

01;03

Об управлении хемоконвективными структурами в плоском реакторе

© Д.А. Брацун,¹ А. Де Вит²¹ Пермский государственный педагогический университет,
614600 Пермь, Россия² Брюссельский свободный университет,
1050 Брюссель, Бельгия
e-mail: bratsun@psu.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2007 г.)

Исследованы диссипативные структуры, спонтанно возникающие в двуслойной системе реагирующих жидкостей, помещенных в узкий зазор между двумя твердыми пластинами конечной теплопроводности. Математическая модель явления включает в себя систему уравнений реакции-диффузии-конвекции, записанных в приближении ячейки Хеле–Шоу. Численный анализ модели показал, что проходящая вблизи поверхности раздела экзотермическая реакция порождает регулярные структуры хемоконвективной природы. Рассмотрен вопрос об управлении этими структурами посредством локального изменения теплопроводных свойств стенок реактора. Обсуждается эффективность такого управления и приведено сравнение с экспериментальными данными.

PACS: 47.70.Fw, 47.70.-n, 47.20.Vp

Введение

Гидродинамические неустойчивости, возникающие вблизи поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей, встречаются в таких приложениях, как нефтепереработка, процессы горения, сепарации руд и т.д. Во многих случаях указанные процессы сопровождаются химическими реакциями, проходящими на поверхности раздела или вблизи этой поверхности. Очень часто реакции идут с выделением или поглощением тепла. В такой ситуации неизбежно взаимодействие между тепло- и массопереносом, с одной стороны, и собственно реакцией и диффузией реагентов — с другой. Все это может привести к формированию диссипативных структур, которые естественным образом включают в себя все указанные явления переноса. Экспериментальное подтверждение такого структурообразования было получено для реакций различного типа [1–9]. Вероятно, первое описание этого процесса было дано в работе [1], в которой в результате приведения в соприкосновение раствора кислоты со щелочью на поверхности раздела наблюдалась спонтанная эмульсификация. Другой подобный пример приведен в [2]. Спонтанное образование поверхностной турбулентности наблюдалось также в процессах обогащения ядерного топлива [3]. Структурообразование на поверхности жидкость–газ, вызываемое фотохимическими реакциями, исследовалось в [4]. Хемогравитационная конвекция изучалась в работах [5–7]. Теоретическая часть исследований в указанной области была в основном сконцентрирована на хемоконвекции Марангони [8,9].

В недавних экспериментальных работах [10–12] были обнаружены новые эффекты, связанные с взаимодействием экзотермической реакции нейтрализации с поверхностью раздела жидкость–жидкость двуслойной системы, помещенной в ячейку Хеле–Шоу. Один слой состоял

из кислоты, растворенной в органическом растворителе, а другой представлял собой щелочь, растворенную в воде. Было обнаружено, что, меняя тип реагентов и их начальные концентрации, можно получать различные виды структур. Среди них своей необычной для таких структур регулярностью выделяется периодическая система хемоконвективных ячеек, растущих в сторону от поверхности раздела. Было выдвинуто предположение, что сразу несколько механизмов гидродинамической неустойчивости могут присутствовать при этом. В работе [13] была теоретически рассмотрена частная роль неустойчивости Марангони в хемоконвективных структурах, наблюдаемых в экспериментах [10,11]. Было обнаружено, что структура, порождаемая совместным действием реакции и неустойчивости Марангони, нестационарна и может существовать лишь в течение ограниченного времени. Когда фронт реакции уходит от поверхности раздела, неустойчивость Марангони уже не может в одиночку поддерживать структуру, и та со временем затухает. Это значит, что поверхностные эффекты не являются определяющими. В работе [2] для этой же системы было исследовано влияние гравитации. Вообще говоря, сила тяжести является принципиально важной для возникновения ряда неустойчивостей, таких как неустойчивость Рэлея–Тейлора. Исследование показало, что эта неустойчивость играет ключевую роль в образовании структур, наблюдаемых в [10,11]. Однако без учета термогравитационных явлений получить действительно регулярную структуру в численных расчетах не удалось.

Настоящая статья преследует двойную цель. Во-первых, она дополняет предыдущие работы авторов анализом влияния процессов теплопереноса на регулярность спонтанно возникающих хемоконвективных структур в двуслойной системе. Во-вторых, исследуется вопрос о возможности управления реакцией извне. В качестве

инструмента управления рассматривается локальное изменение теплопроводности стенок плоского реактора, которое особенно эффективно проявляет себя в случае экзотермической реакции. В этом случае энергия, выделяемая внутри самой системы, может быть использована для контроля над структурообразованием внутри реактора.

Математическая формулировка задачи

Пусть две несмешивающиеся жидкости заполняют замкнутую полость, имеющую форму параллелепипеда, сильно сжатого по одному из горизонтальных направлений (рис. 1). Верхний слой представляет собой слабый раствор кислоты A в органическом растворителе, а нижний — водный раствор щелочи B . В результате диффузии кислоты через свободную поверхность в нижний слой в последнем происходит реакция нейтрализации основанием с образованием соли S и воды. Такая реакция упрощенно может быть записана следующим образом: $A + B \rightarrow S$. В экспериментах, с которыми будут сравниваться расчеты, использовался целый ряд кислот, но основные результаты получены для пропионовой кислоты, которая вступала в реакцию с гидроокисью тетраметиламмония (ТМАН). Указанная реакция сопровождается значительным выделением тепла Q . Перечислим основные предположения, которые были приняты во внимание при выводе теоретической модели:

— узкий зазор $2d$ между стенками полости мал настолько, чтобы считать полость ячейкой Хеле–Шоу, а движение жидкости — квазидвумерным;

— концентрации реагентов A , B , S малы настолько, чтобы считать свойства жидкостей независимыми от них;

— все реагенты имеют одинаковый коэффициент диффузии в воде;

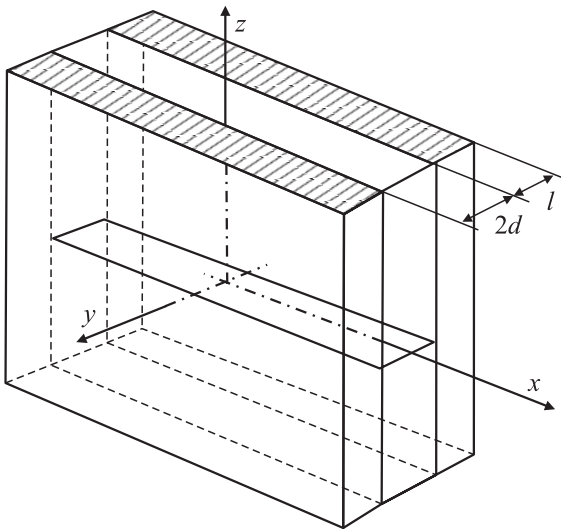


Рис. 1. Принципиальная схема плоского реактора.

— основание и соль нерастворимы в органической среде верхнего слоя и реакция идет только в нижнем слое;

— эффектами баро- и термодиффузии пренебрегается;

— всеми явлениями, связанными с поверхностным натяжением пренебрегается;

— свободная поверхность плоская и недеформируемая.

Начало отсчета поместим в центре слоя, а оси системы координат расположим так, как показано на рис. 1. Границы ячейки определим как $0 \leq x \leq H$, $-d \leq y \leq d$, $L_{\text{bot}} \leq z \leq L_{\text{up}}$. Тогда $z = 0$ определяет линию раздела между слоями. Так как зазор d много меньше продольных размеров ячейки H , L_{up} , L_{bot} , то исходные поля скорости и температуры можно аппроксимировать следующими выражениями:

$$\mathbf{u}_i(x, y, z) = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{y^2}{d^2} \right) \mathbf{v}_i(x, z),$$

$$\theta_i(x, y, z) = \frac{3}{2} \frac{Bi_i}{(3 + Bi_i)} \left(\frac{2}{Bi_i} + 1 - \frac{y^2}{d^2} \right) T_i(x, z), \quad (1)$$

которые удовлетворяют граничным условиям на широких гранях полости

$$y = \pm d: \quad \mathbf{u}_i(x, y, z) = 0, \quad \frac{\partial \theta_i}{\partial (y/d)} \pm Bi_i(\theta_i - \theta_0) = 0.$$

Здесь \mathbf{v}_i , T_i — усредненные по координате x скорости и температуры в каждом слое (здесь и далее величины с индексом „1“ и „2“ относятся к нижнему и верхнему слою соответственно). Безразмерное число Био $Bi = d\gamma_T/\kappa_1$ (γ_T — коэффициент теплообмена между жидкостью и твердыми стенками, а κ_1 — коэффициент теплопроводности воды) определяет тепловые свойства стенок ячейки Хеле–Шоу. В зависимости от материала и толщины стенок число Био может принимать значение от 0 (теплоизолированные стенки) до бесконечности (высокотеплопроводные стенки).

Выберем в качестве единиц измерения длины — $2d$, времени — $(2d)^2/D_{A1}$, скорости — $D_{A1}/2d$, температуры — $QA_0/\rho_1 c_{p1}$, давления — $\rho_1 v_1 D_{A1}/(2d)^2$ и концентрации — A_0 . Тогда, с учетом сделанных предположений, эволюционные уравнения могут быть получены путем подстановки аппроксимаций (1) в стандартное уравнение Навье–Стокса и усреднение его по координате y . Уравнения теплопроводности и реакции–диффузии преобразуются подобным образом. В результате для нижнего слоя получим

$$\nabla \mathbf{v}_1 = 0, \quad (2)$$

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial t} + \frac{6}{5} \mathbf{v}_1 \nabla \mathbf{v}_1 \right) = -\nabla p_1 + \Delta \mathbf{v}_1 - 12\mathbf{v}_1 + (LeRT_1 + R_A A_1 + R_B B + R_S S)z, \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{3}{5} \frac{(5 + 2Bi)}{(3 + Bi)} \mathbf{v}_1 \nabla T_1 = Le\Delta T_1 - \frac{12LeBi}{3 + Bi} T_1 + DaA_1B, \quad (4)$$

Определение безразмерного параметра	Оценка значения в эксперименте [11]	Название параметра
$Sc = \nu_1/D_{A1}$	980	Число Шмидта
$Le = \xi_1/D_{A1}$	130	Число Льюиса
$Da = (2d)^2 KA_0/D_{A1}$	1.0	Число Дамкхелера
$R = g\beta_T Q A_0 (2d)^3 / \kappa_1 \nu_1$	500	Число Рэлея
$R_A = g\beta_A A_0 (2d)^3 / D_{A1} \nu_1$	-2200	Концентрационное число Рэлея для кислоты
$R_B = g\beta_B A_0 (2d)^3 / D_{A1} \nu_1$	-1800	Концентрационное число Рэлея для щелочи
$R_s = g\beta_S A_0 (2d)^3 / D_{A1} \nu_1$	-1100	Концентрационное число Рэлея для соли
$\rho = \rho_2/\rho_1$	1.0	Отношение плотностей
$\kappa = \kappa_2/\kappa_1$	0.231	Отношение коэффициентов теплопроводности
$\chi = \chi_2/\chi_1$	0.592	Отношение коэффициентов температуропроводности
$\nu = \nu_2/\nu_1$	1.1	Отношение коэффициентов кинематической вязкости
$\eta = \eta_2/\eta_1$	0.96	Отношение коэффициентов динамической вязкости
$\beta = \beta_{T2}/\beta_{T1}$	1.0	Отношение коэффициентов теплового расширения
$\beta_A = \beta_{A2}/\beta_{A1}$	1.83	Отношение коэффициентов концентрационного расширения
$D = D_{A2}/D_{A1}$	1.0	Отношение коэффициентов диффузии кислоты
$\gamma = A_0/B_0$	1.0	Отношение начальных концентраций кислоты и щелочи
$Bi = d\gamma_T/\kappa_1$	0	Число Био

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \nabla A_1 = \Delta A_1 - Da A_1 B, \quad (5)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \nabla B = \Delta B - Da A_1 B, \quad (6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \nabla S = \Delta S + Da A_1 B. \quad (7)$$

Для верхнего слоя:

$$\nabla \mathbf{v}_2 = 0, \quad (8)$$

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial t} + \frac{6}{5} \mathbf{v}_2 \nabla \mathbf{v}_2 \right) = -\frac{1}{\rho} \nabla p_2 + \nu \Delta \mathbf{v}_2 - 12\nu \mathbf{v}_2 + (\beta Le RT_2 + \beta_A R_A A_2) \mathbf{z}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{3}{5} \frac{(5 + 2Bi)}{(3 + Bi)} \mathbf{v}_2 \nabla T_2 = \chi Le \Delta T_2 - \chi \frac{12LeBi}{3 + Bi} T_2, \quad (10)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial t} + \mathbf{v}_2 \nabla A_2 = D \Delta A_2. \quad (11)$$

Здесь p_i , ρ_i , η_i , ν_i , κ_i , χ_i , D_{Ai} — давление, плотность, динамическая и кинематическая вязкость, коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и диффузии соответственно, Начальные концентрации кислоты и щелочи обозначены как A_0 и B_0 . Полный перечень безразмерных параметров, появившихся в системе уравнений, приведен в таблице.

К уравнениям (2)–(11) необходимо добавить граничные условия

$$z = -L_{\text{bot}} : \quad \mathbf{v}_1 = 0, \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = 0;$$

$$z = L_{\text{up}} : \quad \mathbf{v}_2 = 0, \quad \frac{\partial T_2}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A_2}{\partial z} = 0; \quad (12)$$

$$z = 0 : \quad T_1 = T_2, \quad A_1 = A_2, \quad v_{z1} = v_{z2} = 0, \quad v_{x1} = v_{x2},$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial z} = \kappa \frac{\partial T_2}{\partial z}, \quad \frac{\partial A_1}{\partial z} = \frac{\partial A_2}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{x1}}{\partial z} = \eta \frac{\partial v_{x2}}{\partial z}$$

и начальные условия при $t = 0$

$$-L_{\text{bot}} < z < 0 : \quad \mathbf{v}_1 = 0, \quad T_1 = 0, \quad A_1 = 0, \quad B = \frac{1}{\gamma}, \quad S = 0; \quad (13)$$

$$0 < z < L_{\text{up}} : \quad \mathbf{v}_2 = 0, \quad T_2 = 0, \quad A_2 = 1.$$

Отметим, что в дополнение к полученным уравнениям можно получить одно полезное выражение, отражающее закон сохранения концентраций реагентов. Так как предполагается, что $D_B = D_S$ то с учетом начальных условий (13) из уравнений (5), (6) следует

$$B(x, z, t) + S(x, z, t) = \frac{1}{\gamma}. \quad (14)$$

Выражение (14) означает, что достаточно следить только за динамикой одного из реагентов.

Обсудим полученную математическую модель. Уравнения (3) и (9) отличаются от стандартного уравнения Навье-Стокса дополнительным слагаемым, пропорциональным скорости жидкости. Оно описывает гидродинамическое сопротивление широких граней ячейки Хеле-Шоу и аналогично силе Дарси в пористой среде. Интересно отметить, что уравнения теплопроводности (4) и (10) также содержат дополнительные слагаемые, пропорциональные температуре. Они отвечают за диссипацию тепла через широкие стенки полости. Если стенки теплоизолированы $Bi = 0$, то диссипация отсутствует и уравнения сводятся к стандартным уравнениям теплопроводности. Ниже показано, что появляющиеся в уравнении переноса тепла дополнительные слагаемые вносят существенный вклад в формирование пространственных структур.

Ввиду множества безразмерных параметров, присутствующих в задаче, диапазон процессов, описываемых уравнениями (2)–(13), очень широк. Чтобы сконцентрироваться на интересных нам явлениях, большинство безразмерных параметров задачи были вычислены на основе данных из работы (11) (см. таблицу). Оказалось, что числа Шмидта и Льюиса, представляющие отношения характерного времени диффузии кислоты к характерным гидродинамическому и тепловому временам, соответственно равны $Sc = 980$ и $Le = 130$. Это означает, что процессы диффузии происходят существенно медленнее всех остальных процессов в системе. Оценки для чисел Рэлея оказались равными $R = 500$, $R_A = -2200$, $R_B = -1800$, $R_S = -1100$. Значения остальных безразмерных параметров приведены в таблице. Таким образом, остался неопределенным только один параметр — число Био Bi .

Численный метод

Для численного исследования динамики процессов переноса система уравнений (2)–(13) записывалась в терминах функции тока Ψ и вихря скорости Φ , связанных соотношением

$$\Phi_i = -\Delta\Psi_i.$$

Для них на границах области задавались следующие условия:

$$\begin{aligned} z = -L_{\text{bot}} : \quad & \Psi_1 = 0, \quad \frac{\partial\Psi_1}{\partial z} = 0; \\ z = L_{\text{up}} : \quad & \Psi_1 = 0, \quad \frac{\partial\Psi_1}{\partial z} = 0; \\ z = 0 : \quad & \psi_1 = 0, \quad \psi_2 = 0, \quad \frac{\partial\psi_1}{\partial z} = \frac{\partial\psi_2}{\partial z}, \quad \Phi_1 = \eta\Phi_1. \end{aligned} \quad (15)$$

Кроме того, задается условие периодичности всех полей на вертикальных границах $x = 0, H$. В большинстве расчетов область определена как $H = 40$, $L_{\text{up}} = 20$,

$L_{\text{bot}} = 40$. В качестве начального условия задавалось случайное распределение поля функции тока с амплитудой не более 10^{-3} .

Решение системы (2)–(11) с граничными условиями (15) осуществлялось с помощью метода конечных разностей. Детальное описание метода приведено в работе [12]. Расчеты производились на однородной квадратной сетке 200 на 300. Использовалась явная схема и, чтобы обеспечить устойчивость метода, шаг по времени вычислялся по формуле

$$\Delta t = \frac{\Delta x^2}{2(2 + \max(|\Psi_i|, |\Phi_i|))}. \quad (16)$$

Точность интегрирования уравнения Пуассона составляла 10^{-4} . На границе раздела вихрь скорости вычислялся по формуле [14]:

$$\begin{aligned} \Phi_2(x, 0) &= -\frac{2(\Psi_1(x, -\Delta z) + \Psi_2(x, \Delta z))}{(1 + \eta)\Delta z^2}, \\ \Phi_1(x, 0) &= \eta\Phi_2(x, 0). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $\Delta x, \Delta z$ — шаги сетки соответственно по горизонтальной и вертикальной координате. Расчет температуры и концентрации кислоты на границе раздела осуществлялся по формуле второго порядка точности

$$\begin{aligned} T_1(x, 0) &= T_2(x, 0) \\ &= \frac{4T_1(x, -\Delta z) - T_1(x, -2\Delta z) + \kappa(4T_2(x, \Delta z) - T_2(x, 2\Delta z))}{3(1 + \kappa)}, \\ A_1(x, 0) &= A_2(x, 0) \\ &= \frac{4A_1(x, -\Delta z) - A_1(x, -2\Delta z) + \kappa(4A_2(x, \Delta z) - A_2(x, 2\Delta z))}{3(1 + D)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Между химической реакцией и конвекцией существует взаимно-обратная связь: если реакция влияет на интенсивность конвекции через образование относительно тяжелой соли и выделение тепла, то и конвективное течение оказывает существенное влияние на скорость реакции, обеспечивая более интенсивное перемешивание реагентов, вступающих в реакцию. В этой связи важную информацию несет следующая интегральная характеристика:

$$R(t) = \frac{1}{H} \int_{L_{\text{bot}}}^0 \int_0^H \xi(x, z, t) dx dz, \quad (19)$$

где поле $\xi(x, z, t)$ равно нулю везде, кроме областей, где концентрация соли превосходит некий порог $S(x, z, t) > S^*$. Этот порог определен как $S^* = 0.001$. Таким образом, величина $R(t)$ может быть интерпретирована как скорость реакции, выраженная в терминах пространственного распределения зон активной реакции. Другой важной интегральной характеристикой является

массоперенос кислоты через поверхность раздела между слоями:

$$M(t) = \frac{1}{H} \int_0^H \left. \frac{\partial A_1(x, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} dx, \quad (20)$$

показывающей, как интенсивно происходит проникновение этого реагента в зону реакции.

Результаты численного моделирования

Приступим к обсуждению полученных результатов. На рис. 2 представлены кадры эволюции поля концентрации соли $S(x, z, t)$ для моментов времени $T = 1, 1.8, 4.2, 5.8$ и случая теплоизолированных границ $Bi = 0$. Соответствующие графики скорости реакции $R(t)$ и массопереноса кислоты $M(t)$ отмечены на рис. 3 сплошной линией. Стоит заметить, что начальные условия задачи (13) сформулированы таким образом, чтобы в наибольшей степени имитировать эксперимент [10,11]. Как и в эксперименте, постоянная подпитка системы реагентами не предполагается. Задается конечное количество кислоты и щелочи, и система предоставляется сама себе. В этом случае время можно рассматривать как бифуркационный параметр, так как с его течением меняются условия структурообразования.

Процесс формирования структур в системе проходит, по крайней мере, три стадии развития. На первом этапе $0 < t < 1.4$ реализуется чисто диффузионный сценарий, при котором никакой конвекции не наблюдается

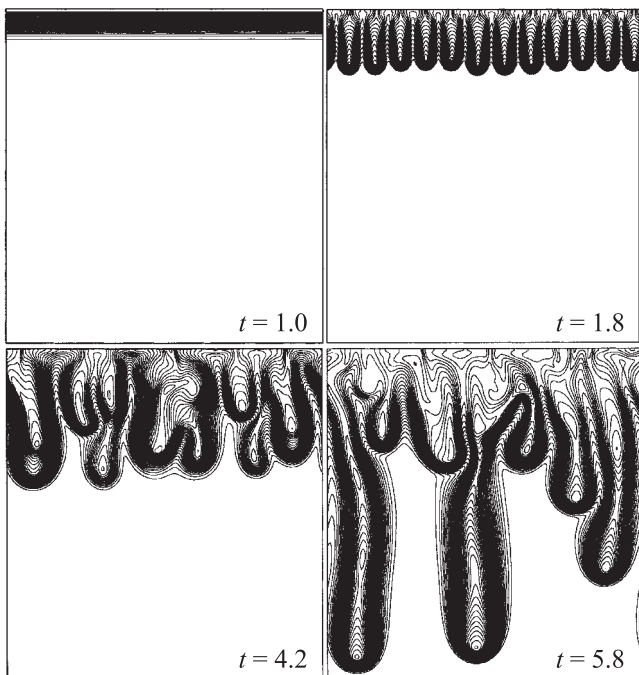


Рис. 2. Эволюция поля концентрации соли S в нижнем слое системы для $Bi = 0$, показанная для четырех последовательных моментов времени $t = 1, 1.8, 4.2, 5.8$.

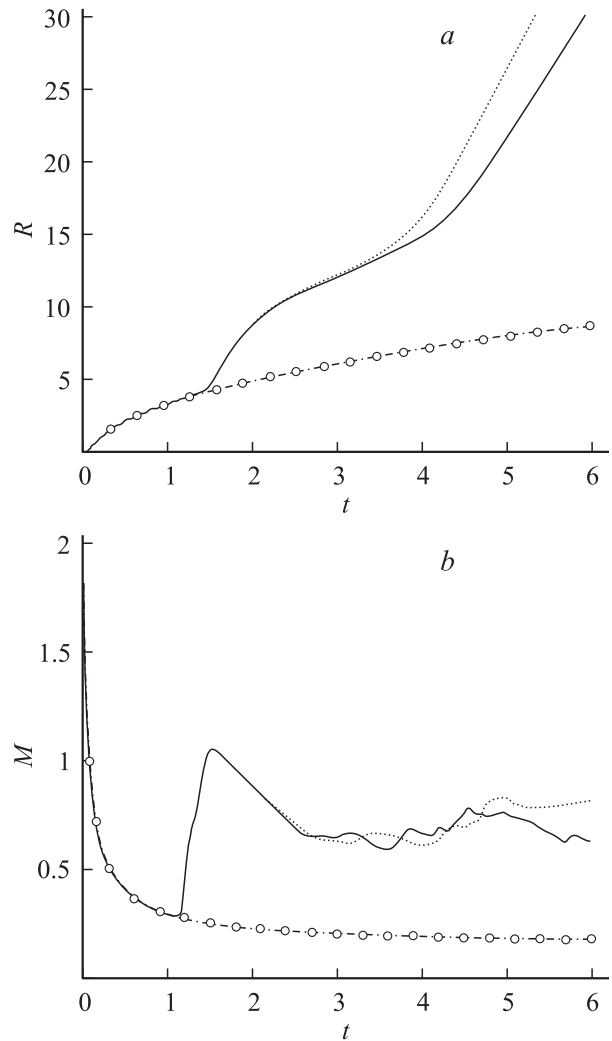


Рис. 3. Зависимость (а) скорости реакции $R(t)$ и (б) массопереноса кислоты через поверхность раздела между слоями $M(t)$ от времени. Сплошная линия — высокотеплопроводные стенки ($Bi = 0$), пунктир — теплоизолированные стенки ($Bi = \infty$), кружки — случай чистой реакции-диффузии без конвективного движения.

(рис. 2, $t = 1$). Кислота просачивается через свободную поверхность в нижний слой и вступает там в реакцию со щелочью. В этом случае распространение зоны реакции происходит по корневому закону (рис. 3, а), а массоперенос кислоты через поверхность экспоненциально убывает (рис. 3, б). Тем не менее в течение этого этапа в системе формируется неустойчивая конфигурация: градиент концентрации тяжелой кислоты направлен вверх в обоих слоях, при этом создаются отличные возможности для возникновения неустойчивости Рэлея–Тейлора. И хотя градиент щелочи в нижнем слое направлен вниз, этот стабилизирующий фактор уравновешивается противоположным по знаку градиентом соли, которая постепенно накапливается в системе в результате реакции. Сначала конвекция возникает в верхнем слое. Как отражение этого факта, начиная примерно с $t \approx 1.1$ резко возрастает

массоперенос кислоты (рис. 3, *b*) и постепенно конвекция раскачивается и в нижнем слое (рис. 3, *a*). Начиная с $t \approx 1.4$, в нижнем слое формируется примечательная структура, отражающая баланс между реакцией, диффузией и конвекцией (рис. 2, $t = 1.8$). Она представляет из себя периодическую систему фингеров, постепенно удлиняющихся в сторону от свободной поверхности. Необходимо заметить, что само по себе образование в процессе реакции „пальчиковых“ структур хорошо известно в нелинейной химии. Необычность данной диссипативной структуры в ее поразительной регулярности. Мы обнаружили, что важную роль в стабилизации и выравнивании фингеров по одной линии играет тепло, интенсивно выделяемое на фронте реакции.

На рис. 4 схематически изображен один элемент структуры. Максимум теплового поля располагается чуть ниже поверхности раздела (это было строго доказано в [13]), поэтому в зазоре между ними появляются условия для неустойчивости Рэлея–Бенара. Действуя совместно с неустойчивостью Рэлея–Тейлора, они формируют ниже линии $z = 0$ периодическую структуру конвективных ячеек, каждая из которых действует как мотор по перемешиванию кислоты с щелочью. Именно поэтому в системе резко интенсифицируется реакция и усиливается массоперенос через поверхность раздела. Заметим, что волновое число структуры примерно равно 3.3 (на 40 единиц длины укладывается 12 фингеров).

Однако, помогая реакции, тепло одновременно тормозит дальнейший рост фингеров вниз. Как видно из схемы на рис. 4, в нижней части химико-конвективной ячейки градиент температуры направлен уже вверх, и скорость движения жидкости здесь резко падает. Таким образом, тепловое поле не только служит генератором всей структуры, но также стабилизирует ее и выравнивает все ячейки (фингеры) по одной линии (рис. 2, $t = 1.8$). Моделирование системы без тепловых эффектов подтвердило этот вывод — получить такую же регулярную структуру там не удалось. Об этом

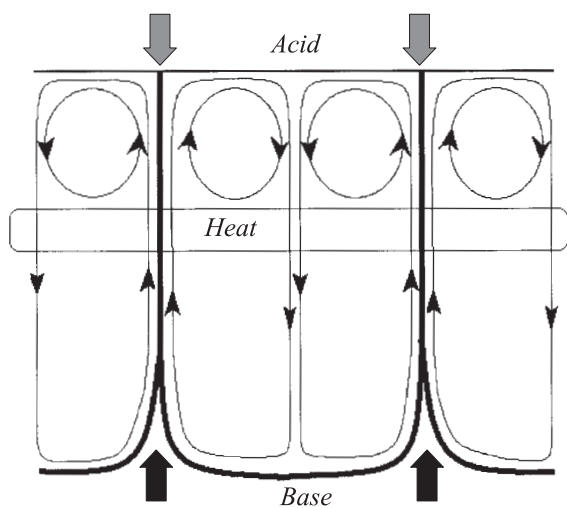


Рис. 4. Схема процессов в хемоконвективной ячейке.

говорят и результаты расчетов для случая высокотеплопроводных границ $Bi = \infty$, когда тепловые эффекты существенно ослабляются из-за диссипации тепла через стенки полости. Как показывают графики на рис. 3 отмеченные штрихпунктиром, переход к неупорядоченному структурообразованию происходит гораздо раньше, чем в случае $Bi = 0$.

Регулярная химико-конвективная структура существует примерно до $t = 3.5$ (рис. 3, *a*). Так как она появляется в результате точного баланса между термогравитационным и чисто гравитационным механизмами неустойчивости, при нарушении этого баланса структура разрушается. По мере усиления притока кислоты в нижний слой и накопления там продукта реакции неустойчивость Рэлея–Тейлора начинает превалировать, и реализуется более привычный для этих задач сценарий — так называемый „фингеринг-эффект“ [15], т.е. неупорядоченное распространение пальчиковых структур все большей длины волны (рис. 2, $t = 4.2$ и 5.8). В результате интенсивного перемешивания скорость реакции $R(t)$ увеличивается (рис. 3, *a*), а массоперенос кислоты из верхнего слоя $M(t)$ приобретает нерегулярный характер (рис. 3, *b*).

Управление структурообразованием в плоском реакторе

Участие теплового поля в формировании химико-конвективной структуры позволяет использовать его как ключ к внешнему управлению этими структурами. При этом оказалось возможным усилить (замедлить) массоперенос через поверхность раздела и манипулировать пространственными характеристиками реакции. В качестве инструмента такого внешнего управления были выбраны локальный нагрев или охлаждение реактора со стороны его широких стенок. Для этого стенки должны быть выполненными из теплопроводного материала. Наши расчеты показали, что в определенных случаях эффективное управление можно организовать и без затрат внешней энергии — если реакция экзотермическая, то для контроля над структурообразованием там может быть использована энергия, выделяемая внутри самого реактора.

Опишем кратко механизм предлагаемого управления. На рис. 5 представлены наложенные друг на друга изолинии поля концентрации соли и изотермы теплового поля в случае естественной эволюции (*a*) и внешнего управления (*b*). Кадры соответствуют одному и тому же моменту времени $t = 2.8$. В первом случае стенки реактора теплоизолированы, и все выделяемое тепло остается внутри. Хорошо видно, что изотермы практически параллельны поверхности раздела между слоями, а максимум теплового поля располагается ниже нее (рис. 5, *a*). На этом фоне формируется периодическая структура фингеров, насыщенных солью. На рисунке структура показана в момент нарушения периодичности, так как огибающая ячеек становится волнообразной.

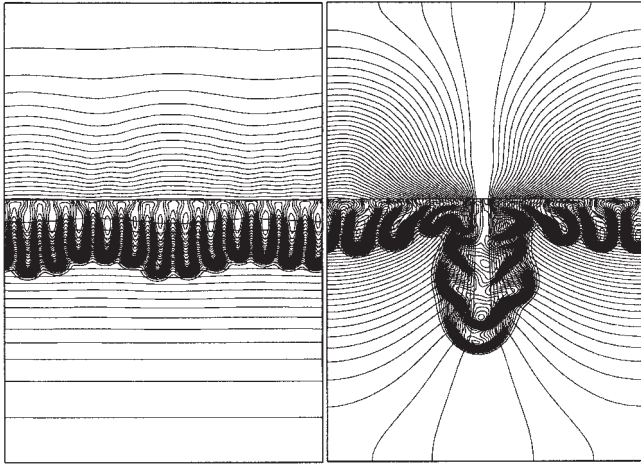


Рис. 5. Изолинии поля концентрации соли S и изотермы температурного поля T в момент времени $t = 2.6$; a — стенки реактора теплоизолированы везде $Bi = 0$; b — стенки реактора теплоизолированы везде за исключением узкой вертикальной полосы в центре, где $Bi = \infty$.

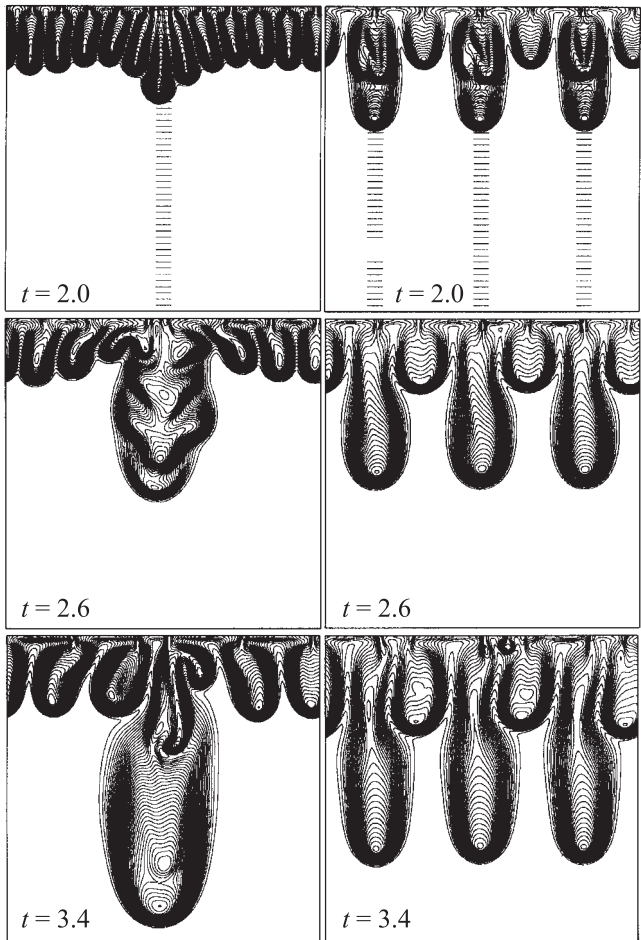


Рис. 6. Эволюция поля концентрации соли S в нижнем слое системы для $Bi = 0$, показанная для трех последовательных моментов времени $t = 2, 2.6, 3.4$. Представлены два случая искусственного структурирования, в которых управление достигается посредством локального изменения теплопроводных свойств стенок реактора. Область высокой теплопроводности отмечена штриховкой на первых кадрах эволюции.

Рис. 5, b отличается от предыдущего случая тем, что посередине теплоизолированного реактора общей ширины $H = 40$ появляется вертикальная полоса высокой теплопроводности шириной 2. Как видно из рисунка, тепло мгновенно диссипирует в эту щель, и в сплошном фронте теплового поля появляется зазор. Стабилизирующий фактор тепла в этом зазоре перестает работать, и тяжелая соль устремляется вниз. Таким образом, появляется мощный уединенный фингер, быстро растущий в сторону от свободной поверхности.

Как показали эксперименты [12], с практической точки зрения область высокой теплопроводности легко создается, например, путем присоединения к стеклянной стенке реактора металлической пластины. Оказалось, что, меняя форму таких насадок и место присоединения их к реактору, можно достаточно успешно манипулировать структурированием внутри реактора. Рис. 6, на котором изображена эволюция поля концентрации соли для двух разных случаев управления, иллюстрирует этот вывод. Области высокой теплопроводности отмечены только на первых кадрах динамики. Соответствующие графики зависимости скорости реакции $R(t)$ от времени представлены на рис. 7. В каждом случае управление включалось в момент времени $t = 1$. Рис. 6 показывает, что возможно получить структуры с заданной длиной волны: например, уединенный фингер (рис. 6, слева) или трехпериодическую структуру (рис. 6, справа). При этом характеристики протекающей реакции существенно меняются — если естественная эволюция системы обеспечивает наименьшую скорость реакции, то искусственно сформированная периодическая структура дает максимальный эффект перемешивания внутри реактора (рис. 7).

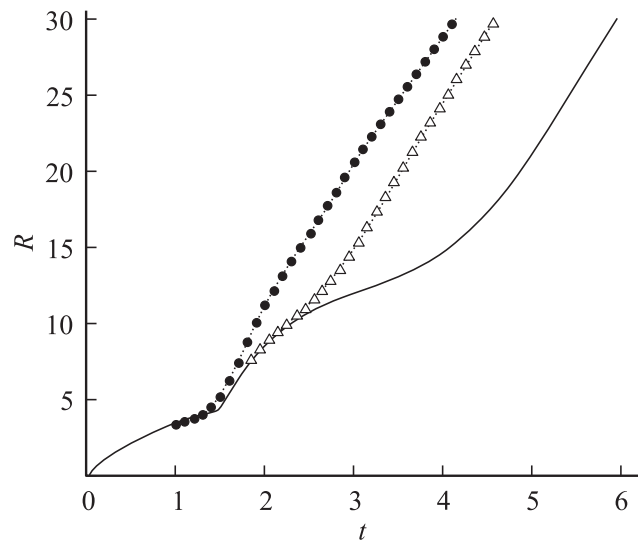


Рис. 7. Зависимость скорости реакции $R(t)$ от времени. Случай формирования структуры без внешнего управления отмечен сплошной линией. Случай управления, приведенные в левом и правом столбце на рис. 6, отмечены треугольниками и кружками соответственно.

Сравнение с экспериментальными данными

Данная работа была выполнена в тесном контакте с группой экспериментаторов под руководством доктора К. Эккерт [10–12]. Численное моделирование процессов в плоском двухслойном реакторе показало, что несмотря на ряд упрощений, заложенных в модель имеется качественное согласие с экспериментальными данными. Как и в эксперименте, воспроизводятся три основные стадии эволюции структурообразования — диффузионная стадия, формирование периодической фингер-структуры и классический фингеринг [11]. Что касается количественного согласия, то имеются существенные различия. В эксперименте волновое число упорядоченной системы хемико-конвективных ячеек было порядка $k = 1.9$ (3.3 в нашем случае), время жизни этой структуры — около одного часа (22 min в нашей работе). Это может объясняться рядом предположений, сделанных в нашей работе. Например, при выводе системы уравнений (2)–(12) не учитывались эффекты, связанные с поверхностным натяжением, предполагалось что коэффициенты диффузии реагентов равны и т.д.

В случае управления структурообразованием также наблюдается качественное согласие с экспериментом. В работе [12] были представлены некоторые экспериментальные реализации возможностей управления, которые показали такое же поведение системы, как и в численном моделировании.

Заключение

Построена модель процессов структурообразования в двухслойной системе реагирующих жидкостей, помещенных в реактор Хеле–Шоу. Показано, что в процессе взаимодействия реакции, диффузии и конвекции в системе формируется упорядоченная система хемико-конвективных ячеек, динамически меняющихся во времени. Выяснено, что причина такой регулярности структуры заключается в точном балансе между термогравитационным механизмом неустойчивости Рэлея–Бенара и неустойчивостью Рэлея–Тейлора. Предложен способ управления структурообразованием внутри реактора посредством локального изменения теплопроводных свойств стенок реактора. Подчеркивается, что особенно эффективно такой способ должен себя проявить в случае экзотермической реакции, когда энергия, выделяемая внутри самой системы, может быть использована для контроля над ней. В силу энергосберегающего характера такого управления результаты работы могут быть интересны с точки зрения приложений в химических технологиях.

Авторы выражают благодарность профессору Г. Хомси, профессору Г. Николису и доктору К. Эккерт за плодотворное обсуждение данной работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-01-96043-р_урал_a).

Список литературы

- [1] *Quincke G.* // *Annalen der Physik.* Leipzig. 1888. Bd 35. P. 580–593.
- [2] *Sherwood T.S., Wei J.C.* // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49. P. 1030–1034.
- [3] *Thomson P.J., Batey W., Watson R.J.* // *ICE Symp. Ser.* 1984. Vol. 88. P. 231–242.
- [4] *Avnir D., Kagan M.L.* // *Chaos.* 1995. Vol. 5. P. 589–601.
- [5] *Ermakov S.A., Ermakov A.A., Chupakhin O.N., Vaisson D.V.* // *Chem. Eng. J.* 2001. Vol. 84. P. 321–324.
- [6] *Кутенев А.М., Покусаев Б.Г., Казенин Д.А., Карлов С.П., Вязьмин А.В.* // *Теор. основы хим. технол.* 2001. Т. 35. С. 227–231.
- [7] *Karlov S.P., Kazenin D.A., Vyazmin A.V.* // *Physica A.* 2002. Vol. 315. P. 307–313.
- [8] *Ruckenstein E., Berbente C.* // *Chem. Eng. Sci.* 1964. Vol. 19. P. 329–347.
- [9] *Buyevich Yu.A., Rabinovich L.M., Vyazmin A.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. Vol. 157. P. 211–218.
- [10] *Eckert K., Grahn A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. P. 4436–4439.
- [11] *Eckert K., Acker M., Shi Y.* // *Phys. Fluids.* 2004. Vol. 16. P. 385–399.
- [12] *Bratsun D.A., Shi Y., Eckert K., De Wit A.* // *Europhys. Lett.* 2005. Vol. 69. P. 746–752.
- [13] *Bratsun D.A., De Wit A.* // *Phys. Fluids.* 2004. Vol. 16. P. 1082–1096.
- [14] *Nepomnyashchy A.A., Simanovskii I.B.* // *Eur. J. Mech. B. Fluids.* 2001. Vol. 20. P. 75–86.
- [15] *De Wit A., Homsy G.M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 8663–8675.