

DOI: [10.7242/1999-6691/2018.11.4.36](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2018.11.4.36)

УДК 532.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ МАРАНГОНИ ОДНОРОДНОЙ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ МЕЖФАЗНУЮ ГРАНИЦУ В УСЛОВИЯХ НЕВЕСОМОСТИ

Р.В. Бирих, М.О. Денисова, К.Г. Костарев

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

В двумерной постановке исследован процесс диффузии поверхностно-активного вещества (ПАВ) сквозь вертикальную межфазную границу в системе двух несмешивающихся жидкостей, заполняющих горизонтальный канал. Изначально плотности базовых жидкостей выравнены по плотности с ПАВ, поэтому все дальнейшие изменения плотности в системе обуславливаются только эффектом контракции. При неоднородной диффузии межфазное натяжение является функцией локальной концентрации ПАВ, что приводит к развитию конвекции Марангони. Вследствие нахождения в системе неконтролируемых поверхностно-активных примесей капиллярное движение зарождается пороговым образом. Показано, что на начальном этапе, несмотря на наличие гравитации, конвекция Марангони имеет вид серии периодически возникающих парных вихрей, симметрично расположенных относительно оси канала (как в условиях невесомости). По мере роста вертикального перепада плотности в канале число пар вихрей сокращается до одной. Для верификации результатов численного моделирования выполнен натурный эксперимент, в ходе которого визуализирована структура течений и полей концентрации ПАВ вблизи межфазной границы. Исследована динамика колебательного режима конвекции. Продемонстрировано качественное совпадение данных численного и натурального экспериментов. Для ряда значений чисел Марангони и Грасгофа приведен вид полей концентрации ПАВ и функции тока в канале, а также зависимость максимального значения функции тока от времени. Обнаружено, что в системе несмешивающихся жидкостей и растворимого ПАВ при условии их равной плотности при достаточно больших числах Марангони $Ma \geq 50000$ диффузионный процесс приводит к развитию неустойчивости даже в отсутствие эффекта контракции.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, межфазная граница, диффузия, моделирование невесомости, контракция; конвекция Марангони, колебательный режим

MODELING OF THE MARANGONI INSTABILITY OF UNIFORM DIFFUSION THROUGH THE INTERPHASE BOUNDARY IN WEIGHTLESSNESS CONDITIONS

R.V. Birikh, M.O. Denisova and K.G. Kostarev

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

In this paper, the process of surfactant diffusion through the vertical interphase boundary in the system of two immiscible liquids filling a horizontal channel was studied in a two-dimensional formulation. Densities of the base liquids were initially set equal to the surfactant density. Therefore, all subsequent changes of density in the system were caused only by the effect of contraction. At the nonuniform diffusion, the interfacial tension is the function of the local surfactant concentration, which gives rise to the Marangoni convection. Since the system contained uncontrolled surface-active impurities, the capillary flow was initiated in a threshold manner. It was shown that at the initial stage, despite the action of the gravitational force, the Marangoni convection occurred in the form of a series of periodic, paired vortices located symmetrically about the channel axis (the same as under zero gravity). As the vertical density difference increased, the number of vortex pairs reduced to a single pair. The results of numerical simulation were verified by performing a full-scale experiment, during which visualization of the flow structure and surfactant concentration fields near the interface was realized. The dynamics of the oscillatory convection mode was studied. The analysis of the results of the numerical and full scale experiments revealed their qualitative agreement. For a few values of the Marangoni and Grashof numbers, the patterns of surfactant concentration fields and stream functions were constructed in addition to the plot of variation of the stream function maximum versus time. It was found that at rather high values of the Marangoni number ($Ma \geq 50000$) the diffusion process in the system of immiscible liquids and a soluble surfactant of equal densities leads to the onset of instability even in the absence of the contraction effect.

Key words: surface-active substance, interphase boundary, diffusion, modeling of weightlessness, contraction, Marangoni convection, oscillatory mode

1. Введение

Основной проблемой лабораторного моделирования гидродинамических процессов в условиях невесомости является невозможность полностью избавиться от влияния гравитации. При этом традиционно за основу берется число Грасгофа $Gr = g \Delta \rho h^3 / \rho_0 \nu^2$, где g — ускорение свободного падения, $\Delta \rho$ — характерный перепад плотности в жидкости или системе жидкостей, h — вертикальный размер жидкого объема, ρ_0 — начальная плотность жидкостей системы, ν — кинематическая вязкость [1–3]. В большинстве случаев используется изменение двух параметров: $\Delta \rho$ — в задачах гидростатики, и h — в конвективных задачах.

Снижение перепада плотности жидкостей, входящих в систему, позволяет оценить форму и поведение жидких объемов в условиях микрогравитации. Впервые подобный подход («гидроневесомость») был

применен Ж. Плато в 1840 г. при изучении формы капель, находящихся во вращающейся жидкости [4]. Для реализации данного подхода в основном создают вертикальный градиент плотности, при котором капля сама находит положение равной плотности [5, 6]. Необходимо отметить, что достижение каплей плотности, одинаковой с окружающей средой, не препятствует возникновению гравитационной конвекции внутри самой капли, если сквозь межфазную границу происходит диффузия жидкости с плотностью, отличной от плотности других компонентов системы. В частности, именно развитием релей-тейлоровской неустойчивости вследствие диффузии объясняется эффект «опрокидывания» капли двухкомпонентной смеси, взвешенной в стратифицированном по плотности растворе [7].

Уменьшение вертикального размера h позволяет эффективно влиять на интенсивность гравитационной конвекции при сохранении неизменными всех прочих физико-химических свойств среды. Однако надо помнить, что в эксперименте снижение числа Грасгофа за счет вариации h возможно только до определенного предела. Данный предел обуславливается как разрешающей способностью экспериментальной установки, так и необходимостью соблюдения постоянства соотношения областей преобладания гравитационной и капиллярной (или иной не обусловленной гравитацией) конвекции. Нарушение последнего условия приведет моделирование к потере адекватности.

В свое время для моделирования условий микрогравитации предпринимались попытки подбора иных параметров. Так, в [8] в качестве безразмерного параметра предложено использовать число Мортон $Mo = \eta^4 g / \rho_0 \sigma_0^3$, где σ_0 — поверхностное натяжение, η — динамическая вязкость. При этом для достижения подобия двух неизотермических гидродинамических процессов необходимым и достаточным условием служит равенство соответствующих чисел: Mo , $\beta \Delta T$, $\sigma_T \Delta T$, Pr и Sc , где β и σ_T — коэффициенты теплового расширения и изменения поверхностного натяжения, а Pr и Sc — числа Прандтля и Шмидта. Однако основная идея данного подхода — замена рабочей жидкости из космического эксперимента другой, отвечающей наземному моделированию в измененных температурных условиях, — является не реализуемой на практике ввиду отсутствия пар жидкостей с равными значениями Pr и Sc .

Вследствие большого количества используемых критериев подобия, включающих физико-химические свойства жидкостей, вызывает сомнения и подход, предложенный в [9]. Напротив, для описания взаимодействия свободной и термо- [10], а также концентрационно-капиллярной [11] конвекции при различных уровнях гравитации успешно применено динамическое число Бонда $Bo = Ra/Ma$, где Ra и Ma — числа Релея и Марангони. Однако приведенный подход тоже оказывается ограниченным, если учитывать пороговый характер возникновения конвекции Марангони в реальных условиях из-за наличия неконтролируемых поверхностно-активных примесей [12]. В этом случае оптимальным выглядит сохранение в качестве критерия подобия числа Грасгофа.

Недавно (см. [13]) для задач диффузии в системе несмешивающихся жидкостей предложен дополнительный путь снижения величины числа Грасгофа. Он заключается в первоначальном выравнивании плотностей базовых жидкостей по обе стороны межфазной границы по плотности диффундирующей жидкости. Все дальнейшие вариации плотности в этой ситуации связаны только с эффектом контракции, суть которого состоит в неаддитивном изменении объема в результате поглощения или диффузии одного из компонентов системы либо совершения системой фазового перехода. Причиной контракции служит изменение межмолекулярного расстояния и формирование пространственной структуры (при смене состояния системы), либо «переупаковка» молекул базового компонента жидкой смеси при появлении или исчезновении второго компонента. Как показывают оценки, перепады плотности, возникающие вследствие контракции, могут достигать величины, достаточной для инициирования свободной конвекции. Но чаще всего они все-таки примерно на порядок меньше, чем в случае диффузии в системе с изначально произвольной плотностью базовых жидкостей. Таким образом, использование систем жидкостей равной плотности для моделирования гидродинамики микрогравитации можно считать целесообразным, если полагать число Грасгофа достаточно малым и требовать геометрического подобия систем, а также равенства соответствующих значений чисел Марангони и Шмидта, так как в нестационарных условиях существенным становится соотношение вязкого и диффузионного времен. Целью данной работы является иллюстрация возможностей данного подхода.

2. Математическая модель

Рассмотрим в двумерной постановке задачу концентрационной конвекции в плоском канале (L и h — длина и высота канала), заполненном однородной жидкостью. На одном из его концов помещается не растворимая в основной жидкости капля другой жидкости (ширина капли d), полностью перекрывающая канал и содержащая поверхностно-активное вещество (ПАВ). В представляемом ниже эксперименте канал заполнялся водным раствором хлористого натрия (базовой жидкостью 1). Для создания капли использовалась смесь хлорбензола и бензола (базовая жидкость 2), а также уксусной кислоты. Плотности базовых жидкостей выравнены по плотности кислоты ρ_0 . Кислота обладает

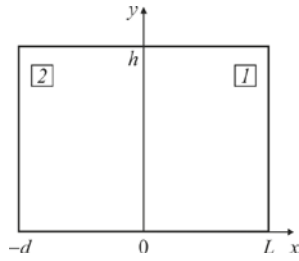


Рис. 1. Геометрия области: 1 – канал, заполненный базовой жидкостью; 2 – капля

наименьшим по отношению к названным жидкостям поверхностным натяжением, поэтому является для них ПАВ. Поверхностное натяжение при неоднородной диффузии становится функцией концентрации c уксусной кислоты $\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 c$ (здесь σ_0 и σ_1 — межфазное натяжение и концентрационный коэффициент его изменения) и может оказаться причиной движения жидкости (конвекции Марангони). Для простоты численной модели предполагается, что граница между жидкостью в канале и каплей плоская. Геометрия области изображена на рисунке 1.

Особенность рассматриваемой системы жидкостей состоит в том, что базовые жидкости практически нерастворимы друг в друге, и сохраняли бы плотность постоянной в процессе экстракции и растворения кислоты, если бы не эффект контракции. Это изменение плотности в первом приближении можно считать пропорциональным

изменению концентрации ПАВ: $\rho = \rho_0(1 - \beta^{(i)} \cdot \Delta c)$, где $\beta^{(i)}$ — коэффициенты «объемного расширения» жидкостей, связанные с эффектом контракции.

Как показал выполненный эксперимент, диффузия кислоты из тройной смеси приводит к временному увеличению плотности образующейся «обедненной» (бинарной) смеси, то есть уксусную кислоту в ее уравнении движения можно рассматривать как легкую примесь. Растворение уксусной кислоты в воде и водных растворах сопровождается положительной контракцией, значит, для жидкости в канале 1 уксусную кислоту в уравнениях конвекции следует рассматривать как тяжелую примесь. Соответственно, возникающая в результате контракции неоднородность плотности приводит в поле силы тяжести к развитию гравитационной конвекции как в капле, так и в канале.

Полная система уравнений свободной конвекции в приближении Буссинеска в безразмерных переменных «функция тока ψ , вихрь ϕ и концентрация c » имеет вид [14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial y} \frac{\partial \phi^{(i)}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial x} \frac{\partial \phi^{(i)}}{\partial y} &= \nu_i \Delta \phi^{(i)} - Gr_i \frac{\partial c^{(i)}}{\partial x}, & \Delta \psi^{(i)} &= -\phi^{(i)} & (i=1,2), \\ \frac{\partial c^{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial y} \frac{\partial c^{(i)}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial x} \frac{\partial c^{(i)}}{\partial y} &= D_i Sc^{-1} \Delta c^{(i)} & (i=1,2), \\ Gr_i &= g \beta^{(i)} C_0 h^3 / (\nu^{(1)})^2, & Sc &= \nu^{(1)} / D^{(1)}, \\ \nu_1 &= 1, & \nu_2 &= \nu^{(2)} / \nu^{(1)}, & D_1 &= 1, & D_2 &= D^{(2)} / D^{(1)}. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь: $Gr_1 \leq 0$, $Gr_2 \geq 0$ и Sc — числа Грасгофа и Шмидта; C_0 — максимальное значение концентрации ПАВ в начальном состоянии; $\nu^{(i)}$ и $D^{(i)}$ — коэффициенты кинематической вязкости и диффузии жидкостей. В качестве единиц измерения взяты: h — для расстояния, $h^2/\nu^{(1)}$ — для времени, $\nu^{(1)}$ — для функции тока, C_0 — для концентрации. В условиях невесомости при описании конвекции значения чисел Грасгофа нужно положить равными нулю.

Обсудим граничные условия. Верхнюю, нижнюю и левую границы канала полагаем твердыми и непроницаемыми для вещества:

$$x = -d: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0; \tag{2}$$

$$y = 0,1: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0. \tag{3}$$

Правая граница жидкости в канале в эксперименте соприкасается с большим объемом раствора хлористого натрия, поэтому на ней поставим следующие условия:

$$x = L: \quad \psi = 0, \quad \phi = 0, \quad c = 0. \tag{4}$$

Межфазную границу жидкостей считаем плоской, не проницаемой для базовых жидкостей, но допускаем, что через нее имеется диффузионный поток ПАВ (в эксперименте — уксусной кислоты, которая неограниченно растворяется в водном растворе):

$$x = 0: \quad \psi_i = 0, \quad c_i = c_2, \quad D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}. \quad (5)$$

В принятой модели предполагается, что на поверхности раздела имеется пленка неконтролируемых поверхностно-активных примесей, мешающая движению границы. Капиллярная сила, связанная с возникающим в процессе неоднородной диффузии градиентом концентрации растворимого ПАВ, и вязкие напряжения на межфазной границе пытаются привести ее в движение, и это случится, когда в каком-либо месте сумма названных сил превысит пороговое значение P_0 , характеризующее прочность поверхностной пленки. После этого момента пленка разрушается, и касательная скорость межфазной границы становится отличной от нуля, что ведет к формированию течения, при котором капиллярная сила вновь уравнивается вязкими напряжениями. Запишем соответствующие происходящему граничные и начальные условия:

– для неподвижной границы

$$x = 0: \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x} = 0 \quad (6a)$$

с выражением, контролирующим неподвижность границы

$$\left| \varphi^{(1)} - \eta_2 \varphi^{(2)} + \text{Ma} \cdot \text{Sc}^{-1} \frac{\partial c}{\partial y} \right| < P_0; \quad (6b)$$

– для подвижной межфазной границы

$$x = 0: \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x}, \quad (7a)$$

$$\varphi^{(1)} - \eta_2 \varphi^{(2)} = \text{Ma} \cdot \text{Sc}^{-1} \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (7b)$$

Здесь: Ma — число Марангони, $\text{Ma} = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{C_0 h}{\eta^{(1)} D^{(1)}}$; $\eta_2 = \eta^{(2)} / \eta^{(1)}$, где $\eta^{(1)}$ и $\eta^{(2)}$ — динамические

вязкости жидкостей. При этом уравнение (7б) принципиально отличается от (6б), которое показывает возможность разрушения поверхностной пленки, когда капиллярная сила в некотором месте имеет одинаковое направление с вязкой силой (хотя их направления определяются разными причинами), а уравнение (7б) описывает баланс вязкого напряжения и капиллярной силы, который всегда имеет место на свободной границе;

– отсутствие посторонних неконтролируемых примесей на межфазной границе учитывается как $P_0 = 0$, и в этом случае используется условие (7б);

– в начальный момент времени жидкости покоятся; в области 1 (см. Рис. 1) ПАВ отсутствует; в капле 2 концентрация растворимого ПАВ всюду одинаковая и в безразмерном виде равна 1:

$$t = 0: \quad \psi = 0, \quad \varphi = 0, \quad c^{(1)} = 0, \quad c^{(2)} = 1.$$

3. Численная процедура

Поставленная нестационарная краевая задача (1)–(7) решалась методом конечных разностей в областях 1 и 2 на квадратных сетках 40×40 по неявной схеме Кранка–Николсон для уравнений с производной по времени. Решение уравнения Пуассона для функции тока находилось методом последовательной верхней релаксации. Отказ от геометрического подобия (в расчетах полагалось, что $d = L = 1$) с описанным ниже экспериментом связан с очень значительным увеличением времени счета (более чем в 20 раз при соблюдении подобия). Задачей численного эксперимента являлось качественное определение возможных режимов конвекции при малых значениях числа Грасгофа.

Начальное условие для концентрации ПАВ в области 2 в численном расчете было заменено на более гладкое условие:

$$t = 0: \quad c_{i,k}^{(2)} = 1 - \exp(-10 \cdot i / I_m),$$

где I_m — максимальный номер узла сетки по координате x в области 2. Выбранный коэффициент в показателе экспоненты придает достаточно быстрый рост концентрации ПАВ при удалении от межфазной границы.

Значения безразмерных параметров задачи были близкими к экспериментальным: $\nu_2 = 0,53$; $\eta_2 = 0,53$; $D_2 = 1,6$; $Sc = 1250$, $Gr_1 = -50$, $Gr_2 = 50$, $P_0 = 0,10$. Значения числа Марангони изменялось от 10^3 до $5 \cdot 10^5$.

4. Результаты численного эксперимента

В первых численных экспериментах исследовался процесс диффузии при отсутствии эффекта контракции, то есть при нулевых значениях числа Грасгофа. При $P_0 \neq 0$ в рассматриваемом диапазоне чисел Марангони наблюдалась однородная диффузия ПАВ, и никакого движения жидкости не возникало. При $P_0 = 0$ и значениях числа Марангони более 50000 в некоторый момент времени однородная диффузия становилась неустойчивой: вдоль границы раздела жидкостей появлялся градиент концентрации ПАВ, а вслед за ним — конвекция Марангони. Зависимость интенсивности движения жидкости в капле (максимальное значение функции тока) от времени для трех значений числа Марангони изображена на рисунке 2.

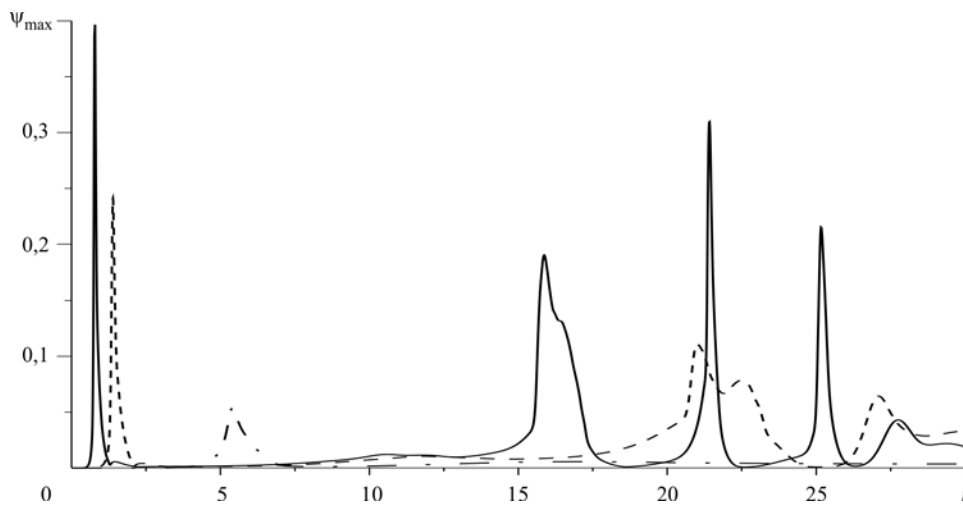


Рис. 2. Максимальное значение функции тока в капле в зависимости от времени при $Gr_1 = 0$, $Gr_2 = 0$ и $P_0 = 0$ и различных значениях числа Ma : $1 \cdot 10^5$ – штрихпунктирная линия; $3 \cdot 10^5$ – штриховая линия; $5 \cdot 10^5$ – сплошная линия

Для $Ma = 5 \cdot 10^5$ первая «вспышка» конвекции Марангони происходит в момент $t = 0,4$ и длится до $t = 1,2$. После этого наблюдается медленное движение по инерции до тех пор, пока близкая к однородной диффузия вновь не становится неустойчивой, а при $t = 15,5$ развивается второй цикл конвекции Марангони. Таким образом, время между первыми двумя «вспышками» конвекции Марангони в отсутствие гравитационной конвекции равно ~ 15 единицам безразмерного времени.

Изменение структуры движения со временем показано на рисунке 3. Движение жидкости и в канале, и в капле обусловлено движением межфазной поверхности и имеет одинаковую структуру с очень близкой по степени интенсивностью. Существенное изменение структуры движения следует после второй «вспышки» конвекции Марангони. Имеет место переход от движения в виде двух пар согласованных вихрей к одной паре, совершающей небольшие колебания вдоль границы раздела областей.

Рассмотрим влияние контракции на процесс диффузии. Вначале проанализируем течение при отсутствии пленки неконтролируемых примесей ($P_0 = 0$). Гравитационное конвективное движение возникает сразу, как только начинается процесс диффузии. Плотность жидкостей с обеих сторон межфазной границы, по сравнению с плотностью в остальном объеме, становится больше, в капле начинается движение по часовой стрелке, а в канале — против часовой стрелки. В результате создается вертикальный градиент ПАВ, который приводит к конвекции Марангони. Интенсивность течения в капле при $Gr_2 = 50$ для различных значений числа Марангони представлены на рисунке 4.

В обсуждаемом случае конвекция Марангони в нижней части межфазной границы поддерживает гравитационную конвекцию за счет увеличения интенсивности нижней пары вихрей и тормозит движение в верхней части канала. Структура конвективного течения и распределение концентрации ПАВ изображены на рисунке 5. Как видно, при интенсивном конвективном течении в канале и капле формируется вертикальная стратификация жидкости по плотности, и движение замедляется до момента,

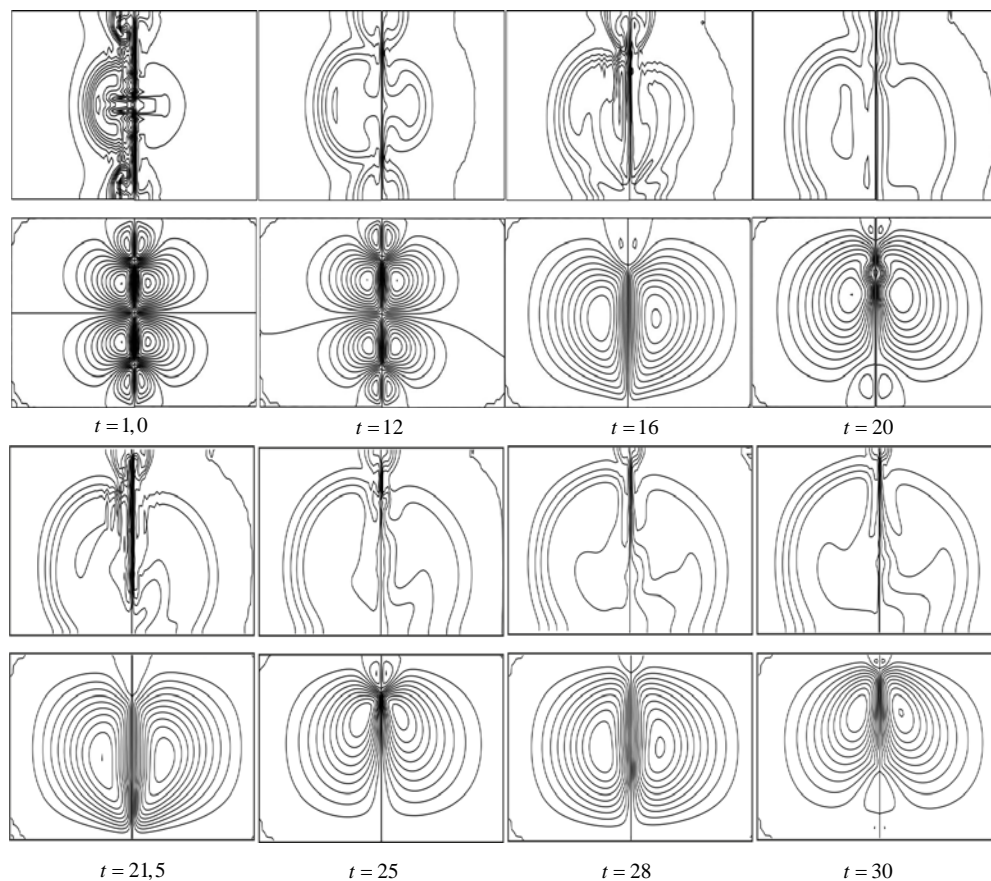


Рис. 3. Изолинии концентрации ПАВ (верхний ряд) и изолинии функции тока (нижний ряд) в указанные моменты времени для $Ma = 5 \cdot 10^5$, $Gr_1 = 0$, $Gr_2 = 0$, $P_0 = 0$

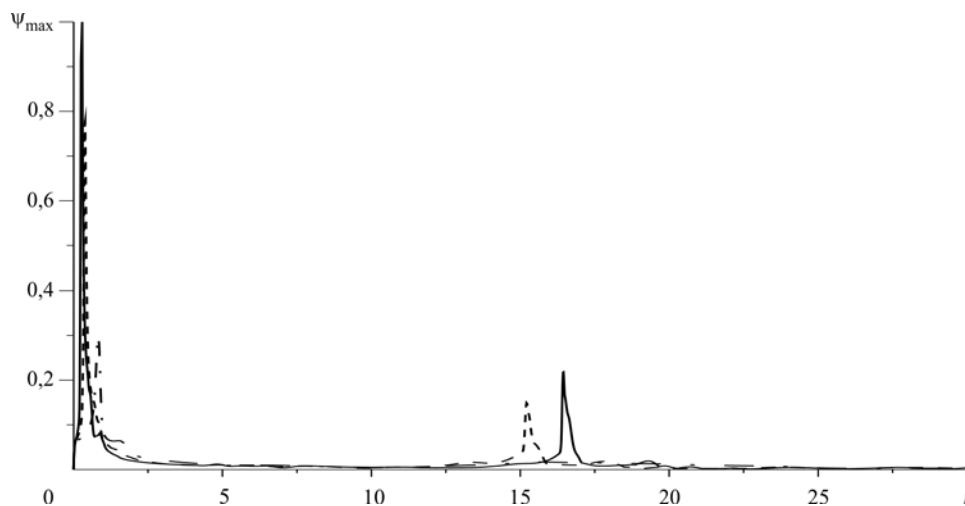


Рис. 4. Максимальное значение функции тока в капле в зависимости от времени при $Gr_1 = -50$, $Gr_2 = 50$, $P_0 = 0$ и различных значениях числа Ma : ($1 \cdot 10^5$ – штрихпунктирная; $3 \cdot 10^5$ – штриховая линия; $5 \cdot 10^5$ – сплошная линия)

пока при $t \sim 12$ не наступает неустойчивость диффузии, в результате которой развивается интенсивная конвекция Марангони ($t = 16$). В дальнейшем наблюдается еще несколько ее вспышек, например при $t = 20$, но значительно меньшей интенсивности.

Далее рассмотрим развитие процесса диффузии и конвективного движения, когда на границе раздела имеется пленка нерастворимых примесей, препятствующая движению. Вычисления проведены для предельного значения параметра $P_0 = 10$, который, напомним, характеризует прочность поверхностной

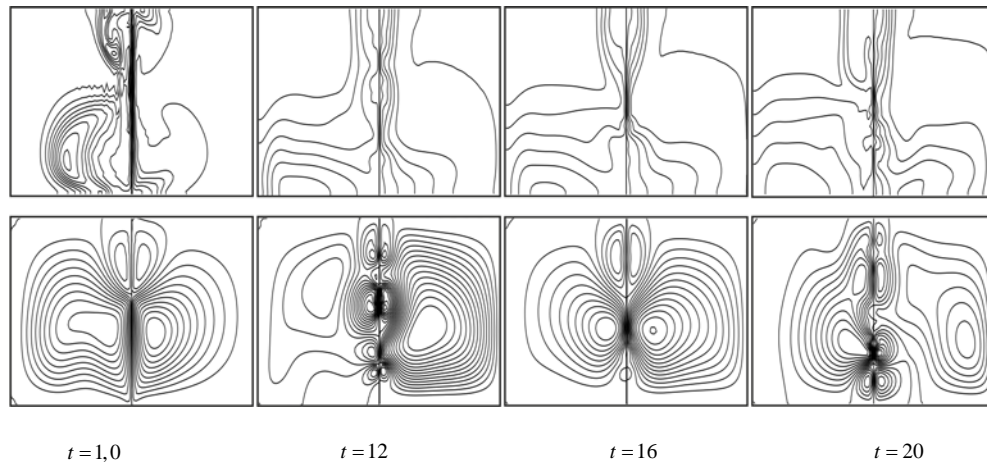


Рис. 5. Изолинии концентрации (верхний ряд) и изолинии функции тока (нижний ряд) в различные моменты времени для $Ma = 5 \cdot 10^5$, $Gr_1 = -50$, $Gr_2 = 50$, $P_0 = 0$

пленки примесей. Как показал расчет, это предельное напряжение достигается при $Ma = 5 \cdot 10^5$ в момент $t = 0,5$. До этого времени пленка предполагалась твердой, и конвективное движение через границу раздела не передавалось. В последующем развивается интенсивная конвекция Марангони и формируется вертикальная стратификация плотности, тормозящая движение. Изменение интенсивности движения со временем в капле демонстрирует рисунок 6. Вторая «вспышка» конвекции Марангони происходит при $t = 14$, и она — значительно меньшей интенсивности. Промежуток между этими «вспышками» конвекции составляет $\sim 13,5$ временных единиц.

Отличие рассматриваемого случая от предыдущего, в котором отсутствовала «бингамовская» пленка на границе раздела жидкостей, состоит в более медленном формировании вертикальной стратификации и, как следствие, в интенсификации вспышек концентрационно-капиллярной конвекции. Структура конвективного движения и распределение ПАВ в капле и канале изображены на рисунке 7. Конвекция Марангони представлена на кадрах, соответствующих $t = 1, 14$ и 20 .

Выполненные расчеты показали, что при достаточно больших числах Марангони ($Ma \geq 50000$) диффузионный процесс приводит к развитию неустойчивости в системе несмешивающихся жидкостей и растворимого ПАВ при условии их равной плотности даже в отсутствие эффекта контракции. Возникающее капиллярное движение носит осциллирующий характер и имеет по обе стороны межфазной границы одинаковую структуру с очень близкой интенсивностью движения. Учет контракции в отсутствие пленки нерастворимых поверхностно-активных примесей сразу приводит к вспышке интенсивной конвекции Марангони, причем при больших значениях Ma вторая вспышка капиллярного движения обуславливается неустойчивостью однородной диффузии. Приближение к реальным условиям физического эксперимента (наличие пленки примесей) ведет к формированию больших градиентов концентрации ПАВ в обеих областях и лишь потом — к пороговому появлению в них капиллярной конвекции.

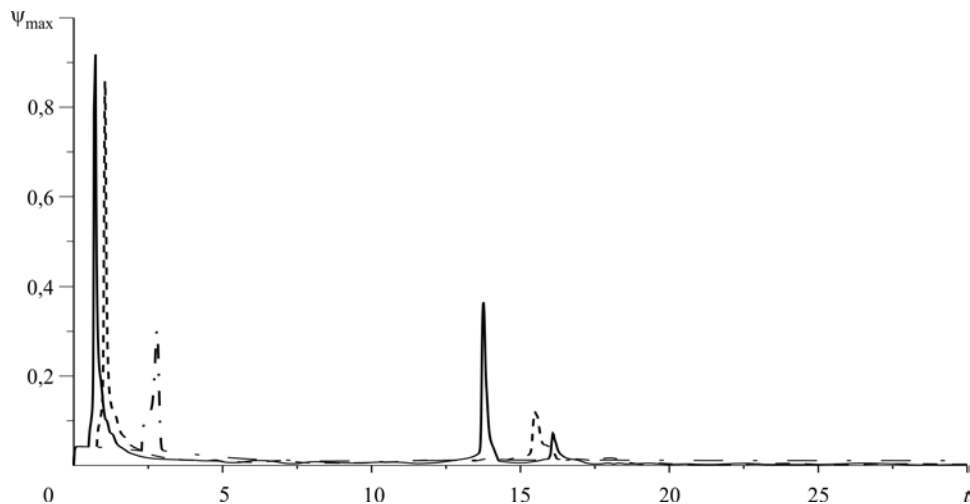


Рис. 6. Максимальное значение функции тока в капле в зависимости от времени при $Gr_1 = -50$, $Gr_2 = 50$, $P_0 = 10$ и различных значениях числа Ma : $1 \cdot 10^5$ – штрихпунктирная линия; $3 \cdot 10^5$ – штриховая линия; $5 \cdot 10^5$ – сплошная линия

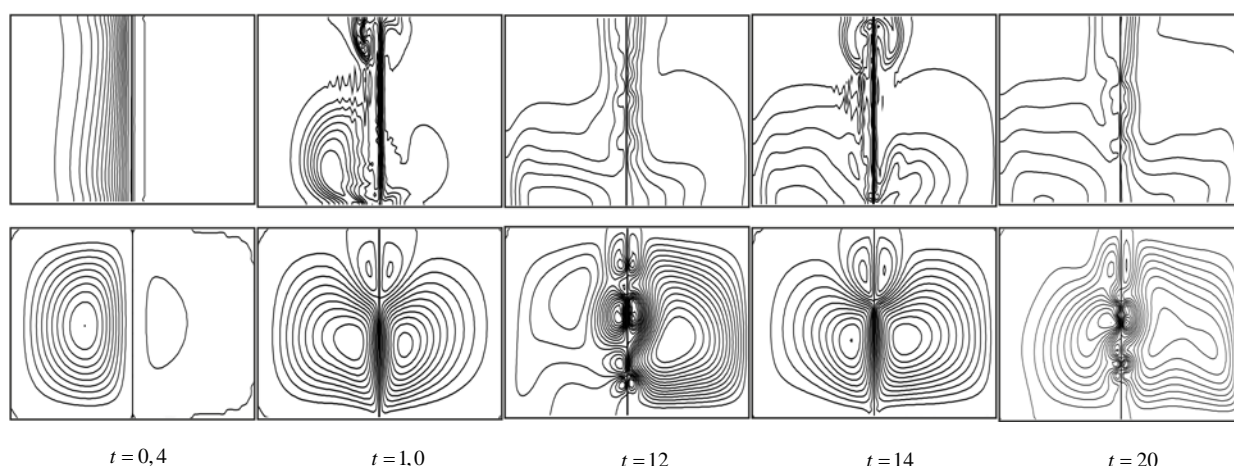


Рис. 7. Изолинии концентрации (верхний ряд) и изолинии функции тока (нижний ряд) в различные моменты времени для $Ma = 5 \cdot 10^5$, $Gr_1 = -50$, $Gr_2 = 50$, $P_0 = 10$

5. Методика лабораторного эксперимента

Целью натурального эксперимента было решение двух задач: верификации результатов численного моделирования и оценки роли контракции в развитии конвективного движения вблизи межфазной границы.

Остановимся более подробно на эффекте контракции на примере растворения уксусной кислоты в воде. На рисунке 8а приведены зависимости табличных и расчетных (в случае аддитивного смешивания) значений плотности раствора кислоты от ее массовой концентрации. Причиной наблюдаемого расхождения (Рис. 8б) является изменение межмолекулярного расстояния вследствие «переупаковки» молекул и образования/разрушения «шубы» из молекул одного компонента вокруг молекул другого компонента раствора при изменении концентрации одного из компонентов, например, в ходе процессов поглощения или растворения. Так как в основе контракции лежит межмолекулярное взаимодействие, то характерные времена установления равновесных (табличных) значений плотности составляют десятки часов, что в сотни раз больше характерных времен существования конвективного движения, возникающего при диффузии из конечного объема жидкой смеси. Соответственно, остается открытым вопрос: насколько сильно в действительности влияет эффект контракции на развитие конвекции при диффузии.

Экспериментально исследовано развитие конвекции, вызванной диффузией ПАВ в системе жидкостей изначально равной плотности, в горизонтальном канале с вертикальной межфазной границей. В качестве базовых (контактирующих) жидкостей использовались смесь бензола и хлорбензола (базовая жидкость 2) и водный раствор хлористого натрия (базовая жидкость 1). Исходные плотности базовых жидкостей равнялись плотности диффундирующего компонента, роль которого выполняла уксусная кислота. Изначально кислота была сосредоточена в бинарной смеси.

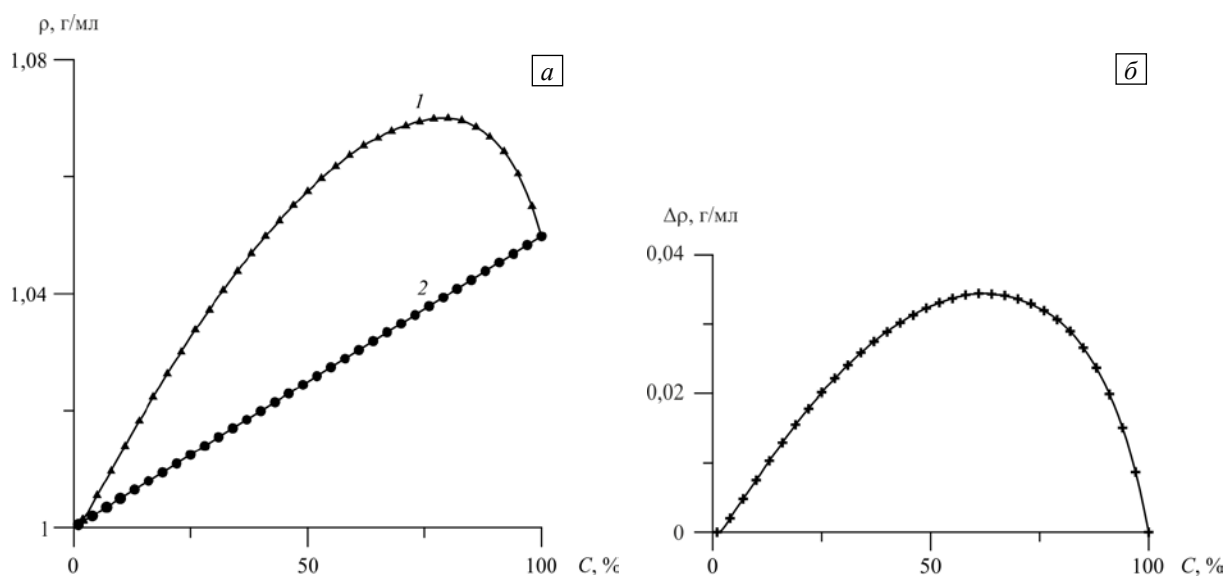


Рис. 8. Зависимость плотности уксусной кислоты в воде от концентрации при 20°C: 1 – табличные значения [15], 2 – расчетные значения при аддитивном смешивании (а); разность табличных и расчетных плотностей (б)

Как известно [15], плотность уксусной кислоты при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ составляет 1,042 г/мл. Для достижения этой же плотности массовая концентрация бензола в его смеси с хлорбензолом доводилась до $C_{01} = 21\%$. Концентрация хлористого натрия в воде имела значение $C_{02} = 7,2\%$ [15]. Плотность рабочих жидкостей определялась с помощью тензиометра «Сигма 701» KSV.

Для изучения структуры, эволюции полей концентрации и течений использован автоколлимационный интерферометр Физо с цифровой видеокамерой, подключенной к компьютеру (Рис. 9). Для проведения опытов выбрана кювета с прямоугольной полостью размером: $75 \times 26 \times 1,4 \text{ мм}^3$ (Рис. 10). Параллельными стеклянными вкладышами в полости образован горизонтальный канал высотой 2,6 мм, шириной 1,4 мм и протяженностью 36 мм. В кювете сделан ряд отверстий для заливки и слива жидкости 1, а также для установки подвижной перегородки 3 с целью первоначального разграничения жидкостей системы. Объем капли смеси был много меньше объема раствора (канал соединен с большим резервуаром 4).

Все опыты выполнены в соответствии со следующей методикой. Изначально канал был разделен на две части с помощью подвижной перегородки. В левую часть канала через трубку заливалась смесь, содержащая уксусную кислоту. Правая часть заполнялась водным раствором соли, после чего перегородка удалялась, и начинался процесс диффузии кислоты, динамика которого отслеживалась интерферометром в режиме реального времени. Опыты проведены при температуре окружающей среды $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$.

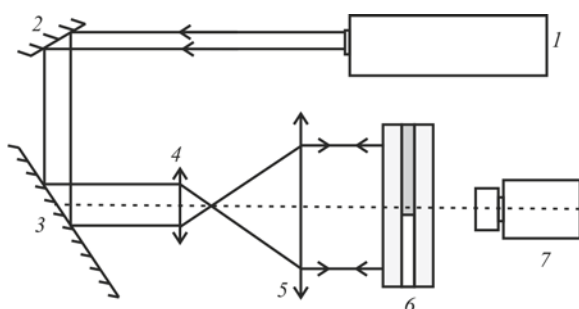


Рис. 9. Схема интерферометра Физо: 1 — гелий-неоновый лазер; 2, 3 — поворотные зеркала; 4 — микрообъектив; 5 — объектив-коллиматор; 6 — интерференционная кювета; 7 — видеокамера

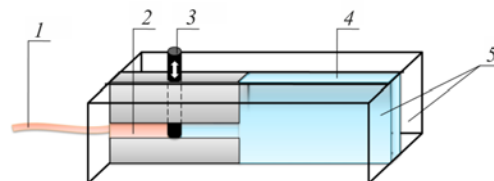


Рис. 10. Схема кюветы: 1 — трубка для введения смеси; 2 — капля смеси; 3 — подвижная перегородка; 4 — раствор; 5 — плоскопараллельные стекла (стенки кюветы)

6. Описание результатов

Благодаря контракции диффузия кислоты сопровождается изменением плотности обеих контактирующих жидкостей. Укажем особенности системы, выбранной для изучения. В частности, замена атома водорода на атом хлора делает хлорбензол полярным. Это обстоятельство существенно усложняет процесс формирования гомогенной смеси хлорбензола и неполярного бензола. Ряд исследований позволил выявить, что образующаяся смесь приобретает пространственную структуру, а введение уксусной кислоты разрушает ее. Вследствие этого в процессе смешивания наблюдается временное (на несколько часов) увеличение объема по сравнению с первоначальным и, соответственно, уменьшение плотности тройной смеси (имеет место отрицательная контракция). Впоследствии смесь возвращается к исходной плотности. Напротив, диффузия кислоты из тройной смеси приводит к увеличению плотности возникающей «обедненной» (бинарной) смеси. Отметим, что растворение уксусной кислоты в воде и водных растворах неорганических солей, так же как и в случае этилового спирта, сопровождается положительной контракцией.

Известно [12], что при наличии на межфазной границе поверхностно-активных примесей она приходит в движение лишь при достижении определенного градиента поверхностного натяжения, создаваемого перепадом концентрации или температуры. На рисунке 11 приведена серия интерферограмм, отображающих развитие диффузионного процесса при малых (допороговых) начальных концентрациях кислоты в капле (представлена центральная часть канала). Хорошо видно, что в этом случае изолинии концентрации оказываются параллельными межфазной границе на всем протяжении опыта. Вследствие контракции и «обедненная» смесь, и водный раствор, «обогащенный» кислотой, приобретают большую плотность по сравнению с исходным состоянием. В результате слои жидкостей с измененной концентрацией кислоты стекают по межфазной границе и распространяются вдоль дна канала, формируя слабое адвективное течение гравитационной природы. Максимальное изменение концентрации ПАВ, а соответственно, и поверхностного натяжения, происходит в области менисков вблизи верхней части канала.

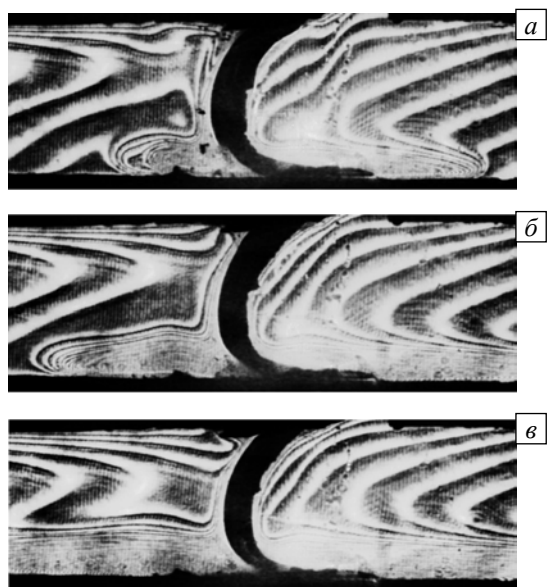


Рис. 11. Эволюция поля концентрации вблизи межфазной границы (слева – капля смеси, справа – водный раствор); начальная концентрация кислоты в капле $C_0 = 10\%$ при различном времени от момента создания капли t , с: 3 (а), 13 (б), 30 (в)

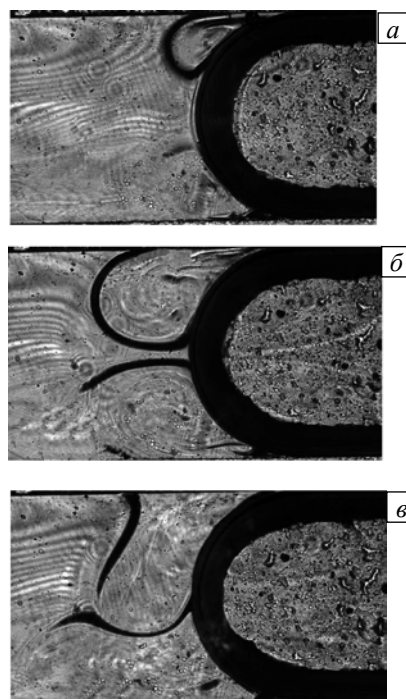


Рис. 12. Эволюция концентрационного поля вблизи межфазной границы $C_0 = 20\%$ при различном времени от начала цикла конвекции Марангони τ , с: 1 (а), 3 (б), 4 (в); время от момента создания капли до начала цикла $t = 29$ с

Интенсивность массообмена в системе жидкостей резко возрастает при достижении концентрацией C_0 величины, превышающей пороговое для развития конвекции Марангони значение (Рис. 12). Возникающее капиллярное движение охватывает значительную часть канала, разрушая распределение концентрации, сформированное диффузией. Конкуренция между интенсивным капиллярным течением, выравнивающим неоднородное распределение концентрации вдоль межфазной границы, и медленным адвективным, восстанавливающим вдоль нее вертикальный перепад концентрации, приводит к установлению колебательного режима концентрационной конвекции. Формируемое течение имеет вид двух парных вихрей и соответствует структуре конвективного движения на начальном этапе в численном эксперименте для условий невесомости. Подобная система вихрей получена в [16] на модели с поверхностной фазой ПАВ в случае, когда коэффициенты адсорбции и десорбции среды 1 превышали коэффициенты среды 2.

«Земная специфика» динамики исследуемой системы жидкостей проявляется в следующем. Сразу после завершения первой «вспышки» капиллярного движения в большей части канала устанавливается вертикальное распределение по плотности (и концентрации кислоты) базовых жидкостей, напоминающее приведенное на рисунке 11в. В результате верхний вихрь следующей «вспышки» конвекции Марангони развивается в смеси с большим содержанием кислоты, чем нижний, и характеризуется как повышением интенсивности движения, так и скорости массопотока через межфазную границу. Интенсивность последнего процесса столь велика, что градиент концентрации кислоты между вихрем и остальным объемом смеси воспринимается визуально как межфазная граница. Нижний вихрь в значительной степени образуется за счет вязкого трения.

Со временем верхний вихрь увеличивается в размерах (Рис. 12б), постепенно становится плотнее окружающей смеси и начинает сжимать нижний вихрь (Рис. 12в). В итоге он отсекает поток смеси, поддерживающий перепад концентрации кислоты вдоль межфазной границы, и капиллярное движение прекращается, а сам вихрь замедляется, оседает и освобождает верхнюю часть межфазной границы для поступления смеси. Свежий поток касается границы, и цикл повторяется.

Для описания колебательного режима выберем в качестве характеристики интервал времени между началом интенсификации капиллярного движения в двух последовательных циклах. Этот интервал состоит из двух частей — времен преобладания в рамках одного цикла или капиллярной, или гравитационной конвекции. Длительность капиллярной и гравитационной конвекций в разных циклах движения иллюстрирует рисунок 13, из которого видно, что продолжительность циклов не является регулярной функцией. Однако просматривается ее стремление к увеличению с ростом числа колебаний за счет наращивания времени гравитационной конвекции. Для сравнения реального времени в секундах

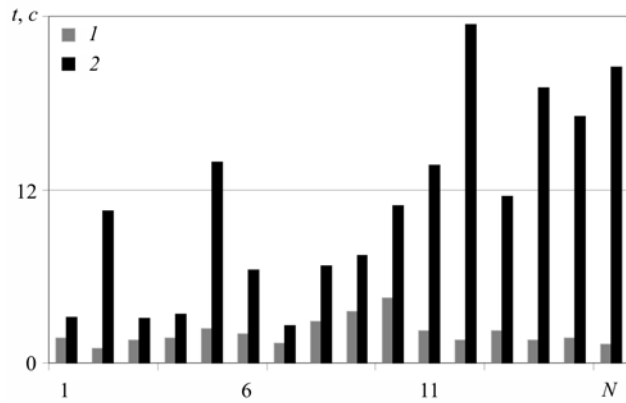


Рис. 13. Время существования капиллярной (1) и гравитационной (2) конвекции вблизи межфазной границы смеси с $C_0 = 20\%$ и водным раствором хлористого натрия с $C_{02} = 7,2\%$ в зависимости от количества циклов

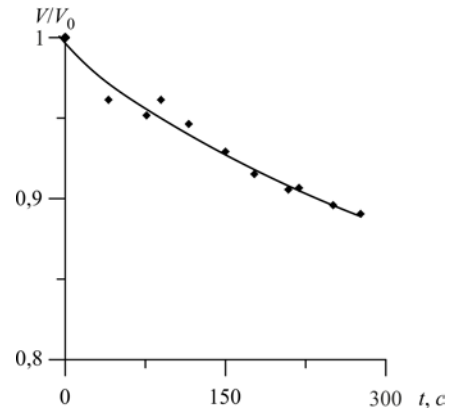


Рис. 14. Изменение со временем относительного объема капли смеси с $C_0 = 20\%$ в процессе диффузии кислоты

с безразмерным временем, использованным при вычислениях, первое нужно делить на 6,5. В связи с существенным отличием горизонтальных размеров областей в численном и натурном экспериментах сравнение времен имеет смысл только в первом цикле движения, когда течение в периферийных частях областей не успело себя проявить. Продолжительность первого цикла конвекции в эксперименте составляет примерно 5 с или 0,8 единиц безразмерного времени, для второго — 11,5 с или 1,8 единиц безразмерного времени. В численной модели, учитывающей нерастворимые примеси, время существования первого цикла составляет 13,5 единиц. Как полагаем, такое расхождение есть следствие различия в длине канала при эксперименте и расчете.

В эксперименте объем капли, по мере диффузии кислоты, уменьшается. Как свидетельствуют измерения (Рис. 14), подобное изменение объема капли во времени близко к линейному. Скорей всего, такое поведение связано с тем, что максимальная диффузия кислоты происходит на капиллярной стадии цикла, причем в основном в этот процесс оказывается вовлеченной смесь, заключенная в объеме ячейки Марангони. Измерениями выявлено, что если в начале колебательного режима эта ячейка занимает примерно 1/10 часть всего объема капли, то к концу — после снижения содержания кислоты в смеси — она охватывает до 1/3 капли. С учетом слабого изменения длительности капиллярной конвекции в ходе всего опыта (см. Рис. 13) можно предположить, что за каждый цикл каплю покидает близкое количество кислоты, что и подтверждает рисунок 14.

В заключение отметим, что конвекция Марангони заканчивается задолго до полного истощения кислоты в капле. Анализ видеозаписи опыта и зависимость, приведенная на рисунке 14, позволяют сделать вывод: смена режимов происходит при концентрации кислоты примерно в 11% (при $t = 200$ с), что выше 10% — значения, порогового для данной системы. Этот факт свидетельствует, что в ходе диффузии происходит накопление нерастворимых примесей на межфазной границе.

Большую роль во временной эволюции системы жидкостей играют меры по подготовке самой кюветы. Так, особенности ее конструкции не позволяли очищать стенки перед каждым опытом, со временем количество нерастворимых примесей в кювете возрастало. Вследствие этого, если в начале серии опытов имел место конвективный режим, в течение которого, как и предсказывал теоретический анализ, число пар вихрей успевало уменьшиться до одной и после этого он сменялся диффузионным, то в последующих опытах диффузионный режим возникал уже после стадии конвективного режима, на которой присутствовало две пары ячеек.

В рамках основного эксперимента также был выполнен ряд дополнительных измерений с целью выяснения причин развития интенсивной конвекции в выбранной системе жидкостей. В частности обнаружено, что хлористый натрий, добавленный в воду для достижения равенства начальных плотностей жидкостей системы, не меняет, вопреки ожиданиям, вид зависимости плотности раствора кислоты от концентрации, то есть значение $\partial\rho/\partial C$ остается прежним. С учетом этого предпринята попытка использовать колоколообразный вид зависимости плотности раствора кислоты от ее концентрации (см. Рис. 8а), для чего раствор нейтральной соли был заменен водным раствором кислоты. Опыт оказался безрезультатным, поскольку для перехода в область необходимых концентраций следует резко повысить содержание кислоты в обеих контактирующих жидкостях. Однако с ростом концентрации кислоты опережающими темпами увеличивается взаимная растворимость базовых жидкостей; вблизи $C_0 = 50\%$ межфазная граница исчезает, и образуется существенно неоднородный трехкомпонентный раствор.

7. Заключение

Экспериментально и теоретически изучена диффузия ПАВ в системе жидкостей с равной исходной плотностью и вертикальной межфазной границей. Обнаружено, что контракционный эффект, сопровождающий изменение концентрации ПАВ по обе стороны межфазной границы, приводит к генерации локальных неоднородностей плотности жидкостей и порождает гравитационную конвекцию. Однако эти перепады, по крайней мере в одной из жидкостей, остаются на порядок меньшими, чем в случае системы на основе однокомпонентных жидкостей.

Показано, что капиллярное движение в выбранной системе жидкостей возникает пороговым образом, при этом итоговое концентрационное течение приобретает колебательный характер. Структура течения, а также его эволюция качественно подтверждаются результатами численного моделирования диффузии в системах с контракцией и бингамовским поведением межфазной поверхности в условиях микрогравитации.

Литература

1. Конвективные процессы в невесомости / Под ред. В.И. Полежаева. М.: Наука, 1991. 240 с.
2. Богатырев Г.П., Ермаков М.К., Иванов А.И., Никитин С.А., Павловский Д.С., Полежаев В.И., Путин Г.Ф., Савин С.Ф. Экспериментальное и теоретическое исследование тепловой конвекции в наземной модели конвективного датчика // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 5. С. 67-75. (English version [DOI](#))
3. Physics of fluids in microgravity / Ed. R. Monti. London: Taylor & Francis, 2001. 624 p.
4. Plateau J. Experimental and theoretical researches on the figures on equilibrium of a liquid mass withdrawn from the action of gravity // Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution. Washington: Government Printing Office, 1864. P. 207-285.
5. Косвинцев С.Р., Решетников Д.Г. Движение капель при диффузии растворимого ПАВ во внешнюю среду. Эксперимент // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63, № 3. С. 350-358. (English version [DOI](#))
6. Морозов К.И., Лебедев А.В. Бифуркации формы капли магнитной жидкости во вращающемся магнитном поле // ЖЭТФ. 2000. Т. 118, № 5. С. 1188-1192. (English version [DOI](#))
7. Костарев К.Г., Брискман В.А. Растворение капли с высоким содержанием поверхностно-активного вещества // ДАН. 2001. Т. 378, № 2. С. 187-189. (English version [DOI](#))
8. Волков П.К. Подобие в задачах гидромеханики невесомости // УФН. 1998. Т. 168, № 12. С. 1323-1329. (English version [DOI](#))
9. Андреев В.К., Гапоненко Ю.А., Гончарова О.Н., Пухначев В.В. Современные математические модели конвекции. М.: Физматлит, 2008. 367 с.
10. Mizev A.I., Schwabe D. Convective instabilities in liquid layers with free upper surface under the action of an inclined temperature gradient // Phys. Fluids. 2009. Vol. 21. 112102. [DOI](#)
11. Mizev A., Birikh R. Interaction between buoyant and solutocapillary convections induced by a surface-active source placed under the free surface // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2011. Vol. 192. P. 145-153. [DOI](#)
12. Mizev A., Denisova M., Kostarev K., Birikh R., Viviani A. Threshold onset of Marangoni convection in narrow channels // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2011. Vol. 192. P. 163-173. [DOI](#)
13. Денисова М.О., Костарев К.Г., Ошмарина М.В., Торохова С.В., Шмыров А.В., Шмырова А.И. Контракция в неравновесных системах жидкостей // Неравновесные процессы в сплошных средах: Материалы междунар. симпозиума, Пермь, 15-18 мая 2017 г. Пермь: ПГНИУ, 2017. Т. 1. С. 152-155.
14. Birikh R.V., Briskman V.A., Velarde M.G., Legros J.-C. Liquid interfacial systems: Oscillations and instability. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003. 392 p.
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1965. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. 1008 с.
16. Бирух П.В. Устойчивость однородной нестационарной диффузии ПАВ через плоскую границу раздела жидкостей // Вест. Перм. ун-та. Сер. Физика. 2016. № 1(32). С. 64-70. [DOI](#)

References

1. Polezhaev V.I. (ed.) Konvektivnyye protsessy v nevesomosti [Convective processes in microgravity]. M.: Nauka, 1991. 240 p.
2. Bogatyrev G.P., Ermakov M.K., Ivanov A.I., Nikitin S.A., Pavlovskii D.S., Polezhaev V.I., Putin G.F., Savin S.F. Experimental and theoretical investigation of thermal convection in a terrestrial model of a convection detector. *Fluid Dyn.*, 1994, vol. 29, pp. 645-652. [DOI](#)
3. Monti R. (Ed.) *Physics of fluids in microgravity*. London: Taylor & Francis, 2001. 624 p.
4. Plateau J. Experimental and theoretical researches on the figures of equilibrium of a liquid mass withdrawn from the actions of gravity. *Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution*. Washington: Government Printing Office, 1864. Pp. 207-285.
5. Kosvintsev S.R., Reshetnikov D.G. Drop motion induced by diffusion of soluble surfactant the external medium: Experiment. *Colloid Journal*, 2001, vol. 63, pp. 318-325. [DOI](#)
6. Morozov K.I., Lebedev A.V. Bifurcations of the shape of a magnetic fluid droplet in a rotating magnetic field. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2000, vol. 91, pp. 1029-1032. [DOI](#)

7. Kostarev K.G., Briskman V.A. Dissolution of a drop with a content of a surface-active substance. *Dokl. Phys.*, 2001, vol. 46, pp. 349-351. [DOI](#)
8. Volkov P.K. Similarity in problems related to zero-gravity hydromechanics. *Phys. Usp.*, 1998, vol. 41, pp. 1211-1217. [DOI](#)
9. Andreyev V.K., Gaponenko Yu.A., Goncharova O.N., Pukhnachev V.V. *Sovremennyye matematicheskiye modeli konveksii* [Advanced mathematical models of convection]. M: Fizmatlit, 2008. 367 p.
10. Mizev A.I., Schwabe D. Convective instabilities in liquid layers with free upper surface under the action of an inclined temperature gradient. *Phys. Fluids.*, 2009, vol. 21, 112102. [DOI](#)
11. Mizev A., Birikh R. Interaction between buoyant and solutocapillary convections induced by a surface-active source placed under the free surface. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 2011, vol. 192, pp. 145-153. [DOI](#)
12. Mizev A., Denisova M., Kostarev K., Birikh R., Viviani A. Threshold onset of Marangoni convection in narrow channels. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 2011, vol. 192, pp. 163-173. [DOI](#)
13. Denisova M.O., Kostarev K.G., Oshmarina M.V., Torokhova S.V., Shmyrov A.V., Shmyrova A.I. *Non-equilibrium processes in continuous media, 15-18 May 2017, Perm, Perm State University, 2017. Vol. 1, pp. 152-155.*
14. Birikh R.V., Briskman V.A., Velarde M.G., Legros J.-C. *Liquid interfacial systems: Oscillations and instability*. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003. 392 p.
15. Nikol'skiy B.P. (ed.) *Spravochnik khimika. T. 3. Khimicheskoye ravnovesiye i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektroodnyye protsessy* (Guide-Book for Chemist. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes). M.-L.: Chemistry, 1965. 1008 p.
16. Birikh R.V. Stability of homogeneous non-stationary surfactant diffusion through a flat interface between liquids. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika – Bulletin of Perm University. Physics*, 2016, no. 1(32), pp. 64-70. [DOI](#)

Поступила в редакцию 23.10.2018, после доработки 14.12.2018; принята к опубликованию 18.12.2018

Сведения об авторах

Бирих Рудольф Вольдемарович, дфмн., проф., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика. Королёва, 1; e-mail: e-mail: rbirikh@mail.ru

Денисова Мария Олеговна, кфмн, нс, ИМСС УрО РАН; e-mail: mod@icmm.ru

Костарев Константин Геннадьевич, кфмн., доц., ИМСС УрО РАН; e-mail: kostarev@icmm.ru