

УДК 532.23

О ТЕРМОГРАВИТАЦИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ВЫРАВНИВАНИЯ ФРОНТА ХЕМОКОНВЕКТИВНЫХ СТРУКТУР ПРИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Д. А. Брацун

Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, 614990 Пермь
E-mail: dmitribratsun@rambler.ru

Исследуется устойчивость фронта хемоконвективных пальчиковых структур, спонтанно возникающих в двухслойной системе реагирующих жидкостей, помещенных в узкий зазор между двумя твердыми пластинами. Математическая модель этого процесса включает систему уравнений, учитывающих химическую реакцию, диффузию, конвекцию и записанных в приближении Хеле-Шоу. В результате численного анализа модели показано, что с увеличением интенсивности тепловыделения огибающая солевых “пальцев” выравнивается и хемоконвекция происходит в узкой области, примыкающей к межфазной границе.

Ключевые слова: хемоконвекция, неустойчивость Рэлея, неустойчивость Рэлея — Тейлора, реакция нейтрализации, тепловыделение.

Введение. Гидродинамические неустойчивости, возникающие вблизи поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей, встречаются в ряде важных технологических приложений [1–3]. Во многих случаях указанные процессы сопровождаются экзотермическими химическими реакциями, происходящими на поверхности раздела или вблизи нее. Результаты экспериментов показывают, что наличие тепломассопереноса, химической реакции и диффузии может приводить к формированию диссипативных структур нового типа [4].

В последние годы возрос интерес к изучению экзотермической реакции нейтрализации с учетом гидродинамики жидкости [4–8], что обусловлено сравнительно простой кинетикой реакции и использованием ее в различных приложениях. Реакция нейтрализации применяется для внешнего управления структурообразованием в реакторе [5], кроме того, она вызывает экстремальную деформацию межфазной поверхности [6] и возникновение необычных шахматных структур в виде солевых “пальцев” [7], а также приводит к образованию фрактальных пространственных паттернов в тонких слоях [8].

В экспериментах наблюдалась идеальная периодическая система хемоконвективных ячеек, монотонно растущих в направлении от межфазной поверхности [9]. В работе [10] показано, что важную роль в возникновении указанных структур играет неустойчивость Рэлея — Тейлора. Однако наличие неустойчивости такого типа не позволяет объяснить регулярность системы солевых “пальцев”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (государственный контракт № 1.3103.2011), Министерства образования Пермского края (грант № С-26/244), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 13-01-00508а, 14-01-96021р_урал_а) и в рамках Программы стратегического развития Пермского государственного гуманитарно-педагогического университета (проект № 031-Ф).

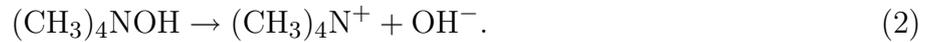
Целью данной работы является исследование механизма термогравитационной конвекции Рэлея, определяющего форму фронта пальчиковых структур.

1. Постановка задачи. Пусть две несмешивающиеся жидкости заполняют ячейку Хеле-Шоу. Верхний слой представляет собой слабый раствор кислоты в органическом растворителе, а нижний — водный раствор щелочи. В экспериментах [9] использовались кислоты карбоновой группы (уксусная, муравьиная, пропионовая). В качестве основания был выбран тетраметилловый гидроксид аммония, а также некоторые другие вещества.

С точки зрения химической кинетики в данной системе происходит следующий процесс. Кислота (например, пропионовая) просачивается сквозь поверхность раздела в нижний слой, где диссоциирует, распадаясь на катион гидроксония и анион кислотного остатка:



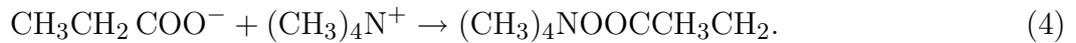
Одновременно происходит процесс диссоциации основания в воде:



В водном растворе катионы H_3O^+ соединяются с анионами OH^- , образуя молекулы воды:



Катионы основания соединяются с анионами кислотного остатка с образованием соли (метиламмониевая соль пропионовой кислоты):



Таким образом, в нижнем слое происходит реакция нейтрализации, сопровождающаяся выделением значительного количества теплоты Q . В случае реакции (4) энтальпия составляет 57 кДж/моль.

Рассматриваемая реакция происходит только в нижнем слое, поскольку, несмотря на то что тетраметилловый гидроксид аммония считается активным соединением, преодолеть поверхностное натяжение и диффундировать в верхний слой данной системы он не может. Другой важной особенностью системы является ее неавтономность, так как в ходе реакции реагенты не пополняются.

При выводе теоретической модели принимаются следующие предположения:

- размер зазора h между широкими стенками полости настолько мал, что течение жидкости можно считать квазидвумерным;
- свойства жидкостей не зависят от концентрации реагентов;
- плотности жидкостей равны ρ ;
- все реагенты имеют один и тот же коэффициент диффузии D ;
- реакция происходит только в нижнем слое;
- поверхностным натяжением пренебрегается, так как оно не оказывает существенного влияния на структурообразование (см. [11]);
- межфазная поверхность является плоской и недеформируемой, что следует из экспериментальных наблюдений [9];
- широкие грани ячейки Хеле-Шоу теплоизолированы;
- начальные концентрации кислоты A_0 и основания B_0 равны;
- скорость реакции фиксирована и равна $D/(h^2 A_0)$.

Пусть оси координат x и z направлены вдоль широких граней ячейки Хеле-Шоу таким образом, что плоскость $z = 0$ представляет собой поверхность между слоями. Границы ячейки задаются отрезками $0 \leq x \leq H$, $L_{bot} \leq z \leq L_{up}$ (H — ширина ячейки Хеле-Шоу; L_{bot} , L_{up} — нижняя и верхняя границы ячейки Хеле-Шоу).

В качестве единицы измерения длины выберем h , времени — h^2/D , скорости — D/h , температуры — $QA_0/(\rho C_p)$, давления — $\rho\nu_1 D/h^2$, концентрации — A_0 . Величины η_i , ν_i , \varkappa_i , χ_i обозначают динамическую и кинематическую вязкости, теплопроводность и температуропроводность. Величины с индексами 1 и 2 соответствуют нижнему и верхнему слоям. С учетом сделанных предположений получаем следующие уравнения в приближении Хеле-Шоу:

— для нижнего слоя

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial (\Psi_1, \Phi_1)}{\partial (z, x)} \right) = \Delta \Phi_1 - 12\Phi_1 + Ra \frac{\partial T_1}{\partial x} + Ra_A \frac{\partial A_1}{\partial x} + R_B \frac{\partial B}{\partial x} + R_S \frac{\partial S}{\partial x}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_1, T_1)}{\partial (z, x)} = Le \Delta T_1 + A_1 B; \quad (6)$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_1, A_1)}{\partial (z, x)} = \Delta A_1 - A_1 B; \quad (7)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_1, B)}{\partial (z, x)} = \Delta B - A_1 B; \quad (8)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_1, S)}{\partial (z, x)} = \Delta S + A_1 B; \quad (9)$$

— для верхнего слоя

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial (\Psi_2, \Phi_2)}{\partial (z, x)} \right) = \nu \Delta \Phi_2 - 12\nu \Phi_2 + Ra \frac{\partial T_2}{\partial x} + Ra_A \frac{\partial A_2}{\partial x}; \quad (10)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_2, T_2)}{\partial (z, x)} = \chi Le \Delta T_2; \quad (11)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_2, A_2)}{\partial (z, x)} = \Delta A_2. \quad (12)$$

Здесь использована двухполевая запись уравнения движения и введены функция тока Ψ и завихренность $\Phi = -\Delta \Psi$; $Sc = \nu_1/D = 980$, $Le = \chi_1/D = 130$ — числа Шмидта и Льюиса; $Ra = g\beta_T Q A_0 \chi_1 h^3 / (D \varkappa_1 \nu_1)$ — термогравитационное число Рэлея; $R_A = g\beta_A A_0 h^3 / (D \nu_1) = 2200$, $R_B = g\beta_B A_0 h^3 / (D \nu_1) = 1800$, $R_S = g\beta_S A_0 h^3 / (D \nu_1) = 1100$ — концентрационные числа Рэлея для кислоты, основания и соли соответственно; $\chi = \chi_2/\chi_1 = 0,592$ — отношение значений температуропроводности слоев; $\nu = \nu_2/\nu_1 = 1,1$ — отношение значений кинематической вязкости слоев; A_1, A_2 — концентрация кислоты в слоях; B — концентрация основания; S — концентрация соли; D — коэффициент диффузии; T_1, T_2 — температура в слоях; g — ускорение свободного падения; β_i — коэффициенты объемного расширения.

Уравнения (5), (10) отличаются от стандартного уравнения Навье — Стокса наличием дополнительного слагаемого, пропорционального завихренности и описывающего гидродинамическое сопротивление широких граней ячейки Хеле-Шоу. Действие этих граней аналогично силе Дарси в пористой среде. Уравнения (6), (11) подобных слагаемых не содержат, так как стенки полости теплоизолированы.

К уравнениям (5)–(12) необходимо добавить граничные условия

$$\begin{aligned} z = -L_{bot}: \quad & \Psi_1 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0, \\ z = L_{up}: \quad & \Psi_2 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T_2}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A_2}{\partial z} = 0; \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
z = 0: \quad \Psi_1 = 0, \quad \Psi_2 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} = \frac{\partial \Psi_2}{\partial z}, \quad \Phi_1 = \eta \Phi_2, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \\
T_1 = T_2, \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial T_2}{\partial z}, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0, \quad A_1 = A_2, \quad \frac{\partial A_1}{\partial z} = \frac{\partial A_2}{\partial z}
\end{aligned} \tag{14}$$

и начальные условия при $t = 0$

$$\begin{aligned}
-L_{bot} < z < 0: \quad \Psi_1 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} = 0, \quad T_1 = 0, \quad A_1 = 0, \quad B = 1, \quad S = 0, \\
0 < z < L_{up}: \quad \Psi_2 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial z} = 0, \quad T_2 = 0, \quad A_2 = 1.
\end{aligned} \tag{15}$$

Здесь $\eta = \eta_2/\eta_1 = 0,96$ — отношение значений динамической вязкости в слоях; $\varkappa = \varkappa_2/\varkappa_1 = 0,231$ — отношение значений теплопроводности в слоях.

При постановке задачи используется большое количество безразмерных параметров. На основе экспериментальных данных работы [9] была проведена оценка большинства безразмерных параметров задачи. Числа Шмидта и Льюиса, представляющие собой отношения характерного времени диффузии кислоты к характерным значениям гидродинамического и теплового времени, принимают значения $Sc = 980$, $Le = 130$ соответственно. Это означает, что процессы диффузии реагентов происходят существенно медленнее остальных диффузионных процессов в системе и определяют нелинейную динамику системы. Выполнены оценки концентрационных чисел Рэлея для случая пропионовой кислоты CH_3CH_2COOH и тетраметилового гидроксида аммония $(CH_3)_4NOH$: $R_A = 2200$, $R_B = 1800$, $R_S = 1100$. Таким образом, остался неопределенным только один параметр — тепловое число Рэлея R_a .

2. Химическая реакция и процесс диффузии. Система уравнений (5)–(15) допускает существование важного класса нестационарных решений, описывающих химическую реакцию и процесс диффузии. При этом жидкость остается в состоянии механического равновесия, которое будем называть основным. Полагая, что в системе (5)–(15) скорость жидкости в обоих слоях равна нулю, будем рассматривать поля концентраций и температуры, зависящие только от вертикальной координаты: $T_i^0(z, t)$, $A_i^0(z, t)$, $B^0(z, t)$, $S^0(z, t)$. Тогда

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A_1^0}{\partial t} &= \frac{\partial^2 A_1^0}{\partial z^2} - A_1^0 B^0, & \frac{\partial A_2^0}{\partial t} &= \frac{\partial^2 A_2^0}{\partial z^2}, \\
\frac{\partial B^0}{\partial t} &= \frac{\partial^2 B^0}{\partial z^2} - A_1^0 B^0, & \frac{\partial S^0}{\partial t} &= \frac{\partial^2 S^0}{\partial z^2} + A_1^0 B^0, \\
\frac{\partial T_1^0}{\partial t} &= Le \frac{\partial^2 T_1^0}{\partial z^2} + A_1^0 B^0, & \frac{\partial T_2^0}{\partial t} &= \varkappa Le \frac{\partial^2 T_2^0}{\partial z^2};
\end{aligned} \tag{16}$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad T_1^0 = 0, \quad A_1^0 = 0, \quad B^0 = 1, \quad S^0 = 0; \tag{17}$$

$$z \rightarrow \infty: \quad T_2^0 = 0, \quad A_2^0 = 1; \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
z = 0: \quad T_1^0 = T_2^0, \quad \frac{\partial T_1^0}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial T_2^0}{\partial z}, \quad \frac{\partial B^0}{\partial z} = 0, \\
A_1^0 = A_2^0, \quad \frac{\partial A_1^0}{\partial z} = \frac{\partial A_2^0}{\partial z}, \quad \frac{\partial S^0}{\partial z} = 0.
\end{aligned} \tag{19}$$

Задача (16)–(19) не имеет точного решения и может быть решена только численно. Использованный для интегрирования (16)–(19) численный метод аналогичен численному методу интегрирования (5)–(15) и описан ниже. Заметим, что отрезок интегрирования

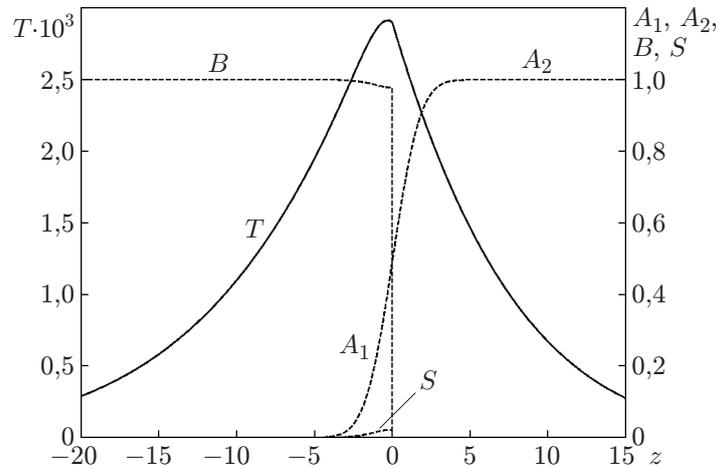


Рис. 1. Профили температуры (сплошная линия) и концентраций реагентов (штриховые линии) в момент времени $t = 1$

выбирался конечным: $-L_{bot} < z < L_{up}$, а граничные условия (17), (18) переносились из бесконечности на концы отрезка. Длина отрезка интегрирования варьировалась таким образом, чтобы она не оказывала значительного влияния на динамику системы.

На рис. 1 представлены профили концентраций и температуры реагентов в момент времени $t = 1$. Фронтом реакции будем называть линию в пространстве, на которой концентрации кислоты и основания равны. Положение фронта определяется балансом между процессом диффузии и химической реакцией, при равенстве концентраций реагентов оно остается квазистационарным.

На рис. 1 видно, что кривая температуры имеет максимум. Можно показать, что максимум расположен ниже межфазной поверхности. Разделяя переменные в уравнении теплопроводности для верхнего слоя в (16) и разрешая его пространственную часть, получаем соотношение

$$T_2^0(t, z) = \xi(t) \exp\left(-\sqrt{\frac{\alpha}{\chi \text{Le}}} z\right),$$

где $\xi(t)$ — нестационарное значение температуры на поверхности раздела между слоями; α — положительная константа. Используя граничное условие (19) для градиента температуры в нижнем слое, получаем выражение

$$\frac{\partial T_1^0}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\frac{\alpha \xi(t) \sqrt{\alpha}}{\sqrt{\chi \text{Le}}},$$

из которого следует, что он всегда отрицателен. С учетом граничного условия для температуры (17) можно сделать вывод, что между поверхностью раздела $z = 0$ и точкой $z = -\infty$ должен располагаться хотя бы один максимум температурного профиля. Численный анализ подтверждает этот вывод (см. рис. 1). В зоне реакции происходит выделение тепла, которое диффундирует во всех направлениях, в том числе через поверхность раздела в верхний слой. Так как в верхнем слое реакция отсутствует, то средняя температура в нем меньше, чем в нижнем слое. Передача тепла через межфазную поверхность приводит к появлению максимума в области, находящейся ниже поверхности. Положение максимума температуры практически совпадает с положением фронта реакции, так как именно на линии фронта имеется максимальное число пар молекул кислоты и основания и, следовательно, выделяется максимальное количество теплоты.

Описанный процесс является простым, но приводит к формированию градиента температуры, что способствует развитию термогравитационной неустойчивости Рэлея — Бенара в области между поверхностью раздела фаз и фронтом реакции (в случае подогрева снизу в задаче Рэлея) и подавлению указанной неустойчивости ниже фронта реакции (в случае подогрева сверху в той же задаче).

3. Линейная теория устойчивости. Исследуем устойчивость основного состояния, описываемого уравнениями (16)–(19), по отношению к малым монотонным возмущениям:

$$\begin{bmatrix} \Phi_i(t, x, z) \\ \Psi_i(t, x, z) \\ T_i(t, x, z) \\ A_i(t, x, z) \\ B(t, x, z) \\ S(t, x, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ T_i^0(t, z) \\ A_i^0(t, z) \\ B^0(t, z) \\ S^0(t, z) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varphi_i(t, x, z) \\ \psi_i(t, x, z) \\ \vartheta_i(t, x, z) \\ a_i(t, x, z) \\ b(t, x, z) \\ s(t, x, z) \end{bmatrix} \exp(Ikx) \quad (20)$$

($\varphi_i, \psi_i, \vartheta_i, a_i, b, s$ — амплитуды возмущений; k — волновое число).

Подставляя разложения (20) в уравнения (5)–(12) и линеаризуя последние в окрестности основного состояния, получаем следующую систему нестационарных амплитудных уравнений для определения критических возмущений:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Sc} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} &= \Delta \varphi_1 - 12\varphi_1 - k^2(\text{Ra} \vartheta_1 + \text{R}_A a_1 + \text{R}_B b + \text{R}_S s), \\ \frac{1}{Sc} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} &= \nu \Delta \varphi_2 - 12\nu \varphi_2 - k^2(\text{Ra} \vartheta_2 + \text{R}_A a_2), \\ \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} &= \text{Le} \Delta \vartheta_1 + A_1^0(z, t)b + B^0(z, t)a_1 + \psi_1 \frac{\partial T_1^0(z, t)}{\partial z}, \\ \frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} &= \chi \text{Le} \Delta \vartheta_2 + \psi_2 \frac{\partial T_2^0(z, t)}{\partial z}, \\ \frac{\partial a_1}{\partial t} &= \Delta a_1 - A_1^0(z, t)b - B^0(z, t)a_1 + \psi_1 \frac{\partial A_1^0(z, t)}{\partial z}, \\ \frac{\partial a_2}{\partial t} &= \Delta a_2 + \psi_2 \frac{\partial A_2^0(z, t)}{\partial z}, \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= \Delta b - A_1^0(z, t)b - B^0(z, t)a_1 + \psi_1 \frac{\partial B^0(z, t)}{\partial z}, \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= \Delta s + A_1^0(z, t)b + B^0(z, t)a_1 + \psi_1 \frac{\partial S^0(z, t)}{\partial z}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad \varphi_1 = 0, \quad \psi_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial z} = 0, \quad \vartheta_1 = 0, \quad a_1 = 0, \quad b = 0, \quad s = 0,$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \varphi_2 = 0, \quad \psi_2 = \frac{\partial \psi_2}{\partial z} = 0, \quad \vartheta_2 = 0, \quad a_2 = 0,$$

$$z = 0: \quad \psi_1 = \psi_2 = 0, \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial z} = \frac{\partial \psi_2}{\partial z}, \quad \varphi_1 = \eta \varphi_2, \quad \frac{\partial b}{\partial z} = 0,$$

$$\vartheta_1 = \vartheta_2, \quad \frac{\partial \vartheta_1}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial \vartheta_2}{\partial z}, \quad a_1 = a_2, \quad \frac{\partial a_1}{\partial z} = \frac{\partial a_2}{\partial z}, \quad \frac{\partial s}{\partial z} = 0.$$

Здесь $\Delta \equiv \partial^2 / \partial z^2 - k^2$.

Спектрально-амплитудная задача включает уравнения для определения возмущений (21), а также систему уравнений для нахождения основного состояния, описываемого уравнениями (16)–(19). Особенностью полученной задачи является нестационарный характер не только амплитуд возмущений, но и основного состояния, описываемого уравнениями (16)–(19). В данной работе при решении задачи использовался метод IVP (initial value problem), предложенный в работе [12]. Метод IVP представляет собой разновидность решения задачи Коши — интегрирование спектрально-амплитудных уравнений для возмущений с учетом динамически меняющегося основного состояния начиная с некоторых начальных условий. В [12] показано, что использование этого метода позволяет получить адекватные результаты для любого момента времени, за исключением малого начального промежутка времени, когда функции, описывающие основное состояние, быстро меняются. В рассматриваемом случае проблема интегрирования на начальном интервале времени отсутствует, так как критически растущие возмущения появляются только через некоторый промежуток времени после начала эволюции, величина которого заведомо больше времени релаксации для метода IVP. Более подробные сведения о линейном анализе для неавтономных систем приведены в работах [11, 12].

В задаче (16)–(19), (21) генератором медленно развивающихся возмущений концентрации реагентов является кислота, в то время как возмущения скорости и температуры вследствие больших значений чисел Шмидта и Льюиса “подстраиваются” под них. Таким образом, инкремент возмущения целесообразно записать через возмущения концентрации кислоты:

$$\lambda(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{a_{1j}(t + \Delta t)}{a_{1j}(t)}. \quad (22)$$

Здесь Δt — шаг интегрирования по времени; N — количество независимых реализаций (обычно $N \approx 10 \div 15$). Следует отметить, что выражение (22) аналогично выражению для экспоненты Ляпунова. Поскольку инкремент возмущений λ существенно зависит от начальных условий, каждая независимая процедура интегрирования системы начиналась со стохастически сгенерированных начальных данных для всех величин, входящих в систему. Амплитуда начального шума не превышала 10^{-4} . Наступление неустойчивости (или ее окончание) соответствовало моменту изменения знака инкремента (22), осредненному по количеству независимых реализаций N .

На рис. 2 приведена нейтральная кривая неустойчивости Рэля — Тейлора, полученная в рамках линейного анализа при $Ra = 500$. Так как система неавтономна, то время является параметром задачи. Из рис. 2 следует, что в начале процесса эволюции все моды устойчивы. В момент времени $t \approx 0,1$ теряет устойчивость возмущение с волновым числом $k \approx 2,6$, затем в область неустойчивости вовлекается все большее количество волн.

4. Численный метод решения нелинейной задачи. Задача (5)–(15) решалась численно с помощью метода конечных разностей. Детальное описание метода приведено в работе [7]. Использовалась явная схема, для обеспечения устойчивости метода шаг по времени вычислялся по формуле

$$\Delta t = \frac{\Delta x^2}{2(2 + \max(|\Psi_i|, |\Phi_i|))}.$$

Погрешность интегрирования уравнения Пуассона составляла 10^{-4} . На границе раздела интенсивность вихря скорости вычислялась по формулам

$$\Phi_2(x, 0) = -\frac{2(\Psi_1(x, -\Delta z) + \Psi_2(x, \Delta z))}{(1 + \eta)\Delta z^2}, \quad \Phi_1(x, 0) = \eta\Phi_2(x, 0).$$

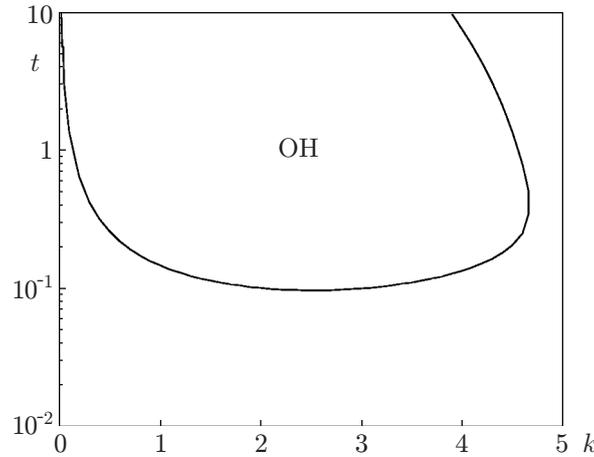


Рис. 2. Нейтральная кривая неустойчивости Рэлея — Тейлора при $Ra = 500$ (ОН — область неустойчивости)

Здесь Δx , Δz — шаги сетки по горизонтальной и вертикальной координатам соответственно. Расчет температуры и концентрации кислоты на границе раздела осуществлялся по формулам второго порядка точности:

$$A_1(x, 0) = A_2(x, 0) = \frac{1}{6} (4A_1(x, -\Delta z) - A_1(x, -2\Delta z) + 4A_2(x, \Delta z) - A_2(x, 2\Delta z)),$$

$$T_1(x, 0) = T_2(x, 0) = \frac{4T_1(x, -\Delta z) - T_1(x, -2\Delta z) + \varkappa(4T_2(x, \Delta z) - T_2(x, 2\Delta z))}{3(1 + \varkappa)}.$$

Для всех полей на вертикальных границах $x = 0$, H ставилось условие периодичности. В большинстве расчетов размеры области задавались следующим образом: $H = 40$, $L_{up} = 30$, $L_{bot} = 40$. Расчеты проводились на однородной квадратной сетке размером 200×350 . В качестве начального условия задавалось случайное распределение поля функции тока с амплитудой не более 10^{-3} .

Между химической реакцией и конвекцией существует взаимосвязь: реакция влияет на интенсивность конвекции, поскольку образуется относительно тяжелая соль и выделяется тепло, в свою очередь конвективное течение оказывает существенное влияние на скорость реакции, обеспечивая более интенсивное перемешивание реагентов, вступающих в реакцию. Поэтому важную информацию позволяет получить следующая интегральная характеристика:

$$R(t) = \frac{1}{HL_{bot}} \int_{L_{bot}}^0 \int_0^H \zeta(x, z, t) dx dz.$$

Здесь значение функции $\zeta(x, z, t)$ равно единице, если концентрация соли превышает некоторый заданный порог: $S(x, z, t) > S^*$, и нулю в остальных случаях. В данной работе $S^* = 0,001$. Таким образом, величина $R(t)$ может быть интерпретирована как скорость реакции, зависящая от пространственного распределения активных зон реакции.

5. Результаты численного моделирования. На рис. 3 показана эволюция поля концентрации соли $S(x, z, t)$ в различные моменты времени при $Ra = 500$, 5000 . Видно, что происходит выравнивание огибающей хемоконвективных структур. Зависимость интегральной скорости реакции от времени $R(t)$ приведена на рис. 4.

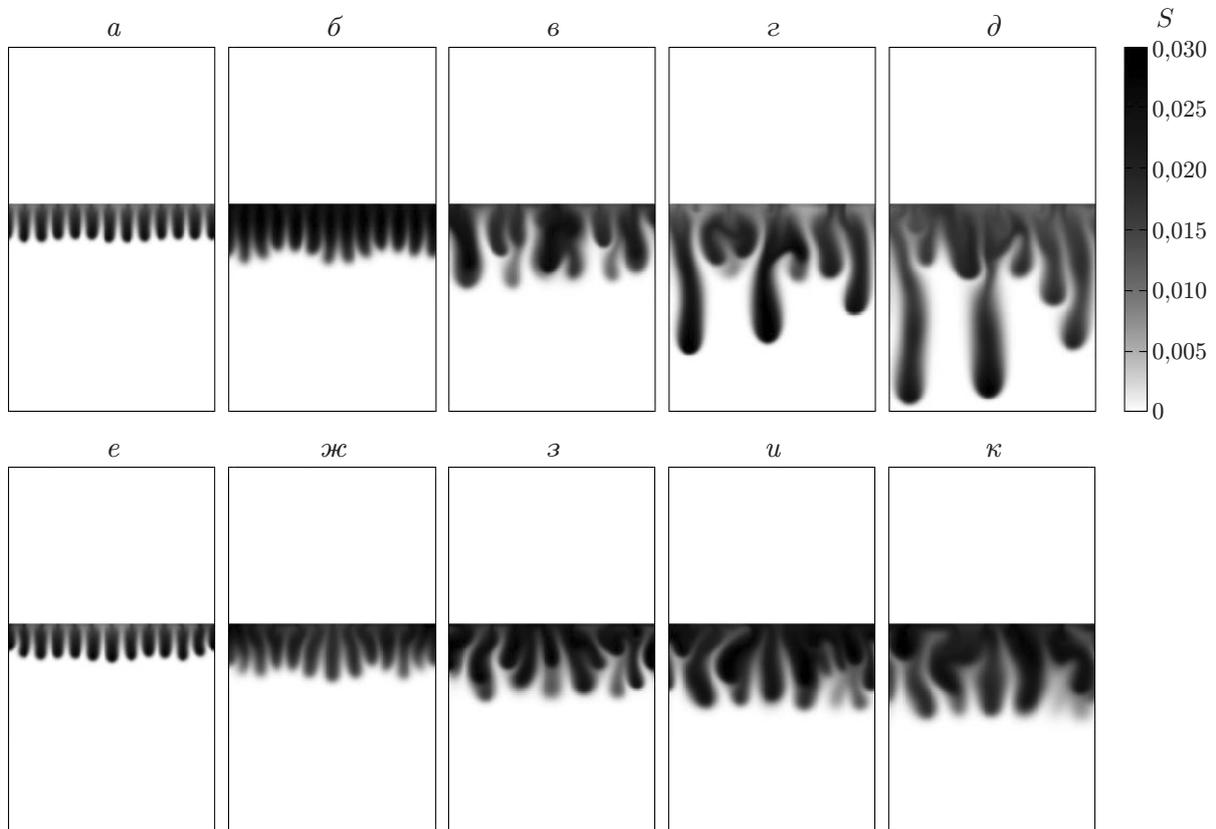


Рис. 3. Эволюция поля концентрации соли в различные моменты времени:
 $a-d$ — $Ra = 500$, $e-k$ — $Ra = 5000$; a, e — $t = 1,8$, $б, ж$ — $t = 2,6$, $в, з$ — $t = 4,2$, $г, и$ —
 $t = 5,0$, $д, к$ — $t = 5,8$

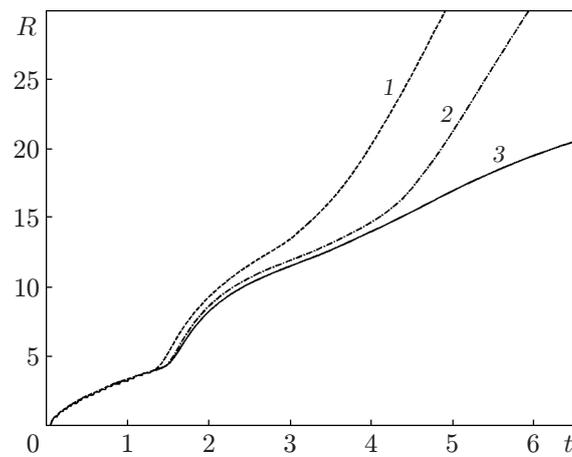


Рис. 4. Зависимость интегральной скорости реакции R от времени при различных значениях числа Рэлея:
 1 — $Ra = 50$, 2 — $Ra = 500$, 3 — $Ra = 5000$

Рассмотрим случай $Ra = 500$. Заметим, что время в задаче можно рассматривать как бифуркационный параметр, так как при его изменении меняются условия структурообразования. Процесс формирования структур в системе включает по крайней мере четыре стадии развития. На первом этапе ($0 < t < 1,4$) реализуется только диффузионный сценарий, при котором конвекции не наблюдается (см. рис. 1). Кислота просачивается через свободную поверхность в нижний слой, где вступает в реакцию со щелочью. Вследствие диффузии распространение зоны реакции происходит по корневому закону (кривая 2 на рис. 4). На этом этапе в системе формируется неустойчивая конфигурация: в обоих слоях градиент концентрации кислоты направлен вверх, что способствует возникновению неустойчивости Рэлея — Тейлора. Градиент концентрации щелочи в нижнем слое, направленный вниз, уравнивается направленным вверх градиентом концентрации соли, постепенно увеличивающейся в ходе реакции. Сначала конвекция возникает в верхнем слое, но при $t \gtrsim 1,4$ она начинается и в нижнем слое, что приводит к формированию регулярной структуры солевых “пальцев”, соответствующей балансу между химической реакцией и процессами диффузии и конвекции (см. рис. 3,а). Известный в нелинейной химии [13] процесс образования в ходе реакции пальчиковых структур обычно характеризуется их неупорядоченным распространением. Необычность структуры, представленной на рис. 3,а–д, заключается в ее регулярности: длина волны приблизительно равна 3,3 (на 40 единицах длины расположены 12 солевых “пальцев”). В момент $t = 1,8$ огибающая солевых “пальцев” представляет собой почти идеально прямую линию. В момент времени $t \approx 3$ система вновь эволюционирует по диффузионному сценарию: огибающая медленно движется в направлении от межфазной поверхности (кривая 2 на рис. 4). Однако регулярная система солевых “пальцев” достаточно быстро разрушается: возникает неустойчивость (см. рис. 3,б). Это обусловлено притоком кислоты в нижний слой и накоплением в этом случае продукта реакции. Неустойчивость Рэлея — Тейлора начинает преобладать, в результате фронт разрушается крупными солевыми “пальцами” (см. рис. 3,в). При $t > 4$ это приводит к увеличению пространственной скорости реакции (кривая 2 на рис. 4).

Тепловыделение оказывает существенное влияние на изменение фронта структуры. Из рис. 1 следует, что в нижней части хемоконвективной ячейки градиент температуры направлен вверх, а скорость движения жидкости резко уменьшается, так как реализуется рэлеевский сценарий подогрева сверху. При наличии достаточно мощного теплового поля происходит подавление вихревых структур, в результате чего солевые “пальцы” диффундируют и растворяются. На рис. 3,е–ж показана эволюция поля концентрации соли при $Ra = 5000$. Видно, что выравнивание всех “пальцев” по одной линии происходит даже тогда, когда динамика самих хемоконвективных ячеек становится нерегулярной. При $t > 3$ скорость реакции растет приблизительно по линейному закону (кривая 3 на рис. 4), что свидетельствует о наличии баланса между химической реакцией и процессами диффузии и конвекции.

Моделирование системы при малом тепловыделении подтвердило вывод о том, что в этом случае неупорядоченное распространение крупных солевых “пальцев” происходит на ранней стадии эволюции (кривая 1 на рис. 4). При отсутствии теплового поля практически сразу начинается нерегулярное распространение солевых “пальцев”.

Заключение. Из определения теплового числа Рэлея следует, что ни один из физических параметров, характеризующих систему, не подходит для варьирования в одной серии экспериментов. Рассматриваемый в работе эффект определяется количеством тепла Q , выделяющегося в ходе экзотермической реакции. Эта величина зависит от концентрации кислоты и основания и для серий экспериментов с этими реагентами фиксирована. В то же время замена реагентов приводит к изменению не только теплового числа Рэлея Ra , но и концентрационных чисел Рэлея R_A , R_B , R_S .

Для экспериментальной проверки влияния термогравитационного механизма Рэлея можно отводить тепло через широкие грани ячейки Хеле-Шоу. Теплопроводные свойства стенок можно изменять, вводя их в контакт с высокотеплопроводной средой. В данном случае тепло будет выводиться через широкие грани (диссипировать), а не накапливаться и диффундировать вдоль слоя. При этом эффективное значение числа Рэлея резко уменьшается. Эксперименты с локальным охлаждением стенок реактора проводились в [5] и подтверждают основной вывод данной работы: при отводе тепла из реактора Хеле-Шоу под действием неустойчивости Рэлея — Тейлора в нем сразу начинается неупорядоченное распространение крупных солевых “пальцев”.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nepomnyashchy A. A.** Interfacial phenomena and convection / A. A. Nepomnyashchy, M. G. Velarde, P. Colinet. Boca Raton: Chapman and Hall CRC, 2002.
2. **Sherwood T. S., Wei J. C.** Interfacial phenomena in liquid extraction // *Indust. Engng Chem.* 1957. V. 49. P. 1030–1034.
3. **Ермаков С. А.** Массопередача с химической реакцией в условиях самопроизвольной межфазной конвекции в процессах жидкостной экстракции: Дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2006.
4. **Eckert K., Grahn A.** Plume and finger regimes driven by a exothermic interfacial reaction // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 4436–4439.
5. **Bratsun D. A., Shi Y., Eckert K., De Wit A.** Control of chemo-hydrodynamic pattern formation by external localized cooling // *Europhys. Lett.* 2005. V. 69, N 5. P. 746–752.
6. **Shi Y., Eckert K.** Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations // *Chinese J. Chem. Engng.* 2007. V. 15, N 5. P. 748–753.
7. **Bratsun D. A., De Wit A.** Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems // *Chem. Engng Sci.* 2011. V. 66, N 22. P. 5723–5734.
8. **Riolo L. A., Carballido-Landeira J., Bounds C. O., et al.** Experimental reaction-driven liquid film fingering instability // *Chem. Phys. Lett.* 2012. V. 534. P. 13–18.
9. **Eckert K., Acker M., Shi Y.** Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. Pt 1. Mechanism and basic features // *Phys. Fluids.* 2004. V. 16, N 2. P. 385–399.
10. **Брацун Д. А., Де Вит А.** Об управлении хемоконвективными структурами в плоском реакторе // *Журн. техн. физики.* 2008. Т. 78, вып. 2. С. 6–13.
11. **Bratsun D. A., De Wit A.** On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // *Phys. Fluids.* 2004. V. 16, N 4. P. 1082–1096.
12. **Tan C. T., Homsy G. M.** Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow // *Phys. Fluids.* 1986. V. 29, N 11. P. 3549–3557.
13. **De Wit A., Homsy G. M.** Viscous fingering in reaction-diffusion systems // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 8663–8675.

*Поступила в редакцию 15/II 2013 г.,
в окончательном варианте — 30/V 2013 г.*