

DOI: [10.7242/1999-6691/2020.13.2.16](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2020.13.2.16)

УДК 532.5

## ХЕМОКОНВЕКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

В.Ю. Уточкин, Р.Р. Сираев, Д.А. Брацун

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация*

Исследуются хемоконвективные структуры в системе двух смешивающихся реагирующих жидкостей, помещенных в ячейку Хеле-Шоу цилиндрической формы, совершающей равномерные вращения вокруг оси симметрии. Ранее формирование структур в подобных условиях изучалось авторами экспериментально и теоретически при наличии статического поля силы тяжести. Радиально направленное инерционное поле, создаваемое центробежной силой, меняется по пространству (вдоль радиуса) и может регулироваться частотой вращения, что дает системе новые степени свободы. Начальная конфигурация представляет собой два концентрических слоя водных растворов, разделенных по пространству бесконечно тонкой диффузионной границей. Раствор кислоты расположен ближе к оси вращения, а раствор основания – на периферии ячейки. Концентрации веществ подобраны таким образом, что гарантируется начальная устойчивость конфигурации по отношению к возмущениям Релея–Тейлора. При приведении жидкостей в контакт начинается реакция нейтрализации, которая сопровождается выделением соли. Важную роль в данном процессе играет функциональная зависимость коэффициентов диффузии реагентов от концентрации в растворе последних, что имеет следствием нелинейный вид соответствующих уравнений переноса уже в основном состоянии реакции–диффузии. Как и в случае статического силового поля, вблизи фронта реакции возникает плотностная потенциальная яма, которая определяет нелинейную динамику системы. Получена система нелинейных уравнений, описывающая движение жидкости. Демонстрируются результаты численного моделирования полной нелинейной задачи. Показано, что при некотором соотношении начальных концентраций и значений центробежных чисел Релея в потенциальной яме развивается ячеистая конвекция. При увеличении скорости вращения периодичность структуры нарушается все больше и больше за счет влияния неустойчивости диффузионного слоя, формирующейся у оси вращения, и действия инерционного поля, которое вырывает отдельные ячейки из потенциальной ямы.

*Ключевые слова:* хемоконвективная неустойчивость, равномерное вращение, реакция нейтрализации, нелинейная диффузия, смешивающиеся жидкости

## CHEMOCONVECTIVE STRUCTURES IN A ROTATING SYSTEM OF REACTIVE FLUIDS

V.Yu. Utochkin, R.R. Siraev, and D.A. Bratsun

*Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation*

Chemoconvective structures in a system of two reacting miscible liquids placed in a cylindrical Hele-Shaw cell that uniformly rotates around the axis of symmetry are studied. Previously, the behavior of similar system has been studied by the authors experimentally and theoretically under the static gravity field. A radially directed inertial field created by the centrifugal force varies in space (along the radius) and can be tuned by the rotation frequency, which gives the system new degrees of freedom. The initial configuration of the system consists of two concentric layers of aqueous solutions, initially separated in space by an infinitely thin diffusion zone. Solutions of acid and base are located respectively closer to the axis of rotation and at the periphery of the cell. The concentrations of reactants are selected in such a way as to guarantee the initial stability of the system with respect to Rayleigh-Taylor disturbances. After bringing fluids into contact, a neutralization reaction begins, which is accompanied by the production of salt. An important role is played by a concentration-dependent diffusion effect, which results in a nonlinear form of the corresponding transfer equations already for the base state characterized by the reaction-diffusion processes. As in the case of static gravity, there exists a density potential well near the reaction front, which determines the nonlinear dynamics of the system. A system of nonlinear equations describing the fluid motion is obtained. The results of numerical simulation of a complete nonlinear problem are presented. We show that cellular convection develops in the potential well at a certain ratio of the initial concentrations and the values of the centrifugal Rayleigh numbers. With an increase in the rotation speed, the periodicity of the structure is violated more and more due to the influence of the DLC instability, which arises near the axis of rotation, and the action of the inertial field, which ejects some cells from the potential well.

*Key words:* chemo-convective instability, uniform rotation, neutralization reaction, nonlinear diffusion, miscible liquids

### 1. Введение

Хотя отдельные экспериментальные наблюдения физических систем, включающих в себя движение жидкости и химические реакции, известны с конца XIX века (см., например, [1]), физико-химическая гидродинамика, как отдельное направление науки, началась с монографии В.Г. Левича [2]. После ее опубликования внимание исследователей к совместному рассмотрению процессов резко повысилось, с одной стороны, в силу появления важных технологических приложений [3–6]. С другой стороны, проблема взаимосвязи химических реакций и конвекции оказалась фундаментальной, так как она послужила переосмыслению в неравновесных системах понятий сложности и асимметрии, имевшим место в научном сообществе до середины XX-го века. Не случайно одной из лидирующих исследовательских групп в этой области является группа учеников И.Р. Пригожина, автора теории диссипативных структур [7]. Задачи о хемоконвекции стали благодатной почвой для проработки идей

о возникновении порядка из хаоса, рождении дополнительной сложности в поведении гидродинамических систем и другого. Как оказалось, реагирующие жидкости отличаются способностью к формированию диссипативных структур, являющихся результатом изменений, вносимых химическими реакциями в исходные физические свойства жидкостей. В свою очередь течения жидкости способны существенно менять сценарий протекания реакции, замедлять или ускорять ее ход за счет структурной перестройки концентрационных полей.

Так как мир химических реакций чрезвычайно богат, а процессы реакции–диффузии даже вне контекста макроскопического движения жидкости составляют отдельное научное направление, физико-химическая гидродинамика реагирующих растворов в данный момент сосредоточила свое внимание на изучении влияния реакции нейтрализации, поскольку ее кинетика является сравнительно простой, но нелинейной. Наибольшее распространение при исследовании реакции нейтрализации получила конфигурация в виде двухслойной системы жидкостей, в которой кислота растворена в одном слое, а основание — в другом. Если жидкости смешиваются (например, оба раствора — водные), то сразу после контакта между ними формируется тонкая переходная зона, в которой локализован фронт реакции, где происходит образование продукта. Чем быстрее скорость реакции, тем тоньше эта зона. Результаты экспериментальных работ разных авторов [8–12] показали, что в поле силы тяжести протекание реакции сопровождается возникновением конвективного движения, обусловленного разностью скоростей диффузии реагирующих компонентов. Формирующееся конвективное движение представляет собой неупорядоченную пальчиковую структуру, распространяющуюся по обе стороны от переходной зоны. При этом вблизи фронта реакции массоперенос по-прежнему осуществляется за счет диффузии, что приводит к медленному протеканию реакции. В работе [13] сделана попытка общей классификации всех возможных видов неустойчивости, наблюдающихся в двухслойных смешивающихся системах, основанная на изучении у этих систем асимптотики больших времен эволюции. Так, выделены неустойчивости двойной диффузии (DD конвекция), диффузионного слоя (DLC конвекция) и Релея–Тейлора (RT конвекция). Авторы работы [13] исходили из предположения, что процессы, которые совершаются выше и ниже фронта реакции, надежно разделены прослойкой выделяющейся соли, и их особенности должны быть рассмотрены в отдельности.

Однако вскоре было показано, что классификация [13] не является полной, так как коэффициенты диффузии реагентов в водных растворах существенно зависят от концентрации [14–17]. Хотя во многих случаях эффекты от этого могут быть несущественными, но в обсуждаемой здесь задаче именно зависимость от концентрации свойств компонентов смеси оказывает качественное воздействие на структурообразование в системе. Важно отметить, что этот эффект подтвержден экспериментально для гомологического ряда реагентов [16, 17]. При действии статического поля силы тяжести обнаружено, по крайней мере, еще два новых типа неустойчивости, не наблюдавшихся ранее. При этом наступление выявленных режимов хемоконвекции оценивается новым критерием подобия —  $K_p$ , который определен как отношение плотности зоны реакции к плотности верхнего слоя [17]. Если выполняется условие  $K_p > 1$ , то в системе за счет эффекта концентрационно-зависимой диффузии (CDD) возникает статически устойчивая потенциальная яма в виде слоя, ориентированного перпендикулярно направлению силы тяжести. Так как стратификация плотности внутри слоя неустойчива, со временем в нем возбуждается периодическая последовательность хемоконвективных ячеек, напоминающая своей регулярностью ячейки Релея–Бенара [14]. В обратном случае  $K_p < 1$ , зона реакции легче верхнего слоя, и под действием силы Архимеда слой начинает всплывать. По сути система в этом случае испытывает неустойчивость Релея–Тейлора. Однако полного переворачивания в ней не происходит, так как верхний и нижний слои разделены потенциальным барьером, который и отделяет зону быстрого перемешивания от неподвижного массива жидкости [17]. В результате потенциальный барьер становится фронтом волны плотности ударного типа, которая быстро (в терминах характерных диффузионных времен рассматриваемой системы) распространяется в направлении действия силы тяжести.

Данная работа нацелена на изучение описанных выше эффектов в условиях не постоянного, а переменного по пространству инерционного поля, которое создается центрифугированием исследуемой системы вокруг ее оси симметрии. Кроме пространственной неоднородности, центробежное поле может меняться за счет частоты вращения, что также дает системе новые степени свободы.

## 2. Математическая модель

Рассмотрим двухслойную систему смешивающихся реагирующих жидкостей, помещенную в стеклянную цилиндрическую кювету, которая имитирует в эксперименте и в расчете ячейку Хеле–Шоу, вращающуюся с постоянной угловой скоростью  $\Omega = \Omega_0 \gamma$ , где  $\Omega_0$  — абсолютная величина угловой скорости,  $\gamma$  — единичный вектор, направленный по оси вращения (Рис. 1). Обозначим радиус ячейки как  $R$ , а ее толщину —  $h$ . Введение вращающейся вместе с телом системы координат приводит к появлению

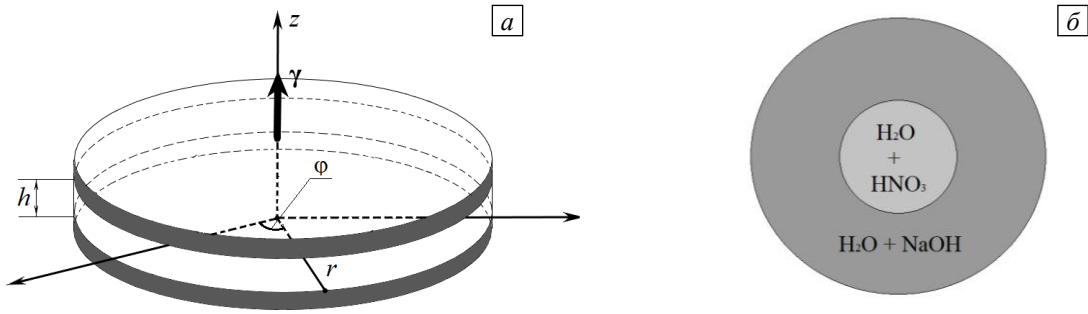


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки Хеле-Шоу в цилиндрических координатах (а), положение жидкостей – вид сверху (б)

в уравнении движения сил инерции — кориолисовой и центробежной. Их величины можно оценить, соответственно, как  $\Omega_0 V$  и  $\Omega_0^2 R$ , где  $V$  — характерная скорость течения. Допустим, что для числа Фруда выполняется соотношение [18]:

$$\Omega_0^2 R/g \gg 1, \tag{1}$$

которое дает право считать гравитацию  $g$  исчезающе малой по сравнению с центробежной силой.

Соотношение (1) означает, что система должна вращаться достаточно быстро, чтобы эффекты, связанные с наличием статического поля силы тяжести стали несущественными. Кроме того, в случае невесомости это неравенство выполняется для любого сколь угодно малого вращения. Таким образом, основное силовое воздействие на элемент жидкости в системе производится вдоль слоя, что позволяет предположить двумерный характер возникающих течений. Достаточно малое расстояние между стенками дает возможность усреднения течения поперек слоя, вследствие чего уравнение Навье–Стокса принимает вид [18, 19]:

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{6}{5} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + [\boldsymbol{\Omega} \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}]] + 2[\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{v}] \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} - \frac{12\eta}{h^2} \mathbf{v}, \tag{2}$$

где  $\mathbf{v}$  — двумерное поле скорости с компонентами  $V_r(r, \varphi)$  и  $V_\varphi(r, \varphi)$ ,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор,  $\rho$  — плотность,  $p$  — давление,  $\eta$  — динамическая вязкость среды. Следует отметить одну особенность, связанную с членами, пропорциональными вязкости в уравнении (2). Так, слагаемое, описывающее диффузию скорости в правой части, пропорционально  $1/d^2$ , где  $d$  — характерный размер конвективной структуры, и оно конкурирует с другим вязким слагаемым, пропорциональным  $1/h^2$ . Последнее отвечает за сопротивление границ ячейки Хеле-Шоу (оно подобно силе Дарси, свойственной пористым средам). Малость отношения этих членов  $\varepsilon = h^2/d^2 \ll 1$  позволяет пренебречь процессом диффузии, поскольку зазор ячейки Хеле-Шоу считается малым. Однако, если в уравнении (2) с самого начала убрать вязкое слагаемое, то тем более из рассмотрения должны быть исключены инерционные члены в левой части. Поэтому предпочтительным является сохранение уравнения в виде (2).

К уравнению (2) следует добавить уравнение непрерывности движения жидкости, которое с учетом ее несжимаемости имеет вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \tag{3}$$

Предположим, что процессом теплопроводности в данной задаче можно пренебречь. Несмотря на то что реакция нейтрализации является экзотермической по своей природе, ее протекание локализовано вблизи линии соприкосновения реагентов. Это ведет к быстрой диссипации тепловой энергии через сравнительно теплопроводные стеклянные стенки кюветы (см. Рис. 1). Оценки показывают, что в рассматриваемой задаче концентрационные числа Релея превышают значение теплового числа примерно на порядок [17].

К уравнениям (2) и (3) необходимо добавить также уравнение состояния, связывающее плотность раствора с давлением и концентрацией:

$$\rho = \rho(C_i, p). \tag{4}$$

Здесь  $C_i$  — концентрация водного раствора  $i$ -го реагента в системе. В данном случае изменениями плотности из-за неоднородности давления будем пренебрегать, посчитав, что основной вклад в вариации плотности вносят неоднородные распределения концентраций реагентов. Разложим (4) в ряд Тейлора и ограничимся рассмотрением только линейных слагаемых:

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + \sum \beta_{C_i} C_i \right), \quad (5)$$

где  $\beta_{C_i}$  — коэффициент объемного расширения  $i$ -го реагента.

Приближение Буссинеска–Обербека заключается в том, что вариации плотности отбрасываются во всех слагаемых, кроме слагаемых с объемной силой, в качестве которых в данной задаче выступают силы инерции [19]. Выделим в (2) равновесный (для заданной концентрации) градиент давления

$$\nabla p = \nabla p_0 + \nabla p' = -\rho_0 \left[ \boldsymbol{\Omega} \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}] \right] + \nabla p', \quad (6)$$

где  $p_0$ ,  $p'$  — равновесное давление и его малое отклонение соответственно. После подстановки (5) и (6) в уравнение (2) приходим к следующему уравнению:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{6}{5} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} - \frac{12\nu}{h^2} \mathbf{v} - \left( [\boldsymbol{\Omega} \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}]] + 2[\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{v}] \right) \sum_{i=1}^3 \beta_{C_i} C_i, \quad (7)$$

где  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости растворителя.

Существенная зависимость происходящего процесса от законов диффузии, которым подчиняются реагенты, создает необходимость проводить дальнейшее описание для конкретной системы растворов. Пусть  $A$  — концентрация водного раствора азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , а  $B$  — гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Их контакт приводит к началу реакции нейтрализации, в ходе которой образуются вода и соль нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией  $S$ . Следует отметить, что в статическом поле силы тяжести эффект экспериментально исследовался для большого числа различных пар реагентов (кислот и оснований), что говорит об общности наблюдаемых явлений [17]. Пара реагентов  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  по своим свойствам не выделяется в этом ряду. Однако для коэффициентов диффузии этих веществ в литературе имеется большой объем данных, который позволяет построить достаточно точную модель концентрационно-зависимой диффузии [14]. Упрощенно кинетику данной реакции можно представить как



В связи с очевидной цилиндрической симметрией задачи удобно воспользоваться цилиндрической системой координат. При условии двумерности возникающих течений введем функцию тока  $\Psi(r, \varphi)$ . Она связана с компонентами скорости соотношениями вида:

$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}, \quad v_\varphi = -\frac{\partial \Psi}{\partial r}. \quad (9)$$

Легко видеть, что уравнение (3) при подстановке в него (9) удовлетворяется тождественно.

Выберем в качестве единиц длины —  $h$ , времени —  $h^2/D_{A_0}$ , скорости —  $D_{A_0}/h$ , давления —  $\rho \nu D_{A_0}/h^2$  и концентрации —  $A_{lim}$ , где  $D_{A_0}$  обозначает табличное значение коэффициента диффузии наиболее быстрого из трех веществ (азотной кислоты), а  $A_{lim}$  — предельное значение концентрации кислоты, вплоть до которого аппроксимации эффекта концентрационно-зависимой диффузии работают хорошо (см. ниже). Тогда, перейдя к двухполюевой формулировке (в терминах функция тока–завихренность) и добавив условие переноса для концентраций, получим следующую нелинейную систему уравнений конвекции–реакции–диффузии в безразмерной форме:

$$\Delta \Psi + \Phi = 0, \\ \frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5r} \frac{\partial (\Phi, \Psi)}{\partial (r, \varphi)} \right) = \Delta \Phi - 12\Phi - \sum_{j=A,B,S} R_j \frac{\partial C_j}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(A, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_A(A) \nabla A) - Da AB, \quad (10)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(B, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_B(B) \nabla B) - Da AB,$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(S, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_S(S) \nabla S) + Da AB,$$

где  $\Phi = (\text{rot } \mathbf{v})_z$  —  $z$ -компонента вихря скорости. Якобиан в уравнениях движения имеет вид:

$$\frac{\partial(\Phi, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \frac{\partial \Psi}{\partial r},$$

а дифференциальные операторы в полярных координатах записываются так:

$$\nabla F = \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial \varphi}, \quad \nabla \cdot F = \frac{1}{r} \frac{\partial(F, r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial F_\varphi}{\partial \varphi}, \quad \Delta F = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial F}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}.$$

В системе уравнений (10) появилось несколько безразмерных критериев подобия. Число Шмидта  $Sc = \nu / D_{A_0}$  характеризует отношение характерных времен диффузии растворенного вещества (кислоты) и диффузии импульса элемента растворителя (воды). Для используемого набора веществ этот параметр равен  $Sc = 317$ . Число Дамкёлера  $Da = h^2 \alpha A_{lim} / D_{A_0}$  представляет собой отношение характерного времени диффузии самого быстрого реагента к характерному времени протекания реакции. Реакция нейтрализации считается быстрой настолько, что любой реагент не успевает проникнуть вглубь раствора парного ему реагента. Поэтому реакция двух изначально разделенных растворов протекает в узкой зоне, которая называется фронтом реакции. Вообще говоря, теоретическое значение кинетической константы скорости такой реакции огромно и составляет  $\alpha \approx 10^{11}$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, то есть считается, что продукт реакции образуется сразу же после столкновения ионов. Если подставить это значение в формулу для числа Дамкёлера, то для рассматриваемой системы получим его далекое от практики значение порядка  $10^{14}$ .

Необходимо отметить, что указанное выше значение числа Дамкёлера — теоретическое, оно рассчитано исходя из предположения о полном диффузионном перемешивании реагентов. В реальных условиях скорость реакции, в зависимости от скорости диффузии веществ и интенсивности конвективного массопереноса, может принимать различные значения. Если перенос реагентов осуществляется только за счет диффузии, то вероятность встречи ионов мала, и реакция в этом случае способна протекать сутками. Если же в среде возникает интенсивное макроскопическое движение жидкости, то реакция ускоряется в десятки раз. Таким образом, настоящее значение скорости реакции нейтрализации в конкретной среде, когда молекулы должны искать свою пару для реагирования, определить не очень просто.

В [20] сделана попытка оценить скорость протекания реакции нейтрализации для бездиффузионного и бесконвективного приближения. Полученный интервал значений довольно широк — от  $10^2$  до  $10^5$ . В данной работе взято достаточно большое значение:  $Da = 10^3$ , которое позволяет без проблем интегрировать уравнения и в то же время согласуется с интервалом значений из [20].

В уравнениях (10) появился набор концентрационных чисел Релея, которые обуславливают поведение раствора соответствующего вещества в поле центробежной силы:

$$R_A = \frac{\beta_A R \Omega^2 A_{lim} h^3}{\nu D_{A_0}}, \quad R_B = \frac{\beta_B R \Omega^2 A_{lim} h^3}{\nu D_{A_0}}, \quad R_S = \frac{\beta_S R \Omega^2 A_{lim} h^3}{\nu D_{A_0}}. \quad (11)$$

Так как используемые реагенты тяжелее воды, то в (10) слагаемые с объемной силой имеют знак минус. За счет варьирования в эксперименте частоты вращения числа Релея (11) могут меняться в широком диапазоне значений: от состояния микрогравитации до условий гипертяготения. Однако взаимное отношение параметров для определенной пары реагентов является фиксированным, так как зависит только от коэффициентов объемного расширения растворов. Для рассматриваемой в работе системы эти соотношения имеют вид:

$$R_B / R_A = 6/5, \quad R_S / R_A = 8/5.$$

Можно видеть, что в уравнениях (10) слагаемое, отвечающее за силу Кориолиса, отсутствует. Дело в том, что в выражении для его ротора

$$\text{rot}[\mathbf{v} \times \boldsymbol{\Omega}] = (\boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla) \mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{\Omega} + \mathbf{v}(\nabla \cdot \boldsymbol{\Omega}) - \boldsymbol{\Omega}(\nabla \cdot \mathbf{v})$$

первый член отсутствует в виду двумерности течения, а четвертый — в силу несжимаемости жидкости, второй и третий члены обнуляются ввиду умножения на производную от постоянной величины — угловой скорости вращения. Таким образом, в рамках рассматриваемой задачи сила Кориолиса не вносит вклада в создание инерционного поля.

Граничные условия к уравнениям (10) сформулируем стандартным образом:

$$r = R: \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

Обсудим начальные условия. Растворы должны быть подобраны так, чтобы с самого начала глобальная неустойчивость Релея–Тейлора была исключена из рассмотрения. Так как единственное в системе инерционное поле, создаваемое центробежной силой, направлено по радиусу, то более тяжелый раствор располагается на периферии системы, а более легкий — у оси вращения. Чувствительность раствора к инерционному полю зависит как от концентрации реагента, так и от его свойств, причем первый фактор гораздо важнее: в эксперименте он контролируется испытателем. Поэтому возможна как начальная конфигурация системы с раствором кислоты у оси вращения и раствором основания на периферии, так и ей обратная. Для определенности зафиксируем первый вариант начальных условий, в которых раствор кислоты находится у оси вращения. Кроме того, установим место первоначальной контактной поверхности между растворами так, чтобы объемы растворов были равны:

$$t = 0, \quad r \leq R/\sqrt{2}: \quad \Psi = 0, \quad A = \gamma_A, \quad B = 0, \quad (13)$$

$$t = 0, \quad r > R/\sqrt{2}: \quad \Psi = 0, \quad A = 0, \quad B = \gamma_B, \quad (14)$$

где

$$\gamma_A = A_0/A_{lim}, \quad \gamma_B = B_0/A_{lim}. \quad (15)$$

Размерные величины  $A_0$  и  $B_0$  в (15) обозначают, соответственно, начальную концентрацию кислоты и основания,  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  — важные безразмерные управляющие параметры системы.

Законы концентрационно-зависимой диффузии сформулированы в работе [15] для диапазона значений концентраций от 0,1 до 3 моль/л и выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} D_A \approx 0,158A + 0,881, \\ D_B \approx -0,087B + 0,594, \\ D_S \approx -0,284S + 0,487. \end{cases} \quad (16)$$

Из вида выражений (16) можно сделать два важных вывода. Во-первых, коэффициент диффузии каждого вещества зависит только от собственной концентрации. Но это не совсем так, потому что молекулы каждого из веществ чувствуют присутствие молекул другого вида, но это эффект второго порядка малости, который при записи (15) был отброшен. Во-вторых, легко заметить, что соотношения (16) не приводят к табличным значениям [23]

$$D_A^{tab} = 1,0, \quad D_B^{tab} = 0,68, \quad D_S^{tab} = 0,5 \quad (17)$$

при устремлении концентраций к нулю. Дело в том, что при достаточно малых концентрациях экспериментальные зависимости имеют сложный нелинейный характер и не могут быть аппроксимированы линейными функциями, как в (16). Предполагается, однако, что реакция нейтрализации в условиях перемешивания протекает настолько интенсивно, что любыми нелинейностями при малых концентрациях можно пренебречь в силу быстрого сторания реагентов. Отметим, что выражения (16), (17) приводятся в безразмерном виде. В качестве характерной величины обезразмеривания выступает табличный коэффициент диффузии азотной кислоты  $D_{A_0}$ .

Для представления и анализа результатов удобно ввести в рассмотрение следующую величину:

$$\hat{\rho}(t, r, \varphi) = A(t, r, \varphi) + \frac{R_B}{R_A} B(t, r, \varphi) + \frac{R_S}{R_A} S(t, r, \varphi), \quad (18)$$

которая по смыслу является добавкой к плотности растворителя и формируется за счет концентрационных полей реагентов. С учетом (18) уравнение движения можно переписать как

$$\frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5r} \frac{\partial(\Psi, \Phi)}{\partial(r, \varphi)} \right) = \Delta \Phi - 12 \Phi - R_A \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \varphi}.$$

Отсюда видно, что единственный параметр —  $R_A$ , отвечает за интенсивность инерционного поля. В случае невесомости  $R_A = 0$ , и уравнение движения растворителя тождественно приравнивается нулю. В другом предельном случае — при гипертяготении ( $R_A \rightarrow \infty$ ), система испытывает огромные перегрузки.

Таким образом, математическая формулировка задачи завершена и включает в себя уравнения движения растворителя и переноса примесей (10), граничные условия (12), начальные условия (13, 14), а также законы нелинейной диффузии (16).

### 3. Основное состояние реакции–диффузии

Задача (10), (12)–(14), (16) не имеет стационарного решения ввиду необратимости процессов реакции–диффузии, протекающих в закрытой кювете. Тем не менее, задача допускает класс нестационарных решений, описывающих динамику процессов реакции–диффузии в отсутствие движения жидкости. Будем называть такое состояние основным. Положив в уравнениях (10) скорость жидкости равной нулю, получим систему уравнений реакции–диффузии, моделирующих динамику основного состояния:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A^0}{\partial t} &= D_A(A^0) \left( \frac{\partial^2 A^0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A^0}{\partial r} \right) + \frac{dD_A(A^0)}{dA^0} \frac{\partial^2 A^0}{\partial r^2} - Da A^0 B^0, \\ \frac{\partial B^0}{\partial t} &= D_B(B^0) \left( \frac{\partial^2 B^0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B^0}{\partial r} \right) + \frac{dD_B(B^0)}{dB^0} \frac{\partial^2 B^0}{\partial r^2} - Da A^0 B^0, \\ \frac{\partial S^0}{\partial t} &= D_S(S^0) \left( \frac{\partial^2 S^0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial S^0}{\partial r} \right) + \frac{dD_S(S^0)}{dS^0} \frac{\partial^2 S^0}{\partial r^2} + Da A^0 B^0. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь верхний индекс «0» введен для обозначения переменных основного состояния, и хотя дальше в тексте он не присутствует, эти переменные следует отличать от переменных полной задачи. В условиях отсутствия движения жидкости все процессы должны протекать симметрично оси вращения кюветы, то есть поля соответствующих концентраций зависят только от расстояния до оси и времени, но не от угла  $\varphi$ . Система (19) должна быть дополнена теми же граничными (12) и начальными (13, 14) условиями, что и система (10).

На рисунке 2 представлена эволюция профиля плотности  $\hat{\rho}$  (18) в основном состоянии. В момент  $t=0$  график иллюстрирует начальные условия (13, 14). Конфигурация системы устойчива, то есть более легкий раствор азотной кислоты находится в центре, более тяжелое основание — на периферии кюветы (ячейки Хеле-Шоу).

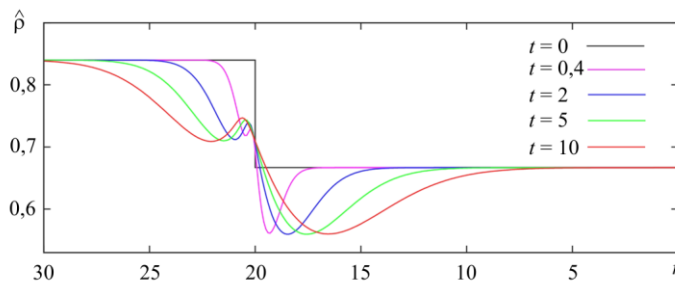


Рис. 2. Эволюция радиального профиля безразмерной плотности  $\hat{\rho}(t, r)$  для нескольких последовательных моментов времени при начальных концентрациях реагентов  $\gamma_A = \gamma_B = 0,667$

Практически сразу после начала процесса исходный профиль претерпевает резкие изменения — в нем возникает локальный максимум, который формируется за счет соли, откладывающейся вблизи зоны реакции. Как видно из (16), коэффициент диффузии соли с ростом ее концентрации уменьшается, что препятствует в основном состоянии ее быстрому отводу от фронта. Однако накопление соли не ведет к прекращению реакции, так как кислота, у которой с увеличением концентрации коэффициент диффузии только растет, просачивается через зону реакции. Этот максимум исполняет роль потенциального барьера. Совместное действие процессов нелинейной диффузии и реакции приводит к тому, что с течением времени высота потенциального барьера практически не меняется, а ширина слегка увеличивается под действием диффузии. Если учесть направление действия центробежной силы, то правее потенциального барьера располагается минимум. Однако его существование против действия центробежной силы не гарантировано, так как с течением времени правая ветка графика все больше удаляется от фронта реакции. Таким образом, этот минимум не признан потенциальной ямой, а трактуется в рамках неустойчивости диффузионного слоя (DLC) как нахождение легкого раствора с большим значением коэффициента диффузии над тяжелым раствором с меньшим коэффициентом диффузии [21]. Левее барьера в профиле плотности образуется потенциальная яма, в которой поддерживается неустойчивая стратификация плотности. При условии действия инерционного поля любой природы в потенциальной яме может возникнуть движение жидкости. В [14] показано, что потенциальная яма обязана своим существованием исключительно концентрационно-зависимой диффузии. Поэтому возбуждаемое в потенциальной яме движение жидкости было названо CDD-конвекцией.

Понимание того, что совместное действие нелинейной диффузии и реакции могут создавать и поддерживать в статически устойчивом состоянии подобные структуры, по-видимому, в ближайшие годы побудит к созданию нового направления в физико-химической гидродинамике.

#### 4. Метод решения полной нелинейной задачи

Для исследования вторичных конечно-амплитудных режимов конвекции использовался метод конечных разностей. Решение находилось в круглой области, на границе которой для функции тока и завихренности ставились условия прилипания. Так как при реализации задач в статическом поле силы тяжести хорошо себя зарекомендовала явная схема [14–17], то именно она и применялась в случае центрифугированного слоя. Пространственные производные аппроксимировались центральными разностями на равномерной сетке, задаваемой в полярных координатах  $r$  и  $\varphi$ . Для производной по времени применялась схема Эйлера с порядком аппроксимации  $O(\tau + h_r^2 + h_\varphi^2)$ . В рассматриваемой задаче особенности полей при  $r=0$  не опасны, так как основные динамические явления происходят сначала вблизи фронта реакции, а потом постепенно распространяются по всей области. Поэтому расчеты на равномерной сетке вполне оправданы. Сетка строилась так, чтобы на единичный элемент площади в полярных координатах приходилось  $6 \times 6$  узлов. Такое разрешение выбиралось на основании предыдущего опыта численного моделирования хемоконвективных структур в прямоугольной геометрии. Основные вычисления проводились на сетке  $101 \times 601$  узлов в области радиуса  $R=20$  (101 узел по радиусу и 601 узел по углу). Высокое разрешение по углу требовалось из-за того, что возникавшие хемоконвективные ячейки имели небольшой характерный угловой размер — порядка  $0,05\text{л}$ .

Для явной схемы важен контроль шага по времени для того, чтобы обеспечивалась устойчивость конечно-разностной схемы. Шаг по времени был переменным и рассчитывался по формуле Куранта:

$$\Delta t = \frac{\Delta h_r^2}{2(2 + \max(|\Psi|, |\Phi|))}. \quad (20)$$

Функция тока определялась на каждом шаге по времени из решения уравнения Пуассона методом последовательной верхней релаксации. Точность интегрирования уравнения Пуассона составляла  $10^{-4}$ . Значения вихря скорости на твердых границах находились по формулам Тома [24]. В качестве начального условия задавалось случайное распределение поля функции тока с амплитудой не более  $10^{-3}$ .

По полученным в ходе расчета значениям функций вычислялись интегральные характеристики, играющие существенную роль в анализе нелинейной динамики системы. Ранее уже упоминалось о существовании взаимосвязи между химическими реакциями и гидродинамической неустойчивостью. Химические процессы способны влиять на интенсивность конвекции как путем образования на фронте реакции тяжелой соли, так и за счет механизмов выделения и поглощения тепла. В свою очередь конвективное движение интенсифицирует перемешивание реагентов, чем оказывает сильное влияние на скорость протекания реакции. В этой связи можно ввести следующую интегральную характеристику, несущую в себе информацию о ходе реакции:



$$\mu(t) = \frac{1}{\pi R^2} \int_V \zeta(r, \varphi, t) dV, \tag{21}$$

где поле  $\zeta(r, \varphi, t)$  выражается как

$$\zeta(r, \varphi, t) = H(S - S^*) = \begin{cases} 0, & S < S^*, \\ 1, & S \geq S^*. \end{cases}$$

Здесь используется функция Хевисайда  $H$  с аргументом в виде разности актуальной концентрации соли в данном элементе объема и некоторой пороговой концентрации  $S^*$ . Последнее значение можно определить произвольно, в данной работе оно принято следующим:  $S^* = 10^{-3}$ . Интеграл (21) дает долю всего объема, в котором содержится продукт, а величина  $\mu(t)$  может рассматриваться как скорость реакции в терминах пространственного распределения зон активной реакции.

### 5. Результаты численного исследования

В данной работе ограничимся исследованием значений параметров, при которых возникает ячеистая CDD-конвекция. Для этого зафиксируем начальные концентрации на значениях  $\gamma_A = 0,667$  и  $\gamma_B = 0,667$ . При них в случае статического поля силы тяжести реализуется режим хемоконвективных ячеек  $K_p > 1$  [14]. Проследим, как меняется неустойчивость с увеличением частоты вращения. Выше сказано, что параметр  $R_A$  однозначно определяет интенсивность вращения в системе. Важным значением является  $R_A^* \approx 1,8 \cdot 10^5$ , при котором на периферии ячейки реализуется перегрузка, сравнимая со стандартным земным тяготением в  $1g$ . Однако надо помнить, что центробежная сила нарастает с удалением от оси вращения, поэтому в разных точках кюветы инерционное воздействие будет различным. Здесь критическое число Релея приводится для края кюветы. Далее будут представлены результаты численного моделирования полной нелинейной задачи (10), (12)–(14), (16) для набора значений параметра  $R_A$ .

В условиях микрогравитации, когда частота вращения кюветы невелика, сила инерции не может раскачать хемоконвективное движение жидкости. Этот случай проиллюстрирован на рисунке 3 для параметра вращения  $R_A = 1,2 \cdot 10^4$  (примерно для  $0,07g$ ). Представлено поле добавочной плотности (18) для трех последовательных моментов времени. Хорошо видно, что в системе реализуется бесконвективное основное состояние реакции–диффузии с уже сформированной потенциальной ямой в поле плотности.

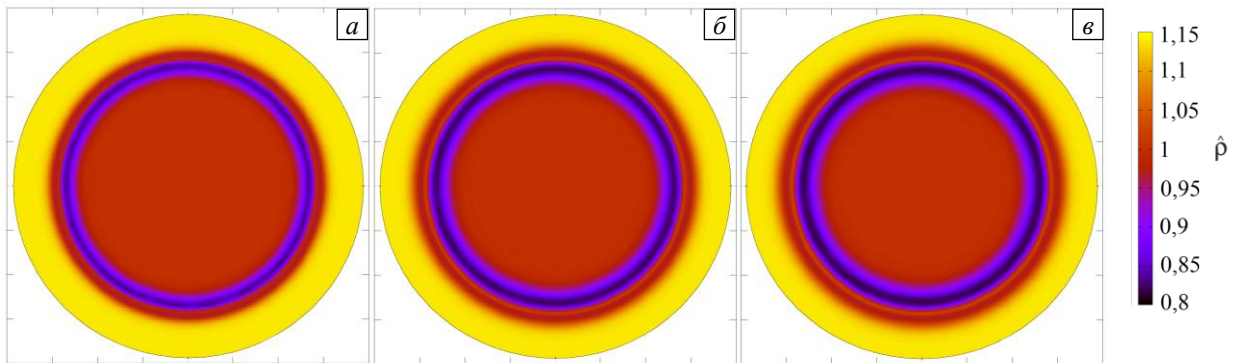


Рис. 3. Эволюция поля безразмерной плотности в моменты времени  $t : 0,2$  (а),  $0,6$  (б),  $1,0$  (в), демонстрирующая отсутствие хемоконвекции при  $R_A = 1,2 \cdot 10^4$

Следующий рисунок (см. Рис. 4) получен при  $R_A = 9,2 \cdot 10^4$  (примерно для  $0,5g$ ). Начиная с момента времени  $t = 0,4$ , в потенциальной яме наблюдается возникновение ячеистой хемоконвективной структуры, которая приобретает зрелый вид и более выраженную форму к  $t = 0,8$ . На рисунке 4в хорошо различимы 52 ячейки CDD–конвекции, сформировавшиеся в потенциальной яме, которые укладываются на окружность длиной  $R/\sqrt{2}$ . Оценка длины волны структуры дает значение  $l_{CDD} = 1,7$  (волновое число  $k_{CDD} = 3,7$ ), что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в статическом поле силы тяжести [16]. Любопытно, что длина волны ячеек весьма близка к длине волны ячеек Релея–Бенара.

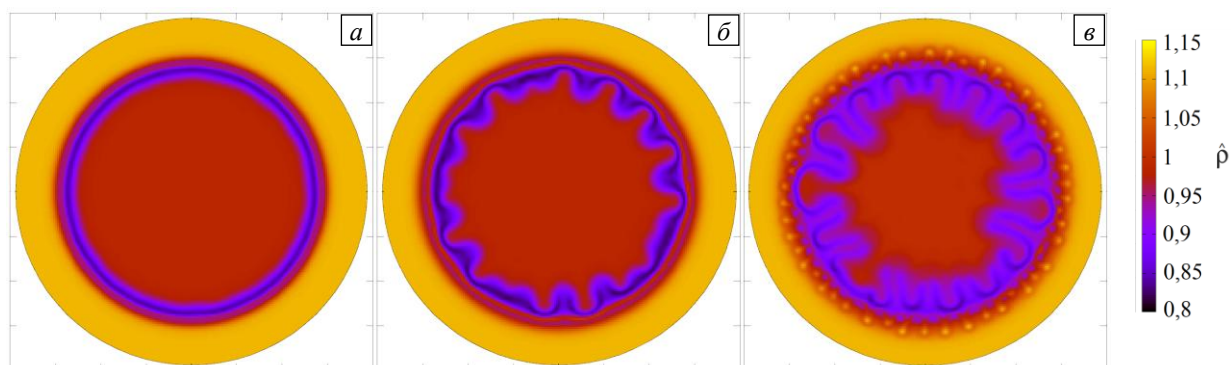


Рис. 4. Эволюция поля безразмерной плотности в моменты времени  $t$ : 0,2 (а), 0,6 (б), 1,0 (в), демонстрирующая конкуренцию между CDD– и DLC–неустойчивостями в условиях микрогравитации при  $R_A = 9,2 \cdot 10^4$

Однако, если в случае классической тепловой конвекции длина волны структуры определяется расстоянием между твердыми стенками, которые задает экспериментатор, то в случае CDD–ячеек характерный размер зависит от ширины потенциальной ямы, которая, в свою очередь, формируется за счет взаимодействия нелинейной диффузии и нелинейной реакции. Одновременно с развитием CDD–неустойчивости в системе наблюдается совершенно независимое развитие возмущений DLC–конвекции в области, примыкающей к оси вращения. У этих возмущений совершенно другая характерная длина волн:  $l_{DLC} = 5,9$  (волновое число  $k_{DLC} = 1,1$ ), и формируются они вследствие всплытия неустойчивой зоны, которая расположена правее потенциального барьера (см. Рис. 2). Плюмы DLC–конвекции поднимаются в неустойчиво стратифицированном поле плотности до оси вращения, хотя интенсивность движения здесь значительно уменьшается в силу ослабления поля инерции. Крупномасштабные вихри, свойственные этой неустойчивости, формируют радиальные направления для интенсивного впрыска кислоты на периферию ячейки Хеле–Шоу. На CDD–конвекции это сказывается как модуляция. В работе [22] этот эффект был подробно исследован для статического силового поля и бесконечно протяженного плоского слоя. В данной задаче неустойчивости вырастают вблизи фронта реакции, который имеет форму окружности и конечную длину, поэтому между структурами возникает вынужденная синхронизация

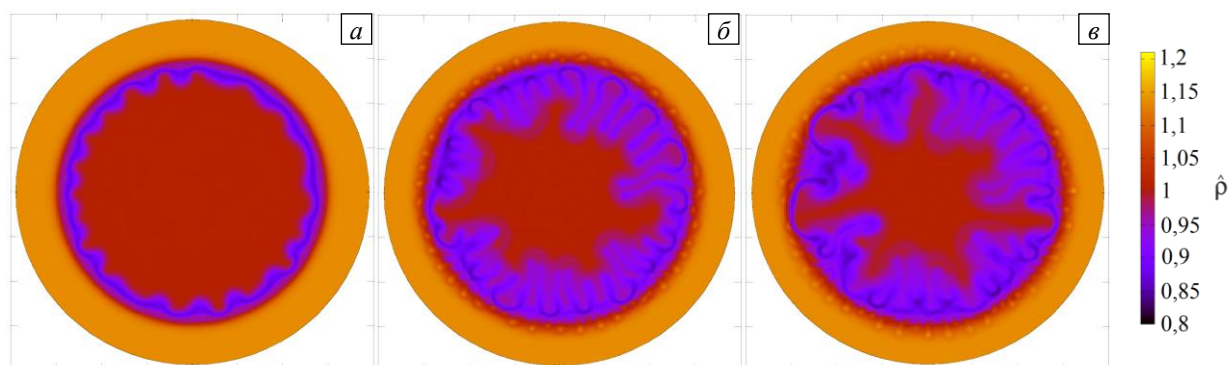


Рис. 5. Эволюция поля безразмерной плотности в моменты времени  $t$ : 0,2 (а), 0,6 (б), 1,0 (в), при значении центробежного числа Рейля, близком к значению при нормальном тяготении  $R_A^* \approx 1,8 \cdot 10^5$

На рисунке 5 изображена эволюция распределения безразмерной плотности при перегрузке, близкой к значению нормального тяготения  $1g$ . Наблюдается увеличение скорости формирования хемоконвективных ячеек и интенсивности движения в целом: с ростом инерционного поля возмущения существенно ускоряются в развитии, что приводит со временем к нарушению регулярности периодической структуры ячеек CDD–конвекции. Обращает на себя внимание также резкое увеличение длины волны DLC–конвекции, которая в данном случае равна  $l_{DLC} = 12,8$ , в то время как длина волны  $l_{CDD}$  изменений не претерпевает (см. Рис. 5,  $t = 1,0$ ). Итак, режим демонстрирует значительное увеличение скорости формирования ячеек по сравнению с условиями микрогравитации. Наблюдается ярко выраженная асимметрия в распространении концентрационных плюмов к центру.

Рисунок 6 иллюстрирует другой предельный случай вращений — гипертяготение. Последовательность изменений в поле плотности показана при  $R_A = 3,7 \cdot 10^5$  (примерно при  $2g$ ). Здесь почти с самого начала эволюции наблюдается турбулентное движение жидкости в потенциальной яме. Под действием центробежного поля отдельные ячейки покидают потенциальную яму, так как флуктуации плотности

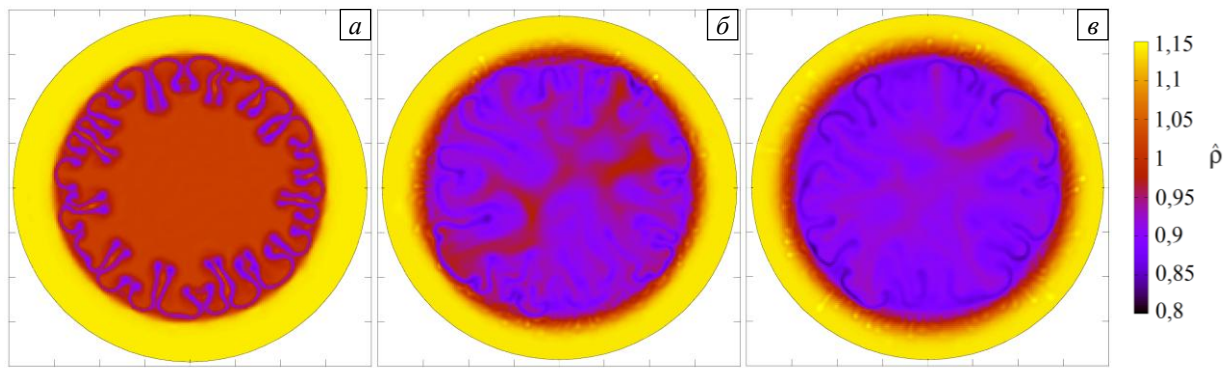


Рис. 6. Эволюция поля безразмерной плотности в моменты времени  $t : 0,2$  (а),  $0,6$  (б),  $1,0$  (в), в условиях гипергравитации при  $R_A = 3,7 \cdot 10^5$

могут по уровню превышать потенциальный барьер. В этих условиях периодичность структуры фактически не наблюдается. На рисунке хорошо видно, что полное перемешивание в области DLC-конвекции наступает уже при  $t=1$ .

На рисунке 7 изображена эволюция во времени пространственной скорости реакции  $\mu(t)$ , заданной интегральным соотношением (21), при близком к нормальному тяготению значении числа Релея  $R_A^* \approx 1,8 \cdot 10^5$ . Значение  $\mu=1$  означает полное перемешивание участвующих в процессе реагентов, то есть равномерное распределение соли по объему ячейки Хеле-Шоу. Хорошо видно, что в момент времени  $t \approx 0,15$  в поведении скорости реакции происходит изменение — функция изгибается вверх, что говорит об ускорении протекания реакции. Такой характер кривой объясняется неустойчивостью DLC, свободно распространяющейся вблизи оси вращения кюветы и транспортирующей соль по направлению к центру. Далее функция  $\mu(t)$  ведет себя во времени без качественных изменений — линейно возрастает до тех пор, пока не реализуются условия полного перемешивания.

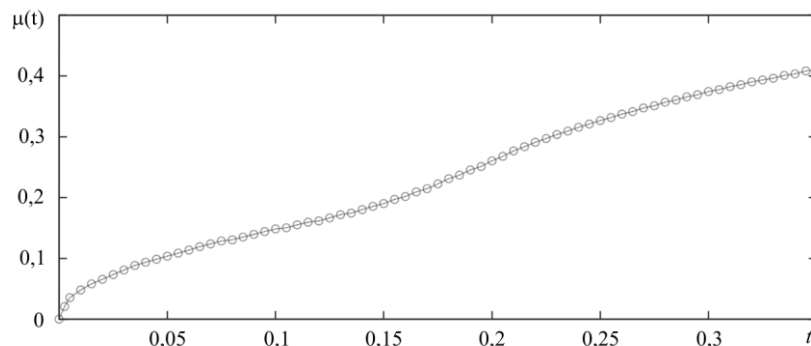
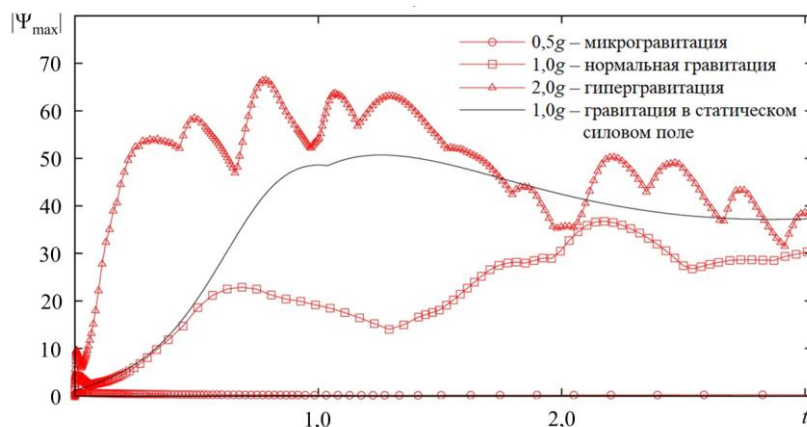


Рис. 7. Эволюция пространственной скорости реакции при близком к условиям нормального тяготения значении числа Релея  $R_A^* \approx 1,8 \cdot 10^5$

Высокая скорость протекания реакции гарантирует практически мгновенное образование потенциальной ямы. При этом рост размера самих хемоконвективных ячеек преимущественно за счет инерционного механизма требует времени. На раннем этапе своей эволюции система еще не успевает войти в режим неустойчивости, поэтому начальные возмущения затухают. Эволюция абсолютной величины максимума функции тока показана на рисунке 8 для каждого из рассмотренных ранее значений силового поля. Резкому возрастанию функции тока в начальные моменты времени соответствует развитие неустойчивости в пределах потенциальной ямы, называемой также плотностным карманом. Данный процесс продолжается до тех пор, пока последовательность ячеек не сформируются окончательно. Очевидно, что конвекция становится интенсивнее с увеличением частоты вращения, поэтому для случая гипергравитации характерны наиболее мощные вихри с большой длиной волны. Важным отличием поведения системы при вращении от поведения в статическом поле силы тяжести является сходящийся к центру вращения характер конвективных структур. В статике же конвективные вихри без конкуренции всплывают вверх параллельно друг другу. При вращении перераспределение плотности под действием центробежной силы приводит к столкновению (конкуренции) вихрей вблизи оси вращения. Этим объясняется нестационарный характер эволюции максимума функции тока (см. Рис. 8), существенно отличающий ее от аналогичной зависимости, полученной ранее авторами работы [15] для статического



**Рис. 8.** Эволюция абсолютной величины максимума функции тока, демонстрирующая момент возникновения неустойчивости при различных значениях числа Рейли  $R_A^*$ , соответствующих приведенным значениям параметра перегрузки; для сравнения приводится аналогичная зависимость для статического поля силы тяжести из [15]

силового поля (Рис. 8, сплошная линия). Отметим еще одну деталь: у всплывающих плюмов при вращении (при их перемещении к оси) меняются условия устойчивости, а именно: центробежная сила ослабевает, интенсивность конвекции снижается.

## 6. Заключение

Данная работа представляет собой теоретическое исследование влияния равномерного вращения на развитие хемоконвективной неустойчивости, возникающей в двухслойных системах смешивающихся реагирующих жидкостей. Показано, что при невысоких значениях скорости вращения системы (при перегрузках меньше  $0,1g$ ) неустойчивость вообще не развивается. При умеренных перегрузках (параметр близок к  $1g$ ) хемоконвективные ячейки, которые формируются в потенциальной яме плотности, приобретают периодическую структуру. При дальнейшем увеличении скорости вращения флуктуации плотности приводят к выбрасыванию отдельных ячеек из потенциальной ямы, то есть периодичность структуры нарушается.

Уравнения движения вращательной конвекции выведены и проанализированы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FSNM-2020-0026). Постановка задачи с концентрационно-зависимой диффузией, анализ основного состояния, написание авторской программы и проведение численных расчетов нелинейной динамики выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-11-00133).

## Литература

1. *Quincke G.* Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen // *Ann. Phys.* 1888. Vol. 271. No. 12. P. 580-642.
2. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
3. *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.
4. *Thomson P.J., Batey W., Watson R.J.* Interfacial activity in two phase systems  $UO_2(NO_3)_2/Pu(NO_3)_4/HNO_3-H_2O-TBP/OK$  // *Proc. of the Extraction '84: Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science.* Dounreay, Scotland, November 27-29, 1984. Vol. 88. P. 231-244.
5. *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  $CO_2$  водными растворами щелочей и аминов // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81, № 5. С. 775-791.
6. *Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Aland S., Mokbel M., Schwarzenberger K., Eckert K.* Adaptive Micromixer Based on the Solutocapillary Marangoni Effect in a Continuous-Flow Microreactor // *Micromachines.* 2018. Vol. 9. No.11. Art. 600. <https://doi.org/10.3390/mi9110600>
7. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
8. *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. <https://doi.org/10.1063/1.1636160>
9. *Zalts A., El Hasi C., Rubio D., Urena A., D'Onofrio A.* Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field // *Phys. Rev. E.* 2008. Vol.77. Art.015304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.015304>
10. *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.



- <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/05/513-520>
11. 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. <https://doi.org/10.1021/jz900418d>
  12. 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. <https://doi.org/10.1021/jp202201e>
  13. Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible A+B→C reaction fronts: A general classification // *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 91 No. 2. Art. 023001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.023001>
  14. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Physical Review E.* 2015. Vol. 92. No. 1. Art. 011003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.011003>
  15. 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 Science and Technology.* 2016. Vol. 28. No. 6. P. 575-585. <http://dx.doi.org/10.1007/s12217-016-9513-x>
  16. 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. Art. 053106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.96.053106>
  17. Брацун Д.А., Мошьева Е.А. Особенности формирования волн плотности в двухслойной системе смешивающихся реагирующих жидкостей // *Вычисл. мех. сплош. сред.* 2018. Т.11. №3. С. 302-322. <https://doi.org/10.7242/1999-6691/2018.11.3.23>
  18. Аристов С.Н., Шварц К.Г. Вихревые течения адвективной природы во вращающемся слое жидкости. Пермь: Перм. ун-т, 2006. 155 с.
  19. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
  20. Демин В.А., Попов Е.А. Об оценке числа Дамкёлера в хемоконвективных задачах // *Вестник Пермского университета, Сер. Физика.* 2015. Т. 2. № 30. С. 44-50.
  21. Turner J.S. Double-diffusive phenomena // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1974. Vol. 6. P. 37-54.
  22. Bratsun D.A. Spatial analog of the two-frequency torus breakup in a nonlinear system of reactive miscible fluids // *Phys. Rev. E.* 2019. V. 100. Art.031104(R). <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.100.031104>
  23. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
  24. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984. 288с.

## References

1. Quincke G. *Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen* [About periodic spreading on liquid surfaces and the resulting movement phenomena]. *Ann. Phys.* 1888. Vol. 271. No. 12. P. 580-642.
2. Levich V.G. *Physicochemical Hydrodynamics. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1962.*
3. 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.
4. 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.
5. Karlov S.P., Kazenin D.A., Baranov D.A., Volkov A.V., Polyaniin D.A., Vyazmin A.V. *Mezhfaznyye efekty i makrokinetika khemosorbtsionnykh protsessov pri pogloshchenii CO<sub>2</sub> vodnymi rastvorami shchelochey i aminov* [Interphase effects and macrokinetics of chemisorption processes in the absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of alkalis and amines]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, no 5, pp. 775-791.
6. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Aland S., Mokbel M., Schwarzenberger K., Eckert K. Adaptive Micromixer Based on the Solutocapillary Marangoni Effect in a Continuous-Flow Microreactor. *Micromachines.* 2018. Vol. 9. No.11. Art. 600. <https://doi.org/10.3390/mi9110600>
7. G. Nicolis, I. Prigogin. *Self Organization in Non-Equilibrium systems, Wiley-Interscience, New-York, 1977*
8. 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. <https://doi.org/10.1063/1.1636160>
9. Zalts A., El Hasi C., Rubio D., Urena A., D'Onofrio A. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field. *Phys. Rev. E.* 2008. Vol.77. Art.015304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.015304>
10. 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. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/05/513-520>
11. 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. <https://doi.org/10.1021/jz900418d>
12. 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. <https://doi.org/10.1021/jp202201e>
13. Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible A+B→C reaction fronts: A general classification. *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 91 No. 2. Art. 023001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.023001>
14. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids. *Physical Review E.* 2015. Vol. 92. No. 1. Art. 011003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.011003>

15. 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 Science and Technology*. 2016. Vol. 28. No. 6. P. 575-585. <http://dx.doi.org/10.1007/s12217-016-9513-x>
16. 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. Art. 053106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.96.053106>
17. Bratsun D.A., Mosheva E.A. Peculiar properties of density wave formation in a two-layer system of reacting miscible liquids. *Computational Continuum Mechanics*, 2018, vol. 11, no 3, pp. 302-322. <https://doi.org/10.7242/1999-6691/2018.11.3.23>
18. Aristov S.N., Shwartz K.G. Vortex flows of an advective nature in a rotating fluid layer. *Perm Gos. Univ., Perm*, 2006.
19. Gershuni G.Z., Zhuhovitsky E.M. Convective Stability of Incompressible Fluids, *Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, Keter Publishing House*, 1976, 330 pp.
20. Demin V.A., Popov E.A. The estimation of Damkohler number in chemiconvective problems. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2015, no 2. pp. 44-50.
21. Turner J.S. Double-diffusive phenomena // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1974. Vol. 6. P. 37-54.
22. Bratsun D.A. Spatial analog of the two-frequency torus breakup in a nonlinear system of reactive miscible fluids // *Phys. Rev. E*. 2019. V. 100. Art.031104(R). <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.100.031104>
23. Grigoriev I.S., Melikhov E.Z., Handbook of Physical Quantities. CRC Press Inc, 1996. 1568 p.
24. Paskonov V.M., Polezhaev V.I., Chudov L.A.. *Chislennoe modelirovanie processov teplo- i massoobmena.* –Moscow, Nauka. 1984. 288 p.

Поступила в редакцию 24.06.2020; после доработки 07.07.2020; принята к опубликованию 10.07.2020

---

Сведения об авторах:

Уточкин Владимир Юрьевич, мнс, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 11; e-mail: vladimir.utochkin.97@mail.ru  
Сираев Рамиль Рифгатович, кфмн, доц., ПНИПУ; e-mail: RRSiraev@pstu.ru  
Брацун Дмитрий Анатольевич, д.ф.-м.н., зав. каф., ПНИПУ; e-mail: dmitribratsun@rambler.ru