УДК 532.6

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ НА ХЕМОКОНВЕКТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ

Аитова Е.В., Брацун Д.А.

Пермский государственный педагогический университет, Пермь, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (ГК № 1.3103.2011), Министерства образования Пермского края (грант С-26/244) и в рамках Проекта №031-Ф Программы стратегического развития ПГПУ.

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследуется влияние химической реакции первого порядка на конвективную устойчивость слоя жидкости, имеющего свободную поверхность. Рассматривается задачи о проникновении реагента А через поверхность в среду, с которой он вступает в реакцию, в результате которой выделяется продукт S. Предполагается, что оба участника реакции могут проявлять поверхностно активные свойства. Задача об устойчивости основного состояния, характеризуемого процессами реакции-диффузии, по отношению к монотонным возмущениям концентрационно – капиллярной природы, решена аналитически. Показано, как влияют на механическое равновесие жидкости основной реагент и продукт реакции, а также скорость прохождения реакции. Получены нейтральные кривые концентрационной неустойчивости Марангони.

ВВЕДЕНИЕ

Связь между химическими реакциями и гидродинамическими неустойчивостями является достаточно новой областью исследований. Во многих случаях эти процессы могут взаимодействовать: например, химическая реакция за счет ряда механизмов может привести к к генерированию гидродинамических течений, которые, в свою очередь, могут интенсифицировать протекание реакций.

В последние годы внимание немалого числа исследователей приковано к изучению реакции нейтрализации кислоты основанием с выделением соли и форм её взаимодействия с гидродинамическими явлениями [1-7]. Этот интерес стимулируется сравнительной простотой реакции нейтрализации и многочисленными приложениями. Как оказалось, реакция нейтрализации может приводить к появлению сложных хемоконвективных структур [1-2,4-5,8], возникновению экстремальной деформации межфазной поверхности [3], может быть использована для внешнего управления структурообразованием в реакторе [6,8], генерировать необычные шахматные структуры из соляных пальцев [7,8] и даже фрактальные пространственные паттерны в тонких слоях [9].

Данная работа посвящена изучению протекания химической реакции первого порядка $A \xrightarrow{K} S$, которая является упрощенной моделью реакции нейтрализации. С одной стороны упрощение позволяет получить аналитическое решение задачи устойчивости, а с другой стороны сделанные допущения во многих ситуациях не являются критическим, и модель может быть использована для характеристики процессов, протекающих во время объёмной и поверхностной реакции нейтрализации.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Пусть жидкость заполняет полубесконечную область пространства -∞<z<0, которая ограничена сверху плоской недеформированной свободной границей (рис.1). Будем считать, что реагент с концентрацией A поступает в жидкость сверху через свободную границу и реагирует там без остатка, выделяя продукт S. Скорость реакции характеризуется коэффициентом K. Таким образом, в слое происходит реакция первого порядка:

$$A \xrightarrow{K} S \qquad (1)$$

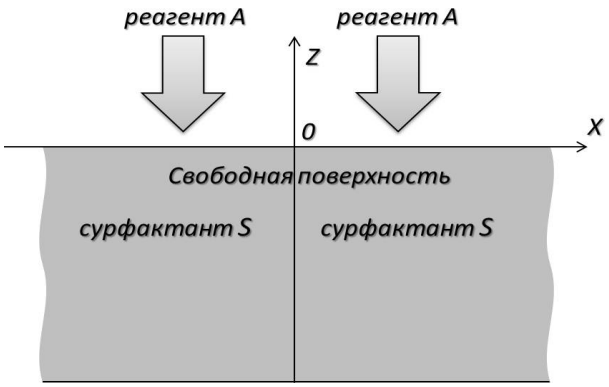

Рис.1 Схематическое изображение системы.

Необходимо отметить, что реакция (1) представляет собой упрощение реальной реакции нейтрализации, так как здесь мы пренебрегаем кинетикой основания, предполагая, что оно равномерно растворено в жидкости и не убывает в ходе реакции. Кроме того, как известно, реакция нейтрализации протекает со значительным выделением тепла, которым мы в рамках данной задачи также пренебрегаем [1,3-4]. Последнее допущение можно обосновать малостью характерного времени распространения тепла по сравнению с временем диффузии реагентов. Расчеты показывают, что термокапиллярные возмущения являются менее опасными [2,8].

Тем не менее, кинетическое уравнение (1) довольно точно моделирует поведение кислоты в реакциях нейтрализации, и позволяет точно смоделировать динамику соли. Кроме того, реакция первого порядка (1) позволяет получить решение для невесомости в аналитическом виде. Рассматриваемая система является автономной, так как градиент кислоты на поверхности имеет постоянное значение.

Учитывая эти замечания, система уравнений в приближении Буссинеска имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla p + \nu\,\Delta\mathbf{v}\ , \qquad (2)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla A = D_A\,\Delta A - KA\,, \qquad (3)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla S = D_S\,\Delta S + KA\,, \qquad (4)$$

где $\mathbf{v}$ – вектор скорости, p – давление, ρ_0 – плотность раствора, D_S – коэффициент диффузии соли, D_A – коэффициент диффузии кислоты. В уравнении (2) слагаемое, отвечающее за объемную силу, было опущено, так как предполагается, что система находится в невесомости. Граничные условия на поверхности $z = 0$ имеют вид:

$$v_z = 0\,, \qquad (5)$$

$$\eta\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = \sigma_A\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \sigma_S\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\ , \qquad (6)$$

$$D_A\frac{\partial A}{\partial z} + \gamma_A(A - A_0) = 0\ , \qquad (7)$$

$$D_S\frac{\partial S}{\partial z} + \gamma_S(S - S_0) = 0\ , \qquad (8)$$

где σ_A, σ_S – концентрационный коэффициенты поверхностного натяжения реагентов, γ_A – коэффициент проникновения кислоты через поверхность, γ_S – коэффициент испарения соли с поверхности; A_0 и S_0 – равновесные концентрации над свободной поверхностью. Как видно из условия (6), предполагается, что как кислота, так и соль могут оказывать влияние на поверхностное натяжение.

Граничные условия далеко от поверхности z = -∞ имеют вид:

$$\mathbf{v} = 0\ , \qquad (9)$$

$$\frac{\partial A}{\partial z} = 0\ , \qquad (10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial z} = 0\ . \qquad (11)$$

Так как в задаче нет явного масштаба длины, то его можно скомбинировать из физических констант, характеризующих процесс. Положим, например, $h = D_A/\gamma_A$. Это означает, что концентрационное число Био для проникающего реагента имеет фиксированное значение или, по-другому, на свободной поверхности задан постоянный по-

ток кислоты. Учитывая это замечание, введем следующие единицы измерения: длина – D_A/γ_A, время – $D_A^2/\nu\gamma_A^2$, скорость – γ_A, давление – $\rho_0 \nu\gamma_A^2/D_A$, концентрация – A_0. В безразмерном виде уравнения (2-4) принимают вид:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+\frac{1}{Sc}\mathbf{v}\cdot\nabla\mathbf{v}=-\nabla p+\Delta\mathbf{v}, \qquad (12)$$

$$Sc\frac{\partial A}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla A=\Delta A-\alpha^2 A, \qquad (13)$$

$$Sc\frac{\partial S}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla S=D_S\,\Delta S+\alpha^2 A, \qquad (14)$$

Граничные условия (6-8) записываются как

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}=M_A\frac{\partial^2 A}{\partial x^2}+M_S\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}, \qquad (15)$$

$$\frac{\partial A}{\partial z}+A-1=0, \qquad (16)$$

$$\frac{\partial S}{\partial z}+B_S\left(S-\frac{S_0}{A_0}\right)=0, \qquad (17)$$

где введены следующие обозначения для безразмерных параметров: $\mathrm{Sc}=\nu/D_A$ – число Шмидта; $B_S=\gamma_S D_A/\gamma_A D_S$ – концентрационное число Био для соли; $M_A=\sigma_A A_0/\eta\gamma_A$ и $M_S=\sigma_S A_0/\eta\gamma_A$ – концентрационные числа Марангони для кислоты и соли соответственно; $\alpha=D_A^{1/2}K^{1/2}/\gamma_A$ – число Дамкёхлера. Остальные граничные условия (5,9-11) записываются без изменений.

Числа Шмидта Sc есть отношение характерного диффузионного времени к характерному гидродинамическому. Обычно этот параметр принимает большие значения, что означает быстрое затухание гидродинамических возмущений по сравнению с процессами диффузии реагентов.

Параметры Марангони имеют смысл отношения термокапиллярной силы к вязкой силе и отвечают за поверхностные явления. Как правило, поверхностное натяжение убывает с концентрацией поверхностно - активного вещества. Число Дамкёхлера определяет безразмерную скорость протекания реакции.

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

Так как мы предположили наличие постоянного потока кислоты через свободную поверхность (16), уравнения (12-14) с граничными условиями (5,9-11,15-17) допускают стационарное решение, которое соответствует процессам реакции-диффузии при одновременном механическом равновесии жидкости. Предполагая $\partial/\partial t=0$, $\partial/\partial x=0$, $\mathbf{v}=0$, получим

$$\frac{\partial^2 A^0}{\partial z^2}-\alpha^2 A=0, \qquad (18)$$

$$D_S\frac{\partial^2 S^0}{\partial z^2}+\alpha^2 A^0=0, \qquad (19)$$

Решая уравнения (18-19) с граничными условиями (10-11) и (16-17) получаем:

$$A^0(z)=\frac{1}{\alpha+1}e^{\alpha z}, \qquad (20)$$

$$S^0(z)=\frac{1}{D_S(\alpha+1)}(1-e^{\alpha z}), \qquad (21)$$

Отметим в (20, 21) влияние скорости реакции: чем быстрее проходит реакция, тем ближе к поверхности находится основная масса кислоты. Таким образом, можно предположить априори, что характерная длина волны возмущения будет уменьшаться с ростом скорости реакции.

ЗАДАЧА УСТОЙЧИВОСТИ

Рассмотрим задачу о малых возмущениях основного состояния (20, 21). Вводя нормальные возмущения u, a, s для скорости и концентраций реагентов, получаем следующую систему уравнений для малых монотонных возмущений:

$$\frac{d^4U}{dz^4}-2k^2\frac{d^2U}{dz^2}+k^4U=0, \qquad (22)$$

$$\frac{d^2a}{dz^2}-(k^2+\alpha^2)a=U\frac{dA^0}{dz}, \qquad (23)$$

$$\frac{d^2s}{dz^2}-k^2s=\frac{1}{D_S}U\frac{dS^0}{dz}-\frac{\alpha^2}{D_S}a, \qquad (24)$$

К уравнениям (22-24) необходимо добавить граничные условия на свободной поверхности:

$$U = 0, \tag{25}$$

$$\frac{d^2U}{dz^2} + k^2 M_A a + k^2 M_S s = 0, \tag{26}$$

$$\frac{da}{dz} + a = 0, \tag{27}$$

$$\frac{ds}{dz} + B_S s = 0, \tag{28}$$

и вдали от поверхности:

$$U = 0, \tag{29}$$

$$\frac{dU}{dz} = 0, \tag{30}$$

$$\frac{da}{dz} = 0, \tag{31}$$

$$\frac{ds}{dz} = 0. \tag{32}$$

Здесь: k – волновое число по оси x, U – вертикальная компонента возмущения скорости.

Задача (20-32) может быть решена аналитически по аналогии с тем, как это сделал Пирсон [10] в задаче о плоском слое, подогреваемом снизу. Так как уравнение для возмущения скорости (22) не зависит от остальных переменных, то его решение с учетом (25,29-30) найти проще всего:

$$U(z) = \xi z e^{kz}, \tag{33}$$

где ξ – неизвестная амплитуда, которая определяется из условия разрешимости всей системы. После нахождения скорости удобно решить уравнение для возмущения концентрации кислоты (23) совместно с граничными условиями (27, 31):

$$a(z) = \xi \frac{((\alpha+k)(\alpha+1)+k^2)}{2\alpha k^2(\alpha+1)(\varphi+1)} e^{\varphi z} +$$

$$+\xi\left(\frac{1}{2k(\alpha+1)} z - \frac{\alpha+k}{2\alpha k^2(\alpha+1)}\right) e^{(\alpha+k)z}, \tag{34}$$

где $\varphi = \sqrt{k^2+\alpha^2}$. В последнюю очередь решается уравнение для возмущения концентрации соли (24):

$$s(z) = \eta e^{kz} - \xi \frac{((\alpha+k)(\alpha+1)+k^2)}{2D_S \alpha k^2(\alpha+1)(\varphi+1)} e^{\varphi z} +$$

$$+\xi \frac{(k+\alpha)(D_S\alpha^2 + 4k\alpha D_S + 4k^2)}{2k^2 D_S^2 \alpha (2k+\alpha)^2(\alpha+1)} e^{(\alpha+k)z} -$$

$$-\xi z \frac{(\alpha D_S + 2k)}{2kD_S^2(2k+\alpha)(\alpha+1)} e^{(\alpha+k)z}. \tag{35}$$

Здесь η - еще одна неизвестная амплитуда, которая должна быть определена из условия разрешимости.

Сравнивая формулы (34) и (35), можно заметить любопытный факт: значительная часть возмущения концентрации кислоты (первое слагаемое в (34)) вычитается из возмущения концентрации соли (второе слагаемое в (35)). Таким образом, чем больше возмущение входящего реагента, тем меньше возмущение продукта реакции и наоборот. Это значит, что возмущения будут взаимно подавлять друг друга.

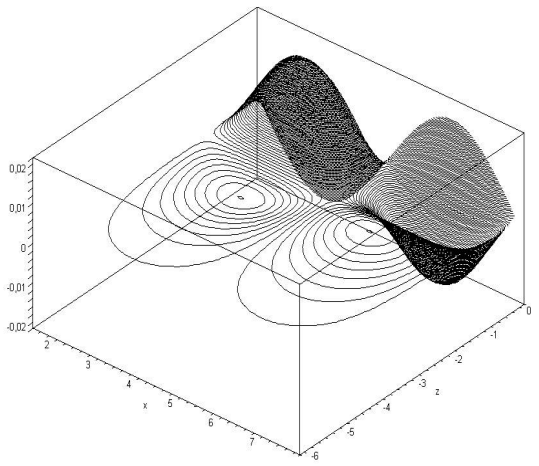

Рис.2 Характерный вид возмущения концентрации кислоты, построенный по формуле (34). $k = 1$, $\xi = 1$, $\alpha = 1$.

На рис.2 и 3 представлены характерные виды возмущений кислоты и соли, построенные по формулам (34) и (35) соответственно. Отметим, что на рис.3 было взято значение параметра $\eta = -1$, так как удовлетворение условия разрешимости приводит к выводу о том, что ξ и η принимают значения в противофазе.

Условие разрешимости системы получается, если подставить полученные решения (33-35) в оставшиеся неиспользованными граничные условия (26) и (28):

$$M_S = \frac{D_S^2(k+B_S)(\Phi_1 + M_A\Phi_2)}{\alpha^2(\varphi+1)\Phi_3 + D_S(k-\varphi)\Phi_4}, \qquad (36)$$

где

$$\Phi_1 = 4\alpha k(\alpha+1)(\varphi+1),$$

$$\Phi_2 = (\alpha+k)(\alpha-\varphi)+k^2,$$

$$\Phi_3 = \frac{D_S\alpha^2 + 4k\alpha D_S + 2D_S k^2 + 2k^2}{(2k+\alpha)^2}, \qquad (37)$$

$$\Phi_2 = (\alpha+k)(\alpha+1)+k^2.$$

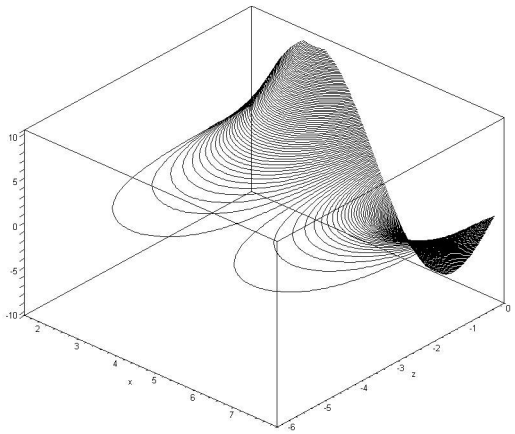

Рис.3 Характерный вид возмущения концентрации соли, построенный по формуле (35). $k=1$, $\xi=1$, $\eta=-1$, $\alpha=1$, $D_S=1$.

На рис.4 для разных значений скорости реакции представлены нейтральные кривые для концентрационной конвекции Марангони в случае, когда единственным поверхностно активным веществом является соль: $M_A=0$. Как видно из рисунка, при уменьшении скорости реакции длина волны возмущения растёт. Кроме того, скоростные реакции оказываются менее опасными, так как нейтральные кривые для них лежат значительно выше (график приведен в логарифмическом масштабе).

Что касается концентрационно - капиллярных возмущений, генерируемых кислотой, то они все затухают. Это легко показать, положив $M_S=0$ в формуле (36):

$$M_A = -\frac{4\alpha k(\alpha+1)(\varphi+1)}{(\alpha+k)(\alpha-\varphi)+k^2}. \qquad (38)$$

Выражение (38) отрицательно при любом сочетании параметров. Учитывая, что как кислота, так и соль в рассматриваемой системе уменьшают поверхностное натяжение (см. например экспериментальную работу [1]), числа Марангони могут принимать только положительное значение. Таким образом, просачивающаяся через свободную поверхность и тут же реагирующая кислота не способна раскачать неустойчивость в одиночку.

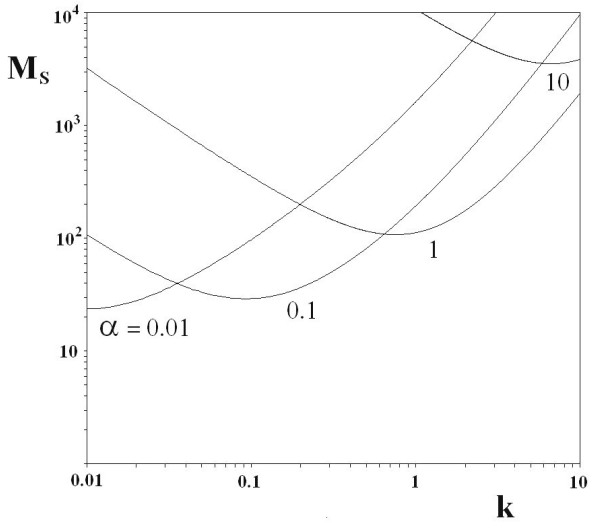

Рис.4 Нейтральные кривые концентрационно - капиллярной конвекции для разных значений числа Дамкёхлера. $D_S=1$, $B_S=1$, $M_A=0$.

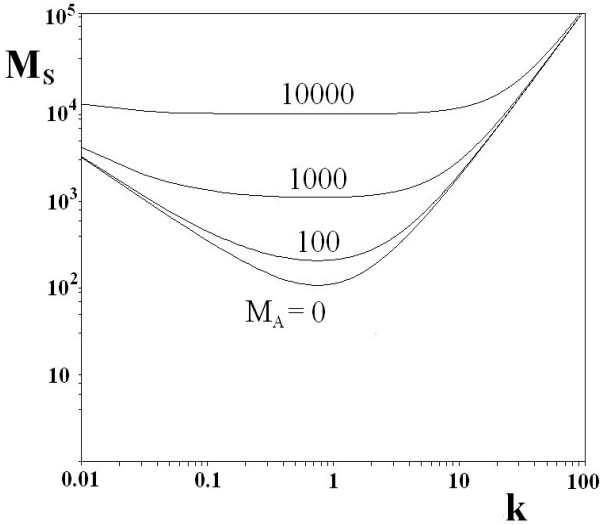

Рис.5 Нейтральные кривые концентрационно - капилярной конвекции, генерируемой солью для разных значений числа Марангони кислоты. $D_S=1$, $B_S=1$, $\alpha=1$.

Тем не менее, она оказывает существенное влияние на устойчивость системы по отношению к возмущениям концентрации соли. Достаточно сравнить вид возмущений реагентов (рис.2 и 3) и формулы для возмущений (34) и (35), чтобы заметить, что кислота действует в противофазе с солью. Таким образом, увеличение числа Марангони M_A автоматически ведет к стабилизации системы по отношению к действию соли. Нейтральные кривые конвекции представлены на рис.5. Любопытно, что при стабилизации система теряет четкий минимум нейтральной кривой, что означает одновременное возбуждение возмущений из широкого диапазона длин волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель полубесконечного пространства, заполненного несжимаемой жидкостью и ограниченного сверху свободной поверхностью. Рассмотрена задача о конвективной устойчивости этой системы в случае, когда в жидкость просачивается реагент, вступающий в реакцию первого порядка. Эта модель обладает несомненными достоинствами, такими как геометрическая простота, стационарность условий протекания процесса, линейность реакции. Рассмотрение модели позволило выяснить некоторые общие закономерности взаимного влияния кинетических хемопроцессов и конвективного массопереноса, которые происходят при реакции нейтрализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. Part I: Mechanism and basic features. Phys. Fluids, 2004, Vol. 16, pp. 385-399.
2. Bratsun D.A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems. Phys. of Fluids, V.16, N.4, 2004, pp. 1082-1096.
3. Shi Y., Eckert K. Orientation-dependent Hydrodynamic Instabilities from Chemo-Marangoni Cells to Large Scale Interfacial Deformations. Chinese J. of Chem. Eng., 2007, Vol.15, N.5, pp. 748-753.
4. Shi Y., Eckert K. Acceleration of reaction fronts by hydrodynamic instabilities in immiscible systems. Chem. Eng. Sci., 2006, Vol. 61, N.17, pp. 5523-5533.
5. Rongy L., Trevelyan P. M. J., De Wit A. Dynamics of A+B→C reaction fronts in the presence of buoyancy-driven convection, Phys. Rev. Lett., 2008, Vol. 101, N.8, pp. 084503-084507.
6. Брацун Д.А., Де Вит А. Об управлении хемоконвективными структурами в плоском реакторе. ЖТФ, т.78, Вып.2, 2008, с. 6-13.
7. Bratsun D.A. and De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems. Chem. Eng. Sci., 2011, Vol. 66, N.22, pp.5723-5734.
8. Брацун Д.А. Хемоконвективное структурообразование в реагирующих жидкостях. LAM Lambert Academic Publishing, 2012, 145 с. ISBN: 978-3-8465-9124-6.
9. Riolfo L.A., Carballido-Landeira J., Bounds C.O., Pojman J.A., Kalliadasis S., De Wit A. Experimental reaction-driven liquid film fingering instability, Chem. Phys. Lett., 2012, Vol. 534, pp.13-18.
10. Pearson J.R.A. On convection cells induced by surface tension. J. Fluid Mech., 1958, Vol. 4, pp. 489-500.