих областях может развиваться RT-конвекция, приводящая к формированию ячеистого конвективного движения. Однако в рассматриваемом случае формирование неустойчивости происходит на фоне развитого адвективного течения, в результате чего образуются спиральные валы, вытянутые вдоль направления движения жидкости. Результаты экспериментов

показывают, что наблюдаемая неустойчивость носит пороговый характер. При выбранном растворённом веществе конвективные валы наблюдаются только при достижении определённого значения перепада плотности, критическая величина которого отличается для разных веществ. Пороговое развитие вторичного течения выглядит нетипично, ведь RT-конвекция развивается беспороговым образом. Это объясняется тем, что вблизи верхней твёрдой границы слой тяжёлой (или лёгкой у нижней границы) жидкости достаточно тонкий и, если диффузионные процессы относительно быстрые, то пристеночный слой размоется раньше, чем успеют развиться возмущения, связанные с неустойчивостью RT. С другой стороны, по мере развития адвективного течения диффузионная зона, разделяющая слои, растягивается и становится тоньше. Таким образом, имеются два конкурирующих механизма, способных, в общем случае, с разной скоростью изменять толщину переходной зоны, меняя тем самым условия для возникновения неустойчивости. Отношение характерных времён этих двух механизмов описывается концентрационным числом Пекле $Pe = uh/D$, где u — скорость адвективного течения, h — толщина кюветы, D — коэффициент диффузии растворённого вещества. Чем больше число Пекле, тем меньше вклад диффузионного механизма в размытие градиента плотности. На рисунке 3.11 представлена карта устойчивости адвективного течения в координатах $Gr - Pe$. Значение скорости фронта при расчёте числа Пекле бралось для момента возникновения неустойчивости. В случае, когда течение на протяжении всего эксперимента оставалось устойчивым, число Пекле рассчитывалось по максимальной скорости фронта. Видно, что неустойчивость (закрашенные символы) развивается при значениях числа Пекле, больших критического $Pe^* \approx 300$, независимо от числа Грасгофа. При $Pe < Pe^*$ течение остаётся устойчивым (контурные символы).

Вышеописанный механизм косвенно подтверждается переходным режимом, при котором вторичное течение вначале развивается, но затем затухает. Серия интерферограмм, иллюстрирующая эволюцию переходного режима, представлена на рисунке 3.12. Зависимость координаты положе-

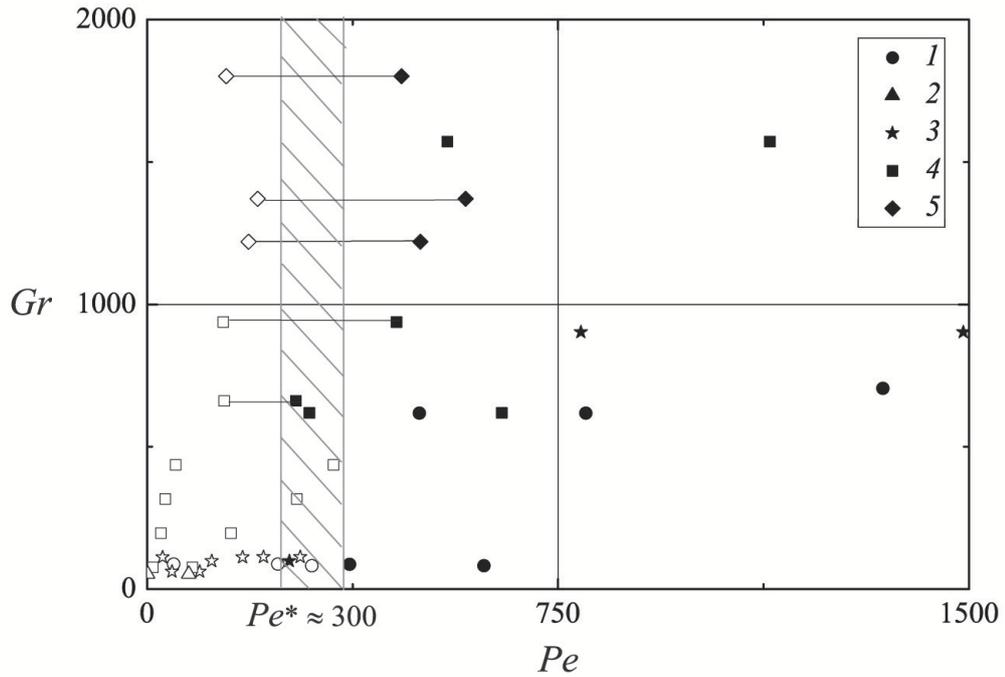


Рис. 3.11. Карта устойчивости адвективного течения в координатах $Gr-Pe$ для воды и водного раствора 1 — изопропанола, 2 — уксусной кислоты, 3 — этанола спирта, 4 — NaCl и 5 — KCl. Контурные и закрашенные символы соответствуют устойчивому и неустойчивому адвективному течению. Пары точек, объединённые линией, относятся к переходному режиму, при котором возникающая неустойчивость в течение эксперимента исчезает.

ния фронта от времени, соответствующая этой серии, изображена на рисунке 3.13. Такое поведение системы может быть объяснено в рамках пред-

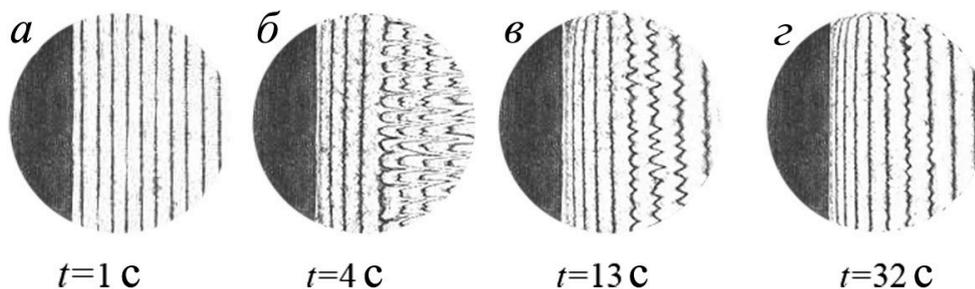


Рис. 3.12. Серия интерферограмм, иллюстрирующая процесс формирования и исчезновения спиральных конвективных валов в прифронтной области. Значения времени указаны с момента перевода канала в горизонтальное положение.

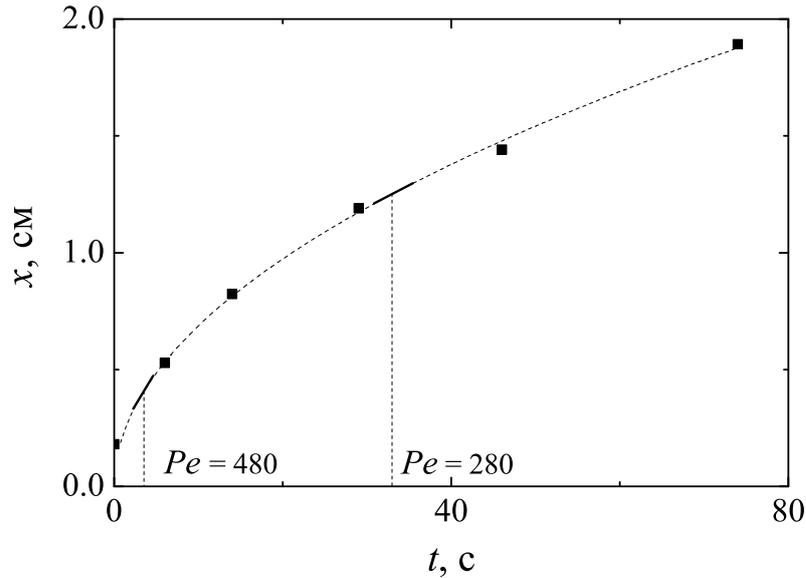


Рис. 3.13. Зависимость координаты положения фронта от времени для воды и водного раствора NaCl. $\Delta\rho = 0.046 \text{ г/см}^3$, $h = 0.12 \text{ см}$.

ложенного механизма. Пока адвективное течение нестационарно, его скорость существенно меняется в процессе развития движения. Это означает, что и значение числа Пекле (до тех пор пока течение не станет квазистационарным) также изменяется. Видно, что в начале движения, когда скорость адвективного течения (локальная производная по времени к графику, представленному на рисунке 3.13) максимальна, число Пекле принимает наибольшее значение. В случае, когда оно больше критического, развивается неустойчивость (Рис. 3.12 б). При дальнейшем движении скорость, а соответственно, и число Пекле, уменьшаются и остаются почти постоянными. Как только значение числа Пекле становится меньше критического, вторичное течение затухает (Рис. 3.12 з). На карте (Рис. 3.11) это соответствует переходу из неустойчивой области в устойчивую. Пары точек, объединённые линиями, описывают эксперименты, протекающие в переходном режиме. Правая и левая точки в парах соответствуют моменту возникновения конвективной структуры и её полного исчезновения.

Анализ экспериментальных результатов показал, что длина волны вторичного течения уменьшается с ростом перепада плотности между слоями и при уменьшении коэффициента диффузии, но практически никак

не зависит от толщины полости. Все полученные в опытах данные удаётся объединить на графике зависимости безразмерной длины волны $\Lambda = \lambda/h$ от числа Пекле (Рис. 3.14). Видно, что в логарифмических координатах

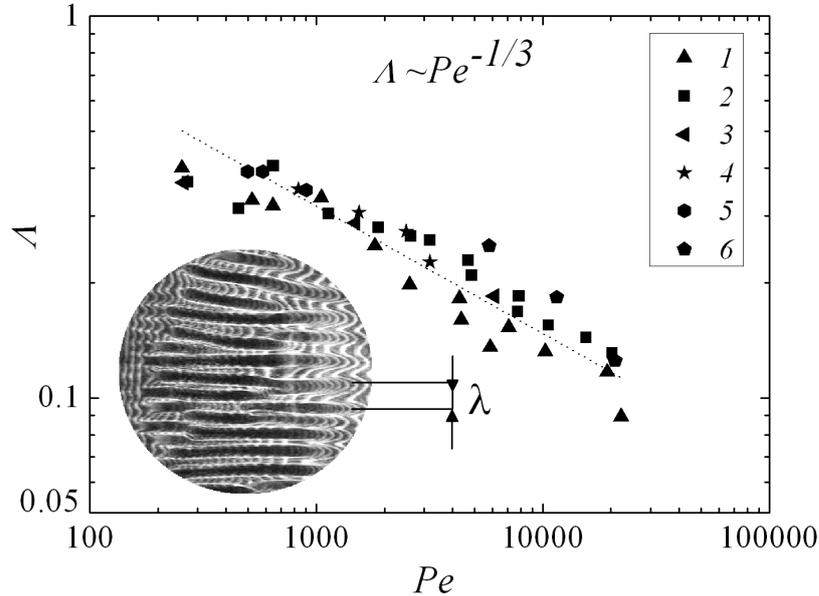


Рис. 3.14. Зависимость безразмерной длины волны от числа Пекле для систем, состоящих из воды и водного раствора 1 — изопропанола, 2 — NaCl, 3 — этанола, 4 — уксусной кислоты, 5 — KCl, 6 — CuSO₄.

— это линейная зависимость, описываемая как $\Lambda \propto Pe^{-1/3}$. Отметим, что скорость течения и, следовательно, число Пекле уменьшаются со временем, что приводит к медленному росту длины волны. Зависимость, представленная на рисунке 3.14, была получена для значений длины волны, измеренных в момент возникновения неустойчивости.

Обнаружено, что вторичное течение возникает не сразу, а спустя некоторое время после перевода кюветы в горизонтальное положение. Время зарождения уменьшается при увеличении толщины полости и перепада плотности и увеличивается с ростом вязкости. Экспериментальные данные можно свести к единой зависимости, взяв в качестве единиц измерения времени вязкое время $T_f = t_f/t_\nu$ и выбрав в качестве аргумента число Пекле (Рис. 3.15). В логарифмических координатах — это линейная зависимость, описываемая как $T_f \propto Pe^{-1}$.

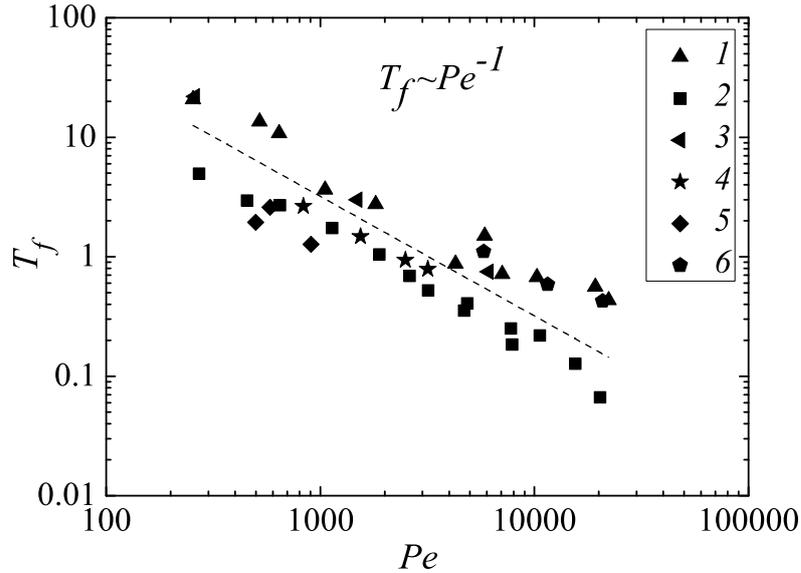


Рис. 3.15. Зависимость безразмерного времени зарождения вторичного течения от числа Пекле для систем, состоящих из воды и водного раствора 1 — изопропанола, 2 — NaCl, 3 — этанола, 4 — уксусной кислоты, 5 — KCl, 6 — CuSO₄.

3.4. Двухслойная система с двумя растворёнными веществами

Создание устойчиво стратифицированной двухслойной системы, состоящей из растворов двух разных веществ, не исключает развития конвективной неустойчивости. Это становится возможным при условии различной скорости диффузионных потоков растворённых веществ. Впервые данный тип неустойчивости был обнаружен в задачах океанологии [21, 22] и получил название неустойчивости двойной диффузии. В зависимости от соотношения коэффициентов диффузии растворённых веществ возможно развитие DLC и DDC-конвекции, условия возникновения которых подробно описаны в главе 2. В данной части исследования рассмотрим влияние данных типов неустойчивости на адвективное концентрационное течение.

Слои рассматриваемой двухслойной системы были образованы двумя разными растворами. В качестве рабочих жидкостей выступали водные растворы неорганических солей: хлоридов натрия NaCl, калия KCl, меди CuCl₂ и сульфата меди CuSO₄. Соли подбирались таким образом, чтобы

отношение коэффициентов диффузии нижнего слоя к верхнему варьировалось в широком диапазоне $\delta_b = (0.2 \div 4.5)$. Результаты экспериментов показали, что в зависимости от величины δ_b наблюдаются два характерных сценария эволюции адвективного течения.

Рассмотрим первый случай, при котором лёгкий слой образован раствором вещества с большим коэффициентом диффузии по сравнению с веществом, растворённым в более тяжёлом слое, $\delta_b < 1$. В средней части течения возникает вторичное конвективное движение в виде пальчиковой структуры (Рис. 3.16 *a*). Спустя некоторое время, в пристеночных областях

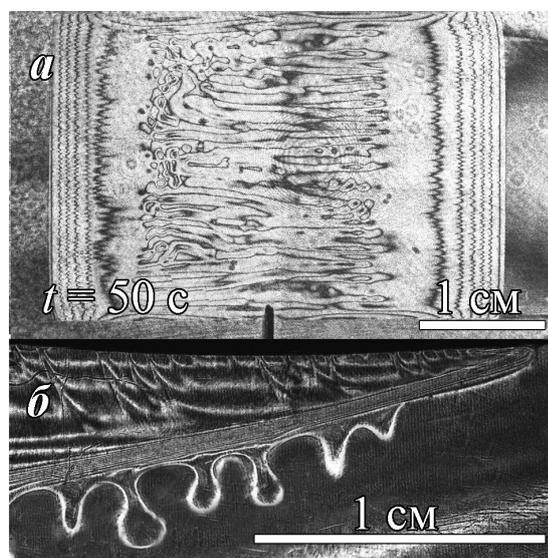


Рис. 3.16. Интерферограммы, иллюстрирующие распределение плотности в адвективном течении: *a* — вид сверху, *б* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах соответственно. В обеих кюветах использовалась одна и та же двухслойная система, состоящая из водных растворов KCl и CuSO₄. Перепад плотности $\Delta\rho = 0.07$ г/см³. Толщина основной кюветы $h = 0.12$ см.

развивается вторичное течение в виде спиральных конвективных валов, аналогичных обнаруженным в двухслойной системе с одним растворённым веществом. На виде сбоку хорошо видны обе структуры (Рис. 3.16 *б*). Несмотря на присутствие дополнительных источников конвекции (неустойчивость двойной диффузии), фронты движутся симметрично.

Для данного эксперимента на рисунке 3.17 *a* изображена схема на-

текания слоёв в некоторый момент времени. В центральной части канала

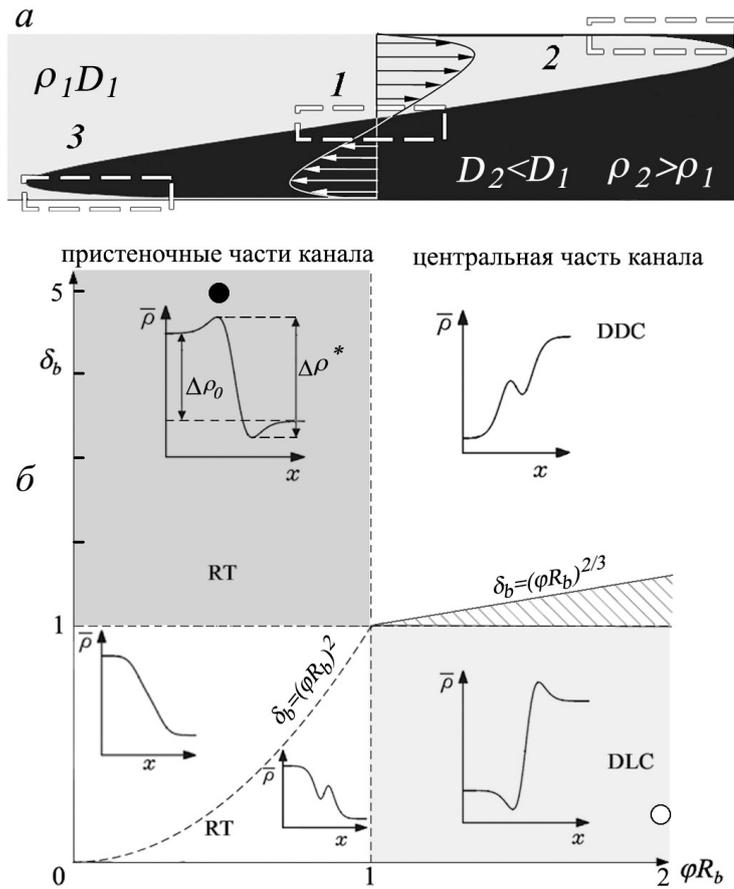


Рис. 3.17. *a* — схема распространения фронтов вытеснения. В центральной части канала 1 $\delta_b < 1$, в пристеночных $2, 3$ — $\delta_b > 1$. *б* — карта устойчивости. Точками обозначен эксперимент, интерферограммы которого представлены на рисунке 3.16.

1 стратификация жидкостей по плотности устойчивая. В верхнем слое находится быстро диффундирующее вещество. При этом $\delta_b = 0.2, \varphi R_b = 2$. На карте (Рис. 3.17 б) данные значения отмечены белой точкой. Участок диффузионной зоны в этой части канала становится неустойчивым вследствие развития DLC-конвекции. Наблюдаемая на интерферограмме (Рис. 3.16 а) конвективная структура в центральной части течения — проявление данного типа неустойчивости. В областях 2 и 3 стратификация жидкостей по плотности обратная. При этом в данных зонах быстро диффундирующее вещество оказывается в нижнем слое: $\delta_b = 5$, а $\varphi R_b = 0.5$ (чёрная точка на карте). Анализ профиля плотности, представленного на карте

для этих значений, показывает, что развитие DDC-конвекции на фоне RT-конвекции ведёт к локальному изменению плотности, которое характеризуется эффективным значением перепада плотности $\Delta\rho^*$. Данная величина складывается из начального значения $\Delta\rho_0$ между слоями, а также добавочного $\Delta\rho$, появление которого обусловлено механизмом двойной диффузии. В рассматриваемом случае $\Delta\rho^* > \Delta\rho_0$, в связи с чем неустойчивость двойной диффузии, а именно DDC-конвекция, оказывает *дестабилизирующее* действие на спиральную моду неустойчивости. При этом, когда число Пекле достигает критического значения, в пристеночных областях канала развивается спиральная конвективная структура. Данная неустойчивость формируется, как у верхней, так и у нижней границы канала. Для того, чтобы была возможность детально рассмотреть возникающую структуру, на рисунке 3.16 б представлена только правая часть течения.

Рассмотрим случай, при котором лёгкий слой образован раствором вещества с меньшим коэффициентом диффузии по сравнению с веществом, растворённым в тяжёлом слое, $\delta_b > 1$. В центральной части течения развивается DDC-конвекция. На виде сверху (Рис. 3.18 а) данная неустойчивость визуализируется в виде мелкомасштабной пальчиковой структуры. Формирование спиральной моды неустойчивости в пристеночных областях канала обнаружено не было. Фронты вытеснения также распространяются симметрично.

На схеме натекания слоёв (Рис. 3.19 а) для эксперимента, представленного на рисунке 3.18, в области 1 стратификация жидкостей по плотности устойчивая, а в верхнем слое системы находится медленно диффундирующее вещество. При этом $\delta_b = 4.6$, $\varphi R_b = 1.6$. На карте (Рис. 3.19 б) данный эксперимент отмечен белой точкой. При данных значениях развивается DDC-конвекция, наблюдаемая в центральной части канала. В пристеночных областях 2 и 3 стратификация жидкостей обратная, а в верхнем слое находится быстро диффундирующее вещество. Значения δ_b и φR_b равны 0.22 и 0.62 соответственно (чёрная точка на карте). Согласно профилю плотности, представленному на карте для этих значений,

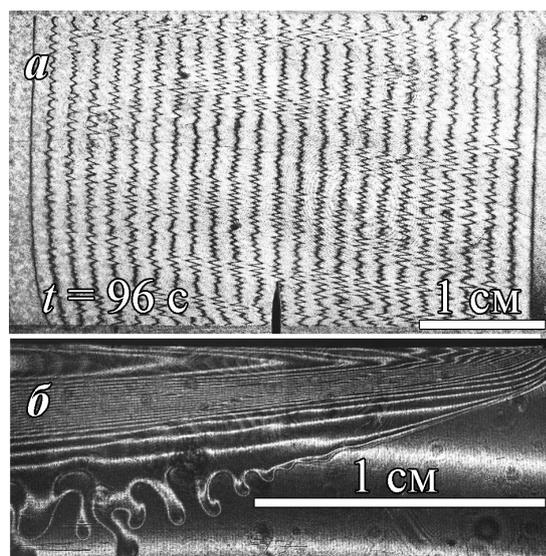


Рис. 3.18. Интерферограммы, иллюстрирующие распределение плотности в адвективном течении: *a* — вид сверху, *б* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах соответственно. В обеих кюветах использовалась одна и та же двухслойная система, состоящая из водных растворов KCl и CuSO_4 . Перепад плотности $\Delta\rho = 0.04 \text{ г/см}^3$. Толщина основной кюветы $h = 0.12 \text{ см}$.

DLC-конвекция, развивающаяся на фоне RT-конвекции, ведёт к локальному изменению плотности, которое характеризуется величиной $\Delta\rho^*$. Ввиду того, что $\Delta\rho^* < \Delta\rho_0$, на профиле плотности появляется устойчивый участок, оказывающий *стабилизирующее* действие по отношению к спиральной моде неустойчивости. Таким образом, несмотря на достаточно высокие значения скорости распространения фронтов, развитие DLC-конвекции в пристеночных зонах канала подавляет спиральную моду неустойчивости.

Если для центральной части канала значения $\delta_b < (\varphi R_b)^{2/3}$ (красные точки на Рис. 3.20 *a*), то неустойчивость двойной диффузии не формируется. При этом для пристеночных областей значения δ_b и φR_b попадают в область, характеризующуюся распределением плотности как в случае классической RT-конвекции в двухслойной смешивающейся системе (зелёные точки). В таком случае, несмотря на разность коэффициентов диффузии растворов, неустойчивость двойной диффузии отсутствует и поведение двухслойной системы с одним растворённым веществом не отличается от

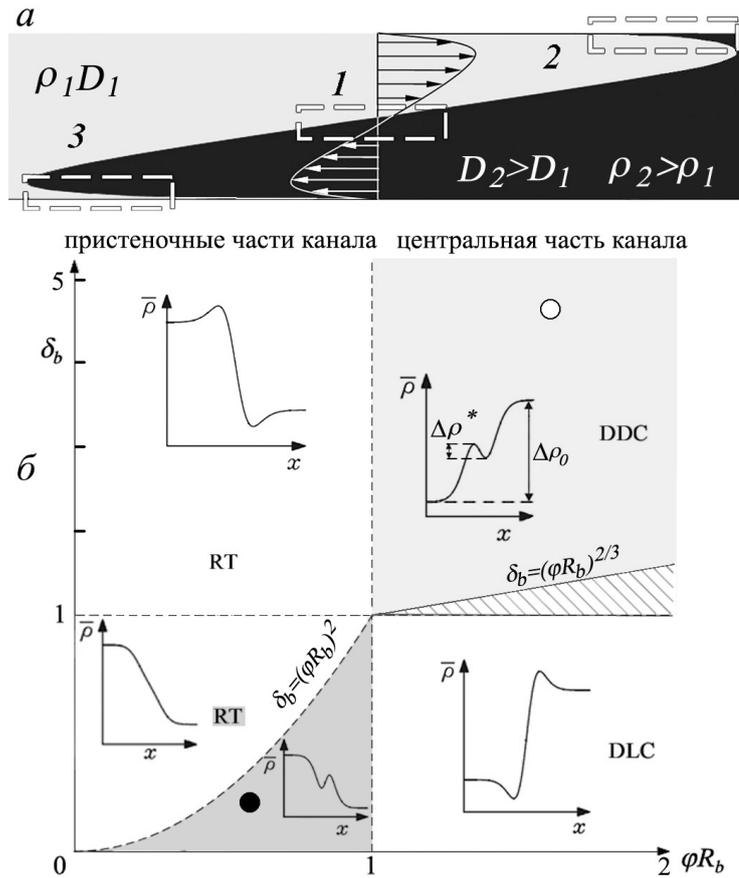


Рис. 3.19. *a* — схема распространения фронтов вытеснения. В центральной части канала 1 $\delta_b > 1$, в пристеночных 2, 3 — $\delta_b < 1$. *б* — карта устойчивости. Точками обозначен эксперимент, интерферограммы которого представлены на рисунке 3.18.

поведения системы с двумя растворёнными веществами. На рисунке 3.20 *б* представлены зависимости безразмерной координаты положения фронта от безразмерного времени, полученные в экспериментах для такого случая. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные в системе с одним растворённым веществом (чёрные контурные и закрашенные символы). Видно, что скорости распространения фронтов вытеснения совпадают как для случая устойчивого адвективного течения, так и неустойчивого. Однако, обезразмерить зависимости, полученные для адвективного течения, которое сопровождается развитием неустойчивости двойной диффузии, не удалось. Несмотря на то, что обезразмеренные зависимости $X(T)$ подчиняются характерному для адвективного течения корневому закону

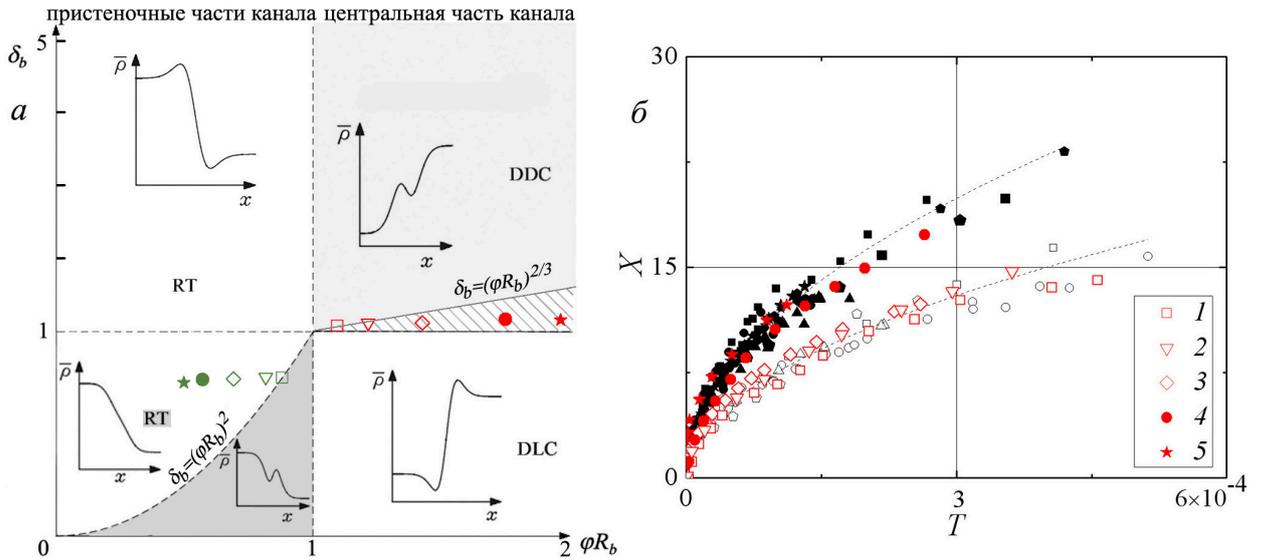


Рис. 3.20. *a* — Карта режимов конвекции двойной диффузии с отмеченным экспериментальным срезом. Красным цветом обозначены значения для центральной части канала, зелёным — для пристеночных. *б* — зависимости безразмерной координаты положения фронта от безразмерного времени, полученные для среза, отмеченного на карте. Закрашенные символы соответствуют неустойчивому адвективному течению, контурные — устойчивому.

$X = a\sqrt{T}$, коэффициент a для каждого эксперимента имеет разное значение. Это объясняется тем, что варьирование соотношения коэффициентов диффузии ведёт к изменению интенсивности течения (вторичного и пальчикового), а следовательно эффективной вязкости, от величины которой зависит значение коэффициента a .

На рисунке 3.21 представлены зависимости безразмерной длины волны и безразмерного времени зарождения спиральных валов от числа Пекле для системы с двумя растворёнными веществами. При расчёте числа Пекле учитывался наибольший коэффициент диффузии в паре жидкостей. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные в системе с одним растворённым веществом. Осложняющий механизм, связанный с наличием в системе компонент, обладающих разной скоростью диффузии, не сказывается на пространственно-временных характеристиках спиральной конвективной структуры.

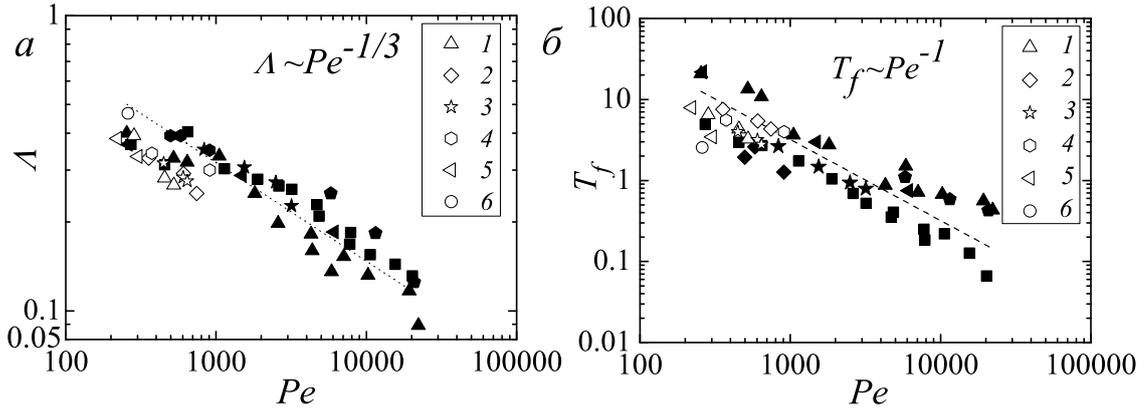


Рис. 3.21. a — безразмерная длина волны и b — безразмерное время зарождения в зависимости от числа Пекле для однокомпонентных систем с одним (закрашенные символы) и двумя (контурные символы) растворёнными веществами для $\delta_b < 1$: 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.7, 5 — 0.8; для значения $\delta_b > 1$: 6 — 1.1.

3.5. Двухслойная система с реакцией нейтрализации

Адвективное течение, возникающее в двухслойной системе смешивающихся жидкостей, состоящей из растворов кислоты и основания, осложнено наличием реакционной зоны, формирующейся между реагентами при их контакте. Ввиду высокой скорости реакции взаимная диффузия кислоты и основания невозможна: реагенты, достигая фронта реакции, сгорают, что сопровождается образованием продукта реакции. Таким образом, с каждой стороны от зоны реакции имеется встречный диффузионный массопоток одного из реагентов и продукта реакции. В данных областях значения отношений коэффициентов диффузии веществ δ_b отличаются, благодаря чему возможно одновременное развитие DLC и DDC-конвекции. Наличие данных неустойчивостей неизбежно исказит начальное распределение плотности в зоне смешивания, что, как было показано в разделе 3.4, может приводить как к стабилизации, так и дестабилизации спиральной моды неустойчивости в пристеночных областях канала, а также нарушению механического равновесия зоны смешивания в центральной части канала. Данная часть главы сфокусирована на исследовании влияния вышеописан-

ных осложняющих факторов на устойчивость и структуру концентрационного адвективного течения.

Эксперименты проводились в системе, состоящей из водных растворов азотной кислоты HNO_3 и гидроксида натрия NaOH . После контакта реагентов на границе между ними формируется фронт реакции, где образуется водный раствор нитрата натрия NaNO_3 . В выбранной паре реагентов при любых концентрациях наибольшим коэффициентом диффузии обладает кислота, наименьшим — соль: $D_{\text{HNO}_3} > D_{\text{NaOH}} > D_{\text{NaNO}_3}$ (Рис. 3.22). Поэтому неважно какой из реагентов изначально занимал нижний слой, а

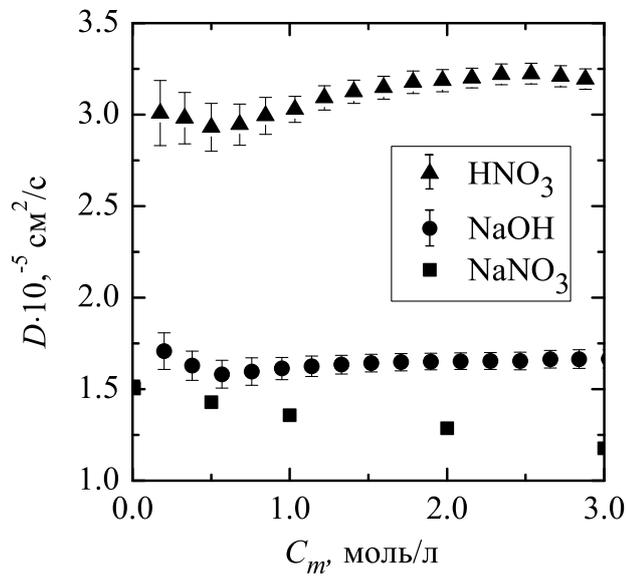


Рис. 3.22. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии. Данные для кислоты и основания получены экспериментально (см. приложение А), для продукта реакции взяты из [152].

какой верхний: и в центральной, и в пристеночных областях канала выше фронта реакции (Рис. 3.23 а, в) отношение коэффициентов диффузии $\delta_b < 1$ (любой из реагентов диффундирует быстрее соли), ниже фронта (Рис. 3.23 б, г) $\delta_b > 1$ (соль диффундирует медленнее любого из реагентов). Результаты экспериментов показали, что типа возникающего течения зависит от режимов протекания реакции (конвективный КР, диффузионный ДР), обнаруженных и описанных в главе 2.

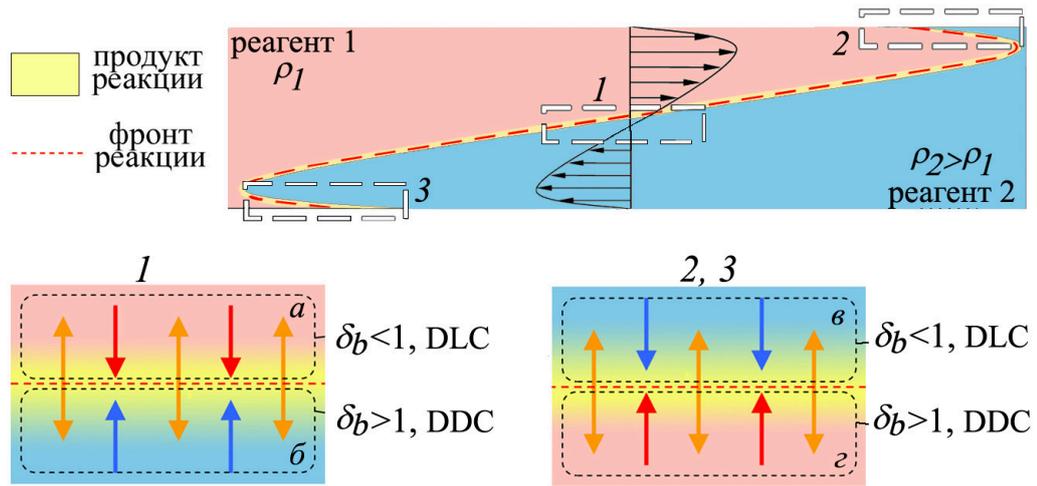


Рис. 3.23. Схема распространения фронтов вытеснения. В нижней части рисунка изображена схема массопотоков реагентов и продукта реакции в 1 — центральной и 2, 3 — пристеночных областях канала, а, в — выше и б, г — ниже фронта реакции.

3.5.1. Адвективное концентрационное течение в системе с реакцией, протекающей в диффузионном режиме

В рамках ДР эволюция адвективного течения полностью определяется механизмами двойной диффузии. Как уже было упомянуто ранее (см. раздел 2.2.2.1), фронтальный характер реакции исключает диффузию исходных реагентов друг в друга, поэтому необходимо сравнивать коэффициенты диффузии в парах «верхний реагент-соль» и «нижний реагент-соль». Значения δ_b и φR_b были рассчитаны для центральной и пристеночных областей, выше и ниже фронта реакции, для всех проведённых экспериментов. Полученные результаты показали, что при реакции $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$ адвективное течение сопровождается либо одновременным развитием DLC и DDC-конвекций, в областях выше и ниже от реакционной зоны соответственно, либо формированием только DLC-конвекции в зоне над фронтом реакции, при отсутствии неустойчивости двойной диффузии в области ниже фронта.

Рассмотрим первый случай, который на карте режимов конвекции (Рис. 3.24) отмечен контурными символами, обозначенными цифрой 1. Характерные картины течения представлены на рисунке 3.25. В центральной

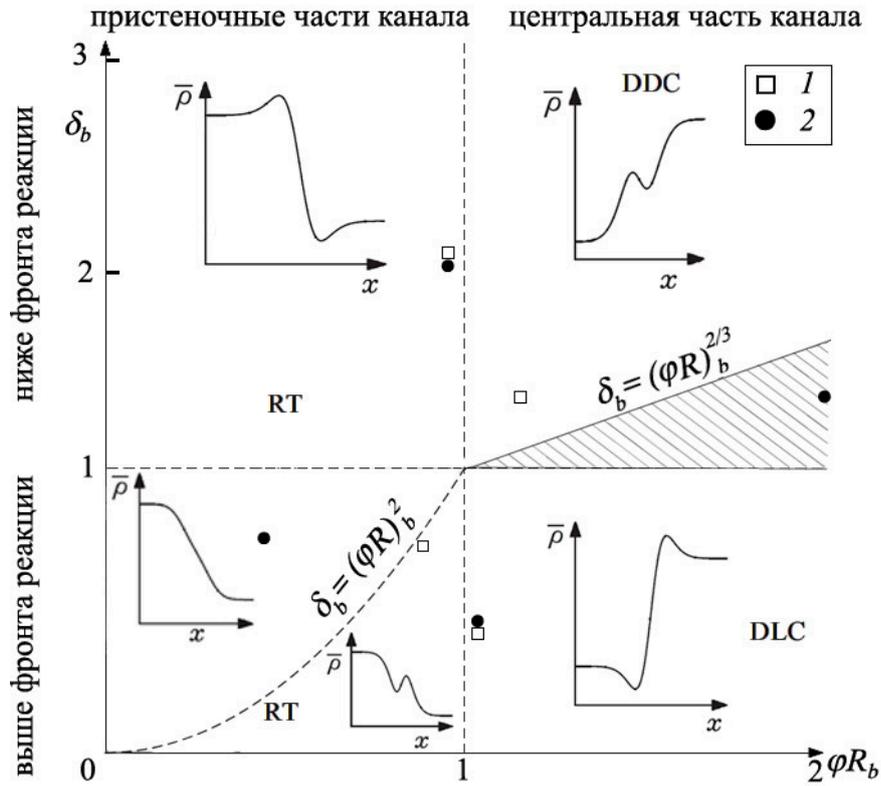


Рис. 3.24. Карта режимов конвекции. На карте точками 1 и 2 обозначены возможные сценария развития адвективного течения в системе с реакцией $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$.

части канала начальная стратификация жидкостей по плотности устойчивая, то есть $\varphi R_b > 1$ (правая часть карты). Над фронтом реакции ввиду того, что верхний реагент (не важно кислота это или основание) диффундирует быстрее соли, $\delta_b < 1$, что приводит к развитию DLC-конвекции (нижний правый квадрант). Ниже фронта реакции вследствие того, что соль диффундирует медленнее нижнего реагента, $\delta_b > 1$ (правый верхний квадрант). В частности, для случая 1 $\delta_b > (\varphi R_b)^{2/3}$, что ведёт к развитию DDC-конвекции.

На интерферограммах заметно нарушение симметрии структуры течения, которое обусловлено наличием реакции. В отличие от системы, в которой слои были образованы водными растворами разных химически нейтральных веществ (раздел 3.4), где в середине канала, над и под диффузионной зоной, развивался один и тот же тип конвекции двойной диффузии, в системе с реакцией выше и ниже диффузионной зоны (внутри

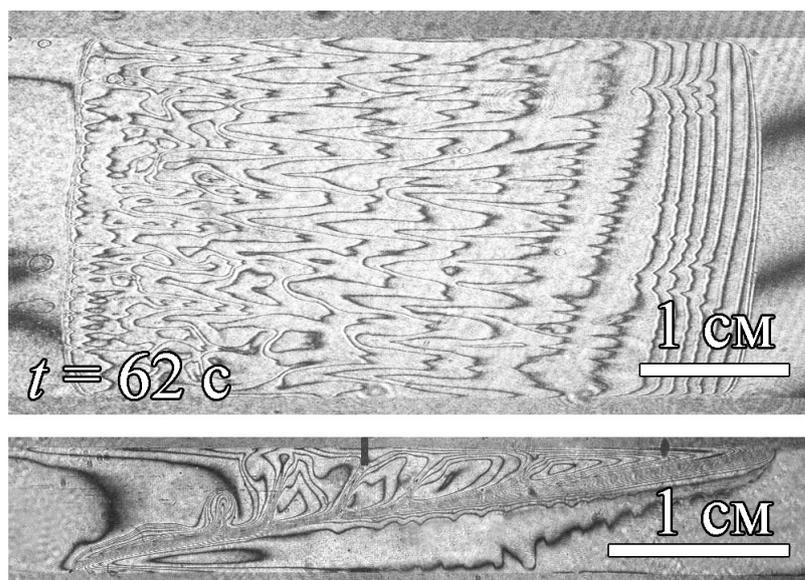


Рис. 3.25. Интерферограммы процесса распространения адвективного течения: *a* — вид сверху, *b* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах соответственно. Концентрация кислоты и основания $C_a = 0.8$ моль/л, $C_b = 1.1$ моль/л. Толщина основной кюветы $h = 0.12$ см.

которой расположен фронт реакции) формируются *разные* типы неустойчивости двойной диффузии, о чём свидетельствует разная длина волны возникающих структур (Рис. 3.25 *b*).

В пристеночных областях стратификация жидкостей по плотности неустойчивая, то есть $\varphi R_b < 1$ (левая часть карты). При этом выше фронта реакции, ввиду того, что верхний реагент диффундирует быстрее соли, $\delta_b < 1$ (левый нижний квадрант). При этом на фоне неустойчивости RT развивается DLC-конвекция. В рассматриваемом случае точка на карте попадает в область, где $\delta_b < (\varphi R_b)^2$. Как было показано в 3.4, при такой ситуации начальное распределение плотности изменяется так, что в нём появляется устойчивый участок, что стабилизирует спиральную моду неустойчивости. Ниже фронта реакции (левый верхний квадрант) на фоне неустойчивости RT развивается DDC-конвекция (так как соль диффундирует медленнее нижнего $\delta_b < 1$), которая должна выступать в роли дестабилизирующего фактора. Однако, ввиду того, что конвективное движение вследствие возникшей выше фронта реакции DLC-конвекции размыло при-

стеночные слои, спиральная мода неустойчивости не формируется.

Рассмотрим второй случай (символы, обозначенные цифрой 2 на Рис. 3.24). Характерные картины течения представлены на рисунке 3.26. В цен-

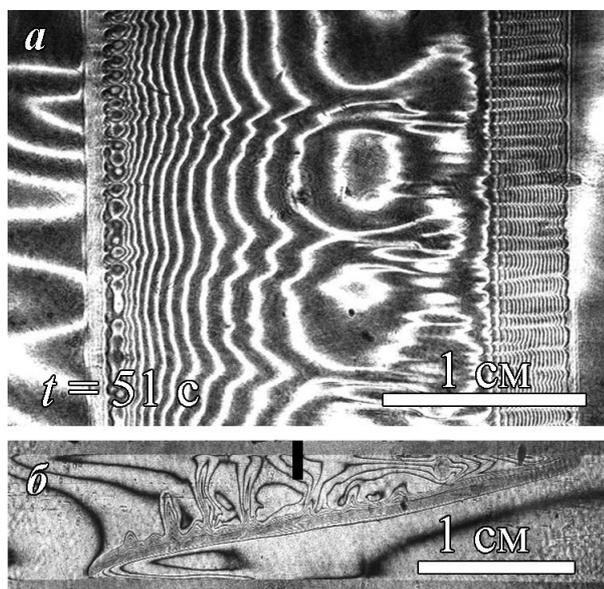


Рис. 3.26. Интерферограммы процесса распространения адвективного течения: *a* — вид сверху, *b* — вид сбоку, полученные в основной и дополнительной кюветах. Концентрация кислоты и основания $C_a = 1.1$ моль/л, $C_b = 2$ моль/л. Толщина основной кюветы $h = 0.12$ см.

тральной части канала начальная стратификация жидкостей по плотности устойчивая ($\varphi R_b > 1$). Над фронтом реакции ввиду того, что верхний реагент диффундирует быстрее соли, $\delta_b < 1$, что приводит к развитию DLC-конвекции. Ниже фронта реакции $\delta_b > 1$, но неустойчивость двойной диффузии не развивается, так как $\delta_b < (\varphi R_b)^{2/3}$, что является условием механического равновесия системы. В пристеночных областях стратификация жидкостей по плотности неустойчивая ($\varphi R_b < 1$). Выше фронта реакции $\delta_b < 1$. Однако, в рассматриваемом случае $\delta_b > (\varphi R_b)^2$, то есть DLC-конвекция не возникает, а профиль плотности соответствует классическому случаю RT-конвекции в смешивающейся системе. Ниже фронта реакции $\delta_b > 1$ и на фоне неустойчивости RT развивается DDC-конвекция, выступающая в роли дестабилизирующего фактора. В этом случае конвективные валы формируются при достижении критического значения числа

Пекле.

В отличие от безреакционной системы, адвективное течение в системе с реакцией несимметрично. Ввиду того, что по разные стороны от реакционной зоны формируются различные типы неустойчивости двойной диффузии, интенсивность возникающего конвективного движения в областях выше и ниже фронта реакции разная, что и приводит к асимметрии движения фронтов вытеснения. На рисунке 3.27 *a* видно, что фронт у нижней границы канала (образованный тяжёлой жидкостью) движется медленнее. Зависимости, отражающие скорость распространения фронтов в данном эксперименте, приведены на рисунке 3.27 *б*.

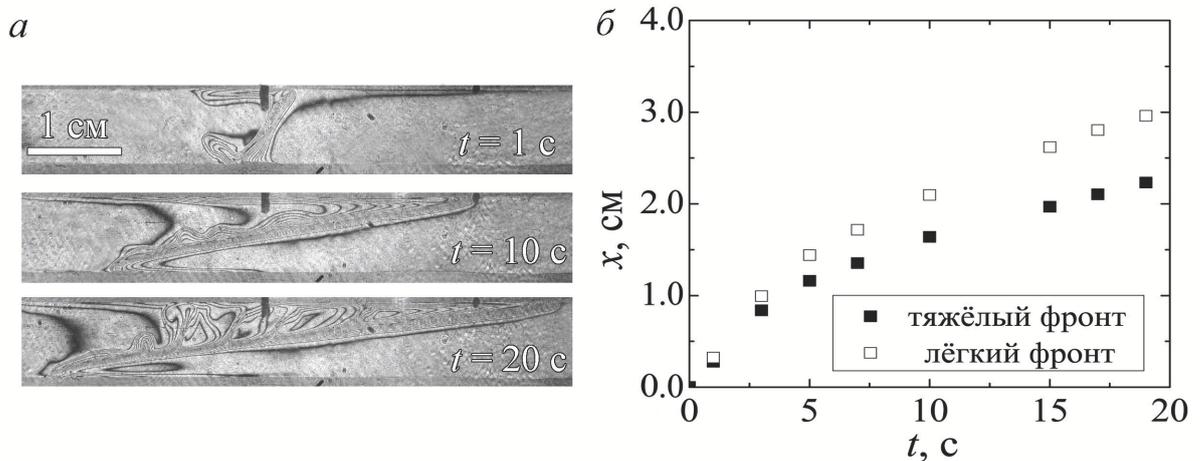


Рис. 3.27. *a* — интерферограммы процесса распространения адвективного течения в системе с реакцией, протекающей в ДР. Концентрации кислоты и основания $C_a = 1.9$ моль/л, $C_b = 1$ моль/л. *б* — соответствующие эксперименту зависимости координаты положения фронта от времени.

В силу того, что скорости распространения фронтов различны, число Пекле для верхней границы канала, где фронт движется быстрее, раньше достигает критического значения, поэтому спиральная конвективная структура в данной области канала формируется раньше. Таким образом, разная скорость движения фронтов приводит к асимметрии вторичного течения, что хорошо заметно на рисунке 3.26: структура у нижней границы канала находится на стадии формирования, в то время как у верхней границы она уже развита.

На рисунке 3.28 *a* представлена карта режимов протекания реакции для пары $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$, полученная ранее в главе 2. На карте точками обозначен срез экспериментов, для которых на рисунке 3.28 *б* представлена зависимость разности скорости фронтов Δv от параметра K_ρ , который рассчитывается по формуле 2.6. Видно, что при приближении к чисто ДР протекания реакции (по мере увеличения K_ρ) величина асимметрии движения фронтов уменьшается. Это объясняется тем, что при росте значения K_ρ уменьшается интенсивность конвективного движения, обусловленного неустойчивостью двойной диффузии (см. зависимость на Рис. 2.15 *б*), то есть механизм, отвечающий за асимметрию движения фронтов, затухает.

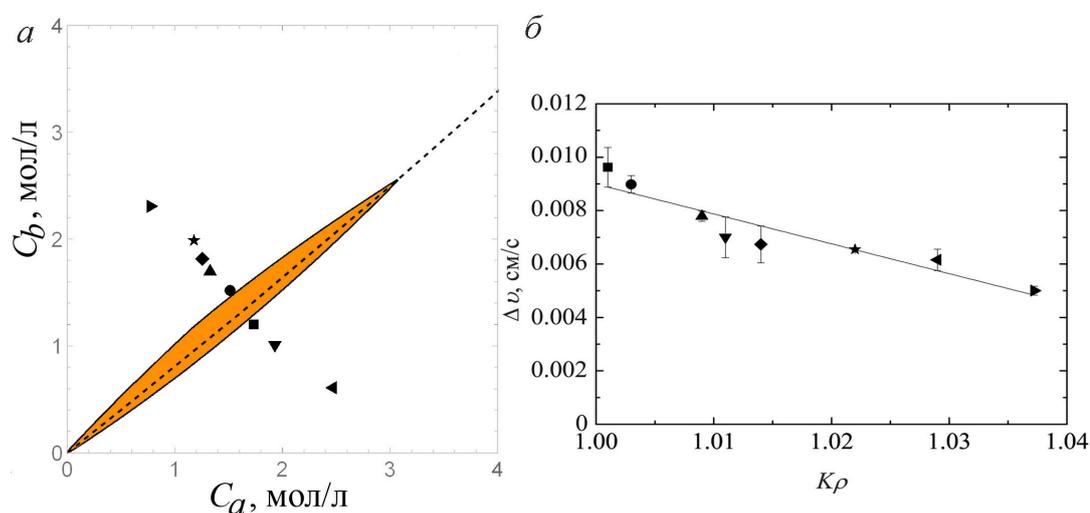


Рис. 3.28. *a* — карта режимов протекания реакции, *б* — зависимость разности скорости фронтов вытеснения от параметра K_ρ .

На рисунке 3.29 представлены зависимости безразмерной длины волны и безразмерного времени зарождения спиральных валов от числа Пекле для адвективного течения в реагирующих системах. При расчёте числа Пекле, так же как и для систем без реакции с двумя растворёнными веществами, в качестве D был взят наибольший коэффициент диффузии в паре реагентов. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные в системе с одним и двумя растворёнными веществами. Наличие реакции не сказывается на основных характеристиках вторичного течения.

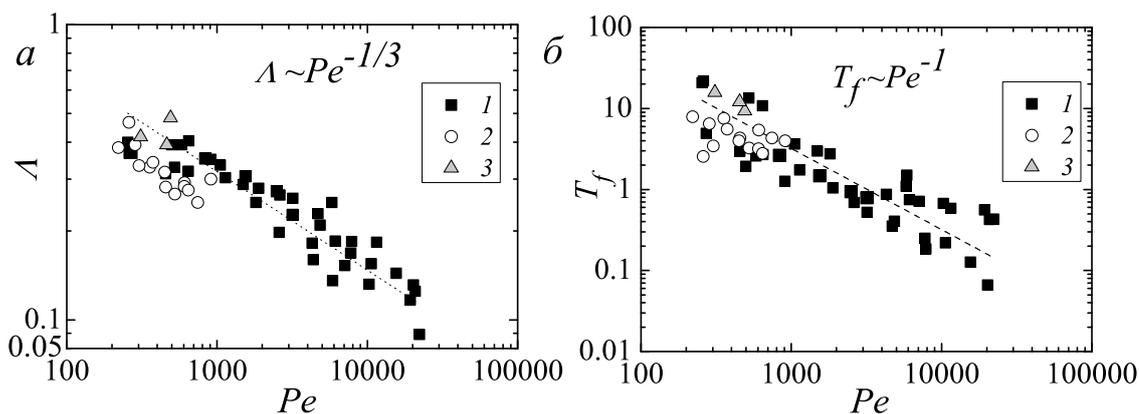


Рис. 3.29. *a* — безразмерная длина волны и *б* — безразмерное время зарождения в зависимости от числа Пекле для 1 — систем без реакции с одним растворённым веществом, 2 — с двумя растворёнными веществами, 3 — систем с реакцией нейтрализации.

3.5.2. Адвективное концентрационное течение в системе с реакцией, протекающей в конвективном режиме

В рамках КР наличие реакции приводит к совершенно иному типу течения. Ввиду того, что в данном режиме плотность реакционной зоны меньше плотности окружающей жидкости, она быстро всплывает, нарушая адвекцию. Всплывшая жидкость растекается в обе стороны, вдоль верхней границы кюветы. В таких условиях ни адвективное течение, ни спиральная

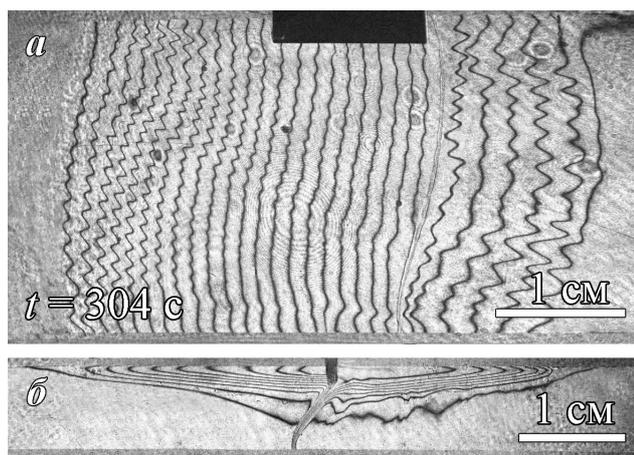


Рис. 3.30. Интерферограммы процесса распространения адвективного течения в системе с реакцией, протекающей в КР. *a* — вид сверху, *б* — вид сбоку. Концентрации кислоты и основания $C_a = 1.1$ моль/л, $C_b = 0.8$ моль/л.

мода в принципе сформироваться не могут. Характерные картины течения приведены на рисунке 3.30.

3.6. Основные выводы по главе

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования влияния реакции нейтрализации на структуру и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением концентрации. С целью изучения отдельных, отличающихся по своей природе, механизмов неустойчивости, задача была рассмотрена для различного типа систем: двухслойной системы без реакции с одним растворённым веществом, двухслойной системы без реакции с двумя растворёнными веществами и двухслойной системы с реакцией нейтрализации.

Обнаружено, что во всех случаях при увеличении начального перепада плотности или толщины канала основное течение становится неустойчивым. В результате, в пристеночных областях канала формируется спиральная мода неустойчивости. Показано, что концентрационное число Пекле определяет порог неустойчивости и пространственно-временные параметры вторичного течения — его длины волны и времени зарождения.

В системе с двумя растворёнными веществами дополнительно исследовано влияние двойной диффузии на обнаруженную моду неустойчивости. Показано, что DDC-конвекция, развивающаяся в пристеночных областях канала, оказывает стабилизирующее действие на спиральную моду неустойчивости, DLC-конвекция, наоборот, дестабилизирует систему.

В системе с реакцией нейтрализации устойчивость адвективного течения зависит от режима протекания реакции. Показано, что в рамках ДР эволюция течения, как и в системе без реакции с двумя растворёнными веществами, определяется механизмами двойной диффузии. Обнаружено, что наличие реакции приводит к асимметрии течения: фронт, распространяющийся вдоль верхней границы канала, движется быстрее, в результате

чего спиральная мода неустойчивости вблизи него формируется быстрее. Показано, что в рамках КР протекания реакции наличие реакционной зоны, обладающей меньшей плотностью, чем плотность окружающей жидкости, исключает процесс натекания слоёв: адвективное течение при данном режиме реакции в принципе не может быть сгенерировано, как и спиральная мода неустойчивости.

Заключение

Итоги выполненного исследования. В настоящей диссертации проведено экспериментальное исследование гидродинамической неустойчивости, структуры и эволюции конвективного течения, возникающего в двухслойной системе смешивающихся жидкостей в условиях фронтальной реакции нейтрализации. Основные результаты заключаются в следующем:

1. Проведено систематическое экспериментальное исследование задачи об устойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу в условиях фронтальной реакции нейтрализации:
 - создан экспериментальный исследовательский комплекс, позволяющий проводить одновременную визуализацию и изучение пространственно-временного распределения скорости жидкости, температуры, концентрации реагентов и продукта реакции. Разработаны соответствующие методики экспериментов;
 - обнаружен новый режим протекания реакции, характеризующийся формированием неустойчивости в виде волны плотности ударного типа, аномально быстро распространяющейся в среде и увеличивающей скорость реакции на два порядка;
 - предложена физическая модель наблюдаемых явлений и безразмерный параметр, расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции нейтрализации для различных пар «кислота-основание», что позволило дать наиболее общее описание проблемы устойчивости двухслойной системы в условиях протекания реакции нейтрализации;

- обнаружен и описан новый тип неустойчивости семейства двойной диффузии, характеризующийся пространственной локализацией и периодичностью возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Показано, что возникновение неустойчивости обусловлено зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции от их концентрации.
2. Экспериментально исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности вдоль тонкого горизонтального канала:
- обнаружена спиральная мода неустойчивости, формирующаяся в пристеночных областях канала;
 - показано, что концентрационное число Пекле определяет порог и пространственно-временные параметры неустойчивости;
 - построена карта устойчивости концентрационного адвективного течения в координатах $Gr - Pe$;
 - изучено влияние явления двойной диффузии на устойчивость концентрационного адвективного течения. Показано, что в зависимости от соотношения физико-химических параметров растворённых компонент, наличие неустойчивости двойной диффузии может как стабилизировать, так и дестабилизировать спиральную моду неустойчивости;
 - изучено влияние химической реакции нейтрализации на устойчивость концентрационного адвективного течения. Показано, что наличие реакции приводит к нарушению симметрии основного течения и условий развития спиральной моды неустойчивости.
3. Экспериментально исследованы зависимости коэффициента диффу-

зии от концентрации в водных растворах ряда неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов, в частности:

- создана измерительная ячейка, оснащённая системой впускных и выпускных каналов, которая позволяет получать ступенчатое распределение плотности в начальный момент времени;
- разработаны экспериментальные методики и проведены измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах реагентов, использованных в процессе исследований.

Практические рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. Обнаруженный режим интенсивного перемешивания в рамках исследования устойчивости двухслоистой системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле–Шоу при реакции нейтрализации представляет интерес с точки зрения химической технологии. В связи с этим важно рассмотреть вопросы о возможности:

- управления данной неустойчивостью. В качестве такого способа может выступить вибрационное воздействие. В зависимости от частоты и амплитуды вибраций возможна смена типа структурообразования, что также повлияет на массообменные процессы в системе и на скорость протекания самой реакции;
- существования данного режима в несмешивающихся системах.

Рекомендации по дальнейшему исследованию устойчивости адвективного концентрационного течения заключается в проведении численных экспериментов, которые бы позволили оценить значение эффективной вязкости, что необходимо для получения безразмерных зависимостей, описывающих движение фронтов вытеснения в системе с двумя растворёнными нереагирующими веществами и в системе с реагентами.

Список литературы

1. Kostarev K. G., Mizev A. I., Mosheva E. A. Instability of mixing zone formed at the boundary between the counter flows of two miscible liquids // [Fluid Dynamics Research](#). — 2014. — Vol. 46, no. 4. — P. 041415.
2. О конвективной неустойчивости встречных потоков двух взаиморастворимых жидкостей / В. А. Демин, К. Г. Костарев, А. И. Мизев и др. // *Нелинейная динамика*. — 2014. — Т. 10, № 2. — С. 195–208.
3. Конвективная неустойчивость в двухслойной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов / Е. В. Аитова, Д. А. Брацун, А. И. Мизев и др. // [Вычислительная механика сплошных сред](#). — 2015. — Т. 8, № 4. — С. 345–358.
4. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids / D. Bratsun, K. Kostarev, A. Mizev, E. Mosheva // [Phys. Rev. E](#). — 2015. — Vol. 92. — P. 011003.
5. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia / D. A. Bratsun, O. S. Stepkina, K. G. Kostarev et al. // [Microgravity Science and Technology](#). — 2016. — Vol. 28, no. 6. — P. 575–585.
6. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids / D. Bratsun, A. Mizev, E. Mosheva, K. Kostarev // [Phys. Rev. E](#). — 2017. — Vol. 96. — P. 053106.
7. Stability of solutal advective flow in a horizontal shallow layer / A. Mizev, E. Mosheva, K. Kostarev et al. // [Physical Review Fluids](#). — 2017. — Vol. 2, no. 10. — P. 103903.

8. Mosheva E. A., Shmyrov A. V. Effect of the universal acid-base indicator on the formation of the concentration-dependent diffusion instability // [IOP Conference Series: Materials Science and Engineering](#). — 2017. — Vol. 208, no. 1. — P. 012029.
9. Костарев К. Г., Мизёв А. И., Мошева Е. А. Формирование вторичных течений при взаимном вытеснении смешивающихся жидкостей // *Конвективные течения*. — 2013. — № 6. — С. 203–215.
10. Об устойчивости концентрационного адвективного течения / А. И. Мизёв, Е. А. Мошева, К. Г. Костарев, А. В. Шмыров // *Конвективные течения*. — 2015. — № 7. — С. 124–142.
11. Развитие конвективной неустойчивости в условиях реакции нейтрализации / А. И. Мизёв, Е. А. Мошева, К. Г. Костарев, С. Н. Лысенко // *Конвективные течения*. — 2015. — № 7. — С. 158–175.
12. Mosheva E. A., Mizev A. I. Kostarev K. G. Chemoconvective structures driven by a neutralization reaction // *Proceedings of the international conference «Advanced Problems in Mechanics»*. — 2016. — P. 316–323.
13. *Химическая гидродинамика*. / А. М. Кутепов, А. Д. Полянин, З. Д. Зарипов и др. — Москва: Бюро Квантум, 1996. — 336 с.
14. Chandrasekhar S. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. — Oxford University Press edition, Cambridge, 1961. — 657 p.
15. Drazin P. J., Reid W. H. *Hydromagnetic stability*. — Cambridge University Press, Cambridge, 2004. — 607 p.
16. Lord Rayleigh. Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density. // [Proc. of the London mathematical society](#). — 1883. — Vol. 14. — P. 170–177.
17. Taylor G. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. // [Proc. of the Royal Society](#). — 1950. — Vol. 201, no. 1065. — P. 192.

18. Density-driven unstable flows of miscible fluids in a hele–shaw cell. / J. Fernandez, P. Kurowski, P. Petitjeans, E. Meiburg // [J. Fluid Mech.](#) — 2002. — Vol. 451. — P. 239–260.
19. Self-similar concentration profiles in buoyant mixing of miscible fluids in a vertical tube / M. Debacq, V. Fanguet, J. P. Hulin et al. // [Physics of Fluids.](#) — 2001. — Vol. 13, no. 11. — P. 3097–3100.
20. Kuang J., Patitjeans P., Maxworthy T. Velocity fields and streamline patterns of miscible displacements in cylindrical tubes // [Experiments in Fluids.](#) — 2004. — Vol. 37. — P. 301–308.
21. Turner J. S. Double-diffusive phenomena // [Annual Review of Fluid Mechanics.](#) — 1974. — Vol. 6, no. 1. — P. 37–54.
22. Huppert H. E., Turner J. S. Double-diffusive convection // [Journal of Fluid Mechanics.](#) — 1981. — Vol. 106. — P. 299–329.
23. Schmitt R. W. Double diffusion in oceanography. // [Annu. Rev. Fluid Mech.](#) — 1994. — Vol. 26. — P. 255–285.
24. Welander P. A new type of double-diffusive instability? // [Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography.](#) — 1989. — Vol. 41, no. 1. — P. 66–72.
25. Ingel L. K. Double-diffusive density flows // [Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics.](#) — 2010. — Vol. 46, no. 1. — P. 41–44.
26. Калашник М. В., Ингель Л. Х. Гидродинамическая память бинарных смесей // [Журнал экспериментальной и теоретической физики.](#) — 2006. — Т. 130, № 1. — С. 161–171.
27. Tait R. I., Howe M. R. Thermohaline staircase // [Nature.](#) — 1971. — Vol. 231, no. 5299. — P. 178–179.
28. Федоров К. Н. Тонкая термохалинная структура вод океана. — Ленинград: Гидрометеиздат, 1976. — 184 с.

29. Thomson J. XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and oil // [Philosophical Magazine Series 4](#). — 1855. — Vol. 10, no. 67. — P. 330–333.
30. Белоусов Б. П. Периодически действующая реакция и её механизм. Сб.: Автоволновые процессы в системах с диффузией. — Горький: ГГУ, 1951. — 76 с.
31. Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M. Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. // [Nature](#). — 1970. — Vol. 225. — P. 535–537.
32. Жаботинский А. М. Концентрационные колебания. — Москва: Наука, 1974. — 179 с.
33. Tyson J. J., Keener J. P. Singular perturbation theory of traveling waves in excitable media (a review) // [Physica D: Nonlinear Phenomena](#). — 1988. — Vol. 32, no. 3. — P. 327–361.
34. Жаботинский А. М., Отмер Х., Филд Р. Колебания и бегущие волны в химических. — Москва: Мир, 1988. — 720 с.
35. Bazsa G., Epstein I. R. Traveling waves in the nitric acid-iron(II) reaction // [The Journal of Physical Chemistry](#). — 1985. — Vol. 89, no. 14. — P. 3050–3053.
36. Nagypal I., Bazsa G., Epstein I. R. Gravity-induced anisotropies in chemical waves // [Journal of the American Chemical Society](#). — 1986. — Vol. 108, no. 13. — P. 3635–3640.
37. Convective effects on chemical waves. 2. Simple convection in the iodate-arsenous acid system / J. A. Pojman, I. R. Epstein, T. J. McManus, K. Showalter // [The Journal of Physical Chemistry](#). — 1991. — Vol. 95, no. 3. — P. 1299–1306.
38. Carey M. R., Morris S. W., Kolodner P. Convective fingering of an autocatalytic reaction front // [Phys. Rev. E](#). — 1996. — Vol. 53. — P. 6012–6015.

39. Onset of convection for autocatalytic reaction fronts in a vertical slab / J. Huang, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, P. Kolodner // [Phys. Rev. E](#). — 1993. — Vol. 48. — P. 4378–4386.
40. Wilder J. W., Edwards B. F., Vasquez D. A. Finite thermal diffusivity at onset of convection in autocatalytic systems: Continuous fluid density // [Phys. Rev. A](#). — 1992. — Vol. 45. — P. 2320–2327.
41. Wilder J. W., Edwards B. F., Vasquez D. A. Finite thermal diffusivity at onset of convection in autocatalytic systems: Discontinuous fluid density // [Physics of Fluids](#). — 1995. — Vol. 7, no. 10. — P. 2513–2515.
42. Nonaxisymmetric and axisymmetric convection in propagating reaction-diffusion fronts / J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards et al. // [The Journal of Physical Chemistry](#). — 1994. — Vol. 98, no. 26. — P. 6505–6508.
43. Nagy I. P., Keresztessy A., Pojman J. A. Periodic convection in the bromate-sulfite reaction: A «jumping» wave // [The Journal of Physical Chemistry](#). — 1995. — Vol. 99, no. 15. — P. 5385–5388.
44. Miike H., Müller S. C., Hess B. Oscillatory hydrodynamic flow induced by chemical waves // [Chemical Physics Letters](#). — 1988. — Vol. 144, no. 5. — P. 515–520.
45. Miike H., Müller S. C., Hess B. Oscillatory deformation of chemical waves induced by surface flow // [Phys. Rev. Lett.](#) — 1988. — Vol. 61. — P. 2109–2112.
46. Accelerating chemical waves accompanied by traveling hydrodynamic motion and surface deformation / H. Miike, H. Yamamoto, S. Kai, S. C. Müller // [Phys. Rev. E](#). — 1993. — Vol. 48. — P. R1627–R1630.
47. Convection in chemical waves / D. A. Vasquez, J. M. Littlely, J. W. Wilder, B. F. Edwards // [Phys. Rev. E](#). — 1994. — Vol. 50. — P. 280–284.

48. Wu Y., Vasquez D. A., Edwards B. F. Convective chemical-wave propagation in the Belousov – Zhabotinsky reaction // [Phys. Rev. E.](#) — 1995. — Vol. 51. — P. 1119–1127.
49. Martincigh B. S., Hauser M. J. B., Simoyi R. H. Formation of thermal plumes in an autocatalytic exothermic chemical reaction // [Phys. Rev. E.](#) — 1995. — Vol. 52. — P. 6146–6153.
50. Matthiessen K., Wilke H., Müller S. C. Influence of surface tension changes on hydrodynamic flow induced by traveling chemical waves // [Phys. Rev. E.](#) — 1996. — Vol. 53. — P. 6056–6060.
51. Böckmann M., Müller S. C. Growth rates of the buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a narrow cell // [Phys. Rev. Lett.](#) — 2000. — Vol. 85. — P. 2506–2509.
52. De Wit A. Fingering of chemical fronts in porous media // [Phys. Rev. Lett.](#) — 2001. — Vol. 87. — P. 054502.
53. Pojman J. A., Komlósi A., Nagy I. P. Double-diffusive convection in traveling waves in the iodate-sulfite system explained // [The Journal of Physical Chemistry.](#) — 1996. — Vol. 100, no. 40. — P. 16209–16212.
54. Chemical waves in the iodide-nitric acid system / I. P. Nagy, A. Keresztessy, J. A. Pojman et al. // [J. Phys. Chem.](#) — 1994. — Vol. 98, no. 23. — P. 6030–6037.
55. Convective instabilities in traveling fronts of addition polymerization / J. A. Pojman, R. Craven, A. Khan, W. West // [The Journal of Physical Chemistry.](#) — 1992. — Vol. 96, no. 18. — P. 7466–7472.
56. Nagy I. P., Pojman J. A. Multicomponent convection induced by fronts in the chlorate-sulfite reaction // [The Journal of Physical Chemistry.](#) — 1993. — Vol. 97, no. 13. — P. 3443–3449.

57. Epstein I. R., Pojman J. A. An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos. — Oxford University Press, 1998. — P. 408.
58. Glansdorff P., Prigogine I. Structure, stability and fluctuations. — Interscience, New York, 1971. — 305 p.
59. Ваняг В. К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах: Эксперимент и теория. — Ижевск: ИКИ, 2008. — 300 с.
60. Linde H., Kunkel M. Einige neue qualitative beobachtungen beim oszillatorischen regime der Marangoni-instabilität // [Heat and Mass Transfer](#). — 1969. — Vol. 2, no. 1. — P. 60–64.
61. Linde H. Untersuchungen über den stoffübergang an ebenen und waagerechten flüssig-flüssig-phasengrenzen unter der bedingung starker erzwungener konvektion bei verschiedenartigem einsatz grenzflächenaktiver stoffe // [European Journal of Lipid Science and Technology](#). — 1958. — Vol. 60, no. 9. — P. 826–829.
62. Linde H., Schwarz E., Gröger K. Zum auftreten des oszillatorischen regimes der Marangoni-instabilität beim stoffübergang // [Chemical engineering science](#). — 1967. — Vol. 22, no. 6. — P. 823–836.
63. Berg J. C., Morig C. R. Density effects in interfacial convection // [Chemical Engineering Science](#). — 1969. — Vol. 24, no. 6. — P. 937–946.
64. Golovin A. A. Mass transfer under interfacial turbulence: kinetic regulaties // [Chemical engineering science](#). — 1992. — Vol. 47, no. 8. — P. 2069–2080.
65. Sternling C. V., Scriven L. E. Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect // [AIChE Journal](#). — 1959. — Vol. 5, no. 4. — P. 514–523.
66. Shah Y. T., Szeri A. Z. Marangoni instability in non-isothermal first order gas–liquid reactions-evaluations of Cl₂-toluene and CO₂-sodium hydroxide

- systems // [Chemical Engineering Science](#). — 1974. — Vol. 29, no. 11. — P. 2219–2228.
67. Warmuziński K., Buzek J. A model of cellular convection during absorption accompanied by chemical reaction // [Chemical engineering science](#). — 1990. — Vol. 45, no. 1. — P. 243–254.
68. Brian P. L. T., Vivian J. E., Matiatos D. C. Interfacial turbulence during the absorption of carbon dioxide into monoethanolamine // [AIChE Journal](#). — 1967. — Vol. 13, no. 1. — P. 28–36.
69. Imaishi N., Fujinawa K. An optical study of interfacial turbulence accompanying chemical absorption // *Int. Chem. Eng.* — 1980. — Vol. 20, no. 2. — P. 226.
70. Funada T., Sakata M. Marangoni instability due to chemical absorption with an irreversible reaction // [Journal of the Physical Society of Japan](#). — 1988. — Vol. 57, no. 2. — P. 476–489.
71. Dupeyrat M., Nakache E. Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface. // [Bioelectrochemistry Bioenergetics](#). — 1978. — Vol. 5, no. 1. — P. 134–141.
72. Nakache E., Dupeyrat M., Vignes-Adler M. The contribution of chemistry to new Marangoni mass-transfer instabilities at the oil/water interface // [Faraday Discussions of the Chemical Society](#). — 1984. — Vol. 77. — P. 189–196.
73. Nakache E., Dupeyrat M., Vignes-Adler M. Experimental and theoretical study of an interfacial instability at some oil–water interfaces involving a surface-active agent: I. Physicochemical description and outlines for a theoretical approach // [Journal of Colloid and Interface Science](#). — 1983. — Vol. 94, no. 1. — P. 187–200.
74. Kai S., Muller S. C. Spatial and temporal macroscopic structures in

- chemical reaction system: precipitation patterns and interfacial motion // *Sci. Form.* — 1985. — Vol. 1, no. 1. — P. 9–39.
75. Kai S., Ooishi E., Imasaki M. Experimental study of nonlinear waves on interface between two liquid phases with chemical reaction // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1985. — Vol. 54, no. 4. — P. 1274–1281.
76. Chemically driven nonlinear waves and oscillations at an oil–water interface / S. Kai, S. C. Muller, T. Mori, M. Miki // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 1991. — Vol. 50, no. 3. — P. 412–428.
77. Hughes M. A. On the direct observation of films formed at a liquid–liquid interface during the extraction of metals // *Hydrometallurgy*. — 1978. — Vol. 3, no. 1. — P. 85–90.
78. Nakache E., Dupeyrat M., Lemaire J. Enhanced recovery of metals by liquid–liquid extraction: Influence of the interfacial properties of the extractant // *Journal de chimie physique*. — 1986. — Vol. 83. — P. 339–342.
79. Spontaneous turbulence induced by interfacial reactions / J. Y. Calves, F. E. Danes, E. Gentric et al. // *J. Colloid Interface Sci.* — 1989. — Vol. 129. — P. 130–138.
80. Oscillation of interfacial tension and spontaneous interfacial flow at a water/oil interface composed of Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid / A. Shioi, H. Kumagai, Y. Sugiura et al. // *Langmuir*. — 2002. — Vol. 18, no. 14. — P. 5516–5522.
81. Asad A., Yang Y. H., Chai C. Hydrodynamic instabilities driven by acid–base neutralization reaction in immiscible system // *Chinese Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 23, no. 5. — P. 513.
82. Ruckenstein E., Berbente C. The occurrence of interfacial turbulence in the case of diffusion accompanied by chemical reaction // *Chemical Engineering Science*. — 1964. — Vol. 19, no. 5. — P. 329–347.

83. Stabilité mécanique et chimique d'une interface plane / M. Hennenberg, T. S. Sorensen, A. Steinchen-Sanfeld, A. Sanfeld // [Journal de Chimie Physique](#). — 1975. — Vol. 72. — P. 1202–1208.
84. Sanfeld A., Steinchen A. Coupling between a transconformation surface reaction and hydrodynamic motion // *Biophysical chemistry*. — 1975. — Vol. 3, no. 1. — P. 99–106.
85. Dalle Vedove W., Bisch P. M., Sanfeld A. Interfacial hydrodynamic instability induced by stable surface chemical reactions // [Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics](#). — 1980. — Vol. 5, no. 1. — P. 35–54.
86. Брацун Д. А. Динамика многофазных многокомпонентных жидкостей с элементами внешнего управления: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.02.05. — Пермь, 2010. — С. 375.
87. Okhotsimskii A., Hozawa M. Schlieren visualization of natural convection in binary gas–liquid systems // [Chemical Engineering Science](#). — 1998. — Vol. 53, no. 14. — P. 2547–2573.
88. Experimental study of linear and nonlinear regimes of density-driven instabilities induced by CO₂ dissolution in water / R. Outeda, C. El Hasi, A. D'Onofrio, A. Zalts // [Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science](#). — 2014. — Vol. 24, no. 1. — P. 013135.
89. Loodts V., Rongy L., De Wit A. Impact of pressure, salt concentration, and temperature on the convective dissolution of carbon dioxide in aqueous solutions // [Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science](#). — 2014. — Vol. 24, no. 4. — P. 043120.
90. Experimental evidence of reaction-driven miscible viscous fingering. / L A. Riolfo, Y. Nagatsu, S. Iwata et al. // [Phys. Rev. E](#). — 2012. — Vol. 85. — P. 015304(R).
91. Axisymmetric flows from fluid injection into a confined porous medium /

- B. Guo, Z. Zheng, M. A. Celia, H. A. Stone // [Physics of Fluids](#). — 2016. — Vol. 28, no. 2. — P. 022107.
92. De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns in porous media // [Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences](#). — 2016. — Vol. 374, no. 2078.
93. Sherwood T., Wei J. Interfacial phenomena in liquid extraction // [Industrial & Engineering Chemistry](#). — 1957. — Vol. 49, no. 6. — P. 1030–1034.
94. Mass transfer with chemical reaction in conditions of spontaneous interfacial convection in processes of liquid extraction / S.A. Ermakov, A. A. Ermakov, O. N. Chupakhin et al. // [Chemical Engineering Journal](#). — 2001. — Vol. 84, no. 3. — P. 321 – 324.
95. Ермаков С. А. Массопередача с химической реакцией в условиях самопроизвольной межфазной конвекции в процессах жидкостной экстракции: дис. д-ра техн. наук: 05.17.08. — Екатеринбург, 2006. — С. 405.
96. Eckert K., Grahn A. Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction // [Physical review letters](#). — 1999. — Vol. 82, no. 22. — P. 4436.
97. Bratsun D. A., De Wit A. Control of chemoconvective structures in a slab reactor // [Technical Physics](#). — 2008. — Vol. 53, no. 2. — P. 146–153.
98. Bratsun D. A., De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems // [Chemical engineering science](#). — 2011. — Vol. 66, no. 22. — P. 5723–5734.
99. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features // [Physics of Fluids](#). — 2004. — Vol. 16, no. 2. — P. 385–399.

100. Bratsun D. A. On Rayleigh – Benard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems // [Microgravity Science and Technology](#). — 2014. — Vol. 26, no. 5. — P. 293–303.
101. Shi Y., Eckert K. Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from Chemo – Marangoni cells to large scale interfacial deformations // [Chinese Journal of Chemical Engineering](#). — 2007. — Vol. 15, no. 5. — P. 748–753.
102. Bratsun D. A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // [Physics of fluids](#). — 2004. — Vol. 16, no. 4. — P. 1082–1096.
103. Аитова Е. В., Брацун Д. А. Точное решение задачи о хемоконвективной устойчивости двухфазной системы жидкость–газ в присутствии адсорбируемого реагента // Вестник ПНИПУ. Механика. — 2013. — № 4. — С. 5–17.
104. Chemically-driven hydrodynamic instabilities. / C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, P. Grosfils et al. // [Phys. Rev. Lett.](#) — 2010. — Vol. 104. — P. 044501.
105. Asymmetric Rayleigh – Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems / L. Lemaigre, M. A. Budroni, L. A. Riolfo et al. // [Physics of Fluids](#). — 2013. — Vol. 25, no. 1. — P. 014103.
106. Convective mixing induced by acid-base reactions / C. Almarcha, Y. R'Honi, Y. De Decker et al. // [The Journal of Physical Chemistry B](#). — 2011. — Vol. 115, no. 32. — P. 9739–9744.
107. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh – Taylor and double-diffusive convective modes / J. Carballido-Ladeira, P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, A. De Wit // [Physics of Fluids](#). — 2013. — Vol. 25, no. 2. — P. 024107.

108. Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible $A + B \rightarrow C$ reaction fronts: A general classification // [Physical Review E](#). — 2015. — Vol. 91, no. 2. — P. 023001.
109. Никольский Б. П. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. — Госхимиздат, 1952. — 1008 с.
110. Königer A., Wunderlich H., Köhler W. Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two-color optical beam deflection technique // [The Journal of Chemical Physics](#). — 2010. — Vol. 132, no. 17. — P. 174506.
111. Sechenyh V., Legros J. C., Shevtsova V. Measurements of optical properties in binary and ternary mixtures containing cyclohexane, toluene, and methanol // [Journal of Chemical & Engineering Data](#). — 2012. — Vol. 57, no. 4. — P. 1036–1043.
112. Khlybov O. A., Ryzhkov I. I., Lyubimova T. P. Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and solet coefficients in 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane onboard the ISS // [The European Physical Journal E](#). — 2015. — Vol. 38, no. 4. — P. 29.
113. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field / A. Zalts, C. El Hasi, D. Rubio et al. // [Phys. Rev. E](#). — 2008. — Vol. 77. — P. 015304.
114. Travelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and hele–show cells. // [J. Fluid Mech.](#) — 2011. — Vol. 670. — P. 38–65.
115. Gálfi L., Rácz Z. Properties of the reaction front in an $A + B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process // [Phys. Rev. A](#). — 1988. — Vol. 38. — P. 3151–3154.

116. Exotic behavior of the reaction front in the $A + B \rightarrow C$ reaction-diffusion system / H. Taitelbaum, Y.-E. L. Koo, S. Havlin et al. // [Physical Review A](#). — 1992. — Vol. 46, no. 4. — P. 2151.
117. Yen A., Koo Y.-E. L., Kopelman R. Experimental study of a crossover from nonclassical to classical chemical kinetics: An elementary and reversible $A + B \rightleftharpoons C$ reaction-diffusion process in a capillary // [Physical Review E](#). — 1996. — Vol. 54, no. 3. — P. 2447.
118. Yen A., Kopelman R. Experimental study of a ternary $A + 2B \rightarrow C$ reaction-diffusion system with a propagating reaction front: Scaling exponents // [Physical Review E](#). — 1997. — Vol. 56, no. 3. — P. 3694.
119. Koza Z. The long-time behavior of initially separated $A + B \rightarrow 0$ reaction-diffusion systems with arbitrary diffusion constants // [J. Stat. Phys.](#) — 1996. — Vol. 85, no. 1. — P. 179–191.
120. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. том VI. Гидродинамика. — Москва: Наука, 1986. — С. 736.
121. Ostroumov G. A. Free convection under the conditions of the internal problem. — State Publishing House, Technico-Theoretical Literature, Moscow-Leningrad, 1952.
122. Hart J. E. Stability of thin non-rotating hadley circulations // [J. Atmos. Sci.](#) — 1972. — Vol. 29. — P. 687–697.
123. Gill A. E. A theory of thermal oscillations in liquid metals // [J. Fluid Mech.](#) — 1974. — Vol. 64. — P. 577–588.
124. Laure P. Etude des mouvements de convection dans une cavite rectangulaire soumise a un gradient de temperature horizontal // [J. Mec. Theor.](#) — 1987. — Vol. 6. — P. 351–382.
125. Drummond J. E., Korpela S. A. Natural convection in a shallow cavity // [J. Fluid Mech.](#) — 1987. — Vol. 182. — P. 543–564.

126. Kuo H. P., Korpela S. A. Stability and finite amplitude natural convection in a shallow cavity with insulating top and bottom and heated from a side // *Phys. Fluids*. — 1988. — Vol. 31. — P. 33–42.
127. Wang T. M., Korpela S. A. Convection rolls in a shallow cavity heated from a side // *Phys. Fluids. A*. — 1989. — Vol. 1. — P. 947–953.
128. Preliminary study of two immiscible liquid layers subjected to a horizontal temperature gradient / S. Someya, T. Munakata, M. Nishio, K. Okamoto // *Journal of Visualization*. — 2002. — Vol. 1. — P. 21–29.
129. Gershuni G. Z., Zhukhovitskii E. M., Myznikov V. M. Stability of a plane-parallel convective flow of a liquid in a horizontal layer // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* — 1974. — Vol. 15. — P. 78–82.
130. On the stability of plane-parallel advective flow in long horizontal layers / G. Z. Gershuni, P. Laure, V. M. Myznikov et al. // *Microgravity Q.* — 1992. — Vol. 2. — P. 141–151.
131. Gershuni G. Z., Zhukhovitskii E. M., Myznikov V. M. Stability of plane-parallel convective fluid flow in a horizontal layer relative to spatial perturbations // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* — 1974. — Vol. 15. — P. 706–708.
132. Skafel M. G. Thermal oscillations in low Prandtl number fluids : Ph. D thesis / M. G. Skafel ; University of Cambridge. — 1972.
133. Hart J. E. Note on the stability of low-prandtl-number hadley circulations // *J. Fluid Mech.* — 1983. — Vol. 132. — P. 271–281.
134. Hurle D. T. J., Jakeman E., Johnson C. P. Convective temperature oscillations in molten gallium // *J. Fluid Mech.* — 1974. — Vol. 64. — P. 565–576.
135. Hof B. On the onset of oscillatory convection in molten gallium // *J. Fluid Mech.* — 2004. — Vol. 515. — P. 391–413.

136. Gershuni G. Z., Shalimov A. V., Myznikov V. M. Plane-parallel advective binary mixture flow stability in a horizontal layer // *J. Heat Mass Transfer*. — 1994. — Vol. 37. — P. 2327–2342.
137. Natural convection in a horizontal layer of a binary mixture / M. Ouriemi, P. Vasseur, A. Bahloul, L. Robillard // *J. Therm. Sciences*. — 2006. — Vol. 45. — P. 752–759.
138. Stability of the advective flow of a binary mixture in a horizontal layer with adiabatic boundaries / T. P. Lyubimova, D. V. Lyubimov, D. A. Nikitin, A. V. Perminov // *C. R. Mecanique*. — 2013. — Vol. 341. — P. 483–489.
139. Han H., T.H.Kuehn. Double diffusive natural convection in a vertical rectangular enclosure. I. Experimental study // *J. Heat Mass Transfer*. — 1991. — Vol. 34. — P. 449–459.
140. Experimental study of natural convection in shallow enclosures with horizontal temperature and concentration gradients / Y. Kamotani, L. W. Wang, S. Ostrach, H. D. Jiang // *J. Heat Mass Transfer*. — 1985. — Vol. 28. — P. 165–173.
141. Lee J., Hyun M. T., Kim K. W. Natural convection in confined fluids with combined horizontal temperature and concentration gradients // *J. Heat Mass Transfer*. — 1988. — Vol. 31. — P. 1969–1977.
142. Matson G., Hogg A. Viscous exchange flows // *Phys. Fluids*. — 2012. — Vol. 24. — P. 023102.
143. Viscous lock-exchange in rectangular channels / J. Martin, N. Rakotomalala, L. Talon, D. Salin // *J. Fluid Mech.* — 2011. — Vol. 673. — P. 132–146.
144. Szulczewski M., Juanes R. The evolution of miscible gravity currents in horizontal porous layers // *J. Fluid Mech.* — 2013. — Vol. 719. — P. 82–96.
145. Variable-density flow in porous media / M. Dentz, D.M. Tartakovsky, E. Abarca et al. // *J. Fluid Mech.* — 2006. — Vol. 561. — P. 209–235.

146. Huppert H., Woods A. Gravity-driven flows in porous layers // *J. Fluid Mech.* — 1995. — Vol. 292. — P. 55–69.
147. Stokes R. H. The diffusion coefficients of eight uni-univalent electrolytes in aqueous solution at 25 °C // *Journal of the American Chemical Society.* — 1950. — Vol. 72, no. 5. — P. 2243–2247.
148. Robinson R. A., Stokes R. H. *Electrolyte Solutions: Second Revised Edition.* Dover Books on Chemistry. — Dover Publications, 2002. — URL: <https://books.google.ru/books?id=h-AoAwAAQBAJ>.
149. Determination of the diffusion coefficients of CuCl_2 , FeCl_3 , CuSO_4 , and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in aqueous solutions / Z. Wu, Y. Awakura, S. Ando, H. Majima // *Materials Transactions, JIM.* — 1990. — Vol. 31, no. 12. — P. 1065–1071.
150. Mialdun A., Shevtsova V. Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients // *International Journal of Heat and Mass Transfer.* — 2008. — Vol. 51, no. 11. — P. 3164–3178.
151. Vitagliano V., Lyons P. A. Diffusion in aqueous acetic acid solutions // *Journal of the American Chemical Society.* — 1956. — Vol. 78, no. 18. — P. 4538–4542.
152. Krienke H. On the influence of molecular structure on the conductivity of electrolyte solutions-sodium nitrate in water // *Condensed Matter Physics.* — 2013. — Vol. 16, no. 4. — P. 1–12.
153. Noulty R. A., Leaist D. G. Activity coefficients and diffusion coefficients of dilute aqueous solutions of lithium, sodium, and potassium hydroxides // *Journal of solution chemistry.* — 1984. — Vol. 13, no. 11. — P. 767–778.
154. Wills G. B., Yeh H.-S. Diffusion coefficient of aqueous nitric acid at 25 °C as function of concentration from 0.1 to 1.0 M // *Journal of Chemical & Engineering Data.* — 1971. — Vol. 16, no. 1. — P. 76–77.

155. Harned H. S., Shropshire J. A. The diffusion and activity coefficient of sodium nitrate in dilute aqueous solutions at 25 °C // [Journal of the American Chemical Society](#). — 1958. — Vol. 80, no. 11. — P. 2618–2619.
156. Chapman T. W. The transport properties of concentrated electrolytic solutions : Ph. D. thesis / T. W. Chapman ; University of California. — 1967. — P. 404.
157. Cooper J. F., Hosmer P. K., Homsy R. V. The anodic behavior of lithium in aqueous lithium hydroxide solutions // [Journal of The Electrochemical Society](#). — 1978. — Vol. 125, no. 1. — P. 1–7.
158. Bhatia R. N., Gubbins K. E., Walker R. D. Mutual diffusion in concentrated aqueous potassium hydroxide solutions // [Transactions of the Faraday Society](#). — 1968. — Vol. 64. — P. 2091–2099.
159. See D. M., White R. E. Diaphragm cell measurement of mutual diffusion coefficients for potassium hydroxide in water from 1 °C to 25 °C // [Journal of Chemical & Engineering Data](#). — 1998. — Vol. 43, no. 6. — P. 986–988.
160. Fary D. A. The diffusional properties of sodium hydroxide : Ph. D thesis / D. A Fary ; Georgia Institute of Technology. — 1966. — P. 125.
161. Nisancioglū K., Newman J. Diffusion in aqueous nitric acid solutions // [AIChE Journal](#). — 1973. — Vol. 19, no. 4. — P. 797–801.
162. Crank J. The mathematics of diffusion. — Oxford university press, 1979. — P. 414.
163. Boltzmann L. Zur integration der diffusionsgleichung bei variabeln diffusionscoefficienten // [Annalen der Physik](#). — 1894. — Vol. 289, no. 13. — P. 959–964.

Приложение А. Измерение коэффициентов диффузии

Информация о физико-химических свойствах водных растворов различных веществ важна как для химической промышленности, так и научных исследований. Однако, не для всех веществ эта информация исчерпывающая. В частности отсутствуют данные о концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии некоторых широко распространённых сильных кислот и щелочей, которые необходимы для успешного анализа исследуемых в диссертации явлений (КР протекания реакции (раздел 2.2.3), неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии (2.2.2)). Имеющаяся в литературе информация фрагментарна — данные получены либо для узких диапазонов концентраций, либо для слишком низких/высоких значений температуры/давления [153–155]. Исследования, выполненные при нормальных условиях [148, 152, 156–161], единичны, что не даёт никаких гарантий относительно их точности. Для некоторых веществ информация отсутствует полностью, например, для водных растворов гидроксида цезия CsOH. В связи с этим, в рамках диссертационного исследования дополнительно были проведены измерения концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии для водных растворов реагентов, применяемых в диссертационном исследовании, а именно воды и водных растворов сильных кислот: азотной HNO₃, соляной HCl и щелочей: гидроксидов лития LiOH, натрия NaOH, калия KOH и цезия CsOH в диапазоне концентраций $C = (0 \div 3)$ моль/л, при температуре 25 °С. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии $D(C)$ для всех веществ были получены с помощью метода Матано–Больцмана, основанного на графическом интегрировании уравнения одномерной диффузии [162].

А.1. Метод Матано–Больцмана для расчёта концентрационной зависимости коэффициентов диффузии

Уравнение одномерной диффузии (второй закон Фика) в случае, когда коэффициент диффузии D зависит от концентрации C :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right), \quad (\text{A.3})$$

позволяет по известному начальному распределению концентраций $c(x)$ найти его изменение в процессе диффузии.

Больцман [163], используя преобразование $\lambda = x/\sqrt{t}$ и следующие начальные (A.4, A.5) и граничные условия (A.6):

$$C = C_0 \text{ при } x < 0, t = 0, \quad (\text{A.4})$$

$$C = C \text{ при } x > 0, t = 0, \quad (\text{A.5})$$

$$\left(\frac{dC}{dx}\right) = 0, \text{ при } x = \pm\infty, \quad (\text{A.6})$$

разрешил задачу относительно коэффициента диффузии, показав, что, зная начальное и конечное распределение концентраций, а также время протекания диффузии t , можно рассчитать функциональную зависимость коэффициента диффузии от концентрации по формуле Матано–Больцмана:

$$D(C_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial C}\right) \Big|_{C_i} \int_{C_0}^{C_i} x(C) dC, \quad (\text{A.7})$$

при условии, что

$$\int_{C_0}^C x(C) dC = 0. \quad (\text{A.8})$$

Данное условие накладывает ограничение на выбор начала системы отсчёта для x . При вычислении интеграла $\int_{C_0}^{C_i} x(C) dC$ в формуле A.7 координату x необходимо отсчитывать от положения плоскости Матано x_M . Координата x_M не совпадает с начальной границей раздела слоёв, а выбирается так, чтобы площади под кривой $C(x)$ слева и справа от этой плоскости (участки серого цвета на Рис. A.1) были равны. Координата x_M будет

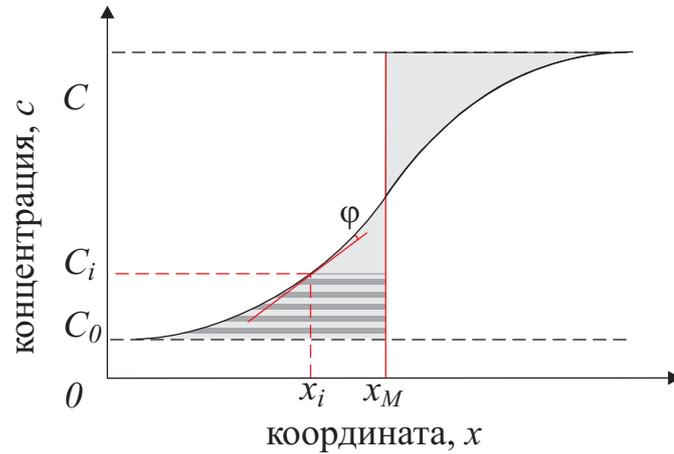


Рис. А.1. Концентрационная кривая, характеризующая распределение концентрации растворённого вещества: x_M — координата плоскости Матано, C_0 и C — минимальная и максимальная концентрация исследуемого вещества соответственно.

определяться формулой:

$$x_M = -\frac{1}{C - C_0} \int_{C_0}^C x(C) dC. \quad (\text{A.9})$$

Конечная расчётная формула для нахождения коэффициента диффузии в точке с координатой x_i и концентрацией C_i с учётом А.9:

$$D(C_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^{-1} \Big|_{x_i} \int_{C_0}^{C_i} (x_M - x_i) dC. \quad (\text{A.10})$$

Таким образом, для нахождения коэффициента диффузии D и его зависимости от концентрации $D(C)$ достаточно получить кривую распределения концентрации растворённого вещества $C(x)$ для некоторого известного момента времени t . После чего вычислить координату положения плоскости Матано x_M . Далее найти производную $(\frac{\partial x}{\partial C})^{-1} \Big|_{C_i}$ (обратное значение тангенса угла наклона φ касательной к концентрационной кривой) и интеграл $\int_{C_0}^{C_i} (x_M - x_i) dC$ (горизонтально заштрихованный участок площади на Рис. А.1) в каждой точке кривой распределения концентрации.

Данный метод позволяет получить необходимую зависимость $D(C)$ во всём рабочем диапазоне концентраций $C = (C_0 \div 3)$ посредством од-

ной реализации. Однако, ввиду того, что метод Матано–Больцмана является графическим, его применение ведёт к существенной ошибке на концах концентрационной кривой (вблизи минимальной и максимальной концентраций). Поэтому определение коэффициентов диффузии для этих значений методом Матано–Больцмана становится практически невозможным. Подробное описание и обоснование корректности метода приведено в [162].

А.2. Установка и методика проведения эксперимента

Эксперименты проводились в прямоугольной ячейке (Рис. А.2), образованной двумя плоскопараллельными стёклами. Тefлоновый вкладыш между стёклами ограничивал размеры полости $3.5 \times 1.0 \times 0.132$ см³. Ячейка оснащена четырьмя каналами: впускными 1, 2, расположенными в верхней и нижней частях ячейки, и выпускными 3, 4, расположенными в боковых частях. Все каналы снабжены кранами 5 и подключены к поршневой системе 6, обеспечивающей синхронизированный процесс подачи жидкостей через впускные каналы и отвод жидкости из зоны контакта слоёв через выпускные. Заполнение ячейки двухслойной системой жидкостей проводилось следующим образом. В начале каждого эксперимента вертикально ориентированная ячейка полностью заполнялась водой. После того, как весь воздух из ячейки и трубок, подведённых к впускным и выпускным отверстиям ячейки, выкачивался, начинался процесс заливки двухслойной системы (процедура заполнения ячейки водой не является обязательной, а лишь помогает избежать возникновения пузырьков воздуха при создании двухслойной системы жидкостей). Через впускные отверстия в ячейку одновременно закачивалась вода и водный раствор исследуемого вещества: через канал 1 заливался слой с меньшей плотностью, через канал 2 — с большей. В это же время избыточная жидкость отводилась через выпускные боковые каналы. Заливочный процесс непрерывно продолжался до тех пор, пока диффузионная зона между слоями не достигала минимально возможного значения (≈ 0.01 см), то есть до тех пор, пока не было

реализовано распределение плотности, наиболее близкое к ступенчатому. После этого заливка прекращалась, а впускные и выпускные краны закрывались. Этот момент принимался за начальное состояние, соответствующее условиям (A.4, A.5).

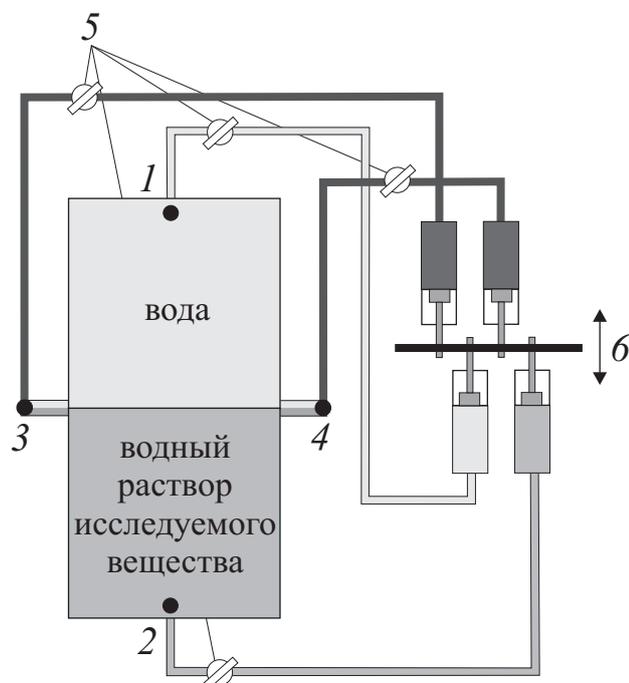


Рис. А.2. Диффузионная ячейка. 1, 2 — впускные каналы, 3, 4 — выпускные каналы, 5 — краны для перекрытия каналов, 6 — поршневая система, обеспечивающая одновременную заливку двухслойной системы и двухстороннюю откачку жидкости их зоны контакта слоёв.

Для визуализации диффузионного процесса и дальнейшего получения концентрационных кривых был использован лазерный интерферометр, собранный по схеме Физо. Данный оптический метод обладает высокой чувствительностью и пространственной разрешающей способностью, что обеспечивает точность измерений. Схема интерферометра представлена на рисунке А.3.

Узкий пучок света испускается гелий-неоновым лазером 1, расширяется, проходя через микрообъектив 2, находящийся в фокусе объектива-коллиматора 3, создающего параллельный световой пучок большого диаметра. Созданный пучок попадает на переднее (по ходу луча) подвижное опорное стекло 4. Часть света отражается, образуя опорный пучок, дру-

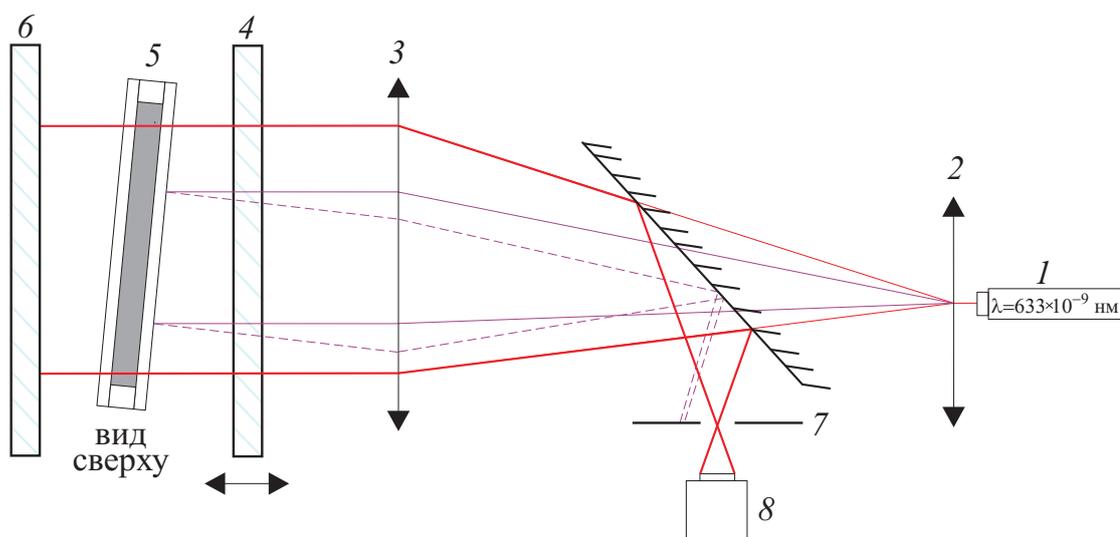


Рис. А.3. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — микрообъектив, 3 — объектив-коллиматор, 4 — подвижное интерференционное стекло, 5 — диффузионная ячейка с двухслойной системой смешивающихся жидкостей, 6 — интерференционное стекло, 7 — диафрагма, 8 — цифровая камера с высоким пространственным разрешением.

гая часть проходит сквозь стекло и диффузионную ячейку 5, заполненную двухслойной системой жидкостей. Далее пучок попадает на заднее предметное стекло 6, отражается, формируя предметный пучок. Интерференционная картина, сформированная обоими пучками (опорным и предметным), подвергается пространственной фильтрации. Поворот диффузионной ячейки относительно её вертикальной оси на небольшой угол позволяет сместить световой пучок, отражённый непосредственно от стенок ячейки (пунктирные линии на Рис. А.3). Благодаря диафрагме 7 сигнал, исходящий от самой ячейки, исключается. Таким образом, с помощью камеры 8 наблюдается интерференционная картина, формируемая стёклами 4, 6.

Для восстановления распределения показателя преломления был реализован метод фазового сдвига. Опорное стекло было закреплено в специальной подвижной обойме, опирающейся на три пьезоактюатора, с помощью которых осуществлялось плоскопараллельное смещение опорного стекла на заданное расстояние, что давало возможность изменять разность фаз между опорным и предметным волновыми фронтами. После форми-

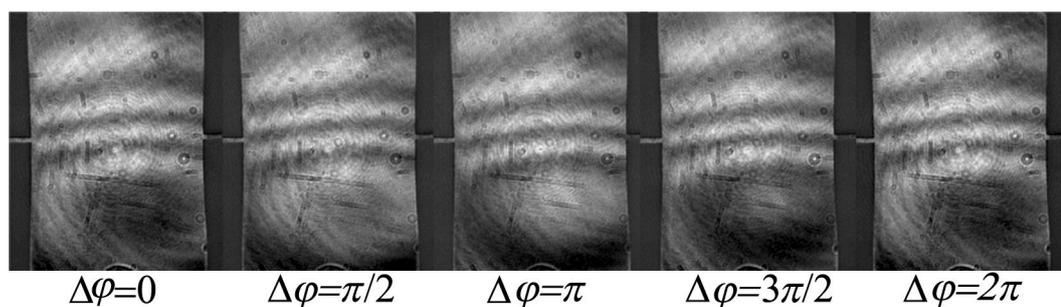


Рис. А.4. Серия интерферограмм, полученная при последовательном сдвиге фаз.

рования в ячейке конечного распределения концентрации, опорное стекло совершало пять последовательных смещений. После каждого смещения в итоговую интерференционную картину вносилось заданное значение разности фаз $\Delta\varphi$. Синхронизация опорного стекла с затвором камеры обеспечивала захват итоговой интерферограммы после каждого смещения. Таким образом, была получена серия из пяти интерферограмм (Рис. А.4) для диапазона $\Delta\varphi = (0 \div 2\pi)$, по которой с помощью лицензионной программы IntelliWave восстанавливалась форма волнового фронта, прошедшего через ячейку. Однако, если начальная интерференционная картина, полученная для диффузионной ячейки, заполненной однородной средой (в данном эксперименте водой), имеет ненулевой сигнал, то восстановленная форма волнового фронта будет искажена. Метод фазового сдвига позволяет из итогового фронта вычесть начальный фронт, что снижает требования к плоскопараллельности стёкол и степени точности деталей ячейки. На рисунке А.5 представлены характерные формы волнового фронта: *а* — начального, полученного в ячейке, заполненной водой, *б* — интегрального, полученного в результате сложения начального сигнала и сигнала, полученного от ячейки, заполненной двухслойной системой жидкостей, *в* — итогового, полученного после вычета начального волнового фронта. Полученное таким образом двумерное поле осреднялось вдоль оси Y по множеству столбцов и аппроксимировалось полиномиальной зависимостью. Найденное распределение оптической разности хода $\Delta(x)$ соответствует пространственному распределению интерференционных полос. Ввиду того, что показатель

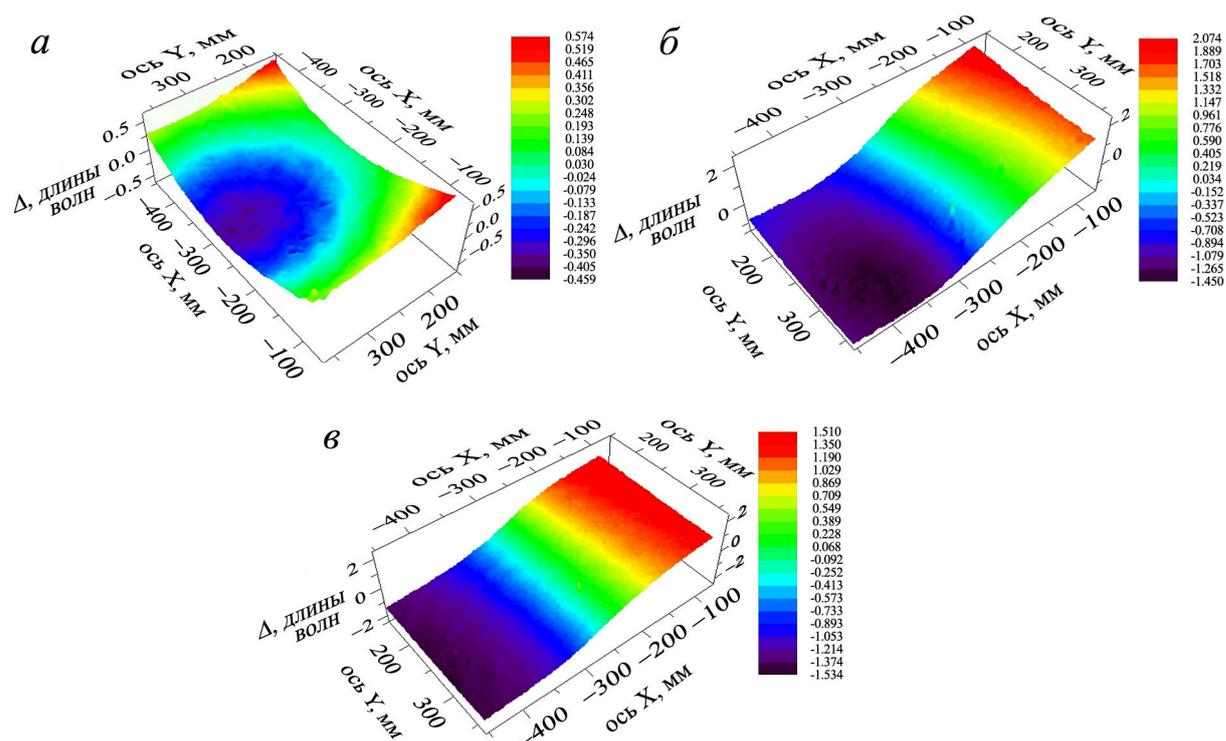


Рис. А.5. Изменение оптической разности хода Δ , отражающее форму волнового фронта *a* — начального, полученного в ячейке, заполненной водой, *б* — интегрального, полученного в результате сложения начального сигнала и сигнала, полученного от ячейки, заполненной двухслойной системой жидкостей, *в* — итогового, полученного после вычета начального волнового фронта.

преломления в исследуемой системе линейно зависит от концентрации, переход от полосы к полосе характеризуется изменением концентрации на фиксированную величину δC , которая определяется формулой:

$$\delta C = \frac{C - C_0}{N}, \quad (\text{A.11})$$

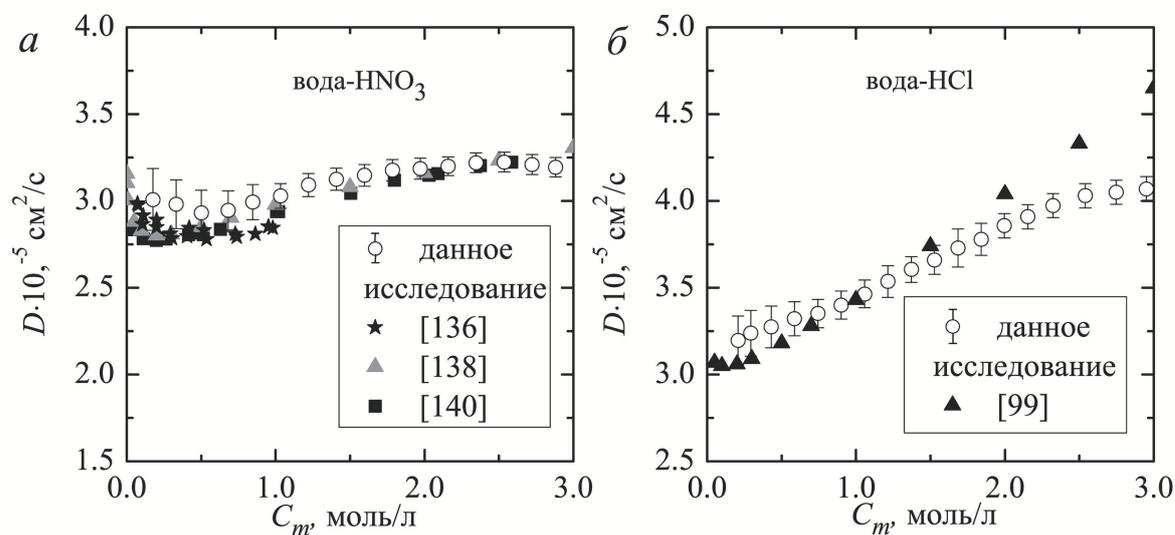
где C — максимальная концентрация растворённого вещества, C_0 — минимальная концентрация растворённого вещества, $N = \Delta_{max} - \Delta_{min}$ — общее число интерференционных полос. Используемое программное обеспечение ведёт подсчёт полос с точностью до долей их пространственного периода, поэтому общее число полос не является целым. Таким образом, зная пространственное распределение интерференционных полос и величину δC , получаем концентрационную кривую $C(x)$. Далее по методу Матано–Больцмана, описанному в разделе [A.1](#), рассчитывалась искомая концентрационная зависимость коэффициента диффузии. Будучи графическим, данный метод приводит к росту ошибки в областях вблизи минимальной и максимальной концентрации, поэтому зависимости $D(C)$ были получены для диапазона концентраций $C = (0.2 \div 3)$ моль/л.

Приготовление водных растворов исследуемых веществ производилось путём растворения исходных реактивов в бидистиллированной воде. Готовый раствор имел массу $m = 100$ г, концентрацию $C = 5$ моль/л. Точность определения концентрации растворов напрямую зависит от точности весов и степени чистоты исходных реактивов. Абсолютная погрешность используемых весов $\delta_m = \pm 0.005$ г. Маркировки используемых реактивов, отражающие степень их чистоты: ЧДА (для гидроокисей) и ХЧ (для кислот) с процентным содержанием основного вещества не менее 98 и 99 % соответственно. В конечном итоге точность определения концентрации растворов исследуемых веществ составляла 0.001 моль/л.

А.3. Результаты эксперимента

С целью верификации метода первые экспериментальные измерения проводились для водных растворов азотной кислоты. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии данного реагента с достаточно хорошей точностью известная из литературы [154,156,161]. Экспериментальные измерения для каждого реагента повторялись четыре раза. Осреднённый по всем экспериментам результат представлен на рисунке А.6 а. На графике наибольший разброс в значении коэффициента диффузии наблюдается при минимальной и максимальной концентрации, что объясняется выбранным методом расчёта. Полученная зависимость хорошо коррелирует с результатами других исследователей. Величина стандартного отклонения для каждой концентрации варьируется в пределах $\sigma = (0.053 \div 0.177) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рисунке А.6 представлены концентрационные зависимости диффузии для всех исследуемых веществ. Зависимости аппроксимировались линейной функцией вида $D(C) = D_0 + k_D C$.



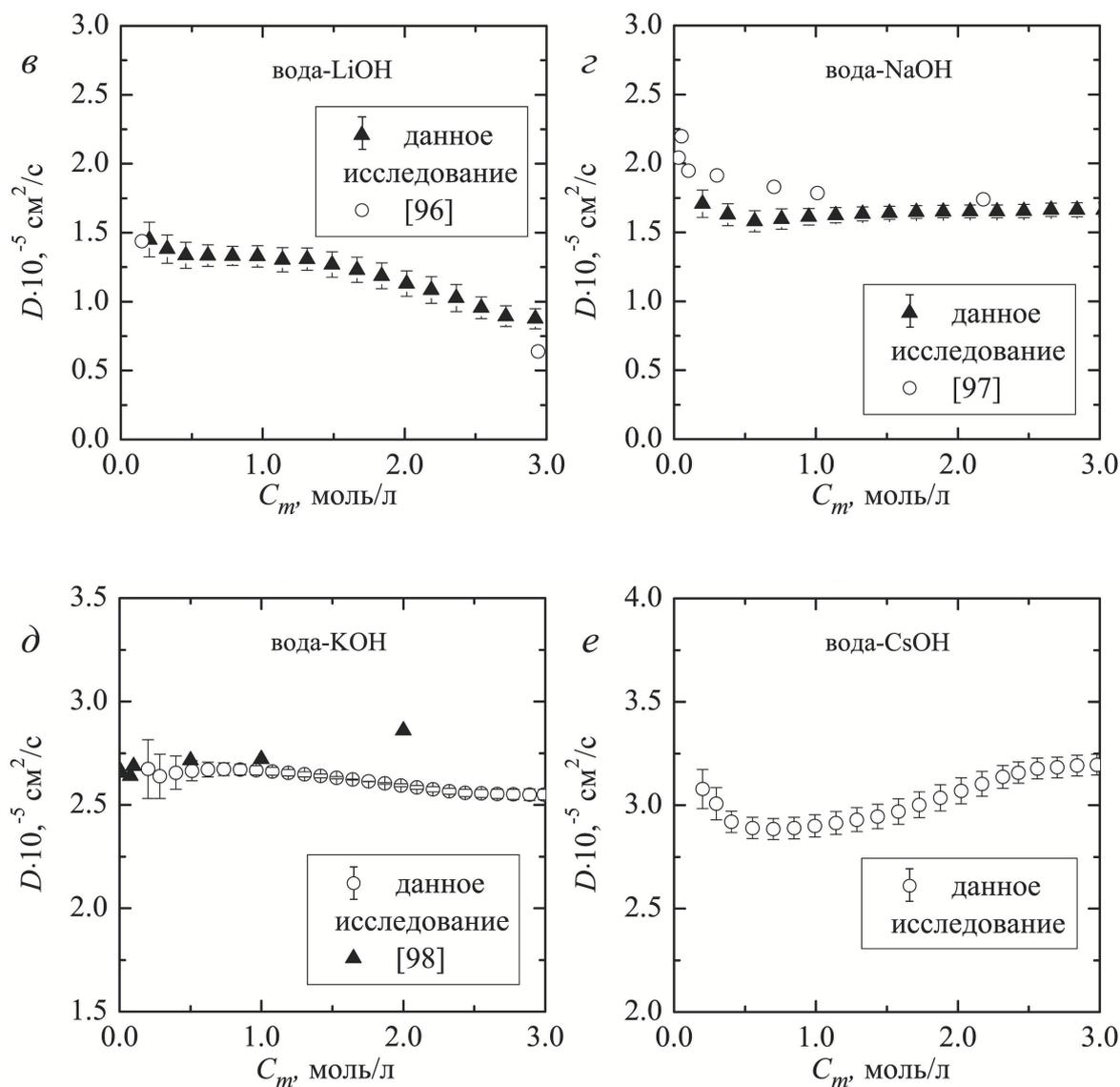


Рис. А.6. Концентрационные зависимости диффузии водных растворов реагентов.

Выражения, полученные в результате аппроксимации, представлены в таблице А.1.

Таблица А.1. Концентрационная зависимость диффузии реагентов.

Реагент	$D(C)$, cm^2/s
HNO_3	$2.93 + 0.11 C$
HCl	$3.12 + 0.35 C$
LiOH	$1.49 - 0.195 C$
NaOH	$1.62 + 0.013 C$
KOH	$2.69 - 0.051 C$
CsOH	$2.86 + 0.1 C$

Данные из таблицы использовались при расчёте параметра K_ρ в главе 2.