

DOI: 10.7242/1999-6691/2015.8.4.29

УДК 532.23

КОНВЕКТИВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ С ДИФфуЗИЕЙ, ЗАВИСЯЩЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

Е.В. Аитова¹, Д.А. Брацун^{1,3}, К.Г. Костарев², А.И. Мизев², Е.А. Мошева²¹Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, Пермь, Российская Федерация²Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация³Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация

Экспериментально и теоретически изучено развитие конвективной неустойчивости в двухслойной системе смешивающихся жидкостей, помещённых в узкий вертикальный зазор. Верхний и нижний слои образованы, соответственно, водными растворами кислоты и основания. При приведении жидкостей в контакт в системе начинается фронтальная реакция нейтрализации. В процессе проведения экспериментальных исследований выявлен новый тип конвективной неустойчивости, характерной особенностью которой является пространственная локализация и периодичность возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Предложена математическая модель явления, включающая систему уравнений реакции–диффузии–конвекции, записанных в приближении Хеле-Шоу. Показано, что воспроизведение в численном эксперименте обнаруженной неустойчивости возможно только при учёте зависимости коэффициентов диффузии как реагирующих компонентов, так и продукта реакции от их концентрации. Представлены результаты численных расчётов основного состояния, нейтральных кривых и нелинейных режимов конвекции. Данные лабораторного и численного моделирования демонстрируют хорошее согласование.

Ключевые слова: конвективная неустойчивость, реакция нейтрализации, нелинейная диффузия, смешивающиеся жидкости

CONVECTIVE INSTABILITY IN TWO-LAYER SYSTEM OF REACTING FLUIDS WITH CONCENTRATION-DEPENDENT DIFFUSION

E. V. Aitova¹, D. A. Bratsun^{1,3}, K. G. Kostarev², A. I. Mizev² and E. A. Mosheva²¹Perm State Humanitarian Pedagogical University, Perm, Russian Federation²Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation³Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

We study theoretically and experimentally the development of convective instability in a two-layer system of miscible fluids placed in a narrow vertical gap. The upper and lower layers are formed with aqueous solutions of acid and base, respectively. When the layers are brought into contact, the frontal neutralization reaction begins. We have found experimentally a new type of convective instability which is characterized by the spatial localization and the periodicity of the structure observed for the first time in the miscible systems. We have tested a number of different acid-base systems and have found a similar patterning there. In our opinion, it may indicate that the discovered effect is of a general nature and should be taken into account in reaction-diffusion-convection problems as another tool with which the reaction can govern the movement of the reacting fluids. We have shown that, at least in one case (aqueous solutions of nitric acid and sodium hydroxide), a new type of instability called as *the concentration-dependent diffusion* convection is responsible for the onset of the fluid flow. It arises when the diffusion coefficients of species are different and depend on their concentrations. This type of instability can be attributed to a variety of double-diffusion convection. A mathematical model of the new phenomenon has been developed using the system of reaction-diffusion-convection equations written within a Hele-Shaw approximation. It is shown that the instability can be reproduced in the numerical experiment if only one takes into account the concentration-dependence of the diffusion coefficients of the reagents. The dynamics of the base state, its linear stability and non-linear development of the instability are presented. It is also shown that by varying the concentration of acid in the upper layer one can achieve the occurrence of chemo-convective solitary cell in the bulk of almost immobile fluid. Good agreement between the experimental data and the results of numerical simulations is observed.

Key words: convective instability, neutralization reaction, nonlinear diffusion, miscible liquids

1. Введение

Первое экспериментальное наблюдение хемогидродинамического структурообразования, возникающего в системе двух реагирующих жидкостей, было осуществлено, вероятно, ещё в 1888 году Д. Квинке [1]. Он привел в соприкосновение масляный раствор лауриновой кислоты и водный раствор гидроксида натрия и в ходе реакции нейтрализации увидел спонтанную эмульсификацию на поверхности раздела. Однако по-настоящему последовательное и подробное изучение взаимодействия процессов диффузии–реакции и гидродинамических явлений началось только через сто лет, что было обусловлено появлением важных технологических приложений, среди которых можно выделить нефтепереработку [2], процессы горения [3], сепарацию урановых руд [4] и другое.

Отметим, что особый интерес исследователей к взаимному влиянию химических реакций и теплопереноса в жидкостях происходит из факта, что реакции могут вызывать существенные изменения таких физических свойств жидкостей, как плотность, вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение. Это, в свою очередь, способствует формированию диссипативных структур нового типа, преобразующих исходное распределение реагентов вплоть до смены характера реакции.

В последние годы внимание большого числа исследователей приковано к изучению гидродинамики экзотермической реакции нейтрализации. Интерес стимулируется сравнительно простой, хотя и нелинейной кинетикой реакции и перспективой многочисленных приложений. Как оказалось, развитие реакции в несмешивающихся и смешивающихся системах существенно различается. Случаи двухслойной системы несмешивающихся реагирующих растворов рассмотрены в [5–11]. Сюда можно отнести и работы по изучению хемосорбции двуокиси углерода щёлочью, поскольку реализуется та же кинетика реакции нейтрализации [12, 13], которая протекает на межфазной границе «газ–жидкость». В частности, в серии экспериментальных работ [5–6, 8] описаны новые эффекты, связанные с взаимодействием экзотермической реакции нейтрализации и поверхности раздела «жидкость–жидкость» двухслойной системы, помещённой в ячейку Хеле-Шоу. Один слой данной системы образует кислота, растворенная в органическом растворителе, а другой представляет собой водный раствор щёлочи. Авторы статьи выяснили, что, меняя тип реагентов и их начальные концентрации, можно получать различные структуры. Например, в работе [5] в ходе реакции кислоты карбоновой группы (спиртовой раствор) с водным раствором гидроксида натрия обнаружено неупорядоченное распространение пальцевидных конвективных структур (fingers в англоязычной литературе) в нижнем слое, что является типичным для такого рода систем. И, в силу того, что поступающая из верхнего слоя кислота тяжелее основания, поведение системы легко объяснялось неустойчивостью Рэлея–Тейлора [6, 7]. Подобное структурообразование имело место и в нижней (жидкой) фазе при хемосорбции CO_2 щёлочью [12], что также может быть связано с развитием указанной неустойчивости [13].

Однако исследователей ждал сюрприз — в [8] авторы эксперимента получили идеально периодическую систему хемоконвективных ячеек, медленно растущих от поверхности раздела. Они приводили в контакт раствор пропионовой кислоты и водный раствор более сложного основания — тетраметилового гидроксида аммония (ТМАН). В рамках построенной теоретической модели в [9] удалось показать, что необычную регулярность системе придаёт баланс между неустойчивостями Рэлея–Тейлора и Рэлея–Бенара. При несмешивающихся растворах важную роль в формировании конвективного течения могут играть также поверхностные механизмы неустойчивости, связанные с деформацией межфазной поверхности [10], изменением поверхностного натяжения вследствие либо тепловыделения [11], либо разности концентраций реагентов [11], либо различной скорости процессов адсорбции–десорбции [14]. Перечисленные эффекты участвуют в тонкой настройке конфигурации хемоконвективных ячеек, выравнивая их вдоль поверхности раздела сверху и по кончикам солевых пальцев снизу.

Совершенно другая ситуация наблюдалась до последнего времени в смешивающихся системах реагирующих жидкостей [15–19]. Здесь в отсутствие межфазной границы в качестве главной причины развития хемоконвекции выступают гравитационные механизмы движения, обусловленные формированием зон с неустойчивой стратификацией по плотности вследствие разной скорости диффузии реагентов [15, 16]. В бинарных системах в зависимости от соотношения коэффициентов диффузии компонент выделяют неустойчивость двойной диффузии (*Double-Diffusion Instability* или, для краткости, DD конвекцию), неустойчивость диффузионного слоя (*Diffused Layer Convection* или DLC конвекцию) и запаздывающую неустойчивость двойной диффузии (*Delayed Double-Diffusion Instability* или DDD конвекцию). При описании необходимо также учитывать появление третьей компоненты — продукта реакции, который формируется на фронте реакции и диффундирует в объёмы исходных реагентов, что также может провоцировать появление неустойчивости типа двойной диффузии. В результате серии как экспериментальных, так и теоретических работ [16–19], посвященных изучению этих явлений, были обнаружены хемоконвективные структуры с высокой степенью нерегулярности солевых пальцев, которые распространялись в обе стороны от линии соприкосновения слоёв.

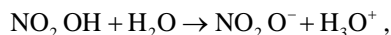
Отметим, что абсолютно все известные авторам работы по хемоконвекции предполагают постоянство коэффициентов диффузии реагентов, в то время как реальные коэффициенты диффузии всегда зависят от концентрации раствора. Однако в механике жидкостей эта зависимость, как правило, считается настолько слабой, что ею пренебрегают. Редкие примеры рассмотрения концентрационно-зависимых коэффициентов диффузии можно найти лишь в чистых задачах реакции–диффузии без конвекции (см., например, [20, 21]), но даже здесь наблюдаются только количественные, но не качественные изменения.

Данная статья является продолжением работы [22] и посвящается смешивающимся реагирующим системам, в которых впервые выявлено структурообразование в виде идеально периодической системы хемоконвективных ячеек, формирующихся параллельно фронту реакции и перпендикулярно направлению силы тяжести. Показано, что возникновение макроскопического движения жидкости связано со специфическим механизмом неустойчивости, который обусловлен зависимостью коэффициентов диффузии реагентов от их концентраций. Так как этот тип неустойчивости описывается в литературе впервые, то авторами она названа *неустойчивостью концентрационно-зависимой диффузии* (*Concentration-Dependent Diffusion Instability* или CDD конвекцией). В работе теоретически и экспериментально изучаются некоторые свойства нового типа неустойчивости, а также обсуждаются причины, почему CDD конвекция оставалась до сих пор неизвестной. Впервые обсуждается существование конвективных ячеек, окруженных толщей квазинеподвижной жидкости.

2. Теоретическое описание CDD конвекции

2.1. Математическая модель

В силу того, что явление существенно зависит от законов диффузии, которым подчиняются реагенты, теоретическое описание проведём для конкретной системы. Пусть две смешивающиеся жидкости в начальный момент времени заполняют верхний и нижний слои в ячейке Хеле-Шоу. Верхний слой — это водный раствор азотной кислоты HNO_3 , концентрацию которой обозначим A , а нижний — водный раствор гидроксида натрия NaOH с концентрацией B . С точки зрения химической кинетики в этой системе происходит следующее. Кислота в водном растворе диссоциирует на катион гидроксония и анион кислотного остатка:



а основание распадается следующим образом:



Далее, катионы H_3O^+ находят анионы OH^- и образуют воду, в то время как катионы основания, встречаясь с анионами кислотного остатка, образуют соль (нитрат натрия с концентрацией S):



Таким образом, на границе контакта растворов происходит реакция нейтрализации, которая, вообще говоря, сопровождается выделением теплоты. Однако в данной работе ограничимся рассмотрением изотермической задачи, и эффект тепловыделения в уравнениях не будет учитываться. Это допущение основывается на данных экспериментов, и, кроме того, стенки кюветы всегда можно сделать достаточно теплопроводными, чтобы тепло диссипировало, не оказывая существенного влияния на процессы. В результате кинетика реакции (1) упрощённо может быть представлена как



Так как оба реагента растворены в воде, то при приведении в контакт первоначально разделённых слоёв начинается их смешивание. Необходимо отметить, что задача является неавтономной, поскольку в ходе реакции реагенты не пополняются, а профили концентраций необратимо меняются.

Перечислим основные предположения, сделанные при выводе теоретической модели:

- зазор h между широкими стенками настолько мал, что течение жидкости в рамках приближения Хеле-Шоу считается почти двумерным;
- свойства жидкостей не зависят от концентрации реагентов за исключением указанного ниже случая;
- задача является изотермической;
- скорость реакции нейтрализации постоянна и равна K ;
- начальные концентрации кислоты A_0 и основания B_0 одинаковы.

Пусть координаты x и z проходят вдоль широких граней ячейки Хеле-Шоу так, что линия $z=0$ задаёт начальную контактную поверхность между слоями. Границы ячейки определим как $0 \leq x \leq H$, $-L \leq z \leq L$. Выберем в качестве единиц измерения длины — h , времени — h^2/D_{a0} , скорости — D_{a0}/h , давления — $\rho_0 \nu D_{a0}/h^2$, концентрации — A_0 . Здесь: D_{a0} — табличное значение коэффициента диффузии азотной кислоты в воде при температуре 25°C ; ρ_0 и ν — плотность и коэффициент кинематической вязкости воды соответственно.

С учётом сделанных предположений уравнения конвекции–реакции–диффузии в приближении Хеле-Шоу в безразмерной форме принимают вид:

$$\frac{1}{\text{Sc}} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial(\Psi, \Phi)}{\partial(z, x)} \right) = \nabla^2 \Phi - 12 \Phi - \text{R}_a \frac{\partial A}{\partial x} - \text{R}_b \frac{\partial B}{\partial x} - \text{R}_s \frac{\partial S}{\partial x}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, A)}{\partial(z, x)} = \nabla D_a(A) \nabla A - \alpha AB, \quad (4)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, B)}{\partial(z, x)} = \nabla D_b(B) \nabla B - \alpha AB, \quad (5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi, S)}{\partial(z, x)} = \nabla D_s(S) \nabla S + \alpha AB. \quad (6)$$

Использована двухполевая запись уравнения движения и введены функция тока Ψ и завихрённость $\Phi = -\Delta\Psi$, а реакционные слагаемые появились на основании кинетического уравнения (2). Уравнение (3) отличается от стандартного уравнения Навье–Стокса наличием дополнительного слагаемого, пропорционального завихрённости, которое описывает гидродинамическое сопротивление широких граней ячейки Хеле-Шоу. Действие граней аналогично силе Дарси в пористой среде. Диффузионные слагаемые в уравнениях (4)–(6) представлены в наиболее общей форме [23], допускающей зависимость коэффициентов от концентрации соответствующих веществ.

К уравнениям (3)–(6) добавим граничные условия:

$$z = \pm L: \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0, \quad (7)$$

$$x = 0, H: \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

и начальные условия при $t = 0$:

$$z < 0: \quad \Psi = 0, \quad A = 0, \quad B = 1, \quad (9)$$

$$z \geq 0: \quad \Psi = 0, \quad A = 1, \quad B = 0. \quad (10)$$

В задаче (3)–(10) присутствует несколько безразмерных параметров: Sc , α , R_i .

Число Шмидта $Sc = \nu/D_{a0}$ является отношением характерного времени диффузии кислоты к характерному гидродинамическому времени. Оценка рассматриваемой системы даёт значение $Sc \approx 10^3$. Вообще говоря, такое значение позволяет отбросить в уравнении (3) левую часть. Однако, с точки зрения вычислительной процедуры, проще и эффективнее решать нестационарное уравнение движения, чем производить итерирование в ходе решения уравнения Пуассона. Поэтому нелинейное слагаемое в (5) не отбрасываем, хотя большое значение числа Шмидта накладывает особое условие на величину шага по времени.

Число Дамкёхлера α в уравнениях (4)–(6) — это отношение диффузионного времени к характерному времени протекания реакции. Известно, что реакция нейтрализации проходит очень быстро: оценка даёт значение $\alpha \approx 10^3$.

В уравнении (3) величины концентрационных чисел Рэлея $R_i = g\beta_i A_0 h^3 / (\nu D_{a0})$, где $i = \{a, b, s\}$, взяты на основании экспериментальных данных (см. раздел 3): $R_a = 1,5 \cdot 10^3$, $R_b = 1,8 \cdot 10^3$, $R_s = 2,4 \cdot 10^3$. Все численные результаты, представленные ниже, были получены при этих фиксированных параметрах.

В ходе исследования удалось обнаружить, что зависимость коэффициентов диффузии от концентраций в данной системе и определяет структурообразование. Чтобы найти вид функциональных зависимостей, стоящих в уравнениях (4)–(6), для системы водных растворов HNO_3/NaOH был произведён поиск данных для коэффициентов диффузии в литературе. Сводный график обнаруженных экспериментальных результатов [24–30] показан на рисунке 1 для диапазона концентраций, в котором выполнялся эксперимент (см. раздел 3). Из рисунка хорошо видно, что зависимость коэффициентов диффузии имеет, вообще говоря, нелинейный характер. Для простоты, ограничиваясь лишь линейной аппроксимацией, в рассматриваемом диапазоне концентраций до 3 моль/л получаем следующие безразмерные выражения:

$$D_a(A) \approx 0,158A + 0,881, \quad D_b(B) \approx -0,087B + 0,594, \quad D_s(S) \approx -0,284S + 0,478, \quad (11)$$

в то время как постоянные табличные значения коэффициентов составляют:

$$D_a^{tab} = 1,0, \quad D_b^{tab} = 0,68, \quad D_s^{tab} = 0,5. \quad (12)$$

Выражения (11), (12) обезразмерены с помощью табличного значения коэффициента диффузии азотной кислоты $3,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. В предельном случае нулевых концентраций формулы (11) не приводят к табличным значениям (12) по причине сильно нелинейного поведения зависимостей при малых значениях концентрации (Рис. 1). Однако этим можно пренебречь, поскольку реальный интерес представляет область бóльших начальных концентраций реагентов.

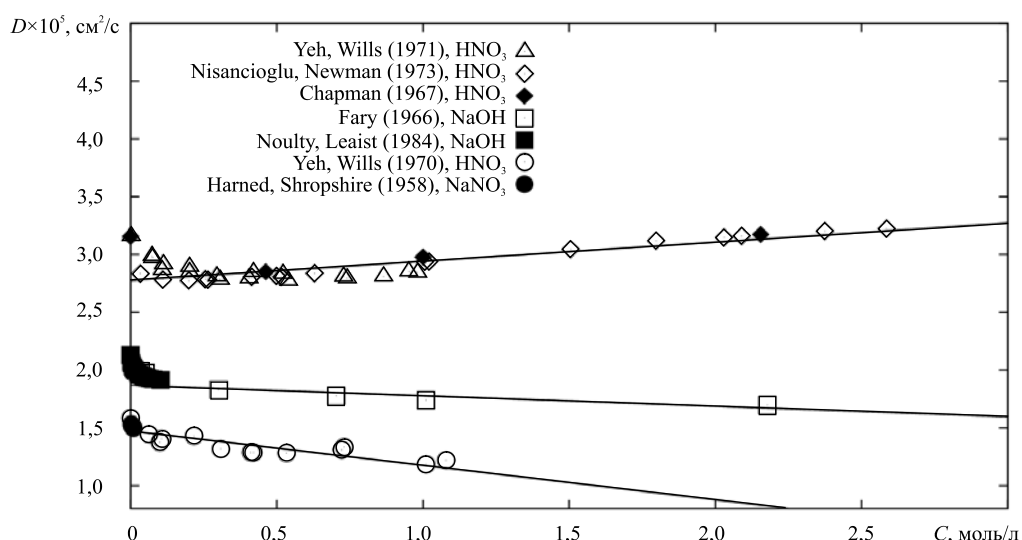


Рис. 1. Сводный график зависимости коэффициентов диффузии азотной кислоты (маркеры \triangle , \diamond), гидроксида натрия (\blacksquare , \square) и нитрата натрия (\circ , \bullet) от их концентраций при температуре 25°C, составленный на основании экспериментальных данных из работ разных авторов [24–30] в диапазоне концентраций до 3 моль/л; сплошные линии – линейные аппроксимации соответствующих экспериментальных данных методом наименьших квадратов

Как хорошо видно из рисунка 1, молекулы щёлочи и соли с ростом концентрации диффундируют медленнее, в то время как процесс диффузии кислоты наоборот ускоряется. Так как в пределах каждого элемента жидкого объёма концентрации реагентов и продукта реакции весьма различаются, то для анализа его движения удобно ввести величину полной безразмерной плотности:

$$\rho(x, z) = R_a A(x, z) + R_b B(x, z) + R_s S(x, z). \tag{13}$$

Таким образом, в задаче (3)–(11) значения всех безразмерных параметров определены.

2.2. Основное состояние реакции–диффузии и его линейная устойчивость

Система уравнений (3)–(11) допускает важный класс нестационарных решений, которые описывают динамику процессов реакции–диффузии. Жидкость при этом остается в состоянии механического равновесия, которое будем называть основным. Положим в (3)–(11) скорость жидкости равной нулю и будем определять поля концентраций, зависящие только от вертикальной координаты и времени: $A^0(z, t)$, $B^0(z, t)$, $S^0(z, t)$. Получающуюся нелинейную нестационарную задачу

$$\frac{\partial A^0}{\partial t} = D_a(A^0) \frac{\partial^2 A^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_a(A^0)}{\partial z} \frac{\partial A^0}{\partial z} - \alpha A^0 B^0, \tag{14}$$

$$\frac{\partial B^0}{\partial t} = D_b(B^0) \frac{\partial^2 B^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_b(B^0)}{\partial z} \frac{\partial B^0}{\partial z} - \alpha A^0 B^0, \tag{15}$$

$$\frac{\partial S^0}{\partial t} = D_s(S^0) \frac{\partial^2 S^0}{\partial z^2} + \frac{\partial D_s(S^0)}{\partial z} \frac{\partial S^0}{\partial z} + \alpha A^0 B^0 \tag{16}$$

дополним граничными и начальными условиями (7)–(10). Данная задача не имеет точного решения и может быть разрешена только численно. Метод решения обсудим ниже.

На рисунке 2а для трёх последовательных моментов времени приведены профили полной безразмерной плотности (13), вычисленные для основного состояния (14)–(16). В начальный момент времени конфигурация системы полностью устойчива: водный раствор азотной кислоты находится над водным раствором более тяжёлого основания (Рис. 2а, $t = 0$). Сразу после начала реакции характер профиля плотности резко меняется — появляются два локальных минимума. Если определить фронт реакции как линию в пространстве, на которой концентрации кислоты и основания равны, а реакция происходит наиболее интенсивно (каждая молекула кислоты встречает молекулу основания), то один минимум расположится выше фронта реакции, а другой — ниже (Рис. 2а, $t = 3$). В дальнейшем профиль качественно сохраняется, хотя под действием диффузии несколько растягивается по вертикали (Рис. 2а, $t = 10$).

Появление верхнего минимума легко находит своё объяснение в рамках DLC неустойчивости, которая является разновидностью неустойчивости двойной диффузии. Этот тип неустойчивости впервые введён в механику жидкости в работе [15], где рассматривались безреакционные задачи. Если в поле силы тяжести в начальный момент времени более легкая жидкость находится над более тяжелой жидкостью, но при этом значение коэффициента диффузии верхнего элемента больше, то происходит следующее [15, 16]: верхний элемент, несмотря на устойчивость конфигурации системы в самом начале эволюции, диффундирует вниз быстрее. Вследствие этого выше линии соприкосновения слоёв растворов создается зона, обедненная веществом (зона с минимумом плотности). При этом ниже, симметрично относительно линии первоначального соприкосновения, появляется зона перенасыщенная веществом (зона с максимумом плотности). Эти зоны разделены узкой зоной смешивания, где конфигурация плотности остается устойчивой. Минимум плотности сверху порождает конвективный поток жидкости вверх (концентрационные плюмы). Симметрично этому внизу, где сформировался максимум плотности, возникает конвективный поток вниз (концентрационные пальцы). В силу того, что сама система не может сбалансировать распространение этих структур, то они развиваются до тех пор, пока течением не достигается граница ячейки. При этом распространение пальцевидных структур и плюмов характеризуется высокой степенью неупорядоченности.

Отметим, что в изучаемой системе изначально имеются условия для зарождения DLC неустойчивости, поскольку коэффициент диффузии расположенной сверху более легкой кислоты примерно в полтора раза больше, чем у основания (Рис. 1). Однако в условиях реакции в дело вступает третий компонент — продукт реакции (соль), который нарушает сценарий. Соль является самой тяжелой из трёх растворенных веществ ($R_s > R_b > R_a$), но одновременно и самой малоподвижной, так как обладает наименьшим коэффициентом диффузии (12). Вследствие этого в ходе реакции соль предпочитает накапливаться вблизи фронта реакции, слабо диффундируя из этой области. Однако только этих очевидных аргументов недостаточно, чтобы объяснить необычный вид профиля плотности, представленного на рисунке 2а.

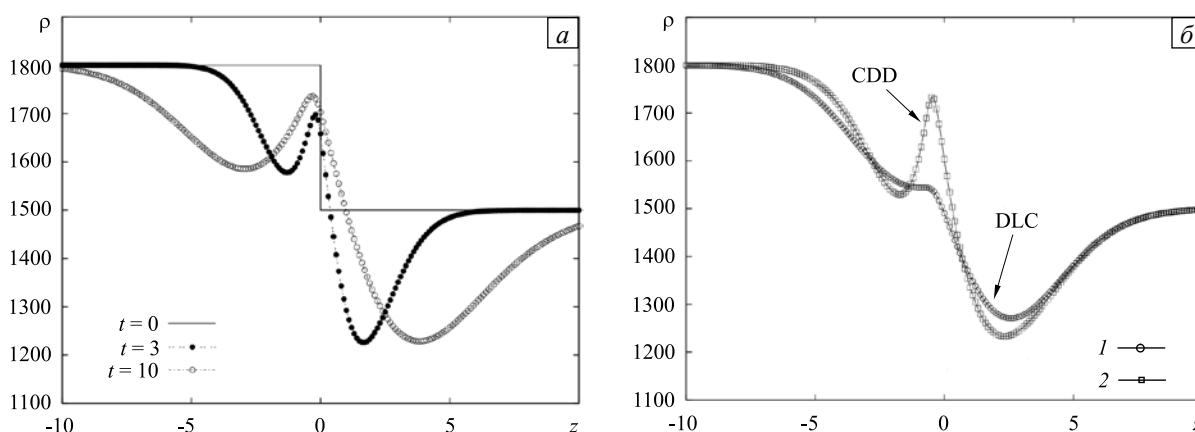


Рис. 2. Эволюция профиля полной безразмерной плотности (13) для трёх последовательных моментов времени t (а); профили плотности в момент времени $t=3$ при постоянных коэффициентах диффузии реагентов (кривая 1) и с учётом концентрационно-зависимой диффузии (2) (б)

На рисунке 2б приведены профили полной плотности, вычисленные при постоянных коэффициентах диффузии веществ (12) (кривая 1) и с использованием данных, полученных с помощью функциональных зависимостей (11) (кривая 2). Хорошо видно, что в первом случае профиль плотности хоть и отличается от известного профиля для классической DLC неустойчивости, но не качественно. И только учёт зависимости коэффициентов диффузии от концентрации делает возможным получение локального максимума плотности на фронте реакции (Рис. 2б; кривая 2), качественно изменяющего структурообразование в системе.

Анализ рисунка 1 позволяет понять, что происходит в ходе реакции. Вначале на фронте выделяется соль, количество которой со временем растёт. При этом с увеличением концентрации коэффициент диффузии соли заметно уменьшается, что препятствует её отводу из области фронта реакции. Однако накопление соли не ведёт к прекращению реакции, так как быстро диффундирующая кислота проникает в зону, расположенную ниже фронта реакции, а с ростом концентрации азотной кислоты коэффициент её диффузии только увеличивается. Таким образом, второй минимум плотности возникает исключительно благодаря концентрационной зависимости коэффициентов диффузии. Для названия связанной с ним конвективной неустойчивости предлагаем термин «неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии» — CDD конвекция». Минимум плотности, расположенный выше фронта, и связанные с ним восходящие концентрационные плюмы имеют традиционное происхождение — это проявление DLC механизма.

Рассмотрим вопрос об устойчивости основного состояния (14)–(16) по отношению к малым монотонным возмущениям:

$$\begin{bmatrix} \Phi(t, x, z) \\ \Psi(t, x, z) \\ A(t, x, z) \\ B(t, x, z) \\ S(t, x, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ A^0(t, z) \\ B^0(t, z) \\ S^0(t, z) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varphi(t, x, z) \\ \psi(t, x, z) \\ a(t, x, z) \\ b(t, x, z) \\ s(t, x, z) \end{bmatrix} \exp(Ikx), \quad (17)$$

где φ, ψ, a, b, s — соответствующие амплитуды возмущений, k — волновое число, I — мнимая единица.

Подставляя разложения (17) в уравнения (3)–(10) и линеаризуя последние около основного состояния (14)–(16), получаем следующую систему нестационарных амплитудных уравнений для определения критических возмущений

$$\frac{1}{Sc} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Delta \varphi - 12 \varphi - k^2 (R_a a + R_b b + R_s s), \quad (18)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a(A^0) \Delta a + \frac{dD_a(A^0)}{dA^0} \left(2 \frac{\partial A^0(z, t)}{\partial z} \frac{\partial a}{\partial z} + a \frac{\partial^2 A^0(z, t)}{\partial z^2} \right) - \alpha A^0(z, t) b - \alpha B^0(z, t) a + \psi \frac{\partial A^0(z, t)}{\partial z}, \quad (19)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b(B^0) \Delta b + \frac{dD_b(B^0)}{dB^0} \left(2 \frac{\partial B^0(z, t)}{\partial z} \frac{\partial b}{\partial z} + b \frac{\partial^2 B^0(z, t)}{\partial z^2} \right) - \alpha A^0(z, t) b - \alpha B^0(z, t) a + \psi \frac{\partial B^0(z, t)}{\partial z}, \quad (20)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D_s(S^0) \Delta s + \frac{dD_s(S^0)}{dS^0} \left(2 \frac{\partial S^0(z, t)}{\partial z} \frac{\partial s}{\partial z} + s \frac{\partial^2 S^0(z, t)}{\partial z^2} \right) + \alpha A^0(z, t) b + \alpha B^0(z, t) a + \psi \frac{\partial S^0(z, t)}{\partial z} \quad (21)$$

с граничными условиями

$$z = \pm L: \quad \varphi = 0, \quad \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0, \quad a = 0, \quad b = 0, \quad s = 0, \quad (22)$$

$$x = 0, H: \quad \varphi = 0, \quad \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0, \quad a = 0, \quad b = 0, \quad s = 0. \quad (23)$$

Здесь $\Delta \equiv \partial^2 / \partial z^2 - k^2$.

Итак, полная спектрально-амплитудная задача включает в себя уравнения для определения возмущений (18)–(23), систему уравнений для нахождения основного состояния (14)–(16), а также законы диффузии (11). Нестандартной особенностью полученной задачи является нестационарный характер не только самих амплитуд возмущений, но и основного состояния (14)–(16). Для решения задачи использовался метод Initial Value Problem (IVP) [11]. Известно, что метод даёт адекватные результаты всегда, за исключением короткого начального периода времени, когда основное состояние быстро меняется. В рассматриваемой в данной статье задаче проблема начального времени разрешается сама собой, так как критически растущие возмущения появляются только спустя некоторое время после начала эволюции, заведомо большее времени релаксации в методе IVP.

Общая схема численного анализа включала совместное интегрирование по времени методом конечных разностей уравнений основного состояния (14)–(16) и малых нормальных возмущений (18)–(23) для фиксированного волнового числа. В процессе эволюции вычислялась величина $\lambda(t)$, которая фактически имеет смысл показателя Ляпунова:

$$\lambda(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{a_j(t + \Delta t)}{a_j(t)},$$

где Δt — шаг интегрирования, N — количество независимых реализаций (обычно 10–15), $a(t)$ — возмущения поля концентраций кислоты. Каждое независимое интегрирование системы начиналось со случайных начальных условий для всех возмущений с амплитудой не более 10^{-4} . Наступление неустойчивости (или выход из нее) фиксировалось по изменению знака инкремента $\lambda(t)$, усреднённого по реализациям.

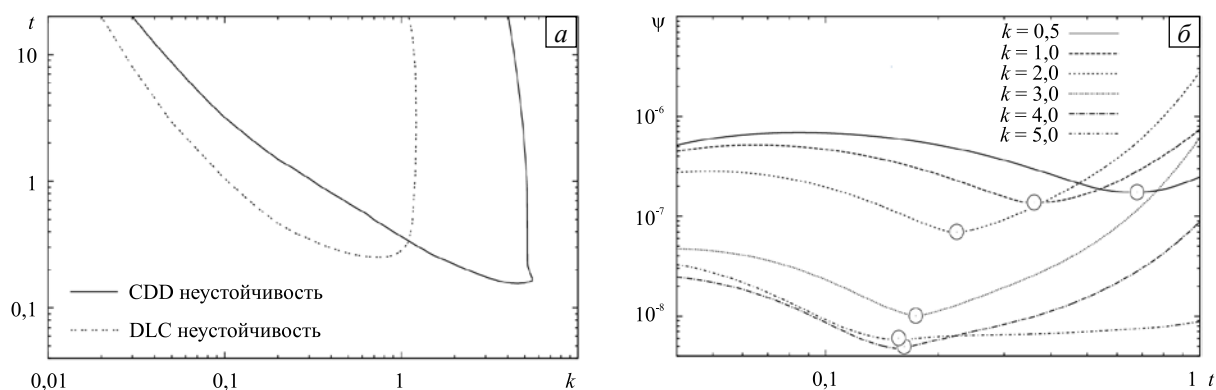


Рис. 3. Нейтральные кривые для двух мод неустойчивости: конвекция диффузионного слоя (штриховая линия) и неустойчивость CDD (сплошная линия) (а); эволюционная зависимость максимального значения возмущения функции тока ψ для разных значений волнового числа в случае CDD (б)

На рисунке 3а приведён график нейтральных кривых для DLC неустойчивости (штриховая линия) и CDD неустойчивости (сплошная линия). Поскольку система неавтономна, то время выступает здесь как параметр задачи. Из рисунка видно, что в самом начале эволюции обе моды устойчивы. В момент времени $t \approx 0,15$ первым теряет устойчивость возмущение с волновым числом $k \approx 4,6$, отвечающее концентрационно-зависимой диффузии. DLC неустойчивость возникает примерно при $t \approx 0,25$ и характеризуется критическим волновым числом $k \approx 0,75$. Это связано с тем, что наклон профиля плотности для DLC неустойчивости меньше (Рис. 2а). Существенное различие длин волн начальных возмущений объясняется разной шириной зон неустойчивости (Рис. 2а). Со временем обе неустойчивости смещаются в сторону более длинных волн, что отражает факт постепенного расширения конвективной зоны за счёт диффузии.

Скорость роста возмущений в зависимости от волнового числа можно оценить по рисунку 3б, на котором изображена эволюция максимального значения возмущения функции тока для CDD неустойчивости. Хорошо видно, как при входе внутрь мешка неустойчивости возмущения начинают расти экспоненциально.

2.3. Результаты численного расчёта полной нелинейной задачи

Перейдем к обсуждению результатов прямого численного моделирования задачи (3)–(11). В данной работе для получения численного решения применялся метод конечных разностей, детальное описание которого приведено в работе [9]. В данном случае общая схема расчёта даже проще, так как жидкости смешиваются, и свободная поверхность отсутствует. Использовалась явная схема, в которой устойчивость метода обеспечивалась выбором шага по времени в виде:

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

Точность интегрирования уравнения Пуассона составляла 10^{-4} . Расчёты производились на однородной сетке, в которой на единичную квадратную область приходилось 6×6 узлов ($\Delta x = \Delta z = 0,2$). Такое разрешение выбрано на основании предыдущего опыта численного моделирования хемоконвективных структур в расчётной области подобной геометрии [6–7, 9]. В качестве начального условия задавалось случайное распределение поля функции тока с амплитудой не более 10^{-3} .

Рисунок 4 демонстрирует изолинии завихрённости и поле полной плотности среды в момент времени $t = 3$, когда оба типа возмущений уже сформировались и стали конечными. Важной особенностью системы является независимость неустойчивостей: оба типа возмущений возникают в разных частях расчётной области и практически не взаимодействуют друг с другом в начале эволюции. Обнаружено, что первым возбуждается конвективное движение ниже первоначальной контактной линии (линия с координатой $z = 0$ на рисунке 4). Длина волны возмущения в начальный момент времени находится в полном согласии с результатами линейного анализа (см. Рис. 3). Поле плотности на рисунке 4б иллюстрирует нелинейность развития возмущений: если в самом начале эволюции слой сравнительно тяжёлой жидкости нависает над слоем более легкой, создавая условия для появления неустойчивости, то уже к $t = 3$ ниже линии $z = 0$ формируется система солевых капелек. Так как максимум плотности вблизи фронта реакции локальный, то структура выравнивается благодаря располагающейся снизу более плотной среде. Таким образом, наблюдается локальное хемоконвективное движение в области между

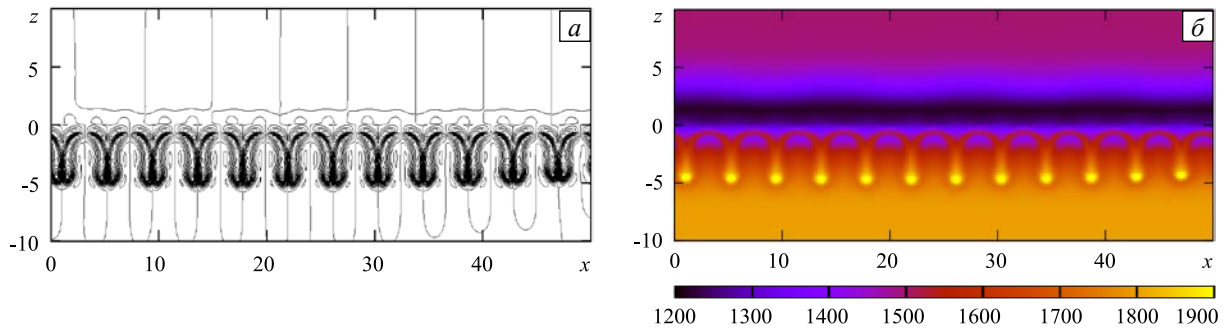


Рис. 4. Поля завихрённости $\Phi(x, z)$ (а) и полной плотности $\rho(x, z)$ (б) в момент $t = 3$, полученные в результате численного решения полной нелинейной задачи (3)–(11) для фронтальной реакции нейтрализации

двумя массивами неподвижной жидкости (это хорошо видно на рисунке 4а). Как уже отмечалось выше, полоса неустойчивости медленно расширяется вследствие диффузии реагентов (см. Рис. 2), — точно в меру этого расширения происходит и движение вниз обогащённых тяжёлой солью пальцевидных структур. В верхней полосе неустойчивости формируется традиционное конвективное движение в виде всплывающих концентрационных плюмов. Их продвижение вверх очень быстро становится неупорядоченным и ограничивается только размером расчётной области. Отметим, что конвекция верхнего диффузионного слоя (DLC неустойчивость) имеет большую длину волны и в начале эволюции оказывает слабое влияние на вид концентрационных полей (Рис. 4). Обе неустойчивости разделены тонкой прослойкой практически неподвижной жидкости, которая может деформироваться, но сохраняет целостность в условиях конвекции. Её существование обусловлено наличием узкой зоны над фронтом реакции, имеющей устойчивую конфигурацию профиля плотности (Рис. 2).

Численное исследование фронтальной реакции нейтрализации (Рис. 4) выявило замечательный факт: хемоконвекция может зародиться и существовать достаточно долго в локальной области массива неподвижной сплошной среды. Это становится возможным благодаря формированию плотностного «кармана», внутри которого и развивается конвекция.

Формирование локализованной конвективной структуры весьма непривычно для исследователей, занимающихся классической тепловой конвекцией, которая быстро охватывает всё рабочее пространство кюветы. Для моделирования хемоконвективной ячейки, ограниченной плотностными барьерами со всех сторон, был произведён расчёт для реакции, происходящей лишь на определённом участке контактной линии. Эта постановка задачи воспроизводит ситуацию, когда в толще двух смешивающихся, но не реагирующих жидкостей навстречу друг другу движутся струи двух реагентов, плотности которых совпадают с плотностью соответствующих слоёв. Реагенты натекают друг на друга (кислота — сверху, а основание — снизу) в полосе $30 < x < 40$. Таким образом, в начальный момент времени реакция протекает только на пересечении указанной полосы и контактной линии $z = 0$. В дальнейшем диффузия реагентов приводит к объёмной реакции. На рисунке 5 показаны изолинии завихрённости и поле полной плотности среды в момент времени $t = 3$. Хорошо видно, что краевые эффекты сказываются на форме фронта реакции, ниже которого по-прежнему локально возникает CDD неустойчивость, а выше развиваются два всплывающих плюма DLC конвекции (Рис. 5б). Наиболее сильные конвективные вихри характерны для верхнего слоя, где имеют место вертикально ориентированные перепады плотности (Рис. 5а).

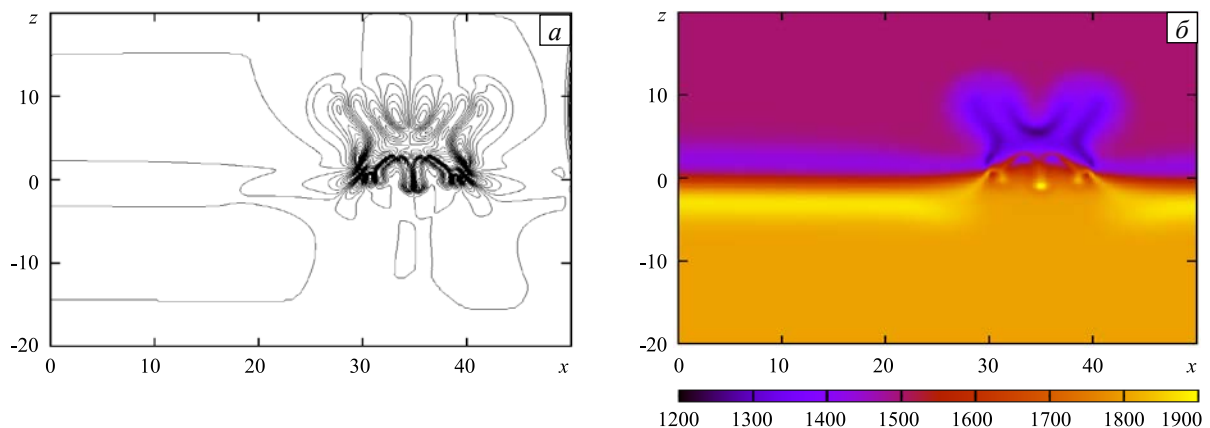


Рис. 5. Поля завихрённости $\Phi(x, z)$ (а) и полной безразмерной плотности $\rho(x, z)$ (б) в момент $t = 3$, полученные в результате численного решения полной нелинейной задачи (3)–(11) для реакции нейтрализации, происходящей лишь на участке $30 < x < 40$ контактной линии

3. Экспериментальные результаты

Эксперимент выполнен в вертикальной ячейке Хеле-Шоу, образованной двумя плоскопараллельными стеклами, разделёнными прокладкой, которая задаёт внутренние размеры полости — $9,0 \text{ см} \times 2,4 \text{ см} \times 0,12 \text{ см}$. В стенках ячейки вдоль её средней плоскости были прорезаны неглубокие горизонтальные канавки, в которые входила заслонка, разграничивающая исходные реагенты. В качестве реагирующих жидкостей брались водные растворы азотной кислоты (верхний слой) и гидроксида натрия (нижний слой) в эквимолярной концентрации. Для запуска реакции заслонка убиралась из полости ячейки, и жидкости соприкасались, формируя горизонтальный фронт реакции.

Для комплексного изучения процессов, сопровождающих реакцию, одновременно использовались несколько экспериментальных методик. Так, интерферометр Физо, собранный по автоколлимационной схеме, визуализировал распределение показателя преломления, обусловленное вариацией концентрации веществ, участвующих в реакции, и выделением тепла вследствие экзотермического характера реакции. Максимальное изменение температуры, измеренное термодатчиком вблизи фронта реакции, не превышало 1 К , что позволило утверждать, что получаемые интерферограммы представляют собой поле показателя преломления, в целом отражающее распределение общей плотности смеси в ситуации, близкой к изотермической. Добавление в растворы реагентов светорассеивающих частиц и применение светового ножа позволяло выявлять структуру возникающего конвективного движения. Пространственное распределение реагентов и продукта реакции контролировалось с помощью индикаторов pH уровня.

Рисунок 6 иллюстрирует эволюцию реакции нейтрализации в выбранной системе жидкостей. В частности, сразу после соприкосновения между ними образуется переходная зона (Рис. 6а–в, $t_s = 300 \text{ с}$), внутри которой располагается фронт реакции. Сама переходная зона остается неподвижной, а перенос реагентов и продукта реакции в ней осуществляется за счёт диффузии. Со временем в области непосредственно над переходной зоной, формируется тонкий слой с низкой концентрацией кислоты, выгорающей в ходе реакции, что приводит к созданию неустойчивой стратификации плотности в нижней части верхнего слоя. Как следствие, во всём верхнем слое зарождается слабое конвективное движение.

Через несколько минут после начала опыта внутри переходной зоны также развивается конвективное движение, но уже в виде горизонтального ряда конвективных ячеек (Рис. 6г–е, $t_s = 1100 \text{ с}$). Данная конвективная структура существует между двумя неподвижными участками переходной зоны, что указывает на формирование локализованного плотностного кармана с неустойчивым распределением плотности. Наблюдения за распределением уровня pH показывают, что внутри слоёв он остается однородным, в то время как в области ячеек имеет место сложное распределение данной величины: восходящие потоки насыщены продуктом реакции, формирующимся на фронте реакции. Напротив, нисходящие потоки обогащены кислотой, захватываемой конвективным движением из верхней части переходной зоны. Накопление продукта реакции происходит преимущественно в области, занятой ячейками. Обнаруженная структура существует в течение нескольких часов. Со временем ячейки, оставаясь внутри переходной зоны, увеличиваются в размерах, но уменьшается их число (Рис. 6ж–и, $t_s = 2250 \text{ с}$). Вертикальный размер переходной зоны также растет со временем благодаря диффузии.

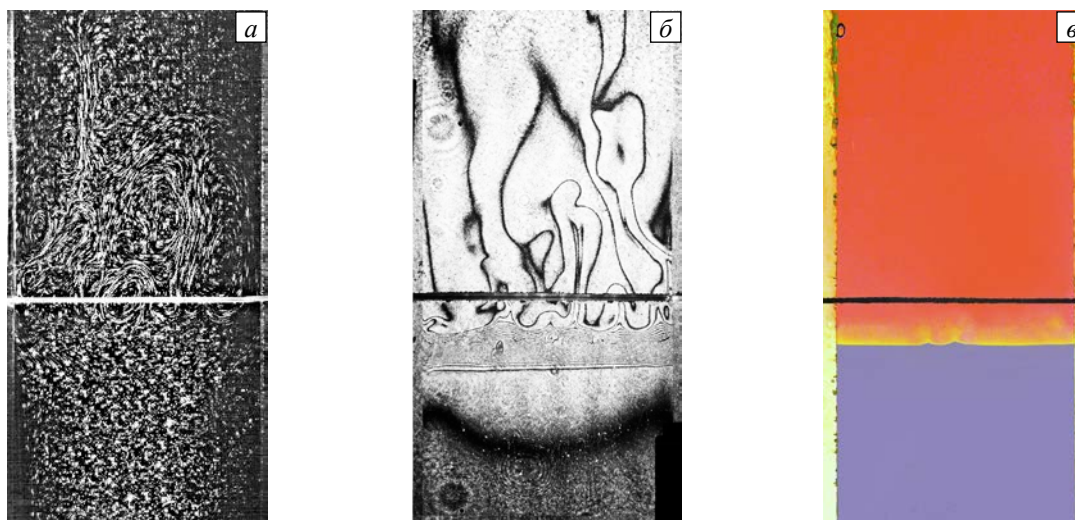


Рис. 6. Визуализация структуры течения (картинки слева), распределений концентрации (по центру), и pH -уровня (справа) для трёх моментов времени t_s от начала опыта, с: 300 (а–в), 1100 (г–е), 2500 (ж–и)

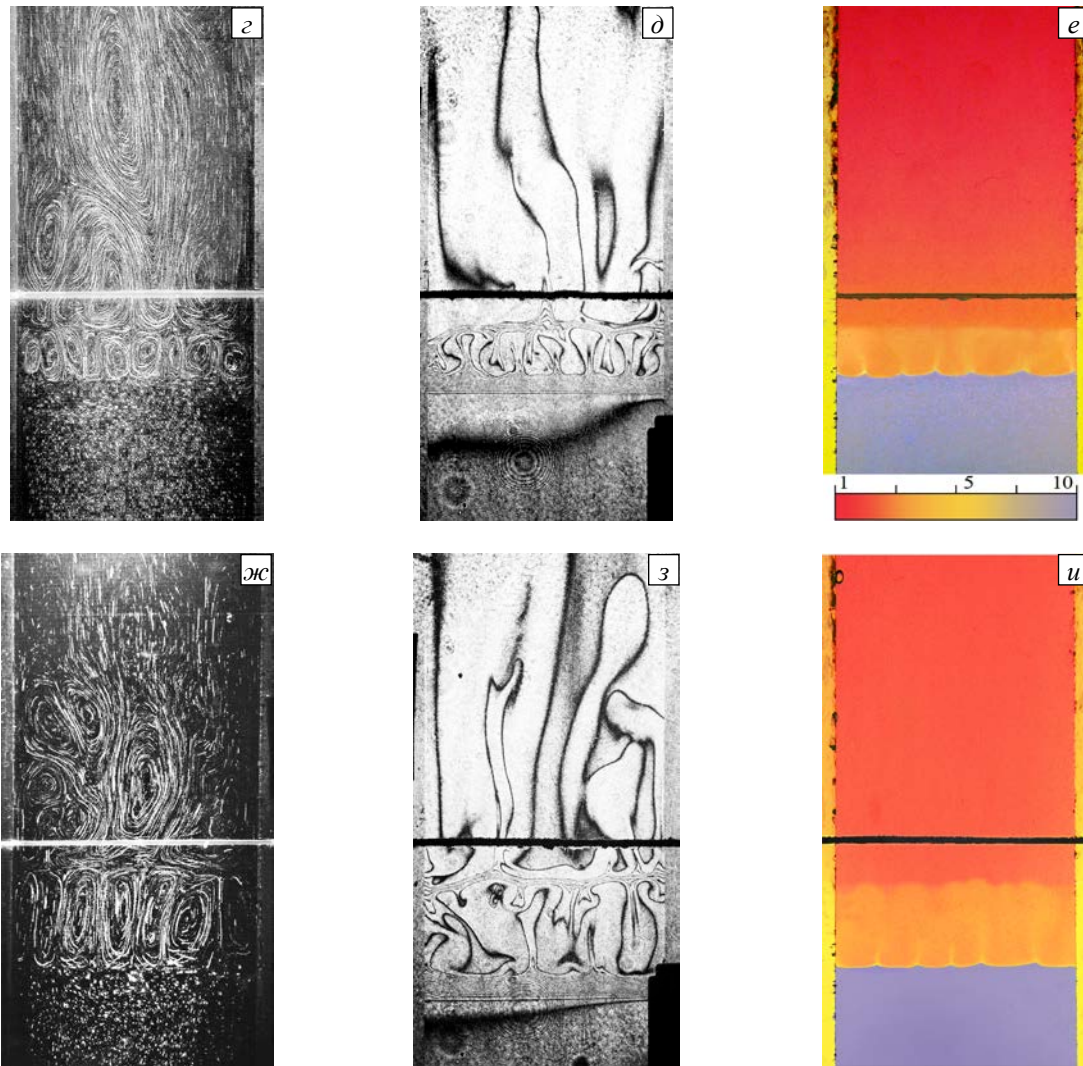


Рис. 6. Продолжение

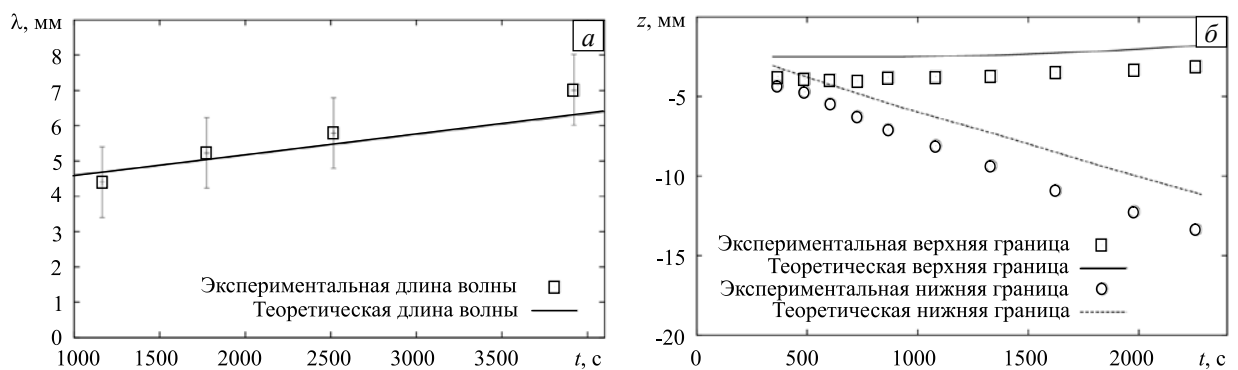


Рис. 7. Эволюция длины волны (а) и границ (б) хемотруктуры, полученная экспериментально (маркеры) и теоретически (линии)

Отметим, что результаты эксперимента и теоретического расчёта хорошо согласуются друг с другом как по длине волны неустойчивости концентрационно-зависимой диффузии (Рис. 7а), так и по динамике расширения локальной конвективной зоны (Рис. 7б).

4. Обсуждение и заключение

Данная работа содержит, по крайней мере, два совершенно новых результата.

Впервые обнаружен эффект возникновения хемотруктуры, локализованной в толще неподвижной жидкости. Внешне похожая структура наблюдалась экспериментально в работе [8], однако там исследовалась

система двух несмешивающихся реагирующих жидкостей с чёткой границей раздела между ними. Как было показано в ряде теоретических работ [7, 9, 11], межфазная поверхность играет здесь важную роль в расположении ячеек. В настоящей работе выравнивание ячеек происходит из-за формирования локального плотностного кармана, в котором и развивается конвекция. За пределами этой области все конвективные возмущения затухают. В классических задачах конвекции, когда неоднородность плотности среды задаётся посредством манипулирования граничными условиями или внешними воздействиями (неоднородным нагревом, потоком вещества, внешним силовым полем и подобным), локальное существование конвекции в принципе невозможно, так как неоднородность формируется во всём пространстве, занятом жидкостью. Локализация конвективного движения внутри плотностного кармана становится возможной, только если вызывающая его причина — изменение плотности — тоже локальна. Химическая реакция идеально подходит на эту роль, поскольку фронт реакции, вблизи которого концентрация веществ и плотность среды резко меняются, — это понятие всегда локальное. Простым смешением веществ, без их реакции, по-видимому, сформировать локальный карман плотности невозможно, потому что диффузия изначально создаёт нелокальный массоперенос вещества до полного выравнивания концентрации. Возможно поэтому классические виды конвекции двойной диффузии (DD, DDD, DLC [15, 16]) в условиях гравитации также всегда приводят к нелокальному типу движения жидкости.

Второе достижение данной работы заключается в обнаружении нового типа неустойчивости — CDD — в семействе конвекции двойной диффузии. В данной работе показано, что движение жидкости в первоначально двухкомпонентной системе возникает благодаря зависимости коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции от их концентраций. Механизм неустойчивости сжато можно описать следующим образом. Ввиду того, что коэффициент диффузии образующейся в ходе реакции соли с ростом её концентрации существенно понижается, вблизи фронта происходит накопление продукта реакции. Реакция в объёме при этом не прекращается, но немного замедляется из-за того, что коэффициент диффузии кислоты с уменьшением её концентрации понижается. Оба эти факта служат причиной формирования вблизи фронта реакции условий для локального развития конвективного движения. Как оказалось, в механике жидкости данный физический механизм обсуждается впервые. Дело в том, что при рассмотрении конвекции в системах концентрированных растворов изменения концентрации веществ проявляют себя слабо вследствие того, что диффузия быстро выравнивает их по пространству. В полной мере эффект может сказаться лишь в условиях химической реакции, где вблизи фронта имеют место сильные перепады концентраций реагентов. А поскольку хемоконвекция — сравнительно новое направление в механике жидкости, то описываемые явления не сразу привлекли внимание исследователей.

Оба результата, хотя и связаны друг с другом, не являются тождественными. Численные эксперименты показали, что плотностный карман может формироваться в ходе реакции и без вариаций коэффициента диффузии реагентов. Таким образом, оба эффекта требуют своего дальнейшего независимого исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-01-00508-а, 14-01-96021-р_урал_а) и Министерства образования и науки Пермского края (соглашение № С-26/004.4).

Литература

1. *Quincke G.* Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen // *Annalen der Physik.* – 1888. – Vol. 271, no. 12. – P. 580-642. DOI
2. *Dupeyrat M., Nakache E.* Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface // *Bioelectroch. Bioener.* – 1978. – Vol. 5, no. 1. – P. 134-141. DOI
3. *Колесников А.К.* Тепловой взрыв в слое с границами разной температуры при поперечном движении реагента // *Физика горения и взрыва.* – 1984. – Т. 20, № 3. – С. 64-65.
4. *Thomson P.J., Batey W. Watson R.J.* Interfacial activity in the two phase systems $UO_2(NO_3)_2/Pu(NO_3)_4/HNO_3-H_2O-TBP/OK$ // *Extraction '84.* – 1984. – P. 231-244. DOI
5. *Eckert K., Grahm A.* Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82, no. 22. – P. 4436-4439. DOI
6. *Bratsun D.A., De Wit A.* Control of chemoconvective structures in a slab reactor // *Theor. Math. Phys.* – 2008. – Vol. 53, no. 2. – P. 146-153. DOI
7. *Bratsun D.A., De Wit A.* Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems // *Chem. Eng. Sci.* – 2011. – Vol. 66, no. 22. – P. 5723-5734. DOI
8. *Eckert K., Acker M., Shi Y.* Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. Mechanism and basic features // *Phys. Fluids.* – 2004. – Vol. 16, no. 2. – P. 385-399. DOI
9. *Bratsun D.A.* On Rayleigh–Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems // *Microgravity Sci. Tec.* – 2014. – Vol. 26, no. 5. – P. 293-303. DOI
10. *Shi Y., Eckert K.* Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2007. – Vol. 15, no. 5. – P. 748-753. DOI
11. *Bratsun D.A., De Wit A.* On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // *Phys. Fluids.* – 2004. – Vol. 16, no. 4. – P. 1082-1096. DOI
12. *Karlov S.P., Kazenin D.A., Vyazmin A.V.* The time evolution of chemo-gravitational convection on a brim meniscus of wetting // *Physica A.* – 2002. – Vol. 315, no. 1-2. – P. 236-242. DOI

13. Wylock C., Rednikov A., Haut B., Colinet P. Nonmonotonic Rayleigh–Taylor instabilities driven by gas-liquid CO₂ chemisorption // *J. Phys. Chem. B*. – 2014. – Vol. 118, no. 38. – P. 11323-11329. DOI
14. Аитова Е.В., Браун Д.А. Точное решение задачи о хемоконвективной устойчивости двухфазной системы жидкость-газ в присутствии адсорбируемого реагента // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2013. – № 4. – С. 5-17.
15. Turner J.S. Double-diffusive phenomena // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 1974. – Vol. 6. – P. 37-54. DOI
16. 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. – 023001. DOI
17. Almarcha C., Trevelyan P.M.J., Grosfils P., De Wit A. Chemically driven hydrodynamic instabilities // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104, no. 4. – 044501. DOI
18. Almarcha C., R'Honi Y., De Decker Y., Trevelyan P.M.J., Eckert K., De Wit A. Convective mixing induced by acid-base reactions // *J. Phys. Chem B*. – 2011. – Vol. 115, no. 32. – P. 9739-9744. DOI
19. Carballido-Landeira J., Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh–Taylor and double-diffusive convective modes // *Phys. Fluids*. – 2013. – Vol. 25, no. 2. – 024107. DOI
20. Ash R., Espenhahn S.E. Transport through a slab membrane governed by a concentration-dependent diffusion coefficient. Numerical solution of the diffusion equation: ‘early-time’ and ‘ \sqrt{t} ’ procedures // *J. Membrane Sci.* – 2000. – Vol. 180, no. 1. – P. 133-146. DOI
21. Bowen W.R., Williams P.M. Prediction of the rate of cross-flow ultrafiltration of colloids with concentration-dependent diffusion coefficient and viscosity – theory and experiment // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 56, no. 10. – P. 3083-3099. DOI
22. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Phys. Rev. E*. – 2015. – Vol. 92. – 011003. DOI
23. Crank J. The mathematics of diffusion. – New York: Oxford, University Press, 1975. – 414 p.
24. Chapman T.W. The transport properties of concentrated electrolytic solutions / PhD Dissertation in Chemical Engineering. – Berkeley: The University of California, 1967. – 404 p.
25. Wills G.B., Yeh H.-S. Diffusion coefficient of aqueous nitric acid at 25° as function of concentration from 0.1 to 1.0 M // *J. Chem. Eng. Data*. – 1971. – Vol. 16, no. 1. – P. 76-77. DOI
26. Nisancioglu K., Newman J. Diffusion in aqueous nitric acid solutions // *AIChE J.* – 1973. – Vol. 19, no. 4. – P. 797-801. DOI
27. Fary A.D. The diffusional properties of sodium hydroxide / PhD Dissertation in Physical Chemistry. – Appleton, Wisconsin: The Institute of Paper Chemistry, 1966. – 126 p.
28. Noulty R.A., Leait D.G. Activity coefficients and diffusion coefficients of dilute aqueous solutions of lithium, sodium, and potassium hydroxides // *J. Solution Chem.* – 1984. – Vol. 13, no. 11. – P. 767-778. DOI
29. Harned H.S., Shropshire J.A. The diffusion and activity coefficient of sodium nitrate in dilute aqueous solutions at 25° // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80, no. 11. – P. 2618-2619. DOI
30. Yeh H.-S., Wills G.B. Diffusion coefficient of sodium nitrate in aqueous solution at 25° as a function of concentration from 0.1 to 1.0 M // *J. Chem. Eng. Data*. – 1970. – Vol. 15, no. 1. – P. 187-189. DOI

References

1. Quincke G. Ueber periodische Ausbreitung an flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene bewegungserscheinungen [On periodic spreading of liquid surfaces and thereby causing movement phenomena]. *Annalen der Physik – Annals of Physics*, 1888, vol. 271, no. 12, pp. 580-642. DOI
2. Dupeyrat M., Nakache E. Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface. *Bioelectroch. Bioener.*, 1978, vol. 5, no. 1, pp. 134-141. DOI
3. Kolesnikov A.K. Thermal explosion in a layer with boundaries at different temperatures in the case of transverse reagent motion. *Combust. Explo. Shock*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 64-65.
4. Thomson P.J., Batey W., Watson R.J. Interfacial activity in the two phase systems UO₂(NO₃)₂/Pu(NO₃)₄/HNO₃-H₂O-TBP/OK. *Extraction '84*, 1984, pp. 231-244. DOI
5. Eckert K., Grahn A. Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, no. 22, pp. 4436-4439. DOI
6. Bratsun D.A., De Wit A. Control of chemoconvective structures in a slab reactor. *Theor. Math. Phys.*, 2008, vol. 53, no. 2, pp. 146-153. DOI
7. Bratsun D.A., De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, vol. 66, no. 22, pp. 5723-5734. DOI
8. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. Mechanism and basic features. *Phys. Fluids*, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 385-399. DOI
9. Bratsun D.A. On Rayleigh–Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems. *Microgravity Sci. Tec.*, 2014, vol. 26, no. 5, pp. 293-303. DOI
10. Shi Y., Eckert K. Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2007, vol. 15, no. 5, pp. 748-753. DOI
11. Bratsun D.A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems. *Phys. Fluids*, 2004, vol. 16, no. 4, pp. 1082-1096. DOI
12. Karlov S.P., Kazenin D.A., Vyazmin A.V. The time evolution of chemo-gravitational convection on a brim meniscus of wetting. *Physica A*, 2002, vol. 315, no. 1-2, pp. 236-242. DOI
13. Wylock C., Rednikov A., Haut B., Colinet P. Nonmonotonic Rayleigh–Taylor instabilities driven by gas-liquid CO₂ chemisorption. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, no. 38, pp. 11323-11329. DOI

14. Aitova E.V., Bratsun D. Exact solution of chemoconvective stability problem of two-phase liquid-gas system in presence of adsorbed reagent. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2013, vol. 4, pp. 5-17.
15. Turner J.S. Double-diffusive phenomena. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 1974, vol. 6, pp. 37-54. DOI
16. Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible $A+B \rightarrow C$ reaction fronts: A general classification. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 91, no. 2, 023001. DOI
17. Almarcha C., Trevelyan P.M.J., Grosfils P., De Wit A. Chemically driven hydrodynamic instabilities. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 104, no. 4, 044501. DOI
18. Almarcha C., R'Honi Y., De Decker Y., Trevelyan P.M.J., Eckert K., De Wit A. Convective mixing induced by acid-base reactions. *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, no. 32, pp. 9739-9744. DOI
19. Carballido-Landeira J., Trevelyan P.M.J., Almarcha C., De Wit A. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh–Taylor and double-diffusive convective modes. *Phys. Fluids*, 2013, vol. 25, no. 2, 024107. DOI
20. Ash R., Espenhahn S.E. Transport through a slab membrane governed by a concentration-dependent diffusion coefficient. Numerical solution of the diffusion equation: ‘early-time’ and ‘ \sqrt{t} ’ procedures. *J. Membrane Sci.*, 2000, vol. 180, no. 1, pp. 133-146. DOI
21. Bowen W.R., Williams P.M. Prediction of the rate of cross-flow ultrafiltration of colloids with concentration-dependent diffusion coefficient and viscosity – theory and experiment. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, vol. 56, no. 10, pp. 3083-3099. DOI
22. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 92, 011003. DOI
23. Crank J. *The mathematics of diffusion*. New York: Oxford, University Press, 1975. 414 p.
24. Chapman T.W. *The transport properties of concentrated electrolytic solutions*. PhD Dissertation in Chemical Engineering. Berkeley, the University of California, 1967. 404 p.
25. Yeh H.-S., Wills G.B. Diffusion coefficient of aqueous nitric acid at 25° as function of concentration from 0.1 to 1.0 M. *J. Chem. Eng. Data*, 1971, vol. 16, no. 1, pp. 76-77. DOI
26. Nisancioglu K., Newman J. Diffusion in aqueous nitric acid solutions. *AIChE J.*, 1973, vol. 19, no. 4, pp. 797-801. DOI
27. Fary A.D. *The diffusional properties of sodium hydroxide*. PhD Dissertation in Physical Chemistry. Appleton, Wisconsin, The Institute of Paper Chemistry, 1966. 126 p.
28. Noulty R.A., Leaist D.G. Activity coefficients and diffusion coefficients of dilute aqueous solutions of lithium, sodium, and potassium hydroxides. *J. Solution Chem.*, 1984, vol. 13, no. 11, pp. 767-778. DOI
29. Harned H.S., Shropshire J.A. The diffusion and activity coefficient of sodium nitrate in dilute aqueous solutions at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, no. 11, pp. 2618-2619. DOI
30. Yeh H.-S., Wills G.B. Diffusion coefficient of sodium nitrate in aqueous solution at 25° as a function of concentration from 0.1 to 1.0 M. *J. Chem. Eng. Data*, 1970, vol. 15, no. 1, pp. 187-189. DOI

Поступила в редакцию 04.09.2015; опубликована в электронном виде 30.12.2015

Сведения об авторах

Аитова Елизавета Валерьевна, асп., Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет (ПГГПУ), 614990, Пермь, ул. Сибирская, д. 24; e-mail: andreychatenko@gmail.com

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

Костарев Константин Геннадьевич, кфмн, доц., зав. лаб., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; e-mail: kostarev@icmm.ru

Мизев Алексей Иванович, кфмн, доц., снс, ИМСС УрО РАН; e-mail: alex_mizev@icmm.ru

Мошева Елена Александровна, асп., ИМСС УрО РАН; e-mail: mosheva@icmm.ru