

УДК 532.516:577.151.35

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ КОНВЕКЦИЮ ОКОЛО КАПЛИ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ КАНАЛЕ

Р.В. Бирих¹, Р.Н. Рудаков²¹*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия*²*Пермский государственный технический университет, Пермь, Россия*

В численном эксперименте исследуется взаимодействие гравитационной конвекции и конвекции Марангони в горизонтальном прямоугольном канале с жидкостью, содержащей поверхностно активное вещество, и каплей другой жидкости. Для больших значений числа Шмидта анализируется возникающий колебательный режим концентрационной конвекции. В модели с поверхностной фазой определяется влияние процессов адсорбции и десорбции на структуру конвективного течения. Для решения двумерной начально-краевой задачи применяется метод конечных разностей.

Ключевые слова: концентрационная конвекция, поверхностная фаза, адсорбция и десорбция, колебательный режим, метод конечных разностей

THE EFFECT OF INTENSITY OF ADSORPTION-DESORPTION PROCESSES ON THE SOLUTAL CONVECTION NEAR THE SURFACE OF A DROP IN A HORIZONTAL CHANNEL

R.V. Birikh¹ and R.N. Rudakov²¹*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia*²*Perm State Technical University, Perm, Russia*

Numerical experiment has been carried out to investigate the interaction between the Marangoni and gravitational convection in a horizontal rectangular channel filled with a fluid containing surface active substance and a drop of dissimilar fluid. The arising oscillatory mode of the solutal convection is analyzed for large values of the Schmidt number. The influence of the adsorption-desorption processes on the convective flow structure is determined in the framework of the surface-phase model. The stated two-dimensional initial boundary value problem is solved by the finite-difference method.

Keywords: solutal convection, surface phase, adsorption and desorption, oscillatory mode, finite-difference method

1. Введение

В последние годы внимание многих исследователей привлекают течения в окрестности границ раздела фаз, образованных пузырьками и каплями в растворах поверхностно активных веществ (ПАВ). Особенностью этих течений является то обстоятельство, что они происходят при слабой диффузии ПАВ (числа Шмидта имеют значения $\sim 10^3$). Изменение пространственной концентрации ПАВ в этих системах происходит в основном за счет конвективного переноса. В серии экспериментальных работ [1–6] обнаружены интересные автоколебательные режимы концентрационной конвекции вблизи поверхностей пузырьков и капель. Колебания с периодом около

30 секунд могли наблюдаться в течение часа. Возможная математическая модель этих автоколебаний вблизи пузырька воздуха рассмотрена в работах [4] (без учета поверхностной фазы) и [7] (с учетом поверхностной фазы). В настоящей статье исследуется концентрационная конвекция у поверхности капли, перекрывающей плоский канал с раствором ПАВ. В условиях на границе раздела жидкостей принимается во внимание формирование поверхностной фазы и то, что поверхностно-активное вещество, растворимое в обеих фазах, проходит через межфазную границу за счет адсорбционно-десорбционных процессов.

2. Математическая модель

Рассматривается в двумерной постановке задача о концентрационной конвекции в плоском горизонтальном канале, заполненном жидкостью с неоднородной по горизонтали концентрацией ПАВ, максимальной на одном из концов канала. На противоположном конце канала, где не содержится ПАВ, помещается не растворимая в основной жидкости большая капля другой жидкости, которая полностью перекрывает канал. Для простоты численной модели предполагается, что граница между жидкостью в канале (фаза 1) и каплей (фаза 2) вертикальна. Геометрия области показана на рисунке 1.

В большинстве численных экспериментов принимаются следующие размеры канала: $d = h$ и $L = 3h$. ПАВ является растворимым в обеих жидкостях и уменьшает их плотность пропорционально объемной концентрации c : $\rho = \rho_0(1 - \beta c)$. Движение жидкости в капле и канале и распределение концентрации ПАВ описываются уравнениями конвекции в приближении Обербека-Буссинеска.

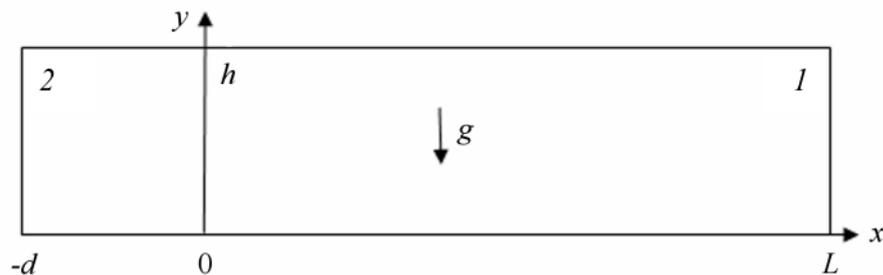


Рис. 1. Геометрия области: 1 – канал (L и h – ширина и высота канала); 2 – капля (d – ширина капли)

Переход вещества из одной области в другую осуществляется через межфазную границу, которая рассматривается как самостоятельная поверхностная фаза, за счет явления адсорбции — выноса молекул ПАВ из объемной фазы на межфазную границу, и обратного ему явления десорбции. Количество ПАВ на межфазной границе характеризуется поверхностной концентрацией Γ , изменение которой со временем в каждой точке границы описывается уравнением переноса

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(v_y \Gamma) = D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2} + k_a^{(1)} c^{(1)} + k_a^{(2)} c^{(2)} - (k_d^{(1)} + k_d^{(2)}) \Gamma. \quad (1)$$

Здесь второе слагаемое в левой части описывает конвективный перенос ПАВ вдоль поверхности раздела, первое слагаемое в правой части — поверхностную диффузию ПАВ с коэффициентом D_s . Следующие два слагаемых дают адсорбционный поток вещества из объемных фаз в поверхностную фазу, а последнее слагаемое — обратный десорбционный поток ($k_a^{(i)}$ и $k_d^{(i)}$ — фазовые коэффициенты адсорбции и десорбции). Все

коэффициенты уравнения (1) считаются постоянными. Обоснование этого и последующих уравнений можно найти в [8, 9].

Поверхностное натяжение межфазной границы σ зависит от концентрации на ней поверхностно активного вещества следующим образом: $\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 \Gamma$. Силы на границе раздела фаз вызывают движение поверхностной фазы, которое описывается уравнением

$$\Gamma \frac{\partial v_y}{\partial t} + \Gamma v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \eta^{(1)} \frac{\partial v_y^{(1)}}{\partial x} - \eta^{(2)} \frac{\partial v_y^{(2)}}{\partial x} - \sigma_1 \frac{\partial \Gamma}{\partial y}, \quad (2)$$

где $\eta^{(i)}$ — динамическая вязкость i -й фазы, σ_1 — концентрационный коэффициент поверхностного натяжения. В правой части этого уравнения записаны только силы, генерирующие движение поверхности; поверхностное трение не учитывается.

Объемная неоднородность концентрации ПАВ в канале вызывает гравитационную конвекцию. Вязкие напряжения на границе раздела фаз передают движение поверхностной фазе и через нее — другой объемной фазе. Одновременно гравитационная конвекция формирует градиент поверхностного натяжения на границе раздела, который вызывает интенсивное движение границы. На фоне гравитационной конвекции развивается конвекция Марангони. Конкуренция этих двух форм конвекции подлежит анализу.

Полная система уравнений свободной конвекции в безразмерных переменных функция тока ψ , вихрь φ и концентрация c имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi^{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial y} \frac{\partial \varphi^{(i)}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial x} \frac{\partial \varphi^{(i)}}{\partial y} &= v_i \Delta \varphi^{(i)} - \beta_i \text{Gr} \frac{\partial c^{(i)}}{\partial x}; \\ \Delta \psi^{(i)} &= -\varphi^{(i)}; \\ \frac{\partial c^{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial y} \frac{\partial c^{(i)}}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial x} \frac{\partial c^{(i)}}{\partial y} &= D_i \text{Sc}^{-1} \Delta c^{(i)} \quad (i=1, 2); \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Gr} &= g \beta^{(1)} C_0 h^3 / (v^{(1)})^2, \quad \text{Sc} = v^{(1)} / D^{(1)}, \quad v_1 = 1, \quad v_2 = v^{(2)} / v^{(1)}, \\ \beta_1 &= 1, \quad \beta_2 = \beta^{(2)} / \beta^{(1)}, \quad D_1 = 1, \quad D_2 = D^{(2)} / D^{(1)}. \end{aligned}$$

Здесь Gr и Sc — числа Грасгофа и Шмидта, определяемые по параметрам жидкости в канале; h — высота канала; C_0 — максимальное значение концентрации ПАВ в начальном состоянии; g — ускорение свободного падения; $\beta^{(i)}$, $v^{(i)}$ и $D^{(i)}$ — коэффициенты объемного расширения, кинематической вязкости и диффузии жидкостей. В качестве единиц измерения взяты: h (расстояние), $h^2 / v^{(1)}$ (время), $v^{(1)}$ (функция тока), C_0 (концентрация), $C_0 h$ (поверхностная концентрация).

Внешние границы канала и капли предполагаются твердыми и не проницаемыми для ПАВ. На них задаются следующие граничные условия:

$$y = 0, 1: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \quad x = -d, L: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

На межфазной границе $x=0$ условия в переменных функция тока, вихрь в безразмерных единицах имеют вид:

$$\psi^{(1)} = \psi^{(2)} = 0, \quad \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial x} = \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial x}; \quad (5)$$

$$-B\Gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x} + B\Gamma \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} = \varphi^{(1)} - \eta_2 \varphi^{(2)} - \text{Ma} \cdot \text{Sc}^{-1} \frac{\partial \Gamma}{\partial y}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} (v_y \Gamma) = \text{Sc}_s^{-1} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2} + \text{Sc}^{-1} [Ka_1 c^{(1)} + D_2 Ka_2 c^{(2)} - (Kd_1 + D_2 Kd_2) \Gamma]; \quad (7)$$

$$\frac{\partial c^{(1)}}{\partial x} = Ka_1 c^{(1)} - Kd_1 \Gamma; \quad (8)$$

$$-\frac{\partial c^{(2)}}{\partial x} = Ka_2 c^{(2)} - Kd_2 \Gamma; \quad (9)$$

$$\text{Ma} = \sigma_1 C_0 h^2 / \eta^{(1)} D^{(1)}, \quad B = C_0 / \rho_0, \quad Ka_i = k_a^{(i)} h / D^{(i)}, \quad Kd_i = k_d^{(i)} h^2 / D^{(i)}.$$

Здесь Ma — число Марангони, B — малый коэффициент, равный массовой доле ПАВ и характеризующий инерционные свойства поверхностной фазы (в расчетах $B = 0,1$), Ka_i и Kd_i — безразмерные коэффициенты адсорбции и десорбции, $\eta_2 = \eta^{(2)} / \eta^{(1)}$ — относительная динамическая вязкость капли, Sc_s — число Шмидта для межфазной поверхности — $\text{Sc}_s = v_s / D_s$. Условие (6) для вихря на границе капли записывается из уравнения баланса касательных напряжений на ней.

В начальном состоянии жидкость считается покоящейся ($\psi = 0$, $\varphi = 0$), а распределение ПАВ в канале задается с горизонтальным градиентом концентрации:

$$\begin{aligned} -d \leq x \leq 0: & \quad c(x, y, 0) = 0; \\ 0 < x \leq L: & \quad c(x, y, 0) = 0,5 \cdot [1 + \text{th}(2(2x - L)) / \text{th}(2L)]. \end{aligned} \quad (10)$$

При таком распределении концентрации в начальный момент времени в капле и на ее границе отсутствует ПАВ. С течением времени в канале развивается гравитационная конвекция, которая подносит ПАВ к границе капли, и на поверхности капли образуется градиент поверхностного натяжения, вызывающий конвекцию Марангони.

Нестационарная краевая задача (3)–(10) решается методом конечных разностей в двух областях на квадратных сетках 40×40 и 120×40 по неявной схеме Кранка–Николсона. Решение уравнения Пуассона для функции тока находится методом последовательной верхней релаксации.

3. Результаты расчета

Практический интерес представляют системы, в которых число Шмидта имеет большое значение ($\text{Sc} \sim 10^3$). В этом случае перенос ПАВ в объеме жидкости происходит в основном за счет конвективного движения. Обмен ПАВ между жидкостями осуществляется через поверхностную фазу посредством адсорбционно-десорбционного механизма. Поскольку характерные времена адсорбции и десорбции малы по сравнению с диффузионным временем, безразмерные коэффициенты Ka_i и Kd_i велики ($\sim 10^5 - 10^6$). Это создает определенные трудности при численной реализации условий (8), (9), которые можно было бы преодолеть при использовании очень мелкой сетки по горизонтальной координате. Но, учитывая, что равновесие между поверхностной фазой и

близлежащими областями объемных фаз наступает достаточно быстро по сравнению с диффузионным временем, здесь полагается, что правые части (8), (9) равны нулю. При этом условие в канале (8) принимает вид

$$\partial c^{(1)} / \partial x = 0. \quad (11)$$

Это соотношение означает, что поглощение ПАВ поверхностью не влияет на диффузионный перенос ПАВ в канале.

Для капли условие (9) нельзя записать в виде (11), так как оно запретило бы поступление ПАВ в каплю. Поэтому условие (9) записывалось в виде

$$c^{(2)} = Kd_2 \Gamma / Ka_2. \quad (12)$$

Интенсивность движения жидкости в канале и капле определяется значениями чисел Грасгофа и Марангони, и для возникновения колебательного режима концентрационной конвекции требуется выполнение условия $Ma \gg Gr$.

Структура конвективного движения исследована для двух реальных капельных жидкостей — бензола (капля) и воды с раствором этилового спирта (ПАВ). Параметры этой системы имели значения: $\eta_2 = 0,3$, $\nu_2 = 0,2$, $\beta_2 = 1,1$ и $D_2 = 1,4$. На рисунке 2 показана эволюция максимального и минимального значений функции тока в канале и в капле при следующих значениях параметров: $Gr = 400$, $Ma = 10^7$, $Sc = Sc_s = 10^3$, $Ka_1 = 10^5$, $Kd_1 = 2 \cdot 10^6$, $Ka_2 = 3 \cdot 10^5$ и $Kd_2 = 10^6$. Как видно из рисунка, первая вспышка конвекции Марангони продолжительностью $\Delta t \sim 0,1$ происходит при $t = 1,89$. Вспышки конвекции Марангони повторяются с постоянно возрастающим периодом. Их интенсивность на порядок превышает интенсивность гравитационной конвекции.

Серия кадров на рисунке 3 демонстрирует изменение распределения ПАВ и структуры движения в канале с каплей на протяжении одного периода развитых концентрационных конвективных колебаний. Кадр (а) показывает структуру движения, когда доминирует гравитационная конвекция и формируется градиент концентрации ПАВ на границе раздела жидкости в канале и капле. Кадр (б) демонстрирует фазу интенсивной конвекции Марангони. Последующие кадры (с, д, е) свидетельствуют об угасании конвекции Марангони и развитии гравитационного течения. На кадрах (с, д) хорошо видны интенсивные гравитационные вихри, в которых жидкость у границы раздела поднимается вверх.

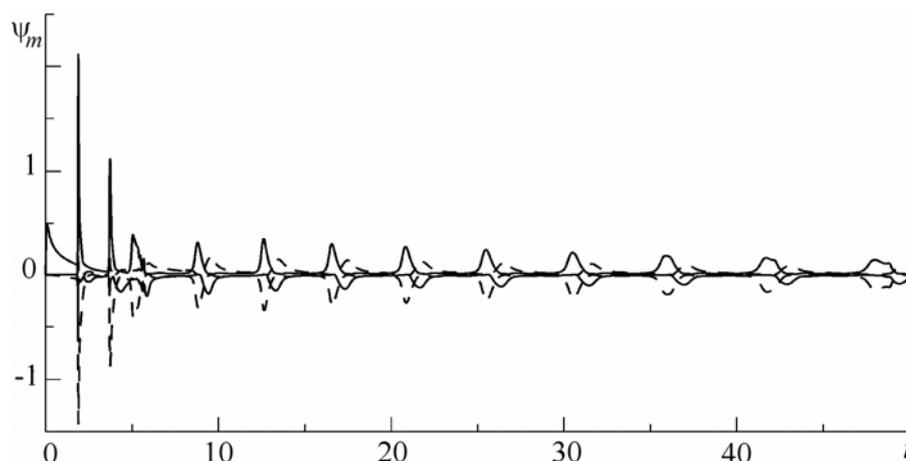


Рис. 2. Изменение со временем максимального и минимального значений функции тока в канале (сплошная линия) и в капле (пунктирная линия)

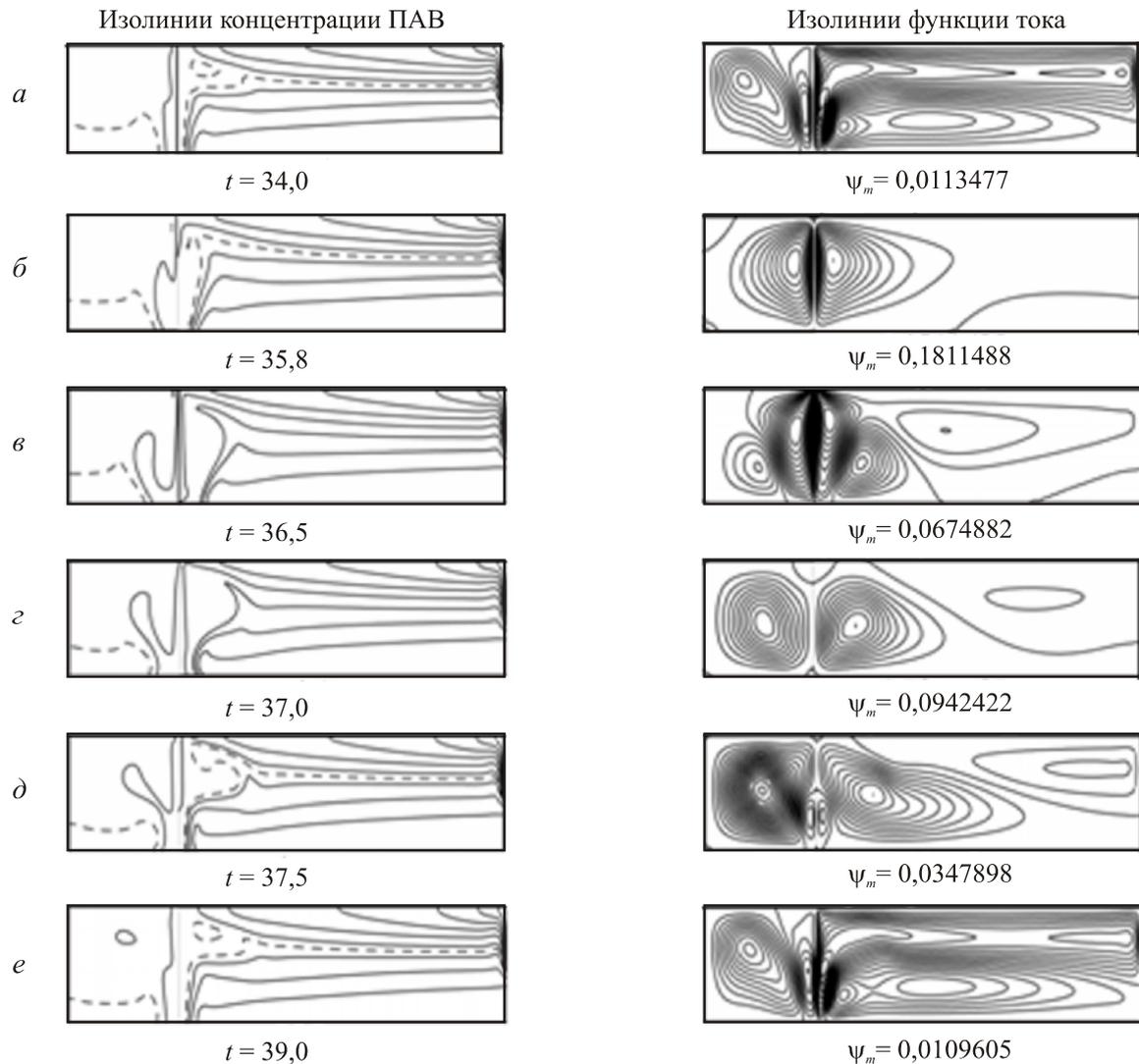


Рис. 3. Изолинии концентрации ПАВ и функции тока в различные моменты времени на протяжении одного периода колебаний

Следует заметить, что сильное отличие в структуре течения в капле (см. изолинии функции тока) от представленной в работе [7] связано с допущенной там ошибкой в использованном коде программы при записи граничного условия для касательного напряжения на капле, которая устранена при выполнении данного расчета.

Колебательные режимы конвекции удастся наблюдать только при достаточно больших значениях числа Марангони ($Ma > 10^5$). С увеличением числа Марангони возрастает амплитуда колебаний и практически не изменяется их период. Поскольку колебательный режим возникает как результат конкуренции гравитационной конвекции и конвекции Марангони, число Грасгофа также должно быть достаточно большим ($Gr \sim 100$). С увеличением числа Грасгофа период колебаний уменьшается. Так для $Ma = 10^7$ с изменением Gr от 100 до 400 период колебаний изменяется от 7,8 до 4,4 единиц безразмерного (вязкого) времени.

Массообмен между поверхностной и объемными фазами осуществляется посредством адсорбционно-десорбционных процессов. Безразмерные коэффициенты адсорбции Ka и десорбции Kd имеют порядок 10^5 и 10^6 , соответственно. С уменьшением этих коэффициентов период колебаний увеличивается, а их амплитуда уменьшается. При уменьшении коэффициента Ka_1 ниже 10^3 периодических движений в системе не наблюдается.

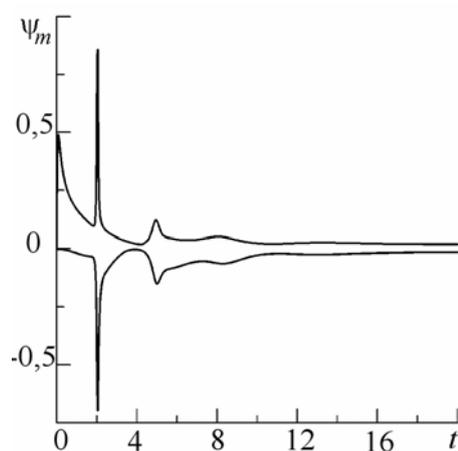


Рис. 4. Эволюция максимального значения функции тока в канале и минимального – в капле

Таблица. Характеристики колебательных режимов

№	Ka_1	Kd_1	Ka_2	Kd_2	t_1	A_1	A_2	τ
1	10^5	$2 \cdot 10^6$	0	0	1,89	2,11	-1,39	3,67
2	10^5	$2 \cdot 10^6$	10^4	10^5	1,90	2,00	-1,41	3,88
3	10^5	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	10^6	1,89	2,11	-1,41	3,95
4	10^4	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	10^5	1,92	1,76	-1,21	4,64
5	10^4	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^6$	10^7	1,92	1,76	-1,21	4,65
6	10^3	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	10^4	2,04	0,85	-0,70	∞

Изменение интенсивности конвекции со временем для малых значений коэффициентов адсорбции и десорбции иллюстрирует рисунок 4. В таблице для некоторых значений коэффициентов адсорбции и десорбции приведены характеристики колебательных режимов: время t_1 появления первой вспышки конвекции Марангони и ее амплитуд A_1 и A_2 в канале и капле, соответственно, а также период τ развитых колебаний. Как показывают результаты численного эксперимента, коэффициенты Ka_2 и Kd_2 практически не влияют на параметры первой вспышки конвекции Марангони. Период развитых колебаний, однако, увеличивается с их ростом.

4. Заключение

Сформулирована задача, моделирующая концентрационную конвекцию в жидкости с горизонтальным градиентом ПАВ в прямоугольном канале, перекрытом каплей другой жидкости. Массообмен между каплей и жидкостью в канале осуществляется через поверхностную фазу адсорбционно-десорбционными процессами.

Исследована зависимость интенсивности конвекции от времени при различных характеристиках системы. Показано, что конкуренция гравитационной конвекции и конвекции Марангони приводит к колебательному режиму движения, который возникает при достаточно больших значениях чисел Марангони, Грасгофа и коэффициентов адсорбции и десорбции жидкости в канале. Период колебаний слабо зависит от числа Марангони. С ростом числа Грасгофа период колебаний уменьшается. Коэффициенты адсорбции и десорбции жидкости капли практически не влияют на начало конвекции Марангони, однако с их ростом увеличивается период колебаний.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-01-00484) и проекта № 116/09-С-1-1005 фундаментальных исследований, выполняемых совместно организациями СО, УрО и ДВО РАН.

Литература

1. *Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A.* Oscillatory Marangoni convection around the air bubble in a vertical surfactant stratification // *J. Comptes Rendus Mecanique.* – 2004. – V. 332, N. 1. – С. 1-7.
2. *Зуев А.Л., Костарев К.Г., Писаревская Н.Н.* Концентрационная конвекция вокруг пузырьков и капель в неоднородных растворах ПАВ // *Гидродинамика.* – Пермь: ПГУ, 2005. – Вып. 15. – С. 9-21.
3. *Зуев А.Л., Костарев К.Г.* Экспериментальное изучение конвективных автоколебаний вблизи боковой поверхности пузырька воздуха в плоском прямоугольном канале // *Конвективные течения.* – Пермь: ПГПУ, 2005. – Вып. 2. – С. 198-215.
4. *Бирих Р.В., Зуев А.Л., Костарев К.Г., Рудаков Р.Н.* Конвективные колебания вблизи поверхности пузырька воздуха в горизонтальном прямоугольном канале // *Изв. РАН. МЖГ.* – 2006. – № 4. – С. 30-38.
5. *Зуев А.Л., Костарев К.Г.* Осцилляция конвективного течения вокруг пузырька воздуха в вертикально стратифицированном растворе поверхностно-активного вещества // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2006. – Т. 130, № 2. – С. 363-370.
6. *Kostarev K.G., Pisarevskaya N.N., Viviani A.* Mass transfer between a drop and the solution with surfactant // *10th Jubilee National Congress of Theoretical and Applied Mechanics (Varna, Bulgaria, Sept. 13-16, 2005).* – V. 1. – P. 624-629.
7. *Birikh R., Rudakov R., Viviani A.* Convective Auto-Oscillations near a Drop-Liquid Interface in a Horizontal Rectangular Channel // *Int. J. Microgravity Science and Technology.* – 2008. – V. 20, N. 2, – P. 233-245.
8. *Братухин Ю.К., Макаров С.О.* Межфазная конвекция. – Пермь: Изд-во ПГУ, 1994. – 328с.
9. *Slavtchev S., Hennenberg M., Legros J.-C., Lebon G.* Stationary solutal Marangoni instability in a two-layer system // *J. of Colloid and Interface Science.* – 1998. – V. 203. – P. 354-368.

Поступила в редакцию 18.12.09

Сведения об авторах

Бирих Рудольф Вольдемарович, дфмн, проф., Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королева, 1; E-mail: rbirikh@mail.ru

Рудаков Рудольф Николаевич, кфмн, проф., Пермский государственный технический университет, 614990, Пермь, Комсомольский пр., 29а; E-mail: luba@theormech.pstu.ru