

На правах рукописи



**Мошева Елена Александровна**

**КОНВЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ СМЕШИВАНИЯ  
РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ**

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Пермь – 2018

Работа выполнена в Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: **Мизёв Алексей Иванович**, кандидат физико-математических наук, доцент.

Официальные оппоненты: **Ингель Лев Ханаанович**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУ НПО "Тайфун".

**Субботин Станислав Валерьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры теоретической физики и компьютерного моделирования ФГБОУ ВПО Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет.


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Защита состоится « **31** » мая **2018** г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.036.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (филиал – Институт механики сплошных сред УрО РАН) по адресу: 614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1; тел: (342) 237-84-61; факс: (342) 237-84-87; сайт: [www.icmm.ru](http://www.icmm.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, доцент

 / А.Л. Зуев

## Общая характеристика работы

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Химическая гидродинамика, изучающая механизмы возникновения гидродинамической неустойчивости, структуру и эволюцию течений в системах химически реагирующих жидкостей, интенсивно развивается в последние десятилетия. Интерес, в первую очередь, вызван огромным количеством технологических приложений, среди которых можно выделить нефтепереработку, процессы горения, металлургию и т.д. С фундаментальной точки зрения эти задачи привлекают внимание, как пример нелинейных систем, в которых пространственно-временные вариации физических свойств жидкой среды, вызванные протеканием химической реакции, могут приводить к возникновению конвективных течений, способных существенно изменять интенсивность процессов тепло- и массообмена, меняя, тем самым, скорость протекания реакции.

Среди множества задач химической гидродинамики особое внимание исследователей обращено к проблеме гидродинамической устойчивости двухслойной системы смешивающихся/несмешивающихся химически реагирующих жидкостей. Помимо актуальности в прикладных задачах данная проблема, ввиду ряда преимуществ, интересна и с фундаментальной точки зрения. Относительно простая геометрия рассматриваемой модели позволяет изучать по отдельности физические механизмы генерации конвективного течения, усиливая или исключая из рассмотрения отдельные из них, путём варьирования начальных условий и физико-химических свойств реагентов.

Особое место среди исследуемых химических процессов отводится реакции типа  $A+B \rightarrow C$ . Обладая простой кинетикой, данный тип реакции рассматривается в качестве модельной ситуации при лабораторном моделировании различных технологических процессов. Особое внимание среди реакций типа  $A+B \rightarrow C$  уделяется реакции нейтрализации. На сегодняшний день в научной литературе можно найти около трёх десятков статей, посвящённых возникновению конвективных течений в двухслойных системах в условиях протекания данной реакции. Однако, большинство из них носит фрагментарный и описательный характер. Единого подхода с точки зрения гидродинамики до сих пор не выработано. Это объясняется тем, что

подавляющая часть исследований выполнена научными группами с химическим или физико-химическим образованием. Таким образом, ввиду отрывочности экспериментальных данных и их малого объёма, недостаточного для понимания гидродинамических аспектов проблемы и их взаимосвязи с процессами реакции-диффузии, тема диссертационного исследования сохраняет свою актуальность.

**Целью** настоящей работы является экспериментальное исследование гидродинамической неустойчивости, структуры и эволюции конвективного течения, возникающего в двухслойной системе смешивающихся жидкостей в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации. Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

1. Создан экспериментальный исследовательский комплекс, позволяющий проводить одновременную визуализацию и изучение пространственно-временного распределения скорости жидкости, температуры, а также концентрации реагентов и продуктов реакции. Разработаны соответствующие методики;
2. Экспериментально исследована устойчивость двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке Хеле-Шоу (ХШ) в условиях протекания фронтальной реакции нейтрализации;
3. Экспериментально исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности вдоль тонкого горизонтального канала. Задача рассмотрена в трёх постановках: когда (i) в слоях растворён только один компонент, но с разной концентрацией, (ii) каждый слой содержит свой растворённый компонент, (iii) слои содержат химически реагирующие компоненты;
4. Создана измерительная ячейка, разработаны экспериментальные методики и проведены измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах реагентов, использованных в исследовании.

**Научная новизна:**

1. Впервые систематически экспериментально исследована задача об устойчивости двухслойной системы смешивающихся реагирующих жидкостей при реакции нейтрализации в вертикальной ячейке ХШ для различных пар «кислота-основание»;

2. Предложена физическая модель наблюдаемых явлений и новый безразмерный параметр, расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции нейтрализации для различных пар «кислота-основание». Предложенный подход позволяет впервые дать наиболее общее описание проблемы устойчивости двухслойной системы в условиях протекания реакции нейтрализации и обобщить экспериментальные данные, ранее полученные другими группами исследователей;
3. Обнаружен и описан новый тип конвективной неустойчивости, характерной особенностью которой является пространственная локализация и периодичность возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Показано, что возникновение неустойчивости обусловлено зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции от их концентрации;
4. Обнаружен и описан новый вид конвективной неустойчивости, характеризующийся аномально быстрым движением фронта реакции и увеличением скорости реакции на два порядка;
5. Исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале для широкого диапазона управляющих параметров. Обнаружено формирование в пристеночных областях канала спиральной моды неустойчивости. Показано, что концентрационное число Пекле определяет порог и пространственно-временные параметры неустойчивости;
6. Впервые изучено влияние явления двойной диффузии на устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале. Показана возможность как стабилизирующего, так и дестабилизирующего влияния двойной диффузии в зависимости от соотношения физико-химических параметров растворённых компонент;
7. Впервые изучено влияние химической реакции между растворёнными компонентами на устойчивость концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале. Показано, что наличие реакции приводит к нарушению симметрии основного течения и условий развития неустойчивости.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Проведение систематических исследований задачи о гидродинамической неустойчивости двухслойной системы смешивающихся реагирующих жидкостей и за-

дачи об устойчивости концентрационного адвективного течения позволило создать экспериментальную базу для верификации численных исследований. Результаты исследования двухслойной системы смешивающихся жидкостей в условиях реакции нейтрализации могут быть использованы в промышленности, в частности:

1. Обнаруженный режим интенсивного перемешивания может быть использован для увеличения эффективности хемосорбции при секвестрации углекислого газа в глубоких соляных пластах;
2. Полученные карты режимов реакции могут быть использованы с целью контроля скорости массообменных процессов в реакционной зоне.

**Методология и методы исследования.** Для визуализации распределения показателя преломления, обусловленного вариацией концентрации растворов, был использован интерферометр Физо, собранный по автоколлимационной схеме. Визуализация движения жидкости при изучении структуры и эволюции исследуемых течений выполнена посредством оптических методов, основанных на добавлении светорассеивающих частиц в растворы жидкостей. Для визуализации пространственного распределения реагентов и продукта реакции использован универсальный кислотно-щелочной индикатор РКС. Количественные измерения температуры проводились термопарными методами.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментального исследования гидродинамической неустойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке ХШ в условиях фронтальной реакции нейтрализации:
  - обнаруженный новый тип неустойчивости, характеризующийся аномально быстрым движением фронта реакции и формированием волны плотности ударного типа;
  - физическая модель и новый безразмерный параметр, расчёт которого позволяет предсказывать тип неустойчивости для любой пары «кислота-основание» до проведения экспериментов;
  - обнаруженный новый тип неустойчивости семейства двойной диффузии, обусловленный концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции.

2. Результаты экспериментального исследования структуры и устойчивости концентрационного адвективного течения в тонком горизонтальном канале:

- обнаруженная спиральная мода неустойчивости, формирующаяся в пристеночных областях канала;
- механизм формирования неустойчивости и управляющие параметры, характеризующие её порог и основные характеристики;
- карта устойчивости концентрационного адвективного течения;
- экспериментальные данные о влиянии управляющих параметров задачи на основные характеристик спиральной моды неустойчивости;
- условия, при которых неустойчивости семейства двойной диффузии оказывают стабилизирующее или дестабилизирующее действие на обнаруженную моду неустойчивости;
- результаты исследования влияния реакции нейтрализации на концентрационное адвективное течение.

3. Результаты измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах ряда неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, проведением контрольных опытов, а также согласием полученных результатов с данными известных теоретических и экспериментальных исследований.

**Апробация результатов.** Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: 10<sup>ая</sup> Межд-ая конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Алушта, Украина, 17-23 сентября, 2012); XVIII, XIX, XX Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2013, 2015, 2017 гг.); 5<sup>th</sup> International symposium «Bifurcations and instabilities in fluid dynamics» (Haifa, Israel, July 8-11, 2013); 4<sup>th</sup> International Scientific School for Young Scientists «Waves and vortices in complex media» (Moscow, November 26-29, 2013); 2<sup>ая</sup>, 3<sup>я</sup>, 4<sup>ая</sup> межд-ая конференция «Пермские гидродинамические научные чтения» (Пермь, 2014, 2015, 2016); Всеросс-ая научно-практическая конференция «Актуальные задачи механики сплошных сред – 2014» (Пермь, 18-19 ноября, 2014); International conference «Fluxes and structures in fluids»

(Kaliningrad, Russia, June 23-26, 2015); 44<sup>th</sup> International Summer School «Advanced Problems in Mechanics» (St. Petersburg, Russia, June 27-July 2, 2016); 8<sup>th</sup> European Postgraduate Fluid dynamics conference (Warsaw, Poland, July 6-9, 2016); Межд-ый симпозиум: «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 15-18 мая, 2017); Solvay workshop on «Chemical reactions and separation in flows» (Брюссель, Бельгия, 19-21 апреля, 2017). Результаты исследований также были представлены и обсуждены на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкого (ПГНИУ, рук. проф. Т. П. Любимова, 2013, 2015 гг.). Полностью диссертация обсуждалась на научном семинаре Института механики сплошных сред УрО РАН (рук. акад. РАН В. П. Матвеевко). Значительная часть исследований выполнена в рамках проектов РФФИ № 13-01-00508, 15-01-04842\_a, 16-31-00251 мол\_a; грантов молодых учёных и аспирантов УрО РАН 14-1-НП-136.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 37 работ, включая 8 статей в журналах из списка ВАК [1-8], 4 публикации в сборниках научных статей, 25 тезисов докладов конференций.

**Личный вклад.** Автором диссертации выполнены экспериментальные исследования и обработка результатов, обсуждение и анализ осуществлён совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами.

## **Основное содержание работы**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы (163 наименований) и приложения. Работа содержит 69 рисунков и 6 таблиц. Общий объём диссертации составляет 149 страниц.

Во **введении** обоснована актуальность и новизна исследуемых в диссертации проблем, сформулированы цели и задачи, представлено краткое содержание работы, перечислены полученные результаты, описано их практическое и научное значение.

В **первой главе** выполнен обзор научной литературы, посвящённой исследованию хемоконвективного движения, обусловленного взаимодействием диффузионных процессов и химических реакций различного типа.

**Вторая** глава посвящена экспериментальному исследованию конвективной неустойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей



в вертикальной ячейке ХШ в условиях фронтальной реакции нейтрализации.

В разделе **2.1.** описана экспериментальная установка и методики измерений. Эксперимент выполнен в вертикальной ячейке ХШ размерами  $9.0 \times 2.4 \times 0.12 \text{ см}^3$ . Для комплексного изучения процессов было использовано несколько экспериментальных методик. Интерферометр Физо использован для изучения распределения показателя преломления, обусловленного неоднородностями концентрации. Добавление индикатора позволяло исследовать распределение реагентов и продукта реакции. Структура течения визуализировалась с помощью светорассеивающих частиц и светового ножа. Измерения температуры проводились с помощью подвижной медь-константановой термопары. В качестве рабочих жидкостей были выбраны водные растворы азотной  $\text{HNO}_3$  или соляной  $\text{HCl}$  кислот, а также гидроксидов щелочных металлов –  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{CsOH}$ . Концентрации растворов варьировались в пределах  $C = (0 \div 3)$  моль/л.

В разделе **2.2.** обсуждаются режимы протекания реакции. Показано, что в зависимости от исходных концентраций реакция протекает либо в диффузионном режиме (ДР), доминирующим механизмом массопереноса вблизи фронта реакции в котором является диффузия (Рис. 1 *а*), либо в конвективном (КР), характеризующимся формированием интенсивного конвективного течения, которое увеличивает скорость реакции на два порядка (Рис. 1 *б*).

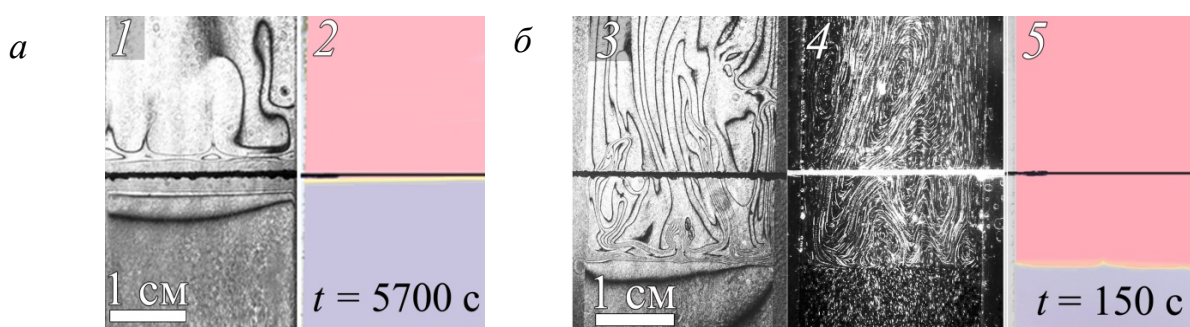


Рис. 1. Визуализация поля концентрации (1, 3), поля скорости (4) и пространственного распределения реагентов и продукта реакции (2, 5) для случая реакции, протекающей в диффузионном (а) и конвективном (б) режимах.

В разделе **2.2.1.** обсуждается механизм формирования режимов реакции. Показано, что эволюцию двухслойных систем можно описать, введя безразмерный параметр, отражающий устойчивость реакционной зоны:  $K_p \equiv \rho_{rz} / \rho_u$ , где  $\rho_{rz} = \rho_0 (1 + \beta_s C_s + \beta_{res} C_{res})$ ,  $\rho_u$ ,  $\rho_0$  – плотности реакционной

зоны, верхнего реагента и воды;  $\beta_s, \beta_{res}$  – коэффициенты концентрационного расширения соли и реагента, взятого в избытке,  $C_s = C_{min} / \delta_D$ ,  $C_{res} = (C_{max} - C_{min}) / \delta_D$ , – концентрации продукта реакции и реагента;  $C_{max}, C_{min}$  – максимальная и минимальная концентрация реагентов;

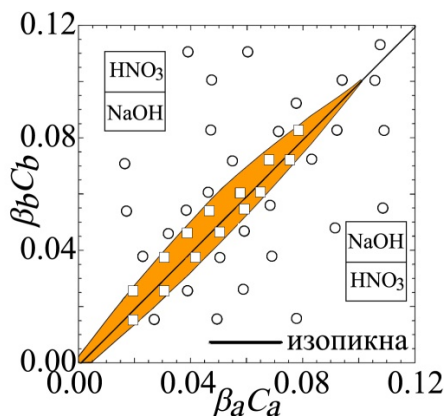


Рис. 2. Карта режимов протекания реакции для пары  $\text{HNO}_3$ - $\text{NaOH}$ . Точками обозначены эксперименты, соответствующие ДР ( $\circ$ ) и КР ( $\square$ ).

$K_p$  для различных начальных концентраций кислоты  $C_a$  и основания  $C_b$  и их коэффициентов концентрационного расширения  $\beta_a, \beta_b$  позволяет построить карту режимов протекания реакции. На Рис. 2 представлена карта, рассчитанная для пары  $\text{HNO}_3$ - $\text{NaOH}$ . Сплошной линией обозначена изопикна – линия равной плотности растворов реагентов. Она делит всё пространство карты на две равные части. В области выше изопикны верхний слой образован кислотой, ниже – основанием. Расположенная вокруг части изопикны замкнутая зона параметров – область КР. При всех остальных концентрациях реализуется ДР. Символами на карте обозначены эксперименты, в которых наблюдался ДР ( $\circ$ ) или КР ( $\square$ ). Видно отличное согласие с результатами расчётов. Карты режимов для всех пар реагентов, используемых в эксперименте, приведены на Рис. 3. Показано, что к изменению размера области КР приводит как смена гидроксида (Рис. 3 а), так и кислоты (Рис. 3 б). С помощью программы Wolfram Mathematica было исследовано влияние физико-химических свойств реагентов на форму и размер области КР. Показано, что наибольшее влияние оказывает  $\delta_D$ .

$\delta_D = (D_{slow} / D_{fast}) + 1$  – отношение коэффициентов диффузии медленно диффундирующего реагента к быстро диффундирующему. При  $K_p < 1$  неустойчивость Рэлея-Тейлора (RT) приводит к всплытию реакционной зоны и формированию интенсивного конвективного движения во всем верхнем слое, что соответствует КР протекания реакции. В случае  $K_p > 1$  стратификация плотности остаётся устойчивой и массоперенос вблизи фронта реакции осуществляется за счёт диффузии, что указывает на ДР. Расчёт

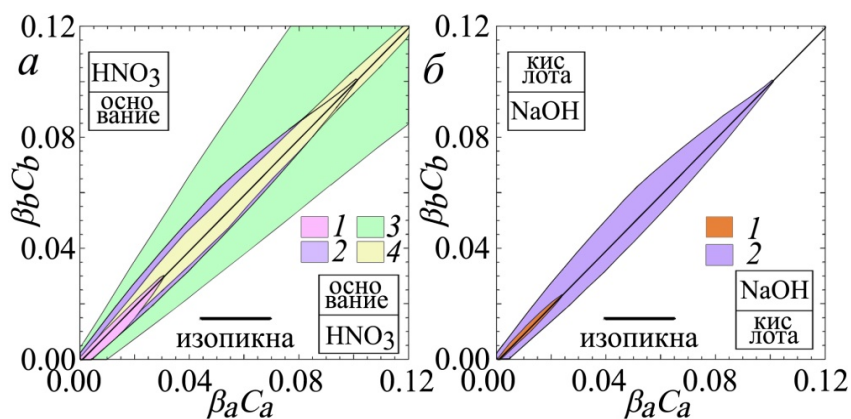


Рис. 3. Карты режимов протекания реакции для системы водных растворов: *a* – HNO<sub>3</sub> и 1 – LiOH, 2 – NaOH, 3 – KOH, 4 – CsOH; *б* – NaOH и 1 – HCl, 2 – HNO<sub>3</sub>.

В разделе 2.2.2. исследуется ДР. Показано, что протекание реакции может сопровождаться развитием слабого конвективного движения, обусловленного неустойчивостью двойной диффузии:

конвекции двойного слоя (DLC) и конвекции двойной диффузии (DDC). Показаны области существования данных типов неустойчивости на картах режимов. Продемонстрировано, что, несмотря на возникающую конвекцию, движение фронта реакции описывается корневым законом, что указывает на диффузионный механизм

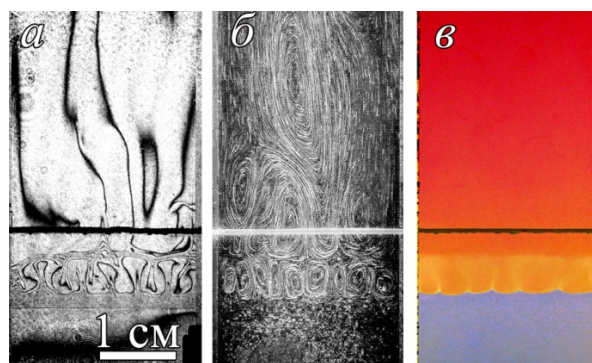


Рис. 4. Неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии. Визуализация: *a* – поле концентрации, *б* – поле скорости, *в* – распределения реагентов и продукта реакции.

массопереноса вблизи реакционной зоны. Также в рамках ДР обнаружен новый тип неустойчивости, характеризующийся пространственной локализацией и периодичностью возникающих конвективных структур, что в системах смешиваемых жидкостей наблюдается впервые. На Рис. 4 видно, что структура заключена между двумя неподвижными участками жидкости, что свидетельствует о формировании локального плотностного «кармана» с неустойчивой стратификацией по плотности. В [6] установлено, что формирование структуры обусловлено концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции, в связи с чем обнаруженная неустойчивость была названа конвекцией концентрационно-зависимой диффузии.

В разделе 2.2.3. подробно исследуется КР. Изучено влияние физико-химических свойств реагентов на форму и размер области КР, а также скорость фронта реакции. Показано, что при переходе в КР скорость фронта

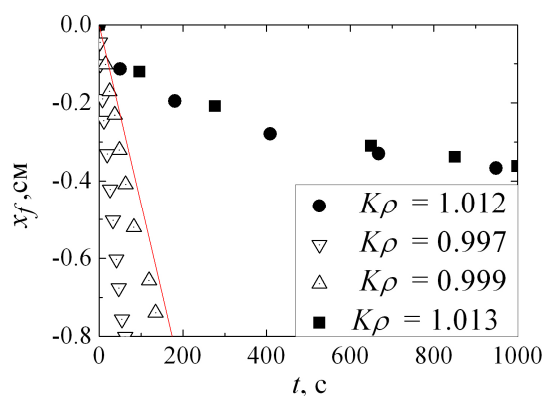


Рис. 5. Зависимость координаты положения фронта реакции от времени. Символы описывают экспериментальные результаты, сплошная кривая – теоретические.

риментов. На Рис. 5 представлена зависимость координаты положения фронта реакции  $x_f$  от времени  $t$ . Символы описывают экспериментальные результаты, сплошная кривая – теоретические. Видно, что при скоростях, меньших  $\sqrt{Sc}$ , КР сменяется ДР. Отличительные черты обоих режимов отражены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики режимов протекания реакции.

Характеристика реакции	КР	ДР
Скорость реакции $v_r$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$10^{-2}$ – $10^{-3}$	$10^{-4}$ – $10^{-5}$
Характерное время протекания реакции $t$ , с	$10^2$ – $10^3$	$10^4$ – $10^5$
Скорость фронта реакции $v_f$ , см/с	$10^{-2}$ – $10^{-3}$	$10^{-4}$ – $10^{-5}$
Прирост температуры на фронте реакции $\Delta T$ , К	1–10	0.1–1

**Третья** глава посвящена экспериментальному исследованию структуры и устойчивости концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности в горизонтальном канале. В разделе **3.1.** приводится краткий обзор работ, посвящённых изучению адвективного течения. В разделе **3.2.** описана экспериментальная установка и методики измерений. Течение инициируется переводом изначально вертикально ориентированного канала, в котором создана устойчиво стратифицированная двухслойная система, в горизонтальное положение. Визуализация распределения концентрации растворённого вещества выполнена с помощью интерферометра Физо. Исследования проводились в двух ячейках: основной ( $9.0 \times 2.4 \times h$  см<sup>3</sup>,  $h = 0.12, 0.24, 0.4$  см), где течение визуализировалось сверху (интерферограмма содержит информа-

реакции увеличивается на два порядка. В теоретическом исследовании [3, 4] продемонстрировано, что система уравнений конвекции-реакции-диффузии, описывающая исследуемую систему, при определённых допущениях сводится к уравнениям газодинамики, допускающим решение в виде ударной волны. Величина критической скорости движения фронта, определяемая из уравнений,  $v^* = \sqrt{Sc}$ , где  $Sc$  – число Шмидта, хорошо согласуется с результатами экспе-



цию, суммированную поперёк адвективного течения), и вспомогательной ( $9.0 \times 0.8 \times 0.06 \text{ см}^3$ ), где течение визуализировалось сбоку. Использование двух кювет позволяло качественно восстанавливать трёхмерную структуру поля концентрации. В силу того, что неустойчивость в такой системе может быть обусловлена множеством механизмов, были рассмотрены три различные постановки данной проблемы, позволяющие изолированно исследовать каждый из них.

В разделе 3.3. рассмотрена двухслойная система, один слой которой состоит из воды, другой – водного раствора исследуемого вещества (этанол, изопропанол, уксусная кислота, хлориды натрия и калия или сульфат меди).

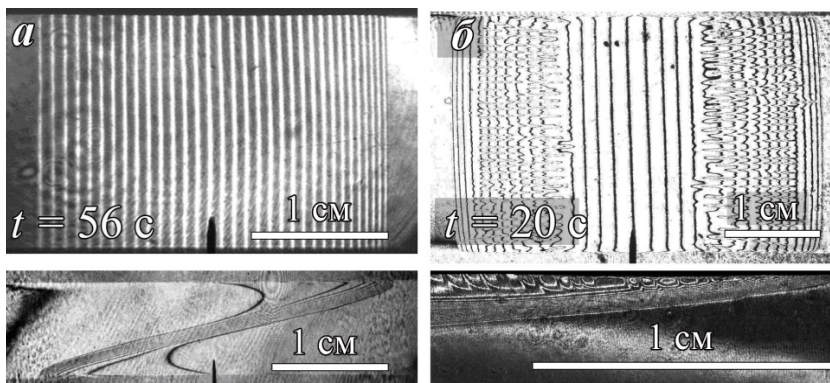


Рис. 6. Интерферограммы, иллюстрирующие устойчивое (а) и неустойчивое (б) адвективное течение. Верхний ряд – вид сверху, нижний – сбоку. Толщина основной кюветы  $h = 0.12 \text{ см}$ .

Обнаружено, что при увеличении разности плотностей между слоями основное течение (Рис. 6 а) становится неустойчивым, в результате чего около верхней и нижней границ формируется вторичное течение в виде системы спиральных конвективных валов (Рис. 6 б), ориентированных вдоль потока. Показано, что их появление обусловлено формированием неустойчиво стратифицированных участков в пристеночных областях канала. Продемонстрировано, что движение фронтов можно описать единой зависимостью (Рис. 7 а) в координатах безразмерного положения фронта  $X = x/h$  и времени  $T = t/t_v \cdot Gr$ , где  $t_v = h^2/\nu$  – вязкое время,  $Gr = g\Delta\rho h^3 / \rho_0\nu^2$  – число Грасгофа,  $\Delta\rho$  – перепад плотности между жидкостями,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\nu$  – наибольшая кинематическая вязкость в паре жидкостей. Экспериментальные данные, соответствующие устойчивому (контурные символы) и неустойчивому (закрашенные символы) течению, образуют две группы, описываемые зависимостью  $X = a\sqrt{T}$  с различным коэффициентом. Показано, что неустойчивость но-

сит пороговый характер, что объясняется наличием двух конкурирующих механизмов, конвективного и диффузионного, способных с разной скоростью изменять толщину переходной зоны, меняя тем самым условия для возникновения неустойчивости. Отношение характерных времён этих процессов описывается концентрационным числом Пекле:  $Pe = Uh/D$ , где  $U$  – скорость адвективного течения,  $D$  – коэффициент диффузии растворённого вещества. На Рис. 7 б приведена карта устойчивости адвективного течения в координатах  $Gr - Pe$ .

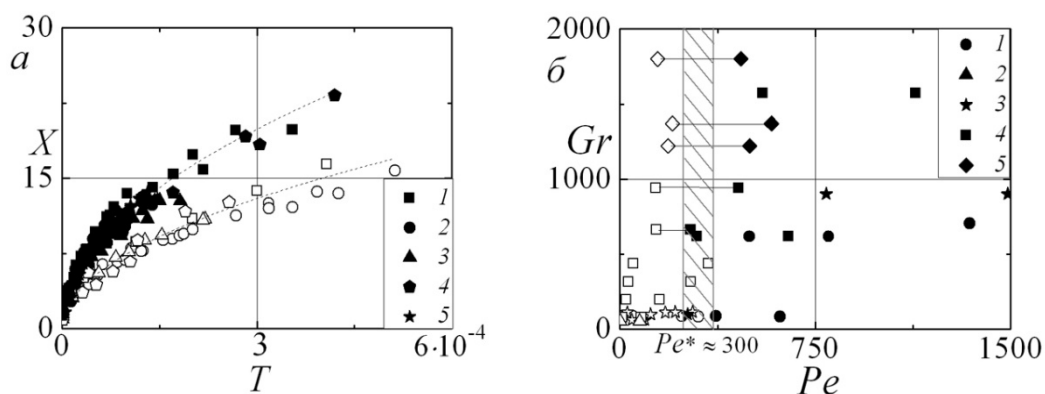


Рис. 7. *a* – зависимость безразмерной координаты положения фронта вытеснения от безразмерного времени для систем, состоящих из воды и водного раствора 1 – изопропанола, 2 – NaCl, 3 – уксусной кислоты, 4 – этанола, 5 – CuSO<sub>4</sub>. *б* – карта устойчивости адвективного течения для систем, состоящих из воды и водного раствора 1 – изопропанола, 2 – уксусной кислоты, 3 – этанола, 4 – NaCl и 5 – KCl. Пары точек, объединённые линией, относятся к переходному режиму, при котором возникающая неустойчивость в течение эксперимента исчезает. Контурные и закрашенные символы описывают устойчивое и неустойчивое течение.

Неустойчивость развивается при значениях числа Пекле больше критического  $Pe^* \approx 300$  (закрашенные символы). Если  $Pe < Pe^*$ , течение остаётся устойчивым (контурные символы). Предложенный механизм косвенно подтверждается наличием переходного режима, наблюдаемого вблизи  $Pe^*$  (Рис. 8). В начале движения скорость адвективного течения и величина числа Пекле максимальны, что приводит к развитию неустойчивости, если  $Pe > Pe^*$  (Рис. 8 б). При дальнейшем движении скорость и число Пекле уменьшаются. Как только его значение становится меньше критического, вторичное течение затухает (Рис. 8 з). На карте (Рис. 7 б) переходный режим отмечен парами точек, соединённых линиями. Видно, что протекание данного режима соответствует переходу системы из неустойчивой области в устойчивую.

В разделе 3.4. рассмотрена двухслойная система, в каждом слое которой растворены разные вещества. Наличие двух компонент с разной скоростью диффузии может приводить к формированию неустойчивости

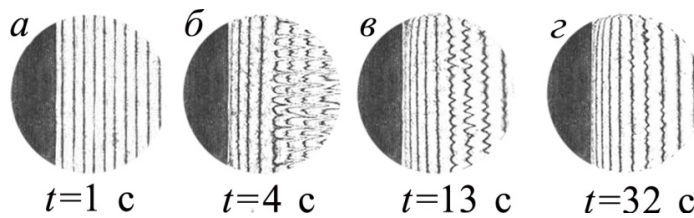


Рис. 8. Серия интерферограмм, иллюстрирующая процесс формирования и исчезновения спиральных конвективных валов. Значения времени указаны с момента перевода канала в горизонтальное положение.

двойной диффузии, влияние которой исследуется в данном разделе. В качестве рабочих жидкостей были выбраны водные растворы хлоридов натрия NaCl, калия KCl, меди CuCl<sub>2</sub> и сульфата меди CuSO<sub>4</sub>, что позволяло варьировать отношение коэффициентов диффузии в диапазоне  $\delta_b = (0.2 \div 4.5)$ .

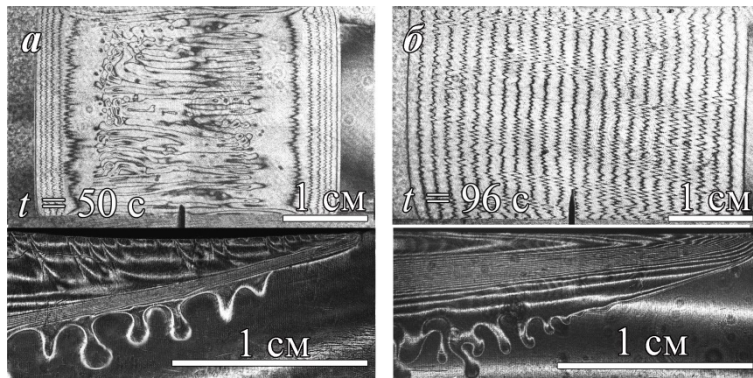


Рис. 9. Интерферограммы, иллюстрирующие неустойчивость адвективного течения в случае разных веществ, растворенных в слоях: а –  $\delta_b < 1$ , б –  $\delta_b > 1$ .

Показано, что при  $\delta_b < 1$  в средней части течения развивается вторичное конвективное движение в виде пальчиковой структуры, обусловленной развитием DLC-конвекции (Рис. 9 а). В пристеночных областях на фоне RT-неустойчивости развивается DDC-конвекция, которая оказывает дестабилизирующее действие на спиральную моду неустойчивости. Когда число Пекле достигает критического значения, развивается спиральная конвективная структура, аналогичная обнаруженной ранее в разделе 3.3. При  $\delta_b > 1$  в центральной части течения развивается DDC-конвекция (Рис. 9 б). В пристеночных областях на фоне RT-неустойчивости развивается DLC-конвекция, которая оказывает стабилизирующее действие на спиральную моду неустойчивости: конвективные валы в пристеночных областях канала не формируются. В обоих случаях, несмотря на присутствие конвекции двойной диффузии, фронты вытеснения движутся симметрично.

В разделе 3.5. рассмотрено влияние реакции нейтрализации на структуру и устойчивость адвективного течения в двухслойной системе, состоящей из водных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Обнаружено, что в зависимости от режимов протекания реакции, описанных во второй главе, наблюдаются разные типы течения. В разделе 3.5.1. исследуется адвективное течение в условиях ДР протекания реакции. Показано, что наличие реакции нарушает симметрию течения, что обусловлено развитием разных типов конвекции двойной диффузии по разные стороны от фронта реакции: выше фронта всегда развивается

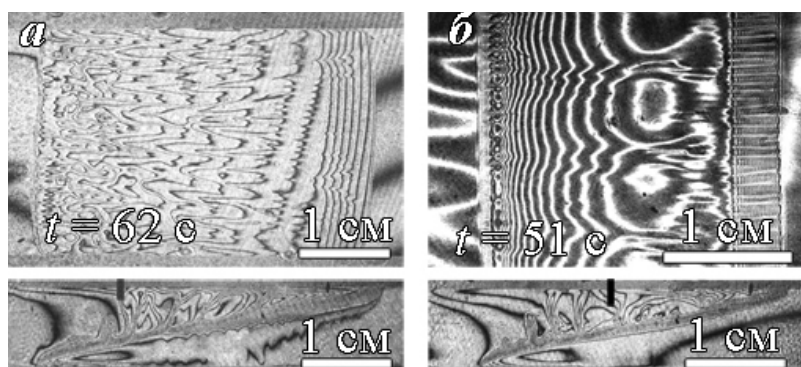


Рис. 10. Интерферограммы, иллюстрирующие процесс распространения адвективного течения в системе с реакцией, протекающей в ДР.

спиральной моды (Рис. 10 а), так и к ее дестабилизации (Рис. 10 б). Причём в последнем случае нарушение симметрии основного течения (легкий слой

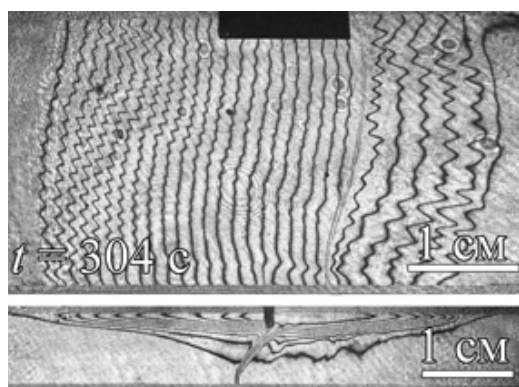


Рис. 11. Интерферограммы, иллюстрирующие процесс распространения адвективного течения в системе с реакцией, протекающей в КР.

двигается всегда быстрее) приводит к несимметричному развитию спиральной моды. Показано, что, как и в предыдущих рассмотренных случаях, конвективные валы формируются при достижении критического значения числа Пекле.

В разделе 3.5.2. исследуется адвективное течение в условиях КР протекания реакции. Показано, что в рассматриваемом случае адвективное течение не формируется в силу развития интенсивной RT-неустойчивости, обусловленной



уменьшении коэффициента диффузии, и не зависит от толщины кюветы. Время зарождения  $t_f$  уменьшается при увеличении толщины кюветы и перепада плотности и увеличивается с ростом вязкости. Зависимости безразмерной длины волны  $\Lambda = \lambda / h$  и безразмерного времени зарождения  $T_f = t_f / t_v$  от числа Пекле для всех исследованных систем представлены на Рис. 12. В логарифмических координатах – это линейные зависимости, описываемые  $\Lambda \propto Pe^{-1/3}$  и  $T_f \propto Pe^{-1}$  соответственно.

В **заключении** представлены основные результаты и выводы диссертации:

1. Проведено систематическое экспериментальное исследование задачи об устойчивости двухслойной системы смешивающихся жидкостей в вертикальной ячейке ХШ в условиях фронтальной реакции нейтрализации:

- создан экспериментальный исследовательский комплекс, позволяющий проводить одновременную визуализацию и изучение пространственно-временного распределения скорости жидкости, температуры, концентрации реагентов и продукта реакции. Разработаны соответствующие методики экспериментов;

- обнаружен новый режим протекания реакции, характеризующийся формированием неустойчивости в виде волны плотности ударного типа, аномально быстро распространяющейся в среде и увеличивающей скорость реакции на два порядка;

- предложена физическая модель наблюдаемых явлений и безразмерный параметр, расчёт которого позволил получить карты режимов протекания реакции нейтрализации для различных пар «кислота-основание», что позволило дать наиболее общее описание проблемы устойчивости двухслойной системы в условиях протекания реакции нейтрализации;

- обнаружен и описан новый тип неустойчивости семейства двойной диффузии, характеризующийся пространственной локализацией и периодичностью возникающих конвективных структур, что в системах смешивающихся жидкостей наблюдается впервые. Показано, что возникновение неустойчивости обусловлено зависимостью коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции от их концентрации.

2. Экспериментально исследована структура и устойчивость концентрационного адвективного течения, генерируемого начальным ступенчатым распределением плотности вдоль тонкого горизонтального канала:

- обнаружена спиральная мода неустойчивости, формирующаяся в пристеночных областях канала;
- показано, что концентрационное число Пекле определяет порог и пространственно-временные параметры неустойчивости;
- построена карта устойчивости концентрационного адвективного течения в координатах  $Gr-Pe$ ;
- изучено влияние явления двойной диффузии на устойчивость концентрационного адвективного течения. Показано, что в зависимости от соотношения физико-химических параметров растворённых компонент, наличие неустойчивости двойной диффузии может как стабилизировать, так и дестабилизировать спиральную моду неустойчивости;
- изучено влияние химической реакции нейтрализации на устойчивость концентрационного адвективного течения. Показано, что наличие реакции приводит к нарушению симметрии основного течения и условий развития спиральной моды неустойчивости.

3. Экспериментально исследованы зависимости коэффициента диффузии от концентрации в водных растворах ряда неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов, в частности:

- создана измерительная ячейка, оснащённая системой впускных и выпускных каналов, которая позволяет получать ступенчатое распределение плотности в начальный момент времени;
- разработаны экспериментальные методики и проведены измерения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в водных растворах реагентов, использованных в процессе исследований.

## **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Kostarev K. G., Mizev A. I., Mosheva E. A. Instability of mixing zone formed at the boundary between the counter flows of two miscible liquids // *Fluid Dynamics Research*. – 2014. – Vol. 46, № 4. – P. 041415.
2. Дёмин В. А., Костарев К. Г., Мизёв А. И., Мошева Е.А., Попов Е.А. О конвективной неустойчивости встречных потоков двух взаиморастворимых жидкостей // *Нелинейная динамика*. – 2014. – Т. 10, № 2. – С. 195-208.
3. Аитова Е. В., Брацун Д. А, Мизёв А., Мошева Е.А., Костарев К. Г. Конвективная неустойчивость в двухслойной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов // *Вычислительная механика сплошных сред*. – 2015. – Т. 8, № 4. – С. 345-358.
4. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Phys. Rev. E*. – 2015. – Vol. 92. – P. 011003.
5. Bratsun D. A., Stepkina O. S., Kostarev K. G., Mizev A.I., Mosheva E.A. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia // *Microgravity Science and Technology*. – 2016. – Vol. 28, № 6. – P. 575-585.
6. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Mosheva E. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids // *Phys. Rev. E*. – 2017. – Vol. 96. – P. 053106.
7. Mizev A., Mosheva E., Kostarev K. G., Demin V., Popov E. Stability of solutal advective flow in a horizontal shallow layer // *Phys. Rev. Fluids*. – 2017. – Vol. 2, № 10. – P. 103903.
8. Mosheva E. A., Shmyrov A. V. Effect of the universal acid-base indicator on the formation of the concentration-dependent diffusion instability // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 208, № 1. – P. 012029.

---

Подписано в печать 21.03.2018. Формат 60×84/16.  
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ № 721/2018.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
В типографии издательства Пермского национального  
исследовательского политехнического университета  
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел.: (342) 219-80-33