На правах рукописи

Денисова Мария Олеговна

НЕСТАЦИОНАРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ КОНВЕКЦИЯ МАРАНГОНИ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ СЛОЯХ ЖИДКОСТИ

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости газа и плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Пермь – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук, доцент Костарев Константин Геннадьевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Пшеничников Александр Федорович
	кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Ермаков Михаил Константинович
Ведущая организация:	ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Защита состоится 16 мая 2013 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; тел: (342) 2378314; факс: (342) 2378487; сайт: www.icmm.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан «__» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук Березин И.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию конвекции Марангони в жидкостях с границей раздела фаз. Причиной движения является действие капиллярных сил, возникающих как отклик системы на неоднородное распределение поверхностного натяжения. В большинстве случаев капиллярный механизм движения активно взаимодействует с гравитационным. При снижении интенсивности гравитационной конвекции в результате уменьшения объема жидкости или вертикального размера полости, а также в условиях микрогравитации капиллярные силы выходят на передний план и определяют как структуру течения, так характер тепломассопереноса.

Объектом исследования в диссертации является капиллярная конвекция, вызванная локальным изменением концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ). Помимо вносимых ПАВ, состав и концентрация которых задается в эксперименте, в системе всегда содержится малое количество неконтролируемых ПАВ, в роли которых для однокомпонентной жидкости выступают ее примеси, а также вещества, поступающие из контактирующей (газовой или жидкой) фазы в виде отдельных молекул и нерастворимых частиц (пыли). Неконтролируемые ПАВ еще до начала опыта создают на межфазной поверхности адсорбционную пленку, уменьшающую величину поверхностного натяжения, что приводит к снижению интенсивности конвекции Марангони. При относительно медленном создании градиента поверхностного натяжения адсорбированные молекулы и частицы могут перераспределиться вдоль поверхности жидкости, компенсируя его действие и тем самым препятствуя возникновению капиллярного движения.

Актуальность работы обусловлена широким участием конвекции Марангони во многих технологических процессах, основанных на тепломассообмене в многофазных средах, в том числе и в условиях микрогравитации. Так, формирование капиллярного движения является общепризнанным методом интенсификации экстракции, испарения и охлаждения. Однако правильной оценке вклада капиллярной конвекции препятствует отсутствие количественных данных о влиянии неконтролируемых примесей жидкости, что не позволяет с достаточной точностью предсказать момент «включения» и интенсивность действия капиллярных сил. Как следствие, уменьшается эффективность применения результатов теоретических исследований. Отсутствие методов управления влиянием адсорбционной пленки вносит элемент неопределенности при проведении эксперимента и снижает воспроизводимость результатов. В первую очередь, это касается экспериментов с водой, которая часто используется в качестве рабочей жидкости.

Приведенные в диссертации результаты экспериментальных исследований имеют большое значение в фундаментальном плане, так как в виду малых масштабов (узкие каналы, тонкие слои, капли и пузырьки) реальная структура и эволюция конвекции Марангони в задачах микрофлюидики изучена слабо. Практически неосвещенным остается вопрос об особенностях концентрационно-капиллярного течения в растворах ПАВ с различной поверхностной активностью. На исследование этих проблем и направлена диссертационная работа.

Целью работы является определение условий возникновения концентрационной конвекции Марангони в системах с межфазной поверхностью. Основное внимание уделено выяснению причин порогового развития капиллярного движения на свободной/межфазной поверхности воды и водных растворов ПАВ, а также анализу особенностей конвективного движения, обусловленных этим явлением.

Научная новизна работы. Впервые показано, что адсорбционная пленка поверхностно-активных примесей является главной причиной порогового возникновения капиллярной конвекции на поверхности жидкости в полостях с малым поперечным размером (≤ 1 см). Определены зависимости критического (порогового) перепада концентрации ПАВ от его содержания в базовой жидкости, способа и направления его внесения, физико-химических свойств ПАВ, степени очистки жидкостей, размера свободной поверхности. Исследовано распространение концентрационного поля в объеме и на поверхности жидкости при локальном внесении ПАВ. Установлена связь между пороговым значением диффузионного числа Марангони и количеством метиленовых групп в молекулах ПАВ из числа гомологических рядов кислородосодержащих органических соединений.

Кроме того, впервые подробно исследован механизм формирования колебательного режима течения вблизи неподвижных пузырьков и капель, расположенных в горизонтальном канале с неоднородным раствором ПАВ. Описаны причины зависимости периода колебаний от времени, средней концентрации раствора в канале, поверхностной активности ПАВ.

Практическое значение. Результаты диссертационной работы могут быть учтены при оценке влияния примесей жидкости на возникновение и развитие капиллярного движения, также его взаимодействие с гравитационным течением. Использование аналогии между концентрационно- и термокапилярными эффектами открывает возможность существенного расширения области применения полученных данных для повышения эффективности технологических процессов в многофазных средах, включив в рассмотрение неизотермические ситуации. Результаты выполненного лабораторного исследования концентрационно-капиллярных явлений могут быть также использованы при разработке и анализе космических экспериментов по изучению тепломассопереноса в системах жидкостей с межфазной границей.

На защиту выносятся следующие основные результаты работы:

- результаты экспериментального исследования конвекции Марангони при локальном внесении ПАВ на горизонтальную свободную поверхность, включая:

а) описание структуры и эволюции течений и полей концентрации ПАВ; обнаружение порогового возникновения концентрационно-капиллярной конвекции и объяснение причин этого эффекта;

б) определение зависимости порогового перепада концентрации ПАВ от его содержания в базовой жидкости, направления внесения ПАВ, уровня очистки жидкостей и подготовки кюветы, физико-химических свойств ПАВ, включая его поверхностную активность;

в) установление зависимости порогового перепада концентрации от поперечного размера свободной поверхности и ее кривизны;

г) определение зависимости времени запаздывания развития капиллярного движения от концентрации вносимого ПАВ и размера свободной поверхности;

- результаты экспериментального исследования колебательных режимов концентрационной конвекции вблизи неподвижных пузырьков и капель, перегораживающих горизонтальный прямоугольный канал малого сечения, заполненный неоднородным раствором ПАВ, включая:

а) описание динамики течений и полей концентрации ПАВ, порогового характера

возникновения концентрационно-капиллярной конвекции вблизи вертикальной свободной/межфазной поверхности;

б) описание механизма влияния формы межфазной поверхности на период колебательного движения;

в) определение зависимости критического значения числа Марангони от средней концентрации ПАВ на поверхности пузырька; а также зависимости периода осцилляций от физико-химических свойств ПАВ и расстояния от края канала;

- результаты определения и сопоставления зависимостей пороговой концентрации и критических чисел Марангони для горизонтальной и вертикальной свободной поверхности жидкости для гомологических рядов одноатомных спиртов и карбоновых кислот.

Достоверность результатов обеспечена тщательной разработкой методик выполненных экспериментов, высокой точностью применяемого интерференционного метода, а также согласием полученных данных с результатами теоретических и экспериментальных исследований по близкой тематике.

Апробация работы. Основные результаты, приведенные в диссертации, докладывались на IX и X Всерос. съездах по теоретической и прикладной механике (Нижний Новгород, 2006, 2011); 7th World Conf. on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (Krakow, Poland, 2009); II, III и IV Всерос. конф. «Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения» (Бийск, 2005, 2008, 2011); XV, XVI, XVII и XVIII Зимних школах по механике сплошных сред (Пермь, 2007, 2009, 2011, 2013); 38-й и 40-й Школе-конф. «Advanced Problems in Mechanics» (Репино, 2010; Санкт Петербург, 2012); 11th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics (Borovets, Bulgaria, 2009); Fourth Int. Topical Team Workshop «Two-phase systems for ground and space applications» (Novosibirsk, 2009); 5th Conf. of International Marangoni Association (Florence, Italy, 2010); Всерос. конф. молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2005, 2006, 2007, 2008). IUTAM Symposium on Waves in Fluids: Effects of nonlinearity, Rotation, Stratification and Dissipation (Москва, 2012). Полностью диссертация обсуждалась на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г.З. Гершуни и Е.М. Жуховицкого (рук. проф. Т.П. Любимова) и на научном семинаре ИМСС УрО РАН (рук. акад. РАН В.П. Матвеенко).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 работы, включая 3 статьи в журналах из списка ВАК и Web of Science [1–3], 11 статей в трудах конференций различного уровня и сборниках научных статей [6–16], 18 тезисов. В этих работах экспериментальные исследования и обработка результатов выполнены диссертантом, обсуждение и анализ осуществлен совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (180 наименований). Работа содержит 60 рисунков и 2 таблицы. Общий объем диссертации 150 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждаются актуальность и новизна исследования, сформулирована цель диссертации, представлено краткое содержание работы; перечислены полученные новые результаты, описано их практическая значение и апробация.

Первая глава диссертационной работы носит обзорный характер. Приведены основные экспериментальные и теоретические результаты, касающиеся истории изучения поверхностных явлений. Описаны этапы формирования исследований капиллярных явлений как отдельного направления гидродинамики. Представлены актуальные исследования последнего десятка лет. Основное внимание уделено трем направлениям, наиболее близким к тематике диссертации. В частности, проанализированы работы, посвященные экспериментальному изучению концентрационно-капиллярной конвекции, а также исследованиям колебательных режимов конвекции Марангони и влияния поверхностно-активных примесей на развитие и структуру капиллярных течений.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию развития концентрационной конвекции Марангони на горизонтальной свободной/межфазной поверхности жидкости при внесении микрокапли раствора ПАВ [2].

В разделе **2.1** дано описание экспериментальной установки и методики измерений. Для опытов использовались кюветы в виде вертикальных прямоугольных полостей размером 5×9 см и толщиной b от 0.12 до 2.0 см, изготовленные из плоскопараллельных стекол, которые при надлежащей настройке создавали рабочую ячейку интерферометра Физо (рис. 1). Применение интерференционного метода позволило визуализировать структуру полей концентрации и течений (числа Шмидта $Sc \sim 10^3$), а также проследить их эволюцию.

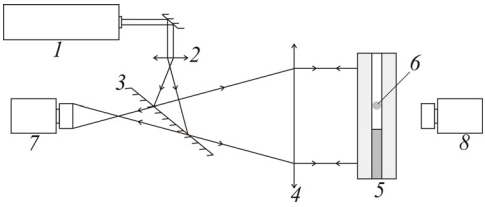


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – лазер; *2* – микрообъектив; *3* – полупрозрачное зеркало; *4* – объектив-коллиматор; *5* – интерференционная ячейка; *6* – вносимая капля раствора ПАВ; *7* и 8 – видеокамеры

Основная серия опытов выполнена для свободной поверхности воды и водных растворов спиртов, а также для межфазной поверхности в двухслойных системах «вода – циклогексан» и «вода – хлорбензол». Выбор воды обусловлен тем, что она в силу своей высокой поверхностной энергии создает условия для максимальной адсорбции примесей, растворенных в объеме. Развитие конвекции Марангони вызывается локальным внесением малой дозы ПАВ (5 мкл) с концентрацией C_d на поверхность раствора с меньшей концентрацией C_s. В качестве ПАВ выбраны младшие (водорастворимые) члены гомологического ряда одноатомных спиртов $C_NH_{2N+1}OH$ с количеством метиленовых групп CH_2 от 1 до 8. В дополнительной серии опытов использован ряд карбоновых кислот $C_NH_{2N+1}COOH$. Применение гомологов позволяет целенаправленно варьировать поверхностные свойства ПАВ [3].

Все используемые жидкости являются ньютоновскими, соответственно, пороговый характер развития конвекции Марангони может быть обусловлен только реологией свободной поверхности. Появление у нее «неньютоновских» свойств логичнее всего связать с наличием на ней пленки поверхностно-активных примесей (Поверхностно-активные вещества: свойства и применение / под ред. А.А. Абрамзона. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1981. 304 с.), концентрация которых обусловлена уровнем очистки жидкости, а также степенью подготовки кюветы. Соответственно, вариация этих параметров должна привести к изменению величины порога по концентрации.

В разделе **2.2** описаны результаты экспериментов по возбуждению капиллярной конвекции на свободной горизонтальной поверхности воды. Представлено несколько серий интерферограмм, отражающих эволюцию полей концентрации и течений при введении капли раствора изопропилового спирта. Показано, что величина порога существенно зависит от направления введения капли в связи с созданием различных условий для возникновения капиллярной конвекции. Так, при введении капли со стороны газа (рис. 2, *а–г*) ПАВ сразу попадает на свободную поверхность жидкости, но при этом поверхность деформируется, что может послужить поводом для досрочного развития конвекции Марангони. Рис. 2, *а–б* демонстрирует растворение капли ПАВ без возбуждения капиллярного движения.

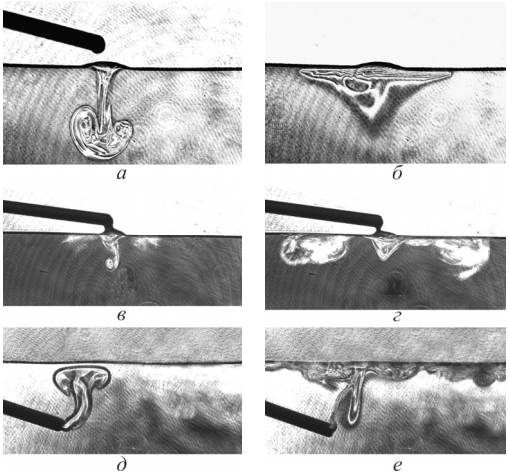
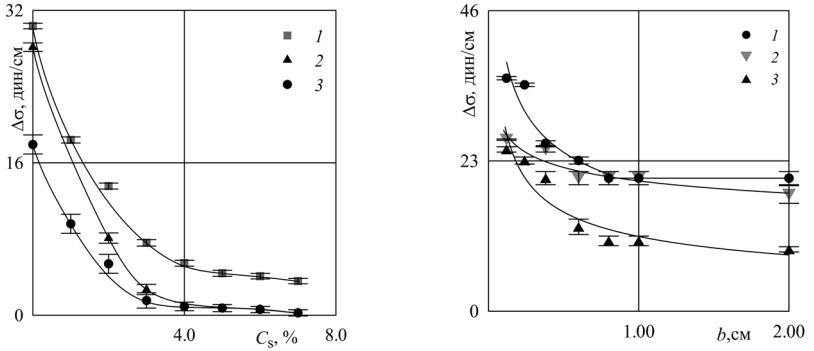


Рис. 2. Эволюция поля концентрации при внесении капли раствора изопропилового спирта на поверхность дистиллированной воды: со стороны газа при C_d = 5 %, время с момента касания t, с: 0.4 (*а*), 6.7 (*б*) и при C_d = 6 %, t, с: 0.2 (*в*), 0.3 (*г*); со стороны жидкости при C_d = 12 %, t, с: 0.8 (*д*), 2.6 (*е*); толщина кюветы b = 0.12 см

В случае введения капли со стороны жидкости поверхность остается невозмущенной, но в этой ситуации капля не имеет собственной границы и поэтому всплывает в виде достаточно широкой струи, частично растворяясь, что снижает вероятность возникновения конвекции Марангони (рис. 2, *д–е*). Как результат, для создания условий развития капиллярного движения требуется значительно повысить содержание спирта в капле (примерно в 2 раза). Изменяется и структура капиллярного течения.

В разделе **2.3** определены условия возникновения конвекции Марангони на свободной поверхности воды и водных растворов спиртов. Величина порога ΔC^* вводится как перепад между начальными концентрациями спирта в капле и в объеме воды ($\Delta C^* = C_d - C_s$). Получены и проанализированы зависимости $\Delta C^* = f(C_s)$ и $\Delta C^* = f(b)$ для разных степеней очистки воды и различного направления введения капли. В дальнейшем – с целью обобщения результатов – ΔC^* пересчитан в критический перепад поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ (рис. 3). Из рис. 3, *а* хорошо видно, что $\Delta\sigma$ существенно зависит от концентрации спирта в растворе, достигая максимального значения при его минимальном содержании. Сравнение кривых *1* и *2* показывает, что увеличение степени предварительной очистки воды и стенок кюветы уменьшает $\Delta\sigma$. Величина критического перепада поверхностного натяжения убывает и при внесении капли ПАВ со стороны газа (кривая *3*). Во всех рассмотренных случаях беспорогового развития концентрационно-капиллярной конвекции достигнуть не удается. Величина критического перепада поверхностного натяжения быстро возрастает с уменьшением поперечного размера поверхности и степени очистки воды (рис. 3, *б*).



а ***б***

Рис. 3. Зависимость критического перепада поверхностного натяжения: (***а***) от ***содержания*** изопропилового спирта в воде для различных степеней ее очистки: *1*– дистиллят, *2, 3* – деионизированная вода (введение капли со стороны жидкости (*1, 2*) и газа(*3*)), $b = 0.38$ см; (***б***) от ***толщины кюветы*** для различных степеней очистки воды ($C_s = 0$): *2* – дистиллят, *1, 3* – деионизированная вода (введение капли со стороны жидкости (*1*) и газа (*2, 3*))

Результаты, полученные в эксперименте с кюветами различной толщины, подтверждаются в опытах с кюветой, в которой изменение площади свободной поверхности происходило из-за вариации величины мениска. Обнаружено, что отсутствие мениска (величина свободной поверхности минимальна) заметно увеличивает порог по концентрации, в то время как появление мениска (независимо, выпуклый он или вогнутый) уменьшает величину порога.

В разделе **2.4** исследовано поведение еще одного параметра, связанного с существованием адсорбционной пленки, – времени запаздывания (рис. 4), представляющего собой временной интервал между моментом визуального касания свободной поверхности жидкости всплывающей струей ПАВ и началом конвекции Марангони. Введенный параметр отражает время диффузионного выхода контролируемого ПАВ на поверхность и формирования его градиента вдоль поверхности жидкости, необходимого для развития капиллярного движения. Обнаружено, что время запаздывания быстро уменьшается с ростом величины перепада концентрации ПАВ, а так же с увеличением поперечного размера свободной поверхности.

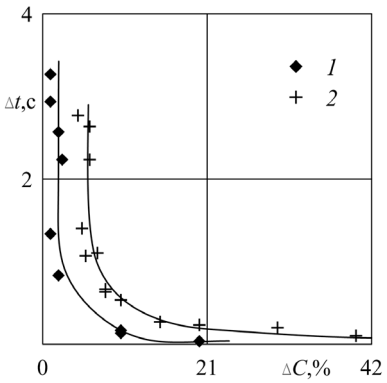


Рис. 4. Зависимость времени запаздывания от перепада концентрации изопропилового спирта: *1* – между каплей и раствором на основе деионизированной воды ($\Delta C = C_d - C_s$), *2* – между каплей и деионизированной водой ($\Delta C = C_d$); $b = 0.38$ см

В разделе **2.5** обсуждается эволюция концентрационного поля на поверхности и в объеме жидкости при развитии капиллярного течения. В исследуемых системах жидкостей диффузионное время много

больше вязкого времени, поэтому концентрация ПАВ в элементе жидкости практически не изменяется при его движении. Это позволяет по эволюции концентрационного поля восстановить структуру течения и его линейный масштаб. Для описания движения введено две величины: 1) размер конвективной ячейки L как ½ продольного размера концентрационного поля, возникающего в объеме базовой жидкости при введении капли ПАВ; 2) положение границы поля концентрации на свободной поверхности. Получены и проанализированы зависимости этих величин от времени для разных направлений введения капли и концентрациях спирта в капле и в растворе. При введении капли с концентрацией ПАВ выше пороговой в дистиллированную воду со стороны газовой фазы обнаружено существенное различие в изменении данных величин со временем (в зависимости от стадии развития капиллярного движения), особенно в узких (~0.1 см) кюветах (рис. 5). Напротив, в случае введения капли с концентрацией выше пороговой со стороны жидкой фазы положение границ конвективной ячейки и поля концентрации на свободной поверхности совпадает на всех этапах, как, например, при введении капли в раствор изопропилового спирта на основе дистиллированной воды (рис. 6).

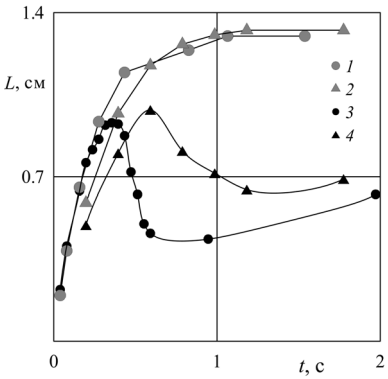


Рис. 5. Зависимость размера конвективной ячейки (*1–2*) и положения верхней границы поля концентрации (*3–4*) от времени с момента введения капли раствора изопропилового спирта на свободную поверхность ***дистиллированной воды*** со стороны ***газовой фазы***; b = 0.12 см; C_d, % = 6 (*1* и *3*), 7 (*2* и *4*)

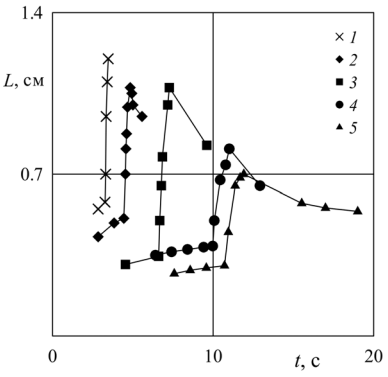


Рис. 6. Зависимость размера конвективной ячейки от времени с момента введения капли в ***раствор спирта*** на основе дистиллированной воды со стороны ***жидкой фазы***; b = 0.38 см;

C_d /C_s: 10/0 (*1*); 9/1(*2*); 7/4 (*3*); 10/7(*4*); 12/10 (*5*)

В обеих рассмотренных ситуациях по завершению капиллярного движения наблюдается возвратное движение оттесненной адсорбционной пленки в результате восстановления величины локального поверхностного натяжения за счет растворения ПАВ в объеме рабочей жидкости. При этом в растворах спирта по мере увеличения его содержания амплитуда изменения положения границы поля концентрации со временем снижается благодаря исходному частичному растворению адсорбционной пленки примесей.

Укажем, что аналогичное возвратное движение свободной поверхности жидкости также наблюдалось в экспериментах по изучению колебательных режимов течения от затопленного источника плохо растворимого ПАВ (Mizev A.I., Birikh R.V. Interaction

between the buoyant and solutocapillary convections induced by surface-active source placed under a free surface // EPJ ST. 2011. V. 192. P. 145–154).

В разделе **2.6** описано развитие капиллярной конвекции при введении капли раствора ПАВ на межфазную границу двухслойных систем воды с циклогексаном и хлорбензолом, а также на свободную поверхность последних. В качестве ПАВ использовались изопропиловый спирт и уксусная кислота. Несмотря на то, что циклогексан и хлорбензол являются сильными растворителями, в том числе и для предполагаемых примесей воды, ни в одной из серии этих опытов не было зафиксировано беспорогового возникновения конвекции Марангони (рис. 7). Более того, показано, что вода является хорошим растворителем для примесей хлорбензола.

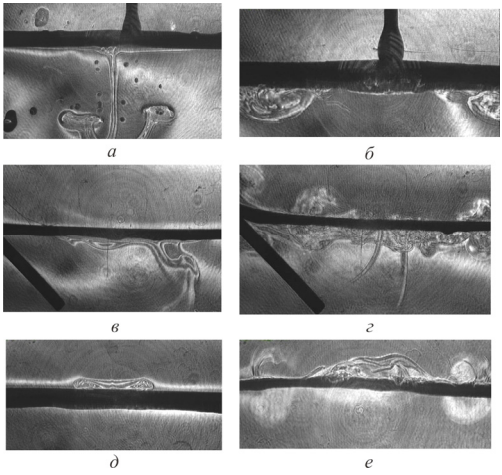


Рис. 7. Интерферограммы поля концентрации при внесении капли раствора изопропилового спирта в хлорбензоле:

на свободную поверхность хлорбензола при $C_d = 5$ %, t, с: 1.7 (*а*) и при $C_d = 6$ %, t, с: 3.4 (*б*);

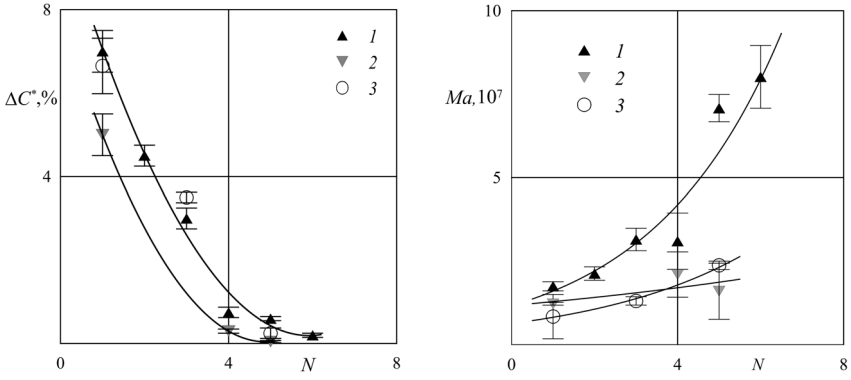
на межфазную поверхность воды и хлорбензола со стороны хлорбензола при $C_d = 2$ %, t, с: 2.6 (*в*) при $C_d = 3$ %, t, с: 2.1 (*г*); толщина кюветы $b = 0.38$ см

Интерферограммы поля концентрации при внесении капли водного раствора уксусной кислоты на межфазную поверхность воды и хлорбензола со стороны воды при $C_d = 1$ %, t, с: 0.8 (*д*); и при $C_d = 2$ %, t, с: 1.6 (*е*); $b = 0.38$ см

В разделе **2.7** излагаются результаты хроматографического анализа состава примесей, извлеченных из воды разной степени очистки. Как следует из хроматограмм, обнаруженные примеси представляют собой значительную группу органических соединений, крайне слаборастворимых в воде и имеющих низкое поверхностное натяжение. Большая часть их относится к алканам и фталатам, растворимым в изопропиловом спирте и способным создавать конденсированные пленки на поверхности воды.

В разделе **2.8** исследовано влияние поверхностной активности ПАВ на возникновение капиллярной конвекции. С этой целью в качестве ПАВ использован ряд одноатомных спиртов и карбоновых кислот. Подробно описаны особенности развития конвекции при введении водных растворов амилового спирта и уксусной кислоты. Обнаружено, что величина порога по концентрации сильно зависит от поверхностной активности ПАВ, которая, в свою очередь, определяется количеством метиленовых групп CH_2 в его молекуле. Зависимости пороговой концентрации и критического значения числа Марангони Ma от количества метиленовых групп N представлены на рис. 8 ($Ma = \sigma_c Д C d / \eta D$, где $\sigma_c = \partial\sigma/\partial C$, d – диаметр капли; D – коэффициент диффузии спирта в воде; η – динамическая вязкость воды). Из рис. 8, *а* видно, что увеличение длины молекулы на пять метиловых групп (переход от метанола к гексанолу)

приводит к снижению пороговой концентрации в сорок раз. В то же время полученные для данных спиртов критические значения числа Марангони остаются в пределах одного порядка (10^7) (рис. 8, *б*). Наличие слабой зависимости *Ma* от *N* объясняется как отсутствием явного учета изменения соотношения коэффициентов адсорбции-десорбции, так и изменением способности ПАВ с ростом длины его молекулы к растворению пленки неконтролируемых примесей.



а ***б***

Рис. 8. Зависимость пороговой концентрации (***а***) и критического значения числа Марангони (***б***) от количества метиленовых групп в молекуле ПАВ: *1* – введение спирта на горизонтальную поверхность воды со стороны газа, b = 0.38 см; *2* – введение кислоты на поверхность воды со стороны газа, b = 0.38 см; *3* – подток «языка» спирта к вертикальной поверхности пузырька в канале (Глава 3), b = 0.12 см

Раздел **2.9** посвящен краткому изложению теоретической модели, предложенной проф. Р.В. Бирихом (ПГГПУ, г. Пермь) для описания порогового возникновения концентрационно-капиллярной конвекции. Показано, что наибольшее совпадение результатов физического и численного экспериментов происходит при представлении поверхности жидкости как отдельной фазы, обладающей свойствами вязкопластической жидкости с предельным сдвиговым напряжением (Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / под ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия, 1984. 292 с).

Третья глава посвящена изучению концентрационно-капиллярных течений, возникающих вблизи неподвижных капель и пузырьков, перегораживающих протяженный горизонтальный канал прямоугольного сечения (случай практически вертикальной межфазной границы).

В разделе **3.1** дано описание экспериментальной кюветы и методики проведения эксперимента. В качестве кюветы выбрана вертикальная ячейка Хеле-Шоу с толщиной зазора b = 0.12 см (рис. 9). Параллельными вкладышами в ней образован канал длиной l^* = 3.5 см и высотой h^* = 0.24 см. В качестве рабочих жидкостей выбраны вода (дистиллированная либо деионизированная), водные растворы одноатомных спиртов, играющих роль ПАВ; а также хлорбензол, используемый для создания капли. Основная

серия опытов выполнена с изопропиловым спиртом, изменение концентрации которого в воде на 0.27 %, а в хлорбензоле – на 0.1 %, приводило к появлению одной однотонной полосы на интерференционной картине канала. Перед началом опыта кювета на 2/3 заполнялась водой, поверх которой доливался раствор спирта с концентрацией C_0. Между спиртом и водой формировалась узкая диффузионная зона. В канал устанавливался пузырек или капля, после чего начинался слив воды через трубку *4* вплоть до момента поступления спирта в канал. Со временем поток его раствора в форме «языка» (рис. 10, *а*) достигал поверхности жидкого/газового включения, провоцируя развитие капиллярной конвекции.

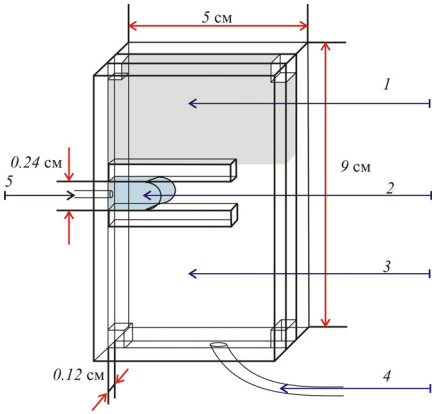


Рис. 9. Схема кюветы: *1* – водный раствор спирта (ПАВ); *2* – пузырек воздуха/капля; *3* – деионизированная вода; *4* – трубка для слива; *5* – отверстие для создания пузырька/капли

В разделе **3.2** изложены результаты исследования колебательных режимов концентрационной конвекции вблизи поверхности капли. Показано (рис. 10, *б*), что спирт успевает до начала развития капиллярного движения не только достигнуть поверхности капли, но и продиффундировать сквозь нее. Проникнув в каплю хлорбензола, менее плотный спирт провоцирует развитие гравитационной конвекции. Лишь затем – одновременно в капле и в растворе – «вспыхивает» интенсивное капиллярное движение (спустя $\Delta t \sim 1$ мин с момента касания капли «языком» ПАВ и при создании на ее поверхности перепада концентрации спирта $\Delta C^* \sim 4$ % со стороны водного раствора и $\Delta C_d^* \sim 0.3$ % со стороны капли). Формируются две замкнутые вихревые ячейки, симметричные относительно границы раздела фаз (рис. 10, *в*). Будучи легче окружающего раствора, они всплывают, при этом одна из них оттесняет «язык» спирта от капли. В результате вихревое течение резко прекращается и начинается относительно медленное восстановление вертикальной стратификации по концентрации ПАВ под действием архимедовой силы (рис. 10, *г*). Далее спирт вновь касается поверхности капли, что практически мгновенно ($\Delta t \sim 0.25$ с при достижении $\Delta C^* \sim 0.3$ %) вызывает повторную «вспышку» интенсивной капиллярной конвекции. Описанный цикл многократно повторяется с постепенным приближением средней концентрации

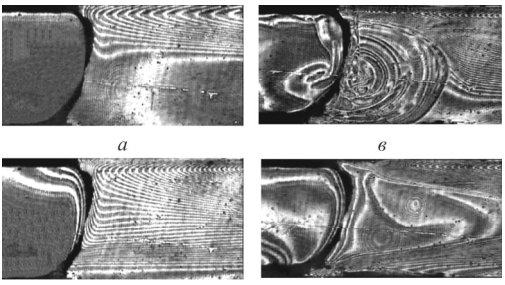


Рис. 10. Эволюция поля концентрации вблизи границы капли хлорбензола в неоднородном растворе изопропилового спирта на основе дистиллированной воды. $C_0 = 40$ %, t, с = 0 (*а*); 60 (*б*); 61 (*в*); 72 (*г*)

ПАВ в капле к ее равновесному значению, которое определяется концентрацией окружающего раствора.

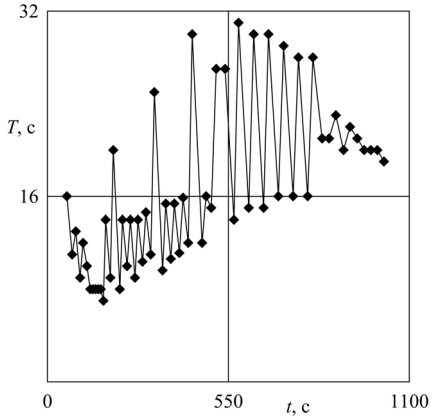


Рис. 11. Зависимость периода осцилляций течения от времени вблизи капли хлорбензола в канале с неоднородным раствором изопропилового спирта, $C_0 = 40$ %

На рис. 11 представлена зависимость периода осцилляций течения раствора ПАВ вблизи капли от времени. В качестве периода принят интервал времени между началом капиллярной конвекции в двух соседних циклах. Анализ интерферограмм позволяет предположить, что главной причиной наблюдаемой «перемежаемости» длительности циклов является формирование застойной зоны течения с высоким содержанием ПАВ вблизи нижней части капли вследствие кривизны ее поверхности. Сделанное предположение подтверждено в опыте с каплей, имеющей вертикальную свободную границу с вогнутым мениском, исключающим формирование застойной зоны. В данной ситуации период изменяется со временем монотонно.

В разделе **3.3** изучен ряд особенностей эволюции колебательного режима концентрационной конвекции вблизи пузырька, перегораживающего канал с водой, в которой распространяется неоднородный раствор ПАВ [1, 4]. Так, в подразделе **3.3.1** показано, что каждый новый цикл капиллярной конвекции начинается при достижении порогового перепада поверхностного натяжения, соответствующего текущему значению C_{si} средней концентрации ПАВ вблизи пузырька. На рис. 12. представлены значения критического числа Марангони (кривые *1–2*), при которых происходили очередные «вспышки» капиллярной конвекции на протяжении всего колебательного режима в зависимости от снижения $\delta\sigma$ поверхностного натяжения раствора по сравнению с поверхностным натяжением воды ($\delta\sigma = \sigma_{H2O} - \sigma_{Csi}$). Вычисление чисел Марангони в данном случае проводится по формуле $Ma^* = \sigma_c \Delta C^* h^* / (\eta D)$, где $\sigma_c = \partial\sigma / \partial C$ при текущем значении среднем концентрации; ΔC^* – вертикальный перепад концентрации между полюсами пузырька в моменты

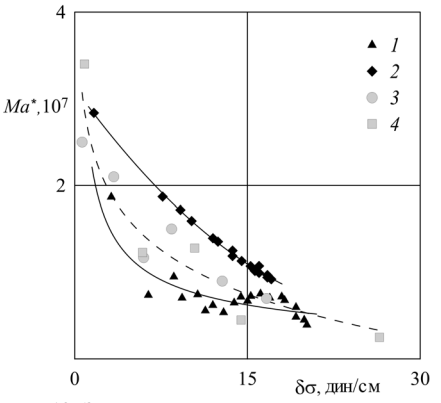


Рис. 12. Зависимость критического числа Марангони от снижения поверхностного натяжения:
• для пузырьков в моменты начала циклов капиллярной конвекции: *1* – этанол, *2* – изопропанол;
• для пузырьков на первом цикле в растворах ПАВ различной начальной концентрации: *3* – этанол, *4* – изопропанол, штриховая линия – общая для них кривая

времени, соответствующие началу «вспышек» капиллярной конвекции. Для подтверждения связи между концентрацией раствора вблизи поверхности пузырька и величиной порогового значения числа Марангони была проведена серия опытов с использованием в качестве базовой жидкости однородных растворов этилового и изопропилового спиртов с C_{s0} от 1 до 8 %. По полученным данным определены пороговые числа Марангони (кривые *3–4*), соответствующие моменту возникновения первого цикла. Как можно видеть, значения Ma^*, полученные в различных опытах и условиях, оказались достаточно близки по величине, а качественный вид всех кривых хорошо согласуется между собой.

В подразделе **3.3.2** исследована эволюция течения вблизи пузырька воздуха в растворах малых начальных концентраций C_0 метилового, изопропилового и амилового спиртов. Использование нескольких ПАВ одного гомологического ряда позволило проанализировать влияние *поверхностной активности ПАВ* на развитие колебательного режима. Сравнение интерферограмм показало, что для всех спиртов возникновение конвекции Марангони наблюдалось при концентрациях ПАВ, выше некоторой критической (рис. 13, *д–з*). При $\Delta C < \Delta C^*$ распространение неоднородного раствора ПАВ вдоль боковой поверхности пузырька происходило без развития капиллярного движения и, как следствие, без установления колебательного режима течения (рис. 13, *а–г*).

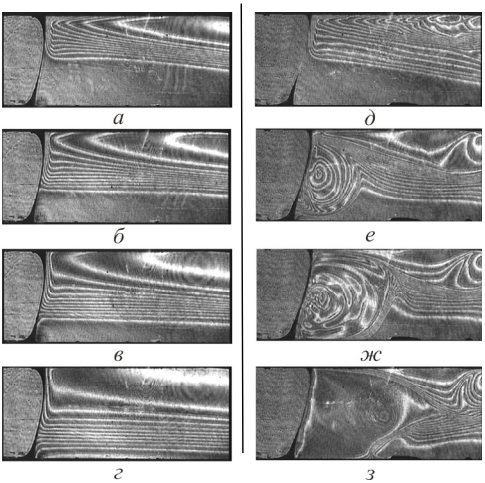


Рис. 13. Эволюция поля концентрации изопропилового спирта вблизи пузырька воздуха в растворе с C_0 = 5 %; t, с = 0 (*а*), 13 (*б*), 30 (*в*), 105 (*г*); и с C_0 = 6 %, t, с = 15 (*д*), 15,28 (*е*), 17 (*ж*), 22 (*з*)

На примере опытов с изопропиловым спиртом выполнен подробный анализ эволюции колебательного режима.

Для метилового, изопропилового и амилового спиртов ΔC^* оказалось соответственно равным 6.7 %, 3.5 % и 0.25 % (кривая *3* на рис. 8, *а*). Соответствующие критические значения числа Марангони представлены на рис. 8, *б* (кривая *3*). В данном случае числа Марангони определены по формуле $Ma = \sigma_c \Delta C^* (bh^*)^{0.5} / (\eta D)$. Как видно из рис. 8, вид зависимостей, полученных для случая локального внесения ПАВ как на горизонтальную, так и на вертикальную поверхность жидкости, является достаточно универсальным.

В **заключении** представлены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе экспериментального исследования определены условия возникновения концентрационной конвекции Марангони на малых по размеру свободной или межфазной поверхности жидкости. В частности:

- визуализирована структура и изучена эволюция течений и полей концентрации ПАВ; обнаружено пороговое развитие концентрационно-капиллярной конвекции как на поверхности воды, так и на поверхности органических жидкостей высокой степени очистки;
- показано, что причиной порогового возникновения конвекции Марангони являются поверхностно-активные примеси, адсорбированная пленка которых придает поверхности ньютоновской жидкости «неньютоновские» свойства;
- в случае локального внесения ПАВ на горизонтальную поверхность жидкости обнаружено, что величина порогового перепада концентрации быстро возрастает с уменьшением первоначального содержания ПАВ в жидкости и поперечного размера ее поверхности, а также при снижении степени очистки жидкости от примесей;
- обнаружено, что время запаздывания уменьшается с ростом величины перепада концентрации ПАВ, а так же с увеличением поперечного размера свободной поверхности;
- в случае вертикальной межфазной поверхности, контактирующей с неоднородным раствором ПАВ, показано, что возникающее капиллярное движение имеет колебательный характер, причем его возобновление на каждом цикле происходит при превышении порогового числа Марангони, определяемого текущим значением средней концентрации ПАВ вблизи поверхности;
- обнаружено, что независимо от ориентации поверхности жидкости пороговый перепад концентрации быстро уменьшается с увеличением числа метиленовых групп в молекуле ПАВ (примерно в сорок раз при увеличении молекулы на пять метиленовых групп), а величина критического числа Марангони остается в пределах одного порядка (10^7).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. **Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Возникновение течения у поверхности пузырьков и капель в градиентном растворе поверхностно-активной жидкости // Коллоидный Журнал. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 457–463.**
2. **Mizev A., Denisova M., Kostarev K., Birikh R., Viviani A. Threshold onset of Marangoni convection in narrow channels // EPJ Special Topics. – 2011. – V. 192. – P. 163–173.**
3. **Бирих Р.В., Денисова М.О., Костарев К.Г. Возникновение конвекции Марангони, вызванной локальным внесением ПАВ // Изв. РАН. МЖГ. – 2011. – № 6. – С. 56–68.**
4. Денисова М.О. Определение условий возникновения концентрационно-капиллярной конвекции в воде и ее растворах // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. № 4. Часть 3. Н. Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – С. 745–746.
5. Denisova M.O., Kostarev K.G. Occurrence of the motion of a fluid with a free surface of small area // Procedia IUTAM, ELSEVIER e-journal, ISSN: 2210-9838. – 2013 (in press).

6. Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Экспериментальное изучение динамики развития концентрационно-капиллярного течения на межфазной поверхности пузырьков и капель в присутствие ПАВ // Зимняя школа по механике сплошных сред (пятнадцатая), сборник статей. Часть 1. Екатеринбург: УрО РАН. – 2007. – С. 162–165.
7. Денисова М.О. Экспериментальное исследование развития концентрационной конвекции Марангони // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых (с международным участием) «Неравновесные процессы в сплошных средах». Пермь, 2007. – С. 166–169.
8. Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Развитие течения на межфазной поверхности пузырьков и капель в присутствии ПАВ // Конвективные течения. – Пермь: ПГПУ, 2007. – Вып. 3. – С. 139–154.
9. Денисова М.О. Экспериментальное изучение развития капиллярного движения на свободной поверхности жидкости при локальном внесении ПАВ // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых (с международным участием) «Неравновесные процессы в сплошных средах». Пермь, 2008. – С. 98–101.
10. Денисова М.О., Костарев К.Г. Определение условий развития концентрационно-капиллярной конвекции, вызванной локальным внесением ПАВ // Труды XVI Зимней школы по механике сплошных сред. Пермь: ИМСС УрО РАН, 2009. ISBN 5-7691-2026-6 – № 80. – 6 с. (на CD).
11. Denisova M.O., Kostarev K.G. Development of capillary motion at the free surface of a fluid // Proceedings of 7th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. Krakow, Poland, 2009. – CD, FM-30. – P. 1159–1164.
12. Birikh R., Denisova M., Kostarev K., Mizev A. The influence of adsorbed films of uncontrolled impurities on the onset and stability of the Marangoni convection // Proc. 11th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. Borovets, Bulgaria, 2009. – Digital Proceedings, ID 150. – P. 7.
13. Денисова М.О., Костарев К.Г. О возникновении конвекции Марангони, вызванной локальным внесением ПАВ (эксперимент) // Конвективные течения. – Пермь: ПГПУ, 2009. – Вып. 4. – С. 85–106.
14. Denisova M.O., Kostarev K.G. The onset of solutocapillary convection in water-alcohol systems // Proceedings of the XXXVIII Summer School-Conference Advanced Problems in Mechanics 2010. St. Petersburg (Repino), Russia, 2010. – P. 147–154.
15. Денисова М.О., Костарев К.Г. Влияние свойств ПАВ на развитие концентрационно-капиллярной конвекции // Труды XVII Зимней школы по механике сплошных сред. Пермь, 2011. ISBN 978-5-7691-2193-7. – № 30. – 10 с. (на CD).
16. Денисова М.О., Костарев К.Г. Развитие концентрационно-капиллярной конвекции в узком горизонтальном канале // Конвективные течения. – Пермь: ПГПУ, 2011. – Вып. 5. – С. 18–37.

Подписано в печать 5.04.2013. Формат 60×84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ № 812/2013.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии издательства Пермского национального
исследовательского политехнического университета
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел.: (342) 219-80-33