

DOI: [10.7242/1999-6691/2018.11.3.23](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2018.11.3.23)

УДК 532.5

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛН ПЛОТНОСТИ В ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ СМЕШИВАЮЩИХСЯ РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Д.А. Брацун<sup>1</sup>, Е.А. Мошева<sup>2</sup><sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация<sup>2</sup> Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

Возникновение внутренней волны плотности в двухслойной системе, состоящей из водных растворов кислоты и основания и находящейся в вертикальной ячейке Хеле-Шоу, исследуется теоретически и экспериментально. При контакте реагентов начинается экзотермическая реакция нейтрализации с образованием продукта реакции – водного раствора соли. Процесс сопровождается сильной зависимостью коэффициентов диффузии реагентов от их концентрации, что приводит к появлению локального кармана с пониженной плотностью, в котором развивается ячейчатая конвекция. Обнаружено, что при определённом соотношении концентраций карман схлопывается, и получает начало хемоконвективный режим, при котором формируется плоская волна плотности, аномально быстро распространяющаяся в среде. Экспериментально показано, что в её спутном потоке происходит активное перемешивание реагентов и непрерывный отвод продукта, что обеспечивает высокую скорость реакции, полное протекание которой занимает всего несколько минут. Это отличается от известного ранее диффузионного режима, в котором реакция может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Существование волны плотности подтверждено и детально рассмотрено для различных сочетаний пар кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и гомологического ряда гидроксидов щелочных металлов ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), что подчёркивает универсальность действующего механизма неустойчивости. Показано, что предложенный ранее безразмерный параметр, который представляет собой отношение плотности реакционной зоны к плотности верхнего реагента, является критерием подобия для всех исследованных сочетаний пар реагентов и определяет границу, в пределах которой эффект возможен. Предложена его математическая модель, которая при определённых допущениях может быть формально сведена к уравнениям Сен-Венана для поверхностных гравитационных волн на «мелкой воде», допускающим решения в виде нелинейных волн ударного типа. Представлены результаты численных расчётов динамики волны плотности для разных значений управляющего параметра, изучен переход от диффузионно-управляемых процессов к управляемым конвективно. Проводится сравнение данных вычислительных и лабораторных экспериментов.

*Ключевые слова:* волны плотности, хемоконвективная неустойчивость, реакция нейтрализации, нелинейная диффузия, смешивающиеся жидкости

## PECULIAR PROPERTIES OF DENSITY WAVE FORMATION IN A TWO-LAYER SYSTEM OF REACTING MISCIBLE LIQUIDS

D.A. Bratsun<sup>1</sup> and E.A. Mosheva<sup>2</sup><sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation<sup>2</sup> Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

The emergence of an internal density wave in a two-layer miscible system consisting of acid and base placed in a vertically Hele-Shaw cell is studied theoretically and experimentally. When the solutions come in contact, an exothermic neutralization reaction  $A+B \rightarrow C$  starts, which is accompanied by the release of the reaction product – salt. This process is associated with a strong dependence of the diffusion coefficients of the reagents concentration that leads to the appearance of a local density pocket in which cellular convection develops. Under certain concentrations, the low density pocket collapses, and no previously observed chemoconvective regime that is characterized by the formation of a shock-like density wave. It has been experimentally shown that the wave movement is accompanied by an effective mixing of the reactants and continuous reaction product withdrawal, which ensures a high reaction rate. The emergence of a shock-like density wave is confirmed and studied in detail for various combinations of pairs of the acid ( $\text{HNO}_3$ ) and alkali ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) that confirms the universality of the instability mechanism. It is shown that the previously proposed dimensionless parameter, which is the ratio of the density of the reaction zone to the density of the upper reagent, is a similarity criterion for all the combinations of reagent pairs studied and determines the boundary for the chemoconvective regime appearance. We propose a mathematical model for the phenomenon, which under certain assumptions can be reduced to the Saint-Venant equations for the surface gravitational waves in the shallow water approximation, which allow for shock-wave type solutions. Numerical simulations of the density wave dynamics for different values of the control parameter are presented. The transition from diffusion-controlled solution to the shock-wave-like solution when the governing parameter is varied is investigated. Comparison of numerical calculations with experimental data is given.

*Key words:* density wave, chemoconvective instability, neutralization reaction, concentration-dependent diffusion, miscible liquids

### 1. Введение

Как справедливо отмечается в монографии [1], химические реакции дают большой выбор кинетических уравнений с разными типами нелинейности. Даже решение задач в предположении полного диффузионного перемешивания реагентов в заданном объёме среды является непростым делом: например, полная цепочка реакций схемы Белоусова–Жаботинского включает в себя более 80 элементарных реакций [2]. Если среда распределенная концентрации реагентов меняются по пространству от точки к точке, так как не успевают достичь локального равновесия, то необходимо учитывать диффузию молекул. Задачи

реакции–диффузии математически изображаются эволюционными нелинейными параболическими уравнениями в частных производных и активно изучаются уже более ста лет [2, 3]. Как правило, интерес представляет движение реакционных фронтов, которые могут демонстрировать весьма сложное поведение. Необходимо помнить, что в задачах реакции–диффузии отсутствует массоперенос за счёт макроскопического движения самой среды, в то время как взаимное влияние гидродинамических явлений и процессов реакции–диффузии друг на друга до сих пор исследовано недостаточно. Хотя одно из первых экспериментальных наблюдений хемогидродинамического структурообразования было проведено достаточно давно [4], однако из-за сложности эти процессы долгое время только описывались. Обзор некоторых теоретических результатов, полученных к середине XX века, дан в классической монографии В.Г. Левича по физико-химической гидродинамике [5]. Справочное пособие по задачам химической гидродинамики, обобщающее достижения за период, предшествующий 90-м годам XX века, можно найти в работе [6]. Между тем заинтересованность в изучении указанных процессов стимулируется многочисленными технологическими приложениями, среди которых можно выделить нефтепереработку [7], фотополимеризацию [8], внешнее управление [9], хемосорбцию [10], сепарацию руд [11] и другие.

Чтобы разобраться в тонкостях взаимного влияния конвективных течений и процессов реакции–диффузии, всё большее внимание учёных в последние годы привлекает к себе реакция вида  $A+B \rightarrow C$ , включающая широкий класс реакций нейтрализации кислоты (A) основанием (B) с образованием соли (C). К этому же типу реакций второго порядка относится задача хемосорбции углекислого газа через межфазную поверхность жидкость–газ [12], которая имеет важные приложения к борьбе с потеплением климата. Все эти реакции обладают сравнительно простой, хотя и нелинейной кинетикой. Под нейтрализацией понимается взаимодействие ионов водорода  $H^+$  и гидроксила  $OH^-$  — продуктов диссоциации водных растворов кислоты и основания соответственно, с последующим образованием молекулы воды  $H_2O$ . Значение кинетической константы скорости такой реакции огромно и составляет  $k \approx 10^{11}$  л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ , то есть результат реакции проявляется сразу же после столкновения ионов. Однако это значение — теоретическое, выведенное из предположений о структуре взаимодействующих молекул и полном диффузионном перемешивании реагентов. При протекании реакции в среде её скорость зависит от диффузии реагирующих компонентов и интенсивности конвективного массопереноса. Если перенос реагентов осуществляется только за счёт диффузии, то вероятность встречи ионов мала, и реакция в этом случае может длиться сутками. Если же в среде возникает интенсивное макроскопическое движение жидкости, то скорость реакции может возрастать на несколько порядков.

Наибольшее распространение при исследовании реакции нейтрализации получила конфигурация в виде двухслойной системы жидкостей. Если жидкости смешиваются, то сразу после их контакта между ними формируется тонкая переходная зона, внутри которой располагается фронт реакции, где происходит образование продукта. Чем выше скорость реакции, тем тоньше эта зона. Результаты экспериментальных работ разных авторов [13–17] показали, что в поле силы тяжести протекание реакции сопровождается конвективным движением компонентов, обусловленным разностью скоростей их диффузии (конвекцией двойной диффузии). Конвективное движение в переходной зоне представляет собой пальчиковую структуру, распространяющуюся по обе стороны от неё. При этом вблизи фронта реакции массоперенос по-прежнему осуществляется за счёт диффузии, что приводит к медленному протеканию реакции. В работе [18] сделана попытка общей классификации всех возможных видов неустойчивости, возникающих в двухслойных смешивающихся системах, основанная на изучении асимптотики больших времен эволюции системы. Выделены неустойчивости: двойной диффузии в узком смысле (DD конвекция); диффузионного слоя (DLC конвекция); Релея–Тейлора (RT конвекция). Данная классификация не является полной, так как, вообще говоря, коэффициенты диффузии реагентов зависят от концентрации растворов, что может вызвать полную перестройку профиля плотности в ходе реакции.

В серии работ авторов с коллегами [19–23] показано, что в зависимости от начальных концентраций реагентов имеют место два характерных режима протекания реакции. В первом случае вокруг фронта реакции формируется устойчиво стратифицированная диффузионная зона, вертикальный размер которой медленно увеличивается со временем. При этом в верхнем и нижнем слоях может появиться слабое конвективное движение, обусловленное неустойчивостью двойной диффузии (ранее это наблюдалось другими исследователями). Особенность данного режима заключается в возможности образования локальных карманов плотности, инициирующих неустойчивость, которую авторы назвали конвекцией концентрационно–зависимой диффузии (CDD конвекция) [19]. Она представляет собой периодическую систему хемоконвективных ячеек, располагающихся параллельно фронту реакции и перпендикулярно направлению силы тяжести [20, 21]. Второй режим характеризуется возникновением взрывной конвекции, локализованной в верхнем слое системы, и формированием скачка плотности, быстродвигающегося по направлению силы тяжести. Общее объяснение эффекта дается в [22, 23], где также предложен новый критерий подобия, дающий возможность провести удобную классификацию хемоконвективных режимов.

Таким образом, обнаруженные новые режимы хемоконвекции не укладываются в классификацию работы [18], требуют своего собственного осмысления и систематизации. Формат короткого сообщения публикаций [22, 23] не позволил последовательно изложить в них полученные результаты, особенно

касающиеся нелинейной динамики и эволюции системы во времени. Данная работа посвящена более детальному изучению особенностей волн плотности, впервые описанных в [22].

## 2. Экспериментальные наблюдения

### 2.1. Установка и методика проведения экспериментов

Эксперименты выполнялись в вертикальной ячейке Хеле-Шоу с размерами  $9,0 \times 2,4 \times 0,12$  см. В проделанные вдоль её средней плоскости горизонтальные пазы входила свободно движущаяся заслонка, разграничивающая реагенты при заливке растворов и исключая преждевременное наступление химической реакции. Для запуска реакции заслонка аккуратно удалялась из полости ячейки, что приводило к контакту растворов с реагентами в одновременный контакт по всей поверхности соприкосновения. Служили водные растворы азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и щелочей одного гомологического ряда: гидроксидов лития ( $\text{LiOH}$ ), натрия ( $\text{NaOH}$ ) и калия ( $\text{KOH}$ ). Концентрации используемых растворов варьировались в диапазоне  $C_m = (0,1 \div 3,0)$  моль/л.

Для выяснения физических механизмов, ответственных за образование в реакционной системе конвективного движения, применялся экспериментальный комплекс, позволяющий проводить визуализацию и изучение пространственно-временного распределения скорости жидкости, температуры, концентрации реагентов и продукта реакции одновременно. В частности, для визуализации поля показателя преломления, формирующегося вследствие изменения концентраций реагентов и продукта реакции, был задействован интерферометр Физо, собранный по автоколлимационной схеме. Визуализация структуры возникающих конвективных течений выполнялась двумя дополняющими друг друга методами. Один из них — метод трассирующих частиц, другой метод включает добавку химического индикатора и позволяет выявить пространственное распределение реагентов и продукта реакции, а также местоположение реакционного фронта. Поведение температуры вследствие экзотермического характера реакции анализировалось с помощью термомпар. Предварительные измерения температуры показали, что в ходе реакции максимальный нагрев происходит на фронте реакции и составляет не более  $\Delta T \approx 1$  К. В этом случае можно утверждать, что получаемые интерферограммы представляют собой поле показателя преломления, в целом отражающее распределение общей плотности смеси в ситуации, близкой к изотермической.

### 2.2. Критерий подобия

Определим критерий подобия, характеризующий наступление интенсивного режима реакции, следующим образом (впервые введен в работе [22]):

$$K_p = \frac{1 + \beta_s C_s + \beta_{res} C_{res}}{1 + \beta_{up} C_{up}}, \quad (1)$$

где  $\beta_s$  и  $\beta_{res}$  — соответственно коэффициенты концентрационного расширения для соли и остатка (в случае, когда начальные концентрации реагентов различны, вещество, взятое в избытке, прореагирует не полностью),  $C_s$ ,  $C_{res}$  — концентрации соли и остатка,  $\beta_{up}$  — коэффициент концентрационного расширения для реагента, растворенного в верхнем слое, и его концентрация  $C_{up}$ . Концентрации оставшегося реагента и продукта реакции зависят от диффузионных свойств реагентов и могут быть найдены из следующих простых соотношений:

$$C_s = \frac{C_{min}}{1 + D_{slow}/D_{fast}}, \quad C_{res} = \frac{C_{min} - C_{max}}{1 + D_{slow}/D_{fast}}, \quad (2)$$

где  $C_{min}$  и  $C_{max}$  — соответственно максимальное и минимальное значения начальной концентрации в рассматриваемой паре реагентов,  $D_{slow}$  и  $D_{fast}$  — наибольший и наименьший коэффициенты диффузии в паре реагентов. Вообще говоря, коэффициенты диффузии в (2) необходимо брать с учётом их зависимости от концентрации, что делает формулу (1) сложной функцией концентраций компонентов растворов. Во многих случаях, однако, можно ограничиться оценкой критерия, взяв постоянные табличные значения для коэффициентов диффузии.

Критерий подобия (1) представляет собой, по сути, отношение плотности реакционной зоны к плотности верхнего слоя, взятой вдали от зоны реакции. Таким образом,  $K_p = 1$  означает нейтральную

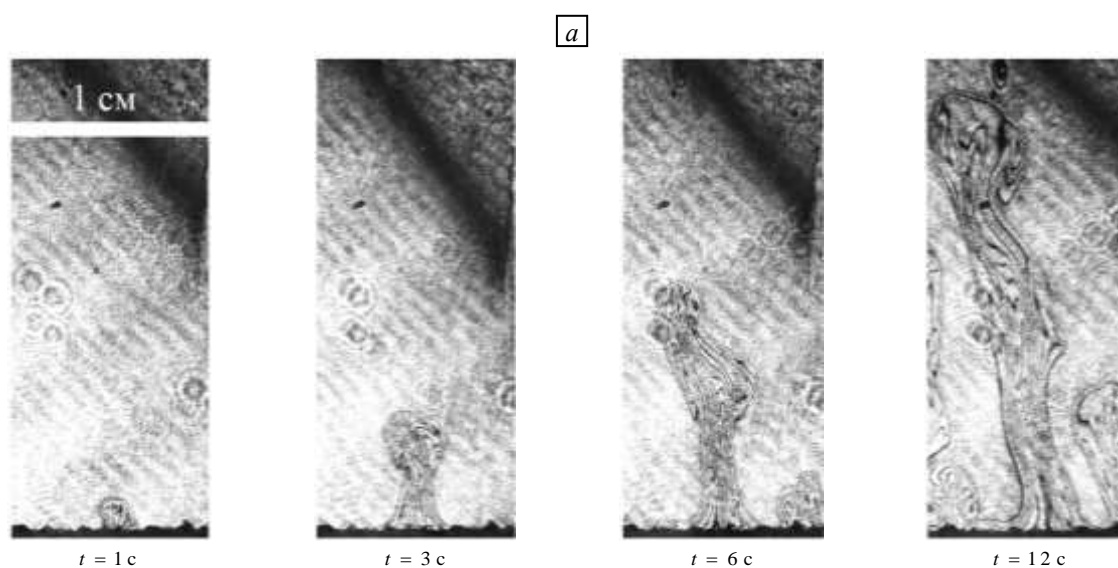
плавучесть зоны реакции и лежащего над ней раствора с реагентом, что и делает это значение бифуркационным. Если выполняется условие  $K_p > 1$ , то зона реакции тяжелее, а вся конфигурация системы является глобально устойчивой (при выполнении дополнительного условия большей плотности нижнего слоя по отношению ко всему, что лежит выше, — это гарантирует, что механическое равновесие системы не нарушится из-за неустойчивости Релея–Тейлора). Это не значит, что конвекция невозможна в принципе, локальные конвективные движения могут возникать внутри реакционной зоны из-за её потенциально сложного строения. Однако такая конвекция не имеет шансов приобрести глобальный характер, так как формируется внутри плотностного кармана. Подобные режимы реакции можно определить как диффузионно–управляемые, так как интенсивность конвективных движений, даже если они сумели зародиться, контролируется диффузионными процессами. В частности, именно диффузия определяет границы плотностного кармана. В работе авторов [19] отмечено, что карман плотности, в котором развивается CDD конвекция, не статичен и имеет тенденцию расширяться со временем. К диффузионно–управляемым режимам можно отнести экспериментально наблюдаемые хемоконвективные режимы (см. [13, 14, 16]), в которых в качестве кислоты использовалась соляная кислота HCl. Процессы реакции–диффузии, протекающие без конвективного массопереноса, естественным образом также могут быть причислены к диффузионно–управляемым.

Более интересная ситуация складывается в случае, когда реакционная зона становится легче верхнего слоя  $K_p < 1$ , что приводит к своеобразному глобальному «взрыву», когда вся верхняя часть системы переворачивается. Формирующееся вслед за этим состояние системы кардинально отличается от описанного выше и может быть определено как конвективно–управляемое. Исследование этого эффекта составляет содержание данной работы.

Таким образом, критерий подобия (1) удобен для нахождения в пространстве параметров границы между диффузионно- и конвективно–управляемыми режимами протекания реакции. Единственный недостаток критерия (1) заключается в том, что его нелегко напрямую внедрить в уравнения математической модели. Всё дело в плотности реакционной зоны, которая сама предварительно должна быть численно найдена из решения уравнений реакции–диффузии.

### 2.3. Экспериментальные результаты

**2.3.1. Интенсивность конвективного движения.** Одной из особенностей конвективно–управляемого режима реакции является интенсивная конвекция, которая формируется в области над реакционной зоной. Об интенсивности конвекции можно было судить по скорости всплытия концентрационных плюмов на начальной стадии развития реакции, как это было предложено в работе [14]. На рисунке 1а представлены интерферограммы, демонстрирующие эволюцию концентрационного плюма, всплывающего сразу после контакта реагентов. Зависимость от времени  $t$  координаты  $x$  положения верхней точки плюма для данной реализации показана на рисунке 1б. На начальном этапе всплывающие плюмы



**Рис. 1.** Интерферограммы, демонстрирующие эволюцию концентрационного плюма в системе, состоящей из водных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{LiOH}$  с начальными концентрациями 0,8 и 0,7 моль/л, соответственно, в моменты времени, прошедшие от начала контакта реагентов и отвечающие данной реализации (а); эволюционные зависимости от времени координаты положения верхней точки концентрационного плюма (б) и скорости всплытия концентрационных плюмов для различных значений  $K_p$  (в)

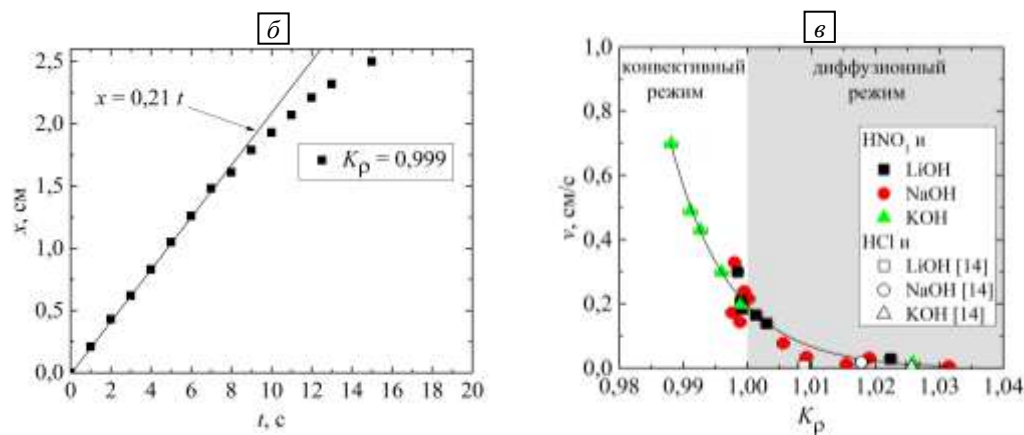


Рис. 1. Продолжение

не взаимодействуют друг с другом, поэтому координата положения изменяется линейно. Спустя некоторое время плумы начинают объединяться, а также размываться вследствие диффузии, что сказывается на характере зависимости. В конечном итоге плумы достаточно быстро достигают верхней границы ячейки. В результате во всем верхнем слое происходит интенсивное перемешивание, которое обеспечивает непрерывную поставку свежего реагента и отвод продукта реакции из реакционной зоны, что приводит к значительному росту скорости реакции и, как следствие, к аномально быстрому движению реакционного фронта. Скорость всплытия плумов определялась по начальному линейному участку (см. Рис. 1б).

Полученная зависимость скорости всплытия плумов от критерия  $K_p$  для всех используемых пар реагентов представлена на рисунке 1в. Видно, что уменьшение значения  $K_p$  сопровождается значительным ростом скорости всплытия плумов и, как следствие, интенсивности возникающего конвективного движения. Пересечение границы  $K_p = 1$  соответствует переходу к диффузионно–управляемому режиму реакции, при котором скорость всплытия плумов и интенсивность конвективного движения резко уменьшаются до почти нулевых значений.

В работе [14] также было проведено экспериментальное исследование скорости всплытия плумов в двухслойной смешивающейся системе. В качестве реагентов выступали водные растворы соляной кислоты HCl и гидроксидов лития, натрия и калия. Авторами построены зависимости от времени координаты положения верхней точки плума. Скорость всплытия плумов и критерий  $K_p$  рассчитаны для всех представленных экспериментов. Результаты обозначены на рисунке 1в белыми значками.

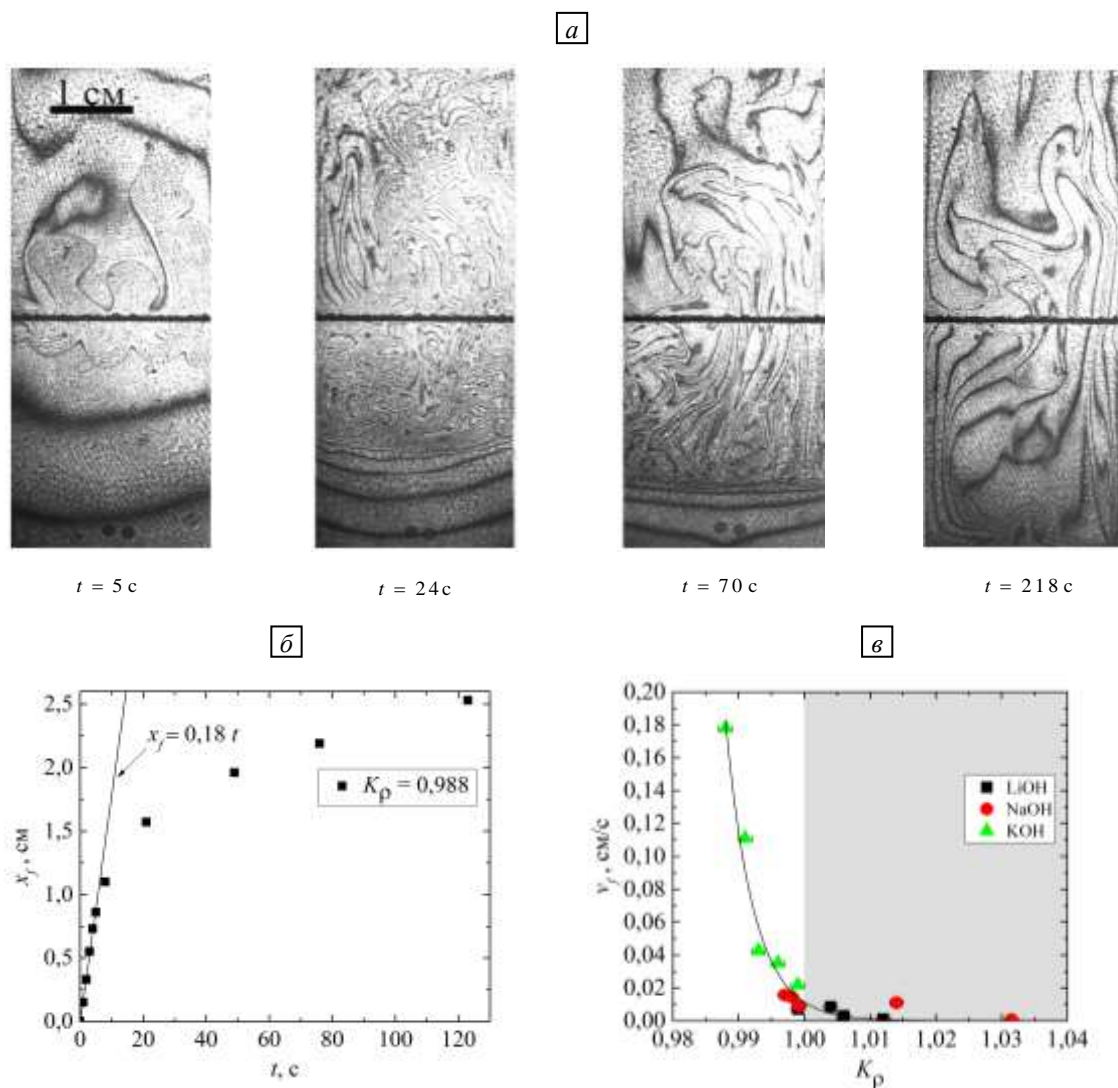
Несмотря на различие физико-химических свойств веществ, участвующих в реакции, экспериментальные результаты, представленные в данной работе и в работе [14], описываются единой зависимостью. Заметим, что использование соляной кислоты не позволило авторам [14] достичь порога, от которого начинается конвективно–управляемый режим реакции. Полученные ими результаты строго подпадают под диффузионно–управляемый режим.

**2.3.2. Динамика фронта реакции.** Скорость распространения фронта  $v_f$  в реакции типа  $A+B \rightarrow C$  при отсутствии конвекции зависит от интенсивности диффузионных массопотоков, которые обусловлены разницей начальных концентраций и коэффициентов диффузии исходных реагентов. Экспериментально [24, 25] и численно [26] показано, что фронт реакции, согласно корневому закону, движется в направлении основного массопотока. В случае равных коэффициентов диффузии и концентраций нижнего и верхнего реагентов фронт реакции не изменяет своего положения. В теоретической работе [27] показано, что наличие конвективного движения, вызванного действием сил плавучести, оказывает влияние на динамику фронта реакции. Обнаружено, что конвекция приводит к распространению фронта даже при равных коэффициентах диффузии и начальных концентраций реагентов. Реакционный фронт перемещается в направлении основного массопотока так же, как и при отсутствии конвекции. В случае, когда начальные концентрации реагентов различны, конвекция может вызвать ускорение и даже двукратную смену направления распространения фронта [28].

На рисунке 2а представлена серия интерферограмм, демонстрирующих эволюцию конвективно–управляемого режима реакции. Зависимость от времени  $t$  координаты  $x_f$  положения реакционного фронта для данной реализации содержит рисунок 2б.

Стоит обратить внимание на значение критерия, при котором возникает интенсивное волновое движение:  $K_p = 0,988$ . Бифуркационный переход носит характер катастрофы: интенсивность процесса не нарастает постепенно при пересечении критического значения  $K_p = 1$ , а скачком приобретает развитый

характер. Нелинейный характер полученной зависимости объясняется тем, что на самом деле значение  $K_p$ , вычисленное по формуле (1), однозначно определяет только начальное состояние системы. Зная значения коэффициентов концентрационного расширения, начальных концентраций, а также коэффициентов диффузии, заранее можно предсказать, какой из режимов будет инициироваться при контакте реагентов.



**Рис. 2.** Интерферограммы, демонстрирующие эволюцию конвективно-управляемого режима реакции в системе, состоящей из водных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{KOH}$  с начальными концентрациями 2,6 и 1,9 моль/л, соответственно, в моменты времени, прошедшие от начала контакта реагентов (а), отвечающие данной реализации эволюционные зависимости от времени координаты положения фронта реакции (б) и скорости всплытия концентрационных пломов для различных значений  $K_p$  (в) (здесь серая область отвечает диффузионно-управляемому режиму)

Но существует как минимум два механизма, которые изменяют со временем соотношение исходных параметров. Во-первых, благодаря реакции нейтрализации происходит постоянное разбавление верхнего реагента свежей водой, образующейся в ходе реакции и уносимой с фронта в верхний слой. Во-вторых, что еще более существенно, скачок плотности быстро убегает вниз, что ведёт к увеличению области, занимаемой кислотой. Фактически кислота вынуждена догонять фронт и однородно заполняет всё увеличивающееся пространство. Оба этих фактора ведут к уменьшению концентрации верхнего раствора, что вызывает изменение величины  $K_p$  за счёт уменьшения знаменателя в (1). Действие обоих факторов можно нивелировать, если использовать для экспериментов реактор проточного типа с контролируемой подачей растворов в кювету. Но в данной работе он не применялся.

Итак, постепенное увеличение  $K_p$  продолжается в течение всего эксперимента. В определенный момент его величина может превзойти критическое значение, и волна плотности сразу же остановится. Поэтому скорость распространения фронта реакции определялась по начальному линейному участку, как показано на рисунке 2б. На этом же рисунке виден процесс замедления волны, начиная с 10-й секунды.

Установленная зависимость от времени скорости распространения фронта для различных значений  $k_p$  представлена на рисунке 2в. Видно, что при уменьшении  $k_p$  скорость растёт, что объясняется увеличением интенсивности конвективного движения в верхнем слое системы. Также для сравнения на рисунке представлены результаты, полученные для реакции, протекающей в диффузионно–управляемом режиме (серая область). Хорошо видно, что скорость распространения фронта реакции при этом на несколько порядков ниже, чем в конвективно–управляемом. Можно заметить также, что при переборе веществ из гомологического ряда способность системы к переходу в конвективно–управляемый режим реакции существенно возрастает. Если LiOH практически не дотягивается до этого режима, то NaOH уже уверенно в него входит, а KOH далеко углубляется в область неустойчивости. Насколько интенсивным может быть процесс перемешивания, видно на интерферограммах в реакции с гидроксидом калия KOH (Рис. 2а).

Таким образом, проведение экспериментов с различными парами реагентов позволило подтвердить универсальность предложенного ранее физического механизма, объясняющего природу конвективного режима реакции, а также правильность выбора безразмерного критерия подобия  $k_p$  в качестве управляющего параметра задачи.

### 3. Теоретическое описание явления

#### 3.1. Математическая модель

В предшествующих работах показано, что при определённом соотношении начальных концентраций структурообразование в рассматриваемой системе определяется нелинейными законами диффузии реагентов и продукта реакции [19, 20]. Изучение вопроса показало, что любая уникальная пара реагентов кислота–основание имеет специфическую зависимость коэффициентов диффузии от их концентрации. Эти закономерности должны быть предварительно изучены или взяты из справочной литературы. Как оказалось, эффект концентрационно–зависимой диффузии долгое время недооценивался исследователями, поэтому справочные данные даже по простым веществам фрагментарны [20]. Из перечня веществ, с которыми были проведены описанные выше эксперименты, лучше всего в литературе свойства диффузии представлены у гидроксида натрия NaOH, азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  и их соли  $\text{NaNO}_3$ . Будем использовать для этой пары реагентов разработанную в [19, 20] математическую модель концентрационно–зависимой диффузии, которая хорошо аппроксимирует диффузионные свойства в диапазоне концентраций от 0,1 до 3,0 моль/л:

$$D_a(A) = 0,158A + 0,881, \quad D_b(B) = -0,087B + 0,594, \quad D_c(C) = -0,284C + 0,478 \quad (3)$$

и в которой предполагается, что коэффициенты диффузии зависят от концентрации только своего вещества. Выражения (3) были обезразмерены с помощью табличного значения коэффициента диффузии азотной кислоты в воде при температуре 25 °C —  $D_{a0} = 3,15 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, и предельного значения из рассматривавшихся в эксперименте значений концентраций —  $A_{lim} = 3$  моль/л. Табличные величины коэффициентов диффузии имеют вид:

$$D_a^{tab} = 1,0, \quad D_b^{tab} = 0,68, \quad D_c^{tab} = 0,5. \quad (4)$$

Видно, что выражения (3) в предельном случае нулевых концентраций не приводят к табличным значениям (4). Это объясняется тем, что при малых концентрациях реальные зависимости коэффициентов диффузии имеют сильно нелинейный характер. Во введении упоминалось, что реакция нейтрализации в идеальных условиях перемешивания протекает стремительно, поэтому при малых концентрациях нелинейными эффектами можно пренебречь и считать зависимости линейными в достаточно широком диапазоне концентраций, по крайней мере, для кислоты и основания. Что касается соли, то её коэффициент диффузии при  $C = 0$ , согласно (3), отклоняется от табличного значения (4) всего на 4%, что вполне приемлемо.

Пусть две смешивающиеся жидкости заполняют ячейку Хеле-Шоу, которая имеет полутолщину  $d$ . В начальный момент времени жидкости разделены в пространстве таким образом, что верхний слой представлен водным раствором азотной кислоты, концентрацию которой обозначим  $A$ , а нижний — водным раствором гидроксида натрия, концентрацию которого назовём  $B$ . Концентрацию их соли — нитрата натрия — определим как  $C$ . Начальные значения концентраций реагентов —  $A_0$  и  $B_0$ , являются важными управляющими параметрами задачи, так как они — почти единственные, чью величину можно легко изменять в эксперименте.

Отметим, что практически все реакции нейтрализации являются экзотермическими с одним и тем же тепловыделением  $Q = 57$  кДж моль<sup>-1</sup>. Покажем, что тепловые эффекты играют в рассматриваемой системе несущественную роль.

Оценим отношение концентрационного числа Релея для азотной кислоты  $R_a$  к тепловому числу Релея  $R$  :

$$\frac{R_a}{R} = \frac{\beta_a}{\beta_T} \cdot \frac{\kappa}{Q D_{a_0}} = \frac{3,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{0,207 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}} \cdot \frac{0,6 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}{57 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 3,15 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}} \approx 539, \quad (5)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности воды,  $\beta_a$  и  $\beta_T$  — соответственно коэффициенты концентрационного и теплового расширения. К оценке (5) следует добавить существенные потери тепла, которые происходят через широкие стенки экспериментальной кюветы, выполненные из стекла, (коэффициенты теплопроводности воды и стекла близки по значению). Тепловые эффекты, в отличие от концентрационных, нужно контролировать в эксперименте в большей степени. Так, при теплоизолированных стенках роль тепла усилится, при идеально теплопроводных — практически сводится к нулю. Далее будем считать задачу изотермической.

Так как оба реагента растворены в воде, то при приведении слоев в контакт начинается их смешивание и фронтальная реакция нейтрализации, протекающая со скоростью  $k$ . Необходимо отметить, что рассматриваемая задача является неавтономной, так как в ходе реакции реагенты не пополняются (реактор непроточного типа), а профили концентраций необратимо меняются со временем.

Пусть оси координат  $x$  и  $z$  проведены вдоль широких граней ячейки Хеле-Шоу и таким образом, что ось  $z$  направлена вверх, навстречу действию силы тяжести, а линия  $z=0$  определяет начальную контактную поверхность между слоями. Границы ячейки зададим как  $0 \leq x \leq H$ ,  $-L \leq z \leq L$ . Выберем в качестве единиц измерения длины толщину ячейки  $2d$  ( $d$  — полутолщина), времени —  $4d^2/D_{a_0}$ , скорости —  $D_{a_0}/2d$ , давления —  $\rho_0 \nu D_{a_0}/4d^2$  и концентрации —  $A_{lim}$ , где  $\rho_0$  и  $\nu$  — плотность и коэффициент кинематической вязкости воды соответственно. Тогда система уравнений реакции-диффузии-конвекции в приближении Буссинеска и Хеле-Шоу, записанная для естественных безразмерных переменных  $U$  и  $V$  — соответственно компонент скорости по  $x$  и  $z$ , принимает следующий вид:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{6}{5} U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{6}{5} V \frac{\partial U}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \Delta U - 12U, \quad (7)$$

$$\frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{6}{5} U \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{6}{5} V \frac{\partial V}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \Delta V - 12V - R_a \frac{\partial A}{\partial x} - R_b \frac{\partial B}{\partial x} - R_c \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + U \frac{\partial A}{\partial x} + V \frac{\partial A}{\partial z} = \nabla D_a(A) \nabla A - \alpha AB, \quad (9)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + U \frac{\partial B}{\partial x} + V \frac{\partial B}{\partial z} = \nabla D_b(B) \nabla B - \alpha AB, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial z} = \nabla D_c(C) \nabla C + \alpha AB. \quad (11)$$

К уравнениям (6)–(11) необходимо добавить граничные условия:

$$z = \pm L: \quad U = 0, \quad V = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0, \quad (12)$$

$$x = 0, H: \quad U = 0, \quad V = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial x} = 0, \quad (13)$$

и начальные условия при  $t = 0$  :

$$z < 0: \quad U = 0, \quad V = 0, \quad A = 0, \quad B = \gamma_b, \quad (14)$$

$$z \geq 0: \quad U = 0, \quad V = 0, \quad A = \gamma_a, \quad B = 0. \quad (15)$$



В задаче (3), (6)–(15) появились два безразмерных параметра (число Шмидта и число Дамкёлера), имеющие смысл отношений характерного диффузионного времени к вязкому гидродинамическому времени и характерному времени протекания химической реакции соответственно:

$$Sc = \frac{v}{D_{a0}}, \quad \alpha = \frac{4KA_{lim}d^2}{D_{a0}}. \quad (16)$$

Оценка числа Шмидта для азотной кислоты даёт значение  $Sc = 317$ . Оценка для числа Дамкёлера не такая очевидная. Подстановка идеального кинетического значения скорости реакции  $k$ , полученного в приближении полного перемешивания реагентов и прямого контакта двух молекул, приводит к нереально высокому значению, для которого расчёт по любой численной схеме будет затруднён. На самом деле настоящее значение скорости реакции нейтрализации в распределённой неоднородной среде, в которой молекулы должны искать свою пару для реагирования, определить не очень просто. В работе [29] авторами сделана попытка рассчитать скорость протекания реакции нейтрализации для бездиффузионного и безконвективного приближения. Установленный интервал значений оказался довольно широким — от  $10^2$  до  $10^5$ . В данной работе взято достаточно большое значение числа Дамкёлера ( $\alpha = 10^3$ ), которое позволяет без проблем интегрировать уравнения (6)–(11) и в то же время согласуется с интервалом значений из работы [29]. Отметим, что критерии (16) обуславливаются кинетикой реакции и свойствами молекул и для фиксированной пары реагентов не могут быть изменены в ходе эксперимента.

В уравнении (8) появляются три концентрационных числа Релея:

$$R_a = \frac{8g\beta_a A_{lim}d^3}{vD_{a0}}, \quad R_b = \frac{8g\beta_b A_{lim}d^3}{vD_{a0}}, \quad R_c = \frac{8g\beta_c A_{lim}d^3}{vD_{a0}}, \quad (17)$$

характеризующих вклад в плотность каждого компонента, растворенного в воде. Их значения в (17) также могут быть оценены на основе табличных данных:  $R_a = 3.18 \times 10^5$ ,  $R_b = 3.82 \times 10^5$ ,  $R_c = 5.1 \times 10^5$ . Для удобства введём в рассмотрение следующую величину:

$$\rho(x, z, t) = R_a A(x, z, t) + R_b B(x, z, t) + R_c C(x, z, t), \quad (18)$$

которая представляет собой переменную по пространству и времени добавку к плотности чистой воды.

Единственные параметры, которыми может манипулировать экспериментатор, являются начальные значения концентраций реагентов:

$$\gamma_a = \frac{A_0}{A_{lim}}, \quad \gamma_b = \frac{B_0}{A_{lim}}, \quad (19)$$

которые следуют из начальных условий (14), (15). Таким образом, математически задача сводится к решению уравнений (3), (6)–(11) с граничными условиями (12), (13) и начальными условиями (14), (15) при заданных значениях параметров (19).

### 3.2. Редукция модельных уравнений к уравнениям «мелкой воды»

Система (6)–(11) записана в приближении Буссинеска, в рамках которого жидкость считается несжимаемой, а изменения плотности учитываются только в слагаемом объёмной силы. Однако появление в жидкости компонентов, реагирующих между собой, парадоксальным образом делает среду сжимаемой, если трактовать её в смысле плотности (18). С учётом этого обстоятельства, появление скачкообразных волн плотности, более всего напоминающих ударные волны в газодинамике, уже не кажется таким странным. Обсудим этот вопрос подробнее.

Как известно, между двумерными уравнениями газодинамики и уравнениями для гравитационных волн на поверхности жидкости существует математическая аналогия, установленная впервые в 1911 году I. Isaacson [30]. С тех пор эта аналогия обсуждается в любом хорошем учебнике по механике сплошных сред (см., например, [31]) и занимает в этом разделе механики особое место. Примеров, когда разные задачи формально описываются математически одними и теми же уравнениями, не так уж и мало. Однако в данном случае речь идет о весьма сложной системе нелинейных уравнений в частных производных.

Рассмотрим движение несжимаемой жидкости со свободной поверхностью в поле силы тяжести, пренебрегая эффектами вертикальной неоднородности горизонтального поля скорости (приближение «мелкой воды»). В размерном виде поведение системы представляется системой уравнений Сен-Венана [32]:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial z} = -\mu U, \quad (20)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial z} = -g \frac{\partial h}{\partial z} - \mu V - g S, \quad (21)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial hU}{\partial x} + \frac{\partial hV}{\partial z} = 0, \quad (22)$$

где  $U$  и  $V$  являются, соответственно,  $x$ - и  $z$ -компонентами скорости вдоль плоской твердой подложки,  $\mu$  — коэффициент трения жидкости о твердую подложку,  $g$  — ускорение свободного падения,  $h$  — высота уровня жидкости,  $S$  — угол наклона слоя по отношению к силовому полю. Для определенности в (20)–(22) предположим, что твердая подложка наклонена вдоль оси  $z$  таким образом, что жидкость скатывается по оси  $z$  в отрицательном направлении. Кроме того, будем считать, что кювета, в которой находится жидкость, вытянута вдоль оси  $z$ . В этом случае колебания уровня поверхности в направлении оси  $x$  не существенны по сравнению с направлением по  $z$ , и соответствующее слагаемое в (20) можно опустить. Это — стандартное допущение при рассмотрении плоских волновых фронтов. В классической работе [30] показано, что в невязком приближении  $\mu = 0$  при нулевом наклоне слоя ( $S = 0$ ) уравнения (20)–(22) формально аналогичны уравнениям движения изэнтропического сжимаемого газа, записанным для плоского случая (для полной системы уравнений газодинамики в трёх измерениях аналогия, к сожалению, не работает):

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial z} = 0, \quad (23)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{c^2}{\gamma \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial z}, \quad (24)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial \zeta U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial z} = 0, \quad (25)$$

где  $U$  и  $V$  — те же самые компоненты скорости,  $\zeta$  — плотность газа,  $c$  — скорость звука,  $\gamma$  — показатель адиабаты. Из сравнения (20)–(22) и (23)–(25) хорошо видно, что роль плотности в уравнениях для поверхностных волн играет высота слоя жидкости. Таким образом, формальная сжимаемость в (20)–(22) возникает из-за свободной поверхности, которая в случае неустойчивости может испытывать колебания по вертикали. При этом две системы описывают совершенно разные физические явления: если в сжимаемом газе происходят продольные колебания плотности, то на поверхности несжимаемой жидкости движения имеют вид поперечных волн. Стоит отметить, что постоянное слагаемое в уравнении (21) не сказывается на существовании аналогии и может быть изъято невырожденным преобразованием [33]. Кроме того, диссипативными линейными слагаемыми в (20), (21), как правило, пренебрегают, рассматривая распространение поверхностных волн в приближении идеальной жидкости. В эксперименте это допущение выполняется с хорошей точностью.

Примечательным фактом, который более ста лет приковывает внимание исследователей к формальной аналогии систем уравнений (20)–(22) и (23)–(25), является существование в обеих системах волновых решений ударного типа. В газодинамике, представленной системой (23)–(25), возбуждение ударной волны происходит при движении газа со скоростью выше скорости звука  $c$ , играющей роль критического параметра. При сверхзвуковом движении возмущения фокусируются, волна опрокидывается, но из-за продольного характера распространения возмущений предельной формой проявления их эволюции является скачкообразное изменение скорости, то есть ударная волна [31].

Одинаковые уравнения должны иметь одинаковые решения. Неудивительно, что система (20)–(22) также имеет подобное решение. Роль критической скорости (своеобразной «скорости звука» для этой среды) играет комплекс  $(gh)^{1/2}$ . Его значение гораздо меньше скорости звука в газодинамике, но качественно он выполняет ту же самую роль. Если жидкость движется со скоростью, меньшей  $(gh)^{1/2}$ , то говорят о «спокойном течении», в котором поверхностные возмущения распространяются по всей среде. В случае, когда жидкость начинает двигаться быстрее чем  $(gh)^{1/2}$  («стремительное течение»), возмущения воплощаются в решение ударного вида. Оно выглядит как резкий перепад уровня свободной поверхности («гидравлический скачок»), который распространяется быстрее характерной скорости движения среды [31].

Покажем теперь, что система уравнений (6)–(11) при некоторых дополнительных упрощающих предположениях (непринципиального характера) может быть сведена к системе уравнений Сен-Венана (20)–(22), а далее — и к уравнениям газодинамики (23)–(25). В ходе данной процедуры важно понять, каким образом в изначально несжимаемом растворителе (воде), который несёт многокомпонентную реагирующую примесь, возникают явления ударного типа, принципиально связанные со сжимаемостью среды. Важно отметить, что авторы не претендуют здесь на строгость изложения, а предоставляют возможность профессионалам в математических доказательствах детально изучить проблему.

Прежде всего, сделаем два допущения относительно динамических уравнений для концентраций реагентов (9)–(11). Диффузионные слагаемые важны при рассмотрении режимов конвекции, зависящих от диффузии. Они определяют динамически меняющуюся по плотности стратификацию системы и создают условия для зарождения неустойчивости нового типа, управляемой интенсивной конвекцией. Однако, когда ударный скачок плотности уже возник и начинает распространяться в среде, механизм диффузии перестаёт вносить существенный вклад. При этом характерное диффузионное время на два порядка превышает характерное гидродинамическое время ( $S_c = 317$ ) и более чем на три порядка — характерное время реакции ( $\alpha = 10^3$ ). Эксперименты показывают, что в конвективно–управляемом режиме реакции процессы протекают так стремительно (реагенты в кювете выгорают за несколько минут), что процессы диффузии не успевают внести хоть какие-то поправки. Следовательно, при описании такого режима диффузионные слагаемые в (9)–(11) могут быть выброшены, так как они малы по сравнению с реакционными и конвективными слагаемыми. В итоге, умножая уравнения (9)–(11) последовательно на числа Релея  $R_a$ ,  $R_b$  и  $R_c$ , а затем складывая их, получим:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial z} = (R_c - R_a - R_b) \alpha A B, \quad (26)$$

где принято во внимание определение для плотности (18), а также использовано уравнение неразрывности (6). Теперь положим в уравнении (26)

$$R_c = R_a + R_b. \quad (27)$$

Фактически условие (27) означает, что один моль соли в растворе весит столько же, сколько весят вместе два моля кислоты и основания, то есть он тяжелее каждого из них. Но именно этот случай свойственен для пары азотная кислота – гидроксид натрия: нитрат натрия существенно тяжелее реагентов. Конечно, в точности выражение (27) не выполняется, но качественно эффект тот же самый (см. оценочные значения для концентрационных чисел Релея, приведённые выше). В результате имеем уравнение:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial z} = 0, \quad (28)$$

которое определяет эффективную сжимаемость среды за счёт постоянно меняющихся концентраций компонентов, реагирующих между собой. Отметим, что рассмотрение полного уравнения (26) с источниковым слагаемым в правой части не отменяет появившуюся эффективную сжимаемость среды, но существенно усложняет анализ. При этом уравнение (28) в точности совпадает с уравнением (25) в газодинамике и уравнением (22) для поверхностных волн.

Что касается уравнений Навье–Стокса (7), (8), то здесь следует сделать один шаг назад и записать их в размерном виде ещё до применения приближения Буссинеска, принятого в теории тепловой конвекции, но уже усреднённого для ячейки Хеле–Шоу:

$$\hat{\rho} \left( \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{6}{5} U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{6}{5} V \frac{\partial U}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta U - \frac{3\eta}{d^2} U, \quad (29)$$

$$\hat{\rho} \left( \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{6}{5} U \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{6}{5} V \frac{\partial V}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \Delta V - \frac{3\eta}{d^2} V - \hat{\rho} g, \quad (30)$$

где  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости,  $\hat{\rho}$  — полная плотность среды, которая включает в себя постоянную плотность растворителя  $\rho_0$  и добавку в виде плотности концентрационно–реактивной примеси (18).

Сделаем следующие предположения. Пусть ячейка Хеле–Шоу настолько узкая  $L \gg 2l$ ,  $H \gg d$ , что можно использовать приближение Дарси, то есть оставить в (29), (30) только слагаемые, отвечающие

за сопротивление её широких стенок. Кроме того, как и в задаче Сен-Венана (20)–(22), будем считать кювету вытянутой вдоль оси  $z : L \gg H$ . Поделив оба уравнения на плотность, приходим к уравнениям:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{6}{5}U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{6}{5}V \frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{3\eta}{\hat{\rho}d^2}U, \quad (31)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{6}{5}U \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{6}{5}V \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{3\eta}{\hat{\rho}d^2}V - g. \quad (32)$$

В получившейся системе уравнений (28), (31), (32) не хватает соотношения для связи давления и плотности. Например, в газодинамике для этого прибегают к выражению для скорости звука  $c^2 = p/\zeta$ . В рассматриваемом случае основным механизмом неустойчивости является поле силы тяжести. Возмущения плотности, создаваемые реакцией, должны напрямую оказывать влияние на давление. Таким образом, для замыкания уравнений воспользуемся простым соотношением

$$p(x, z, t) = gH \hat{\rho}(x, z, t). \quad (33)$$

Исходя из (33), после обезразмеривания, как и раньше, уравнений приходим к следующей системе:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{6}{5}U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{6}{5}V \frac{\partial U}{\partial z} = -12ScU, \quad (34)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{6}{5}U \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{6}{5}V \frac{\partial V}{\partial z} = -Sc \frac{\partial p}{\partial z} - 12ScV - GaSc^2, \quad (35)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial pU}{\partial x} + \frac{\partial pV}{\partial z} = 0, \quad (36)$$

где в (35) появилось число Галилея  $Ga = 8gd^3/v^2$ , а уравнение неразрывности (36) для удобства записано через давление.

Система уравнений (34)–(36) аналогична уравнениям Сен-Венана (20)–(22), за исключением коэффициентов  $6/5$ , оставшихся после усреднения Хеле-Шоу. Отметим, что роль критической скорости в системе (34)–(36) выполняет число Шмидта. Тот факт, что в уравнении (35) появилось число Галилея, ясно указывает на то, модельные уравнения вышли за пределы приближения Буссинеска. В приближении Буссинеска число Галилея считается асимптотически большим и компенсируется умножением на малый параметр теплового расширения среды, что порождает конечный безразмерный параметр — число Релея. Впрочем, этого следовало ожидать, так как объяснить появление эффективной сжимаемости среды в рамках приближения Буссинеска принципиально невозможно.

Таким образом, в данной работе показывается, что существование у исходной системы уравнений (6)–(11) решения в виде ударной волны, свойственного сжимаемым средам, не является случайностью. Эффективная сжимаемость возникает в системе за счёт реагирующих между собой химических компонентов, которые порождают сильные возмущения плотности.

### 3.3. Бифуркационная кривая возбуждения волны плотности

Построим бифуркационную кривую появления ударной волны плотности, основываясь на определении критерия подобия в виде (1). Для этого запишем систему уравнений (3), (6)–(15) в безконвективном приближении. Уравнения допускают важный класс нестационарных решений, которые описывают динамику процессов реакции–диффузии. Жидкость при этом остаётся в состоянии механического равновесия. Положим в системе (3), (6)–(15) скорость жидкости равной нулю и будем рассматривать поля концентраций, зависящие только от вертикальной координаты и времени:  $A^0(z, t)$ ,  $B^0(z, t)$ ,  $C^0(z, t)$ . Тогда получим нестационарную задачу с нелинейной диффузией

$$\frac{\partial A^0}{\partial t} = D_a(A^0) \frac{\partial^2 A^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_a(A^0)}{\partial z} \frac{\partial A^0}{\partial z} - \alpha A^0 B^0, \quad (37)$$

$$\frac{\partial B^0}{\partial t} = D_b(B^0) \frac{\partial^2 B^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_b(B^0)}{\partial z} \frac{\partial B^0}{\partial z} - \alpha A^0 B^0, \quad (38)$$

$$\frac{\partial C^0}{\partial t} = D_c(C^0) \frac{\partial^2 C^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_c(C^0)}{\partial z} \frac{\partial C^0}{\partial z} + \alpha A^0 B^0, \quad (39)$$

которая должна быть дополнена граничными и начальными условиями (12)–(15). Данная задача не имеет точного решения и может быть решена только численно. Задача реакции–диффузии (12)–(15), (37)–(39) решалась методом конечных разностей при помощи явной схемы с малым шагом по времени, достаточным для обеспечения устойчивости расчёта.

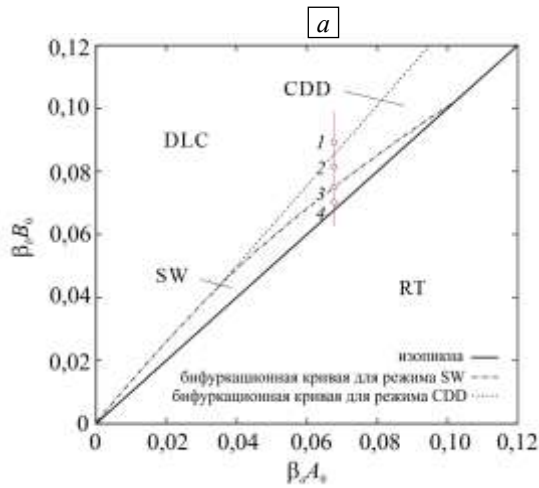
На рисунке 3а представлена карта устойчивости хемоконвективных движений на плоскости начальных значений концентраций кислоты  $A_0$  и основания  $B_0$ , обезразмеренных с помощью соответствующих коэффициентов объёмного расширения  $\beta_a$  и  $\beta_b$ . Как видно из определения плотности (18), вес элемента объёма зависит не только от количества растворённого вещества, но и от того, насколько хорошо вещество упаковано в объёме. Поэтому условие  $\beta_a A_0 = \beta_b B_0$  задаёт на карте устойчивости линию одинаковой плотности верхнего и нижнего слоёв (изопикну), которая в выбранных безразмерных координатах представляет собой биссектрису прямого угла. Ниже изопикны верхний раствор изначально тяжелее нижнего раствора, что мгновенно приводит к неустойчивости Релея–Тейлора. Более интересна область выше изопикны, где выполняется условие  $\beta_a A_0 < \beta_b B_0$ , означающее устойчивую стратификацию системы по плотности в начальный момент времени. Вместе с реакцией запускаются процессы реакции–диффузии, в результате которых перестраивается профиль плотности, и может быть спровоцировано появление потенциально неустойчивых состояний при условии действия поля силы тяжести. Чтобы понять, как ведёт себя плотность при разных исходных концентрациях, на рисунке 3а сделан вертикальный срез, на котором просматриваются все основные области выше изопикны. Характерные профили плотности для некоторых точек на этом срезе представлены на рисунке 3б.

Фрагмент 1 для точки из области DLC конвекции даёт типичный вид стратификации неустойчивости для неё. Без реакции эта конвекция, как правило, формируется в двух областях и имеет вид слабых конвективных движений, разделённых диффузионной зоной, в которой жидкость остаётся неподвижной. Выше и ниже зоны возникают системы пальцев, которые распространяются симметрично вверх и вниз от зоны смешивания. Протекающая реакция может нарушать горизонтальную симметрию. Например, на фрагменте 1 (Рис. 3б) хорошо видно, что чуть выше зоны реакции сформировалась зона с пониженной плотностью, которая под действием силы тяжести будет медленно (в силу небольшой разности плотностей) всплывать вверх. Ниже зоны реакции такая область неустойчивости не наблюдается. Характерная ступенька при  $z=0$  показывает место первоначального контакта растворов, то есть приблизительно отвечает местоположению фронта реакции. Таким образом, сравнивая плотности зоны реакции и верхнего слоя, можно вычислить значение параметра:  $K_p = 1,54$  (для удобства на рисунке уровень верхнего слоя отмечен горизонтальной линией). Согласно найденному значению, этот режим относится к диффузионно–управляемому.

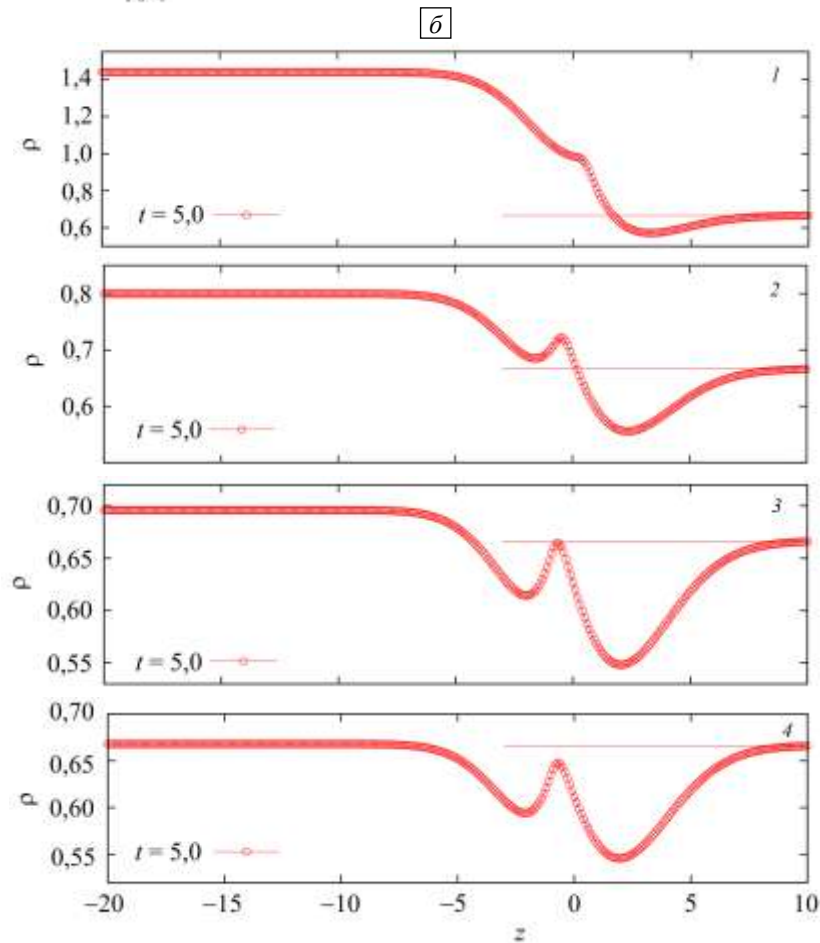
Двигаясь на рисунке 3а вниз по срезу, пересечём первую бифуркационную кривую, которая отмечена штриховой линией. Она получена из условия появления на профиле плотности локального максимума. Его возникновение обусловлено концентрационной зависимостью коэффициента диффузии соли. Из формулы (3) следует, что скорость диффузии соли с ростом концентрации уменьшается, что приводит к локальному накоплению продукта в зоне реакции. Так как соль достаточно тяжёлая, то её вклад в плотность (18) существенен. Максимум её плотности обозначает место, где образуется продукт реакции, а также служит индикатором местоположения реакционного фронта (точка 2 на Рис. 3а и профиль плотности 2 на Рис. 3б). В системе появляется локальный карман плотности. Можно заметить, что внутри него стратификация плотности неустойчивая, однако в целом плотность реакционной зоны меньше плотности нижнего слоя, но больше, чем у верхнего. Эта потенциальная неустойчивость была названа в работе [19] конвекцией концентрационно–зависимой диффузии или CDD конвекцией. Со временем в локальном кармане может развиваться специфический вид конвекции — конвекции, зажатой сверху и снизу малоподвижными диффузионными областями. Такая циркуляция может продолжаться квазистационарно достаточно долго: в эксперименте [19] процесс наблюдался часами, до полного расхода начальных реагентов. По вычисленной кривой плотности можно оценить значение управляющего параметра (1): для кривой 2 он равен  $K_p = 1,12$ . Таким образом, CDD конвекцию также можно отнести к диффузионно–управляемым режимам реакции.

Следующий — профиль плотности 3 — вычислен при критическом значении  $K_p = 1$ , когда плотности реакционной зоны и верхнего слоя равны. Бифуркационная кривая, отмеченная на рисунке 3а штрихпунктирной линией, была получена при выполнении этого условия.

При задании начальных концентраций реагентов еще ближе к изопикне плотность верхнего слоя становится больше, чем у среды в реакционной зоне. Характерный профиль плотности представлен



**Рис. 3.** Карта режимов хемоконвективных движений на плоскости безразмерных параметров  $\beta_a A_0$  и  $\beta_b B_0$ , где отмечены области конвекции диффузионного слоя (DLC), неустойчивости концентрационно-зависимой диффузии (CDD), возникновения волн плотности ударного типа (SW) и конвекции Рейля-Тейлора (RT) (а); характерный вид профилей плотности  $\rho$  при отсутствии конвекции в точках, отмеченных цифрами на вертикальном срезе на карте устойчивости (б) (все профили плотности построены для момента времени  $t = 5$ ; горизонтальные линии проведены для удобства сравнения уровней плотности реакционной зоны и верхнего слоя)



на фрагменте 4 рисунка 3б. Значение параметра (1) для этого случая составляет:  $k_p = 0,97$ . По виду кривой понятно, что появляются условия для возникновения глобальной неустойчивости системы, которая может быть охарактеризована как конвективно-управляемый режим протекания реакции.

Можно заметить, что область, ограниченная кривой  $k_p = 1$ , представляет собой узкую полосу, прижатую к линии изопикны. Область истончается и сходит на нет как при малых, так и сравнительно больших значениях начальных концентраций. Оценки показывают, что при  $A_0 > 2,5$  моль/л CDD конвекция пропадает. Вполне понятно, почему режим интенсивного протекания реакции находится вблизи изопикны: количество вещества обоих реагентов здесь наиболее оптимальное для реакции. Чувствительность эффекта к начальной концентрации может быть объяснена сильной нелинейностью законов диффузии, которые как раз вступают в силу при значениях концентрации кислоты, больших 3 моль/л. Экспериментальное исследование других пар реагентов показало, что области неустойчивости имеют разную форму. Например, для гидроксида калия КОН она протяжённее [22].

### 3.4. Результаты численного решения полной нелинейной задачи

Для численного расчёта нелинейных режимов хемоконвекции перепишем систему уравнений (6)–(15) в двухполевой форме — с помощью функции тока  $\Psi$  и завихренности  $\Phi$ :

$$\Phi = -\Delta \Psi, \quad (40)$$

$$\frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial(\Psi, \Phi)}{\partial(z, x)} \right) = \nabla^2 \Phi - 12 \Phi - R_a \frac{\partial A}{\partial x} - R_b \frac{\partial B}{\partial x} - R_c \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (41)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, A)}{\partial(z, x)} = \nabla D_a(A) \nabla A - \alpha A B, \quad (42)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, B)}{\partial(z, x)} = \nabla D_b(B) \nabla B - \alpha A B, \quad (43)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, C)}{\partial(z, x)} = \nabla D_c(C) \nabla C + \alpha A B. \quad (44)$$

$$z = \pm L: \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (45)$$

$$x = 0, H: \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (46)$$

$$t = 0, \quad z < 0: \quad \Psi = 0, \quad A = 0, \quad B = \gamma_b, \quad (47)$$

$$t = 0, \quad z \geq 0: \quad \Psi = 0, \quad A = \gamma_a, \quad B = 0. \quad (48)$$

Вообще говоря, большое значение числа Шмидта (16) даёт возможность отбросить в уравнении (41) левую часть. Однако, с точки зрения вычислительной процедуры, проще и эффективнее решать нестационарное уравнение движения, чем производить интегрирование в ходе решения уравнения Пуассона. Поэтому нелинейное слагаемое в (41) не отбрасываем, хотя большое значение числа Шмидта накладывает особое условие на величину шага по времени.

В данной работе для получения численного решения применялся метод конечных разностей, детальное описание которого приведено в [34]. Ввиду отсутствия свободной поверхности в системе смешивающихся жидкостей расчёт упрощается. Использовалась явная схема, в которой устойчивость метода обеспечивалась величиной шага по времени:

$$\Delta t = \frac{\Delta z^2}{2(2 + \max(|\Psi|, |\Phi|))}. \quad (49)$$

Точность интегрирования уравнения Пуассона составляла  $10^{-4}$ . Вычисления производились на однородной сетке, в которой на единичную квадратную область приходилось  $6 \times 6$  узлов. Такое разрешение было выбрано на основании предыдущего опыта численного моделирования хемоконвективных структур в подобной геометрии. В качестве начального условия задавалось случайное распределение поля функции тока с амплитудой не более  $10^{-3}$ . Область интегрирования соответствовала аспектному соотношению сторон ячейки Хеле-Шоу в эксперименте. Основные вычисления проводились на сетке с  $100 \times 400$  узлами в области, имевшей размеры:  $H = 20$ ,  $L = 40$ .

Перейдём к обсуждению результатов прямого численного моделирования задачи (40)–(48) для области параметров конвективно-управляемого режима реакции. Для определённости рассмотрим случай  $k_p = 0,97$  (Рис. 3б, фрагмент 4). Для этого значения параметра на рисунке 4 представлено изменение интегральной характеристики  $M(t)$ , определяющей скорость реакции и выражающейся в терминах пространственного распределения зон активной реакции формулой

$$M(t) = \frac{1}{2HL} \int_{-L}^L \int_0^H \xi(x, z, t) dx dz, \quad (50)$$

в которой поле  $\xi(x, z, t)$  равно нулю везде, кроме областей, где концентрация соли  $C$  превосходит некий небольшой порог. Этот порог определим как  $C^* = 10^{-3}$ . Так как скорость диффузии растворённых компонентов мала, то при быстром развитии ситуации в системе молекулы можно считать вмороженными

в среду. Таким образом, величина  $M(t)$  может быть интерпретирована еще и как степень перемешивания реагентов за счет конвективного механизма.

Из рисунка 4 хорошо видно, что эволюция системы претерпевает два качественно разных этапа, каждый из которых характеризуется линейным ростом степени переменности в системе. Примерно так же выглядит и движение фронта реакции, что хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями (можно сравнить с Рис. 2б).

Рассмотрим этапы формирования волны плотности по отдельности. На рисунке 5 представлены поля плотности и функции тока в моменты времени  $t = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  из первого этапа эволюции системы (см. Рис. 4). В самом начале этапа, когда конвекция ещё не включается в процессы массопереноса, плотности верхнего и нижнего слоёв вдали от зоны реакции подобны, так как параметры системы близки к изопикне (Рис. 3а, точка 4).

При этом процессы реакции-диффузии создают две полосы пониженной плотности, которая формируется за счёт выгорания кислоты и основания в реакционной зоне и накопления в её центре тяжёлого продукта реакции. Выше отмечалось, что неустойчивость возникает в тот момент, когда реакционная зона становится легче верхнего слоя:  $\kappa_p < 1$ . Под действием силы Архимеда в поле силы тяжести она начинает всплывать в виде интенсивных плюмов (Рис. 5,  $t = 0,1$ ). При этом система не может просто перевернуться и успокоиться, как это происходит при неустойчивости Релея-Тейлора, так как фронтальная реакция нейтрализации продолжается, а значит продуцируется и зона реакции.

Явление можно интерпретировать следующим образом: реактивная зона многократно удлиняется за счёт сложной топологии узкой линии фронта (вероятно, даже фрактальной, так как упаковка линии фронта быстро становится плотной). При этом линия фронта испытывает ещё и нестационарные биения (Рис. 5,  $t = 0,3; 0,4; 0,5$ ) и, турбулентно осциллируя благодаря конвекции, сама возбуждает вокруг себя

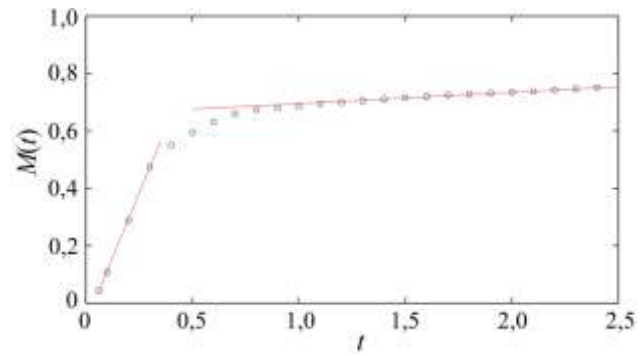


Рис. 4. Изменение со временем пространственной скорости реакции (50);  $\kappa_p = 0,97$

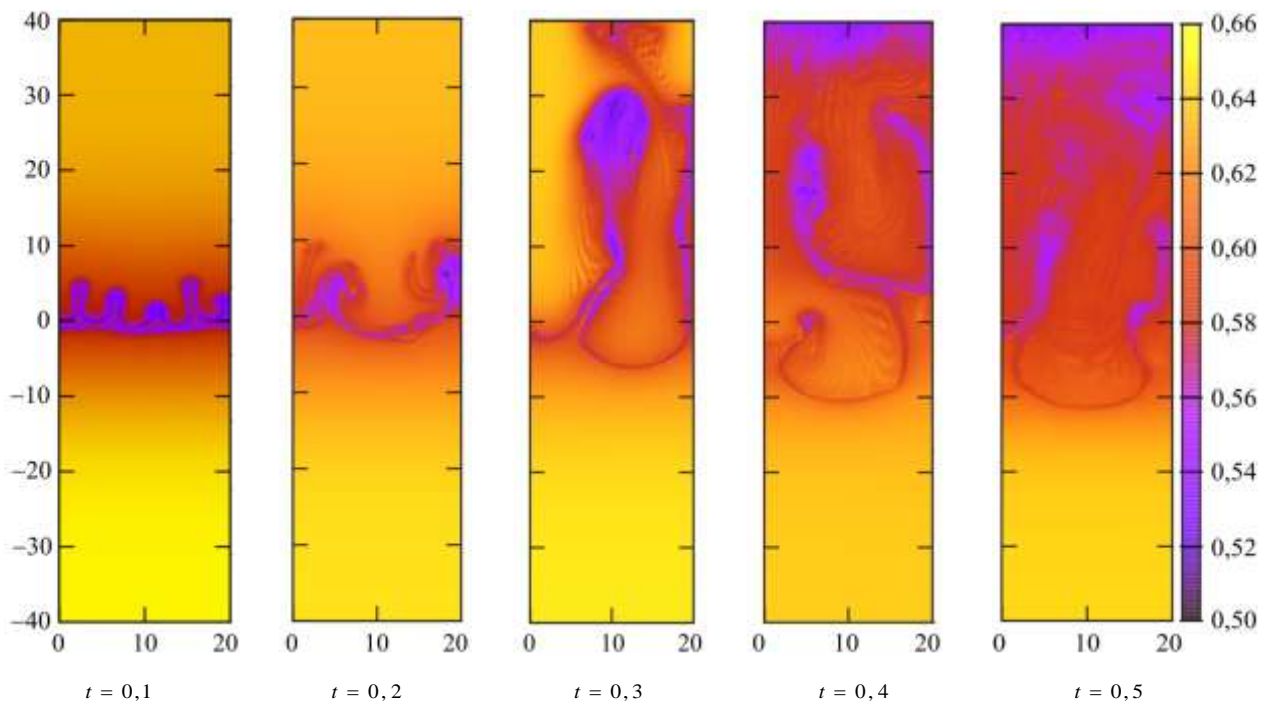


Рис. 5. Эволюция поля безразмерной плотности  $\rho(x, z, t)$  (а) и функции тока (б) на начальном этапе формирования скачка плотности, полученные в результате численного решения полной нелинейной задачи (40)–(48) при  $\kappa_p = 0,97$  в различные моменты времени



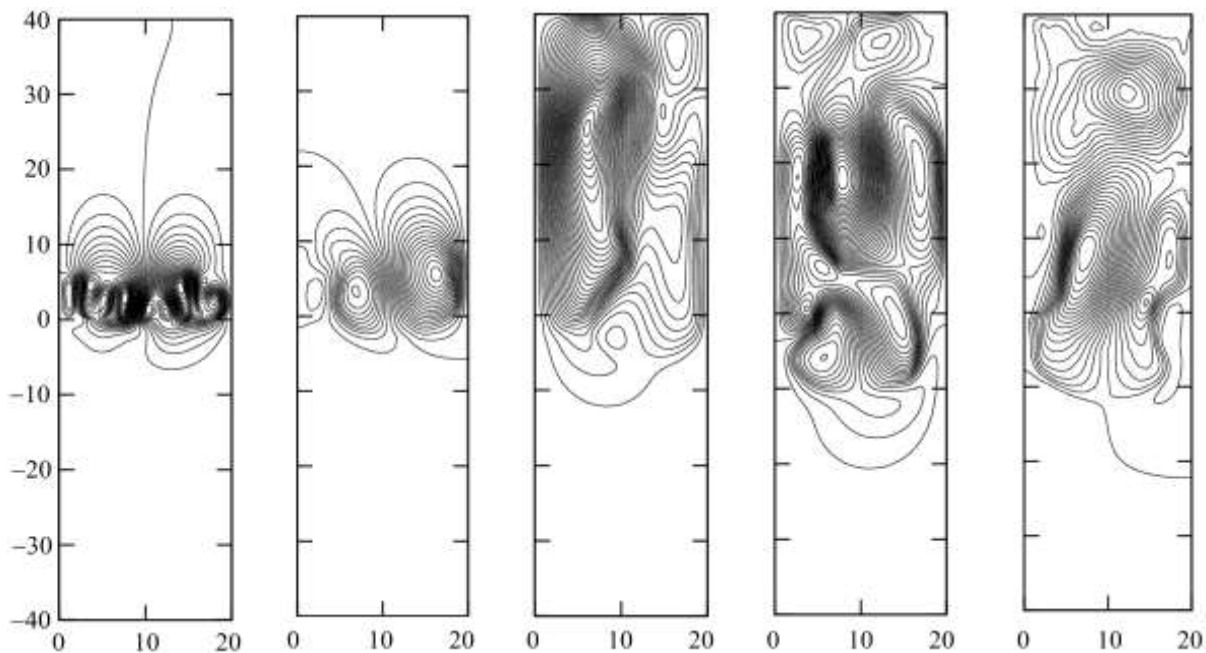


Рис. 5. Продолжение

вторичные вихри. В этом смысле между конвекцией и реакцией возникает положительная обратная связь, когда каждая из них усиливает и интенсифицирует процессы другой. Всё это приводит к многократному увеличению пространственной скорости реакции по сравнению с диффузионно–управляемым режимом реакции

Описанный выше интенсивный режим не может продолжаться долго в закрытом реакторе, хотя бы потому, что реагенты на многократно удлинившемся и свернувшимся во фрактальный клубок фронте реакции выгорают очень быстро (в экспериментах — за несколько минут). Для автономного наблюдения за этим эффектом необходимо дать ему пространство и постоянный подвод свежих реагентов. Поэтому в закрытом реакторе система быстро находит более спокойное развитие. Переход к нему совершается примерно через 0,5 единицы безразмерного времени (Рис. 4). Эволюция системы представлена на рисунке 6.

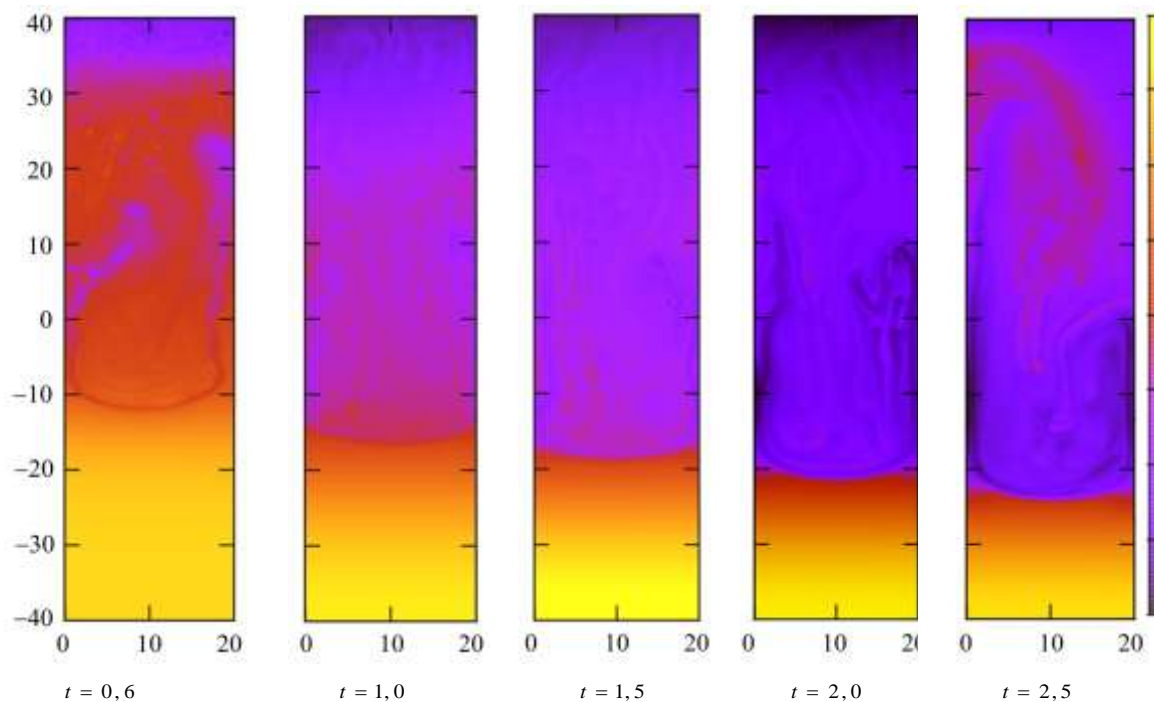


Рис. 6. Эволюция поля безразмерной плотности  $\rho(x, z, t)$  (а) и соответствующей ей функции тока (б) после формирования скачка плотности, полученная в результате численного решения полной нелинейной задачи (40)–(48); соответствующие моменты времени указаны на фрагментах;  $\kappa_p = 0,97$

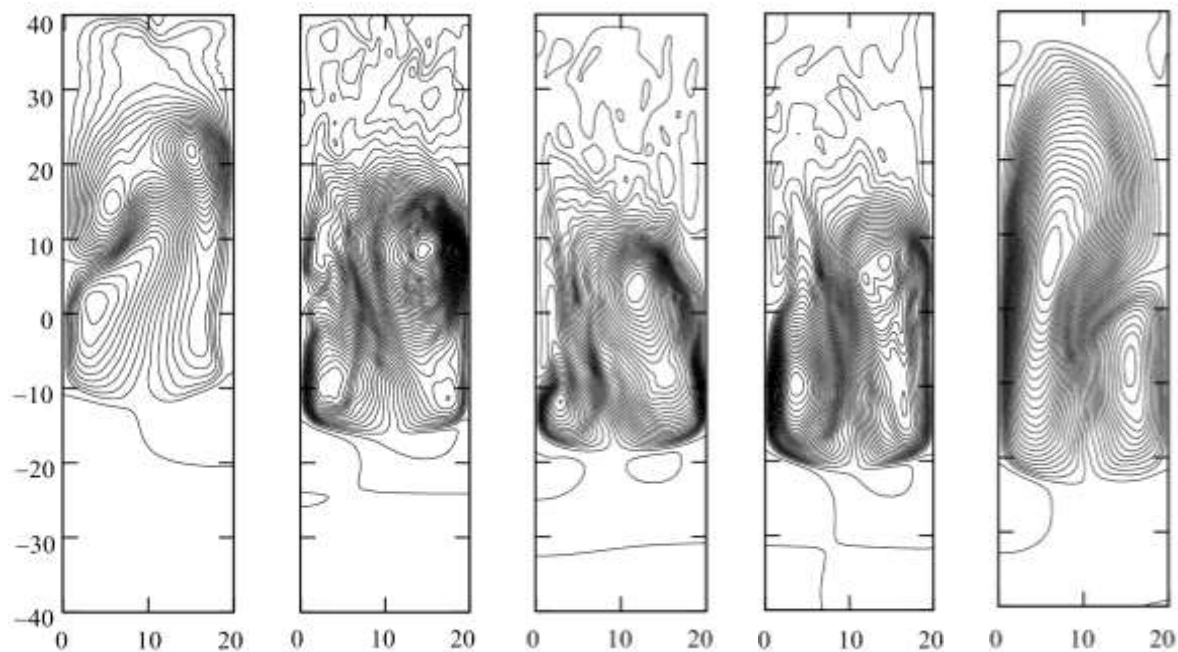


Рис. 6. Продолжение

К моменту перехода к спокойному развитию верхняя часть системы становится квазиоднородной (Рис. 6,  $t = 1,0$ ), а нижняя, которая не участвует в конвективном движении, остаётся однородной. Система распадается на две зоны с характерными значениями плотности, разделённые узкой границей скачка плотности. Облегчённая зона фронта реакции продолжает продуцироваться, но линии фронта прижимаются теперь к краям кюветы. Движение жидкости приобретает близкий к стационарному характер и выглядит как два крупных вихря, которые вращаются в противоположные стороны так, что в центре полости к фронту подтягивается свежая кислота, а продукт реакции по краям уносится вверх и перемешивается там. Зависимость на рисунке 4 показывает, что приобретённое новое состояние является устойчивым. Скачок плотности сравнительно быстро перемещается вниз.

#### 4. Обсуждение результатов и заключение

Достоин обсуждения вопрос, который часто задаётся авторам работы: не является ли исследуемое явление разновидностью детонационной волны, которая наблюдается в задачах горения? Ведь в обоих случаях рассматриваются химические реакции, что должно роднить эти задачи. Есть и другие сходства. Например, известно о двух типах горения — медленном стационарном (дефлаграция) и быстром с большим энерговыделением и формированием ударной волны (детонация). Это похоже на введённую в работе классификацию диффузионно- и конвективно-управляемой реакций.

Однако попытка сформулировать явление в терминах детонации мало что добавляет к пониманию эффекта. Волна детонации обычно определяется как особая разновидность разрывных газодинамических течений [35]. Если в среде возможно протекание экзотермической реакции, то в ней может возникнуть самоподдерживающийся ударный разрыв, за фронтом которого непрерывно инициируется химическая реакция вследствие нагрева при адиабатическом сжатии. То есть цепочка событий такая: сначала система выводится из равновесия и каким-то образом продуцирует в газе ударную волну; затем волна за счёт сильного адиабатического сжатия в спутном потоке поджигает в среде экзотермическую реакцию, интенсивное тепловыделение которой поддерживает волну детонации, заставляя её двигаться дальше. При этом надо учитывать, что волны детонации являются по-настоящему сверхзвуковыми: обычно их скорости достигают нескольких километров в секунду. В этом и заключаются главные различия с рассмотренной здесь задачей. Во-первых, в ней скачок плотности формируется даже в изотермическом случае. Тепловыделение реакции не является принципиальной причиной для появления CDD конвекции. В эксперименте эффект наблюдался даже при почти полном отводе тепла из кюветы за счёт высокотеплопроводных стенок. Кроме того, численные расчёты показывают также, что этот режим конвекции воспроизводится без учёта тепловыделения. Во-вторых, когда упоминается термин «ударная волна плотности», речь идёт о формальном соответствии уравнений движения. Критическая скорость, выше которой образуется разрыв плотности, для пары азотная кислота–гидроксид натрия составляет

$$c^* = \sqrt{Sc} = \sqrt{\frac{v}{D_{a0}}} \approx 17,8, \quad (51)$$

в размерных единицах это всего 0,0055 см/с. Поэтому, на взгляд авторов данной работы, для объяснения эффекта гораздо продуктивнее рассуждать в направлении математически формального соответствия уравнений движения, пример которого даётся классической аналогией между уравнениями движения поверхностных гравитационных волн на «мелкой воде» и уравнениями газодинамики. Действия, предпринятые в этом направлении, позволили показать, что при определённых упрощающих обстоятельствах уравнения хемоконвекции, действительно, можно свести к уравнениям поверхностных волн Сен-Венана.

В конечном итоге последовательность событий, которая приводит в рассматриваемой системе к формированию волн плотности разрывного типа, выглядит так: фронтальная реакция нейтрализации, протекая в жидкой среде смешивающихся растворов, способствует сложной стратификации среды по плотности вследствие концентрационно-зависимой диффузии реагентов. Стратификация характеризуется появлением в реакционной зоне карманов плотности. Важным условием того, чтобы эта конфигурация стала работать, является наличие силы тяжести, ориентированной перпендикулярно фронту реакции. В состоянии невесомости, разумеется, эффект не может наблюдаться, так как конвективное движение развиваться в этих условиях не сможет (интересный вопрос об эффекте в переменном инерционном поле остаётся открытым). Если это условие выполнено, то конвекция возникает. Процесс характеризуется мало интенсивным движением жидкости и диффузионно-управляемым режимом протекания реакции, если параметр  $k_p$ , определённый как отношение плотности реакционной зоны к плотности верхнего слоя, больше единицы. Если же значение параметра становится меньше единицы, то наблюдается конвективно-управляемый режим реакции. Физически это заключается в схлопывании карманов плотности, что сопровождается многократным удлинением линии фронта реакции и интенсивным перемешиванием. Сильное возмущение, вызванное этими процессами, приводит к формированию разрывного поля плотности, которое быстро (в смысле критической скорости (51)) движется в среде. Волна способствует стремительному выгоранию реагентов. Сопоставление экспериментальных данных из [19, 21, 22] и настоящей работы с теоретическими результатами показывает их хорошее согласование как качественное, так и количественное.

Авторы благодарны В.В. Пухначёву, Е.А. Кузнецову, А.И. Мизёву, К.Г. Костареву и многим другим коллегам за плодотворные дискуссии по теме работы. Теоретическая часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6990.2017/8.9 в рамках госзадания), экспериментальная часть поддержана грантом РФФИ (проект № 18-31-00308-мол\_a).

## Литература

1. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 272 с.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
3. Pismen L.M. Patterns and interfaces in dissipative dynamics. Berlin/Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2006. 373 p.
4. Quincke G. Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen // Ann. Phys. 1888. Vol. 271. No. 12. P. 580-642. [DOI](#)
5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
6. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запryanov А.Д., Вязьмин А.Д., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. М.: Квантум, 1996. 336 с.
7. Dupeyrat M., Nakache E. 205 – Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface // Bioelectrochem. Bioenerg. 1978. Vol. 5. No. 1. P. 134-141. [DOI](#)
8. Belk M., Kostarev K.G., Volpert V., Yudina T.M. Frontal photopolymerization with convection // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. No. 37. P. 10292-10298. [DOI](#)
9. Брауун Д.А., Де Вум А. Об управлении хемоконвективными структурами в плоском реакторе // ЖТФ. 2008. Т. 78, № 2. С. 6-13. (English version [DOI](#))
10. Карлов С.П., Казенин Д.А., Баранов Д.А., Волков А.В., Полянин Д.А., Вязьмин А.В. Межфазные эффекты и макрокинетика хемосорбционных процессов при поглощении CO<sub>2</sub> водными растворами щелочей и аминов // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 5. С. 775-791. (English version [DOI](#))
11. Thomson P.J., Batey W., Watson R.J. Interfacial activity in two phase systems UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-TBP/OK // Proc. of the Extraction '84: Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science. Dounreay, Scotland, November 27-29, 1984. Vol. 88. P. 231-244.
12. Wylock C., Rednikov A., Haut B., Colinet P. Nonmonotonic Rayleigh-Taylor instabilities driven by gas-liquid CO<sub>2</sub> chemisorption // J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 118. No. 38. P. 11323-11329. [DOI](#)
13. Asad A., Yang Y.H., Chai C., Wu J.T. Hydrodynamic Instabilities Driven by Acid-base Neutralization Reaction in Immiscible System // Chin. J. Chem. Phys. 2010. Vol. 23. No. 5. P. 513-520. [DOI](#)

14. *Almarcha C., R'Honi Y., De Decker Y., Trevelyan P.M.J., Eckert K., De Wit A.* Convective mixing induced by acid-base reactions // *J. Phys. Chem. B.* 2011. Vol. 115. No. 32. P. 9739-9744. [DOI](#)
15. *Eckert K., Acker M., Shi Y.* Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features // *Phys. Fluid.* 2004. Vol. 16. No. 2. P. 385-399. [DOI](#)
16. *Almarcha C., Trevelyan P.M.J., Riolfo L.A., Zalts A., El Hasi C., D'Onofrio A., De Wit A.* Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1. No. 4. P. 752-757. [DOI](#)
17. *Eckert K., Grahn A.* Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. No. 22. P. 4436-4439. [DOI](#)
18. *Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A.* Buoyancy-driven instabilities around miscible  $A+B \rightarrow C$  reaction fronts: A general classification // *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 91 No. 2. 023001. [DOI](#)
19. *Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E.* Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 92. No. 1. 011003(R). [DOI](#)
20. *Антова Е.В., Брацун Д.А., Костарев К.Г., Мизев А.И., Мошева Е.А.* Конвективная неустойчивость в двухслойной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов // *Вычисл. мех. сплош. сред.* 2015. Т. 8, № 4. С. 345-358. [DOI](#)
21. *Bratsun D.A., Stepkina O.S., Kostarev K.G., Mizev A.I., Mosheva E.A.* Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia // *Microgravity Sci. Technol.* 2016. Vol. 28. No. 6. P. 575-585. [DOI](#)
22. *Bratsun D., Mizev A., Mosheva E., Kostarev K.* Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids // *Phys. Rev. E.* 2017. Vol. 96. No. 5. 053106. [DOI](#)
23. *Брацун Д.А.* Внутренние волны плотности ударного типа, индуцированные хемоконвекцией в смешивающихся реагирующих жидкостях // *ПЖТФ.* 2017. Т. 43, № 20. С. 69-77. [DOI](#)
24. *Baroud C.N., Okkels F., Ménétrier L., Tabeling P.* Reaction-diffusion dynamics: Confrontation between theory and experiment in a microfluidic reactor // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 67. No. 6. 060104(R). [DOI](#)
25. *Koo Y.E.L., Kopelman R.* Space- and time-resolved diffusion-limited binary reaction kinetics in capillaries: experimental observation of segregation, anomalous exponents, and depletion zone // *J. Stat. Phys.* 1991. Vol. 65. No. 5-6. P. 893-918. [DOI](#)
26. *Koza Z., Taitelbaum H.* Motion of the reaction front in the  $A+B \rightarrow C$  reaction-diffusion system // *Phys. Rev. E.* 1996. Vol. 54. No. 2. R1040(R). [DOI](#)
27. *Rongy L., Trevelyan P.M.J., De Wit A.* Dynamics of  $A+B \rightarrow C$  reaction fronts in the presence of buoyancy-driven convection // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. No. 8. 084503. [DOI](#)
28. *Rongy L., Trevelyan P.M.J., De Wit A.* Influence of buoyancy-driven convection on the dynamics of  $A+B \rightarrow C$  reaction fronts in horizontal solution layers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. Vol. 65. No. 7. P. 2382-2391. [DOI](#)
29. *Демин В.А., Попов Е.А.* Об оценке числа Дамкёлера в хемоконвективных задачах // *Вест. Перм. ун-та. Сер. Физика.* 2015. Т. 2, № 30. С. 44-50.
30. *Isaachsen I.* Innere Vorgänge in strömenden Flüssigkeiten und Gasen // *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure.* 1911. Vol. 55. P. 428-431.
31. *Ландау Л.Д., Lifshits E.M.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1986. Т. VI. Гидродинамика. 736 с.
32. *Te Chow V.* Open-channel hydraulics. New York: McGraw-Hill, 1959. 698 p.
33. *Петросян А.С.* Дополнительные главы теории мелкой воды. М.: ИКИ РАН, 2014. 64 с.
34. *Bratsun D.A.* On Rayleigh-Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems // *Microgravity Sci. Technol.* 2014. Vol. 26. No. 5. P. 293-303. [DOI](#)
35. *Зельдович Я.Б., Семенов Н.Н.* Теория горения и детонации газов. М.: АН СССР, 1944. 71 с.

## References

1. Loskutov A. Yu., Mikhailov A.S. *Vvedeniye v sinergetiku* [Introduction to synergetics]. Moscow, Nauka, Fizmatlit, 1990. 272 p.
2. Nikolis G., Prigozhin I. *Samoorganizatsiya v neravnoesnykh sistemakh* [Self-organizing in nonequilibrium systems]. Moscow, Mir, 1979. 512 p.
3. Pismen L.M. *Patterns and interfaces in dissipative dynamics*. Berlin/Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2006. 373 p.
4. Quincke G. Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen. *Ann. Phys.*, 1888, vol. 271, no. 12, pp. 580-642. [DOI](#)
5. Levich V.G. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1962. 700 p.
6. Kutepov A.M., Polyaniin A.D., Zapryanov A.D., Vyaz'min A.D., Kazenin D.A. *Khimicheskaya gidrodinamika. Spravochnoye posobiye* [Chemical hydrodynamics. Reference Manual]. Moscow, Kvantum, 1996. 336 p.
7. Dupeyrat M., Nakache E. 205 – Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1978, vol. 5, no. 1, pp. 134-141. [DOI](#)
8. Belk M., Kostarev K.G., Volpert V., Yudina T.M. Frontal photopolymerization with convection. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol. 107, no. 37, pp. 10292-10298. [DOI](#)
9. Bratsun D.A., De Wit A. Control of chemoconvective Structures in a slab reactor. *Tech. Phys.*, 2008, vol. 53, no. 2, pp. 146-153. [DOI](#)
10. Karlov S.P., Kazenin D.A., Baranov D.A., Volkov A.V., Polyaniin D.A., Vyaz'min A.V. Interphase effects and macrokinetics of chemisorption in the absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of alkalis and amines. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 81, no 5, pp. 665-679. [DOI](#)
11. Thomson P.J., Batey W. Watson R.J. *Proc. of the Extraction '84: Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science*. Dounreay, Scotland, November 27-29, 1984. Vol. 88, pp. 231-244.

12. Wylock C., Rednikov A., Haut B., Colinet P. Nonmonotonic Rayleigh-Taylor instabilities driven by gas-liquid CO<sub>2</sub> chemisorption. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, no. 38, pp. 11323-11329. [DOI](#)
13. Asad A., Yang Y.H., Chai C., Wu J.T. Hydrodynamic instabilities driven by acid-base neutralization reaction in immiscible system. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 23, no. 5, pp. 513-520. [DOI](#)
14. Almarcha C., R'Honi Y., De Decker Y., Trevelyan P.M.J., Eckert K., De Wit A. Convective mixing induced by acid-base reactions. *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, no. 32, pp. 9739-9744. [DOI](#)
15. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features. *Phys. Fluid.*, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 385-399. [DOI](#)
16. Almarcha C., Trevelyan P.M.J., Riolfo L.A., Zalts A., El Hasi C., D'Onofrio A., De Wit A. Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 752-757. [DOI](#)
17. Eckert K., Grahn A. Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, no. 22, pp. 4436-4439. [DOI](#)
18. Trevelyan P.M.J., Almarcha C. and De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible A+B→C reaction fronts: A general classification. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 91, no. 2, 023001. [DOI](#)
19. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids. *Physical Review E*, 2015, vol. 92, no. 1, 011003(R). [DOI](#)
20. Aitova E.V., Bratsun D.A., Kostarev K.G., Mizev A.I., Mosheva E.A. Convective instability in a two-layer system of reacting fluids with concentration-dependent diffusion. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 2016, vol. 57, no 7, pp. 1226-1238. [DOI](#)
21. Bratsun D.A., Stepinkina O.S., Kostarev K.G., Mizev A.I., Mosheva E.A. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia. *Microgravity Sci. Technol.*, 2016, vol. 28, no. 6, pp. 575-585. [DOI](#)
22. Bratsun D., Mizev A., Mosheva E., Kostarev K. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids. *Phys. Rev. E*, 2017, vol. 96, no. 5, 053106. [DOI](#)
23. Bratsun D.A. Internal density waves of shock type induced by chemoconvection in miscible reacting liquid. *Tech. Phys. Lett.*, 2017, vol. 43, no. 10, pp. 944-947. [DOI](#)
24. Baroud C.N., Okkels F., Ménétrier L., Tabeling P. Reaction-diffusion dynamics: Confrontation between theory and experiment in a microfluidic reactor. *Phys. Rev. E*, 2003, vol. 67, no. 6, 060104(R). [DOI](#)
25. Koo Y.E.L., Kopelman R. Space-and time-resolved diffusion-limited binary reaction kinetics in capillaries: experimental observation of segregation, anomalous exponents, and depletion zone. *J. Stat. Phys.*, 1991, vol. 65, no. 5-6. pp. 893-918. [DOI](#)
26. Koza Z., Taitelbaum H. Motion of the reaction front in the A+ B → C reaction-diffusion system. *Phys. Rev. E*, 1996, vol. 54, no. 2, R1040(R). [DOI](#)
27. 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, no. 8, 084503. [DOI](#)
28. Rongy L., Trevelyan P.M.J., De Wit A. Influence of buoyancy-driven convection on the dynamics of A+ B→ C reaction fronts in horizontal solution layers. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, vol. 65, no. 7, pp. 2382-2391. [DOI](#)
29. Demin V.A., Popov E.A. The estimation of Damkohler number in chemiconvective problems. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika – Bulletin of Perm University. Physics*, 2015, vol. 2, no. 30, pp. 44-50.
30. Isaachsen I. Innere Vorgänge in strömenden Flüssigkeiten und Gasen [Internal processes in flowing liquids and gases]. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure – Journal of the Association of German Engineers*, 1911, vol. 55, pp. 428-431.
31. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika* [Course of Theoretical Physics]. Moscow, Nauka, 1986, vol. VI. *Gidrodinamika* [Fluid Mechanics]. 736 p.
32. Te Chow V. *Open-channel hydraulics*. New York, McGraw-Hill, 1959. 698 p.
33. Petrosyan A.S. *Dopolnitel'nye glavy teorii melkoj vody*. Moscow, IKI RAN, 2014. 64 p.
34. Bratsun D.A. On Rayleigh-Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems. *Microgravity Sci. Technol.*, 2014, vol. 26, no. 5, pp. 293-303. [DOI](#)
35. Zel'dovich Ya.B., Semenov N.N. *Teoriya goreniya i detonacii gazov* [Theory of combustion and detonation of gases]. Moscow, AN SSSR, 1944. 71 p.

Поступила в редакцию 07.08.2018; опубликована в электронном виде 22.10.2018

---

#### Сведения об авторах

Брацун Дмитрий Анатольевич, дфмн, доц., зав. каф., Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, Пермь, Комсомольский пр., д. 29; e-mail: dmitribratsun@rambler.ru

Мошева Елена Александровна, кфмн, мнс, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1; e-mail: mosheva@icmm.ru