

УДК 532.23; 532.73-2
PACS 47.20.Dr

Развитие неустойчивости межфазной границы в результате диффузии ПАВ в двухслойной системе жидкостей

К. Г. Костарев, С. В. Торохова

Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Акад. Королёва, 1
email: kostarev@icmm.ru

Экспериментально исследована потеря устойчивости горизонтальной межфазной границы в двухслойной системе жидкостей с диффундирующим компонентом. С этой целью изучена эволюция системы на основе смеси хлорбензола и бензола (нижний слой) и воды либо водного раствора хлористого натрия (верхний слой). Диффундирующий компонент (уксусная кислота) представляет собой поверхностно-активное вещество (ПАВ) и в начале опыта находится в нижнем слое. Базовые жидкости имеют исходную плотность, близкую или равную плотности кислоты, поэтому все дальнейшие изменения плотности в системе обусловлены только эффектом контракции. Жидкости заполняют вертикальную ячейку Хеле-Шоу и разделены подвижной перегородкой. Удаление последней приводит к развитию диффузионного процесса, в результате чего система теряет устойчивость, обуславливая деформацию межфазной границы и отрыв от нее капель. Определены зависимости изменения плотности и межфазного натяжения в точке максимального прогиба границы от времени и начальной концентрации кислоты в нижнем слое. Для момента отрыва капель от межфазной поверхности построена карта состояния системы. Продемонстрирована стабилизирующая роль концентрационно-капиллярного движения.

Ключевые слова: межфазная граница; неустойчивость Тейлора; диффузия; поверхностно-активное вещество; конвекция Марангони

Поступила в редакцию 12.07.2019; принята к опубликованию 04.09.2019

The development of interface instability due to surfactant diffusion in a two-layer system of liquids

K. G. Kostarev, S. V. Torokhova

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614013 Perm, Russia
email: kostarev@icmm.ru

The loss of stability of the horizontal interface in a two-layer system of immiscible liquids with a diffusing component was investigated experimentally. To this end, the evolution of the system, which was based on a mixture of chlorobenzene and benzene (lower layer) and water or an aqueous solution of sodium chloride (upper layer) was examined. At the beginning of the experiment, the diffusing component (acetic acid), which was a surface-active substance (surfactant), was located in the lower layer of the system. Since the initial densities of the base fluids were close to or equal to the acid density, all further density changes in the system were only the result of the contraction effect. The prepared liquids filled the vertical Hele-Shaw cell and were separated by a

movable partition. The removal of the partition led to the development of the diffusion process of acid, which turned to be the reason for the loss of stability of the system provoking the deformation of the inter-phase boundary and the detachment of droplets from it. The dependences of changes in density and interfacial tension at the point of maximum deflection of the boundary on time and initial acid concentration in the lower layer were determined. For case of discontinuity of the interfacial surface a neutral curve was obtained. The analysis of the system behavior revealed a stabilizing role of the solutal Marangoni convection.

Keywords: inter-phase boundary; Taylor instability; diffusion; surface-active substance; Marangoni convection

Received 12.07.2019; accepted 04.09.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-20-27

1. Введение

Рэлей-тейлоровская неустойчивость двухслойной системы жидкостей, из которых верхняя обладает большей плотностью, чем нижняя, давно стала классическим объектом исследований в гидродинамике [1, 2]. Несмотря на историю и широту рассмотрения проблемы, интерес к ней возрастает, в первую очередь, в хемогидродинамике, охватывающая блок задач о взаимном влиянии реакции нейтрализации и течений, обусловленных ее экзотермичностью и появлением продукта реакции [3]. Наибольшее внимание привлекает случай, в котором причиной реакции служит диффузия одного реагента сквозь межфазную границу в объем второго реагента. Если реагент и/или продукт реакции проявляют поверхностно-активные свойства, то диффузия и реакция провоцируют возникновение капиллярного движения, а если при этом еще и возрастает плотность слоя верхнего реагента, то весь процесс сопровождается развитием рэлей-тейлоровской неустойчивости, которая может рассматриваться как механизм интенсификации массообмена [4]. В большинстве случаев неустойчивость проявляется как периодическая система концентрационных «пальцев», растущая от межфазной границы [5–6] и препятствующая фронтальному развитию реакции. Для стабилизации положения фронта реакции и самой межфазной границы неоднократно предлагалось использовать вибрации, ортогональные границе. На возможность достижения положительного эффекта указывают расчеты В. Вольперта для фронта полимеризации и фронта реакции в жидкостях [7–8], однако экспериментального подтверждения полученные результаты не получили. С нашей точки зрения, для успешного решения этой задачи необходимо сначала создать базу данных в отсутствие вибраций, включая выбор конкретной системы жидкостей, описание ее поведения, построение нейтральных кривых. Кроме того, в рамках первого этапа желательно изучить вопрос устойчивости в химически нейтральной системе, заменив один из реагентов раствором продукта реакции или близкой по составу соли.

2. Методика эксперимента

Экспериментально рассмотрено поведение изначально устойчивой двухслойной системы несмешивающихся жидкостей с диффундирующим компонентом, расположенным в нижнем слое. Для создания системы выбраны смесь бензола с хлорбензолом (нижний слой) и вода либо водный раствор хлористого натрия NaCl с массовой концентрацией последнего $C_{01} = 7.2\%$ (верхний слой). Диффундирующий компонент – уксусная кислота – неограниченно растворима как в смеси, так и в воде, и является для них поверхностно-активным веществом (ПАВ). Начальные плотности смеси и раствора близки к плотности кислоты. Изменение плотности в процессе диффузии в такой системе происходит в основном за счет эффекта контракции, суть которого состоит в неаддитивном изменении объема смеси в результате изменения межмолекулярного расстояния ее компонентов при вариации их концентрации. Отметим специфические черты выбранной системы. Во-первых, действие контракции в ней таково, что диффузия кислоты приводит к локальному увеличению плотности жидкостей по обе стороны межфазной границы. Во-вторых, изменение плотности за счет контракции в контактирующих жидкостях идет непропорционально – в водном растворе оно, по крайней мере, на порядок выше, чем в смеси на основе бензолов (в ней вариация концентрации кислоты почти не сказывается на ее плотности). В-третьих, диффузия кислоты сопровождается образованием непрозрачной эмульсии по обе стороны межфазной границы. С одной стороны, капельки эмульсии могут быть использованы в качестве светорассеивающих частиц для визуализации течений, с другой – в случае достижения высокой концентрации ее капель анализ возникающих полей концентрации оказывается невозможным.

В эксперименте жидкости заполняли вертикальную ячейку Хеле–Шоу размером $70 \times 33 \times 1.2$ мм³ и до начала опыта были разделены горизонтальной перегородкой, удаление которой приводило к формированию межфазной границы, сквозь которую кислота проникала в верхний слой (рис. 1).

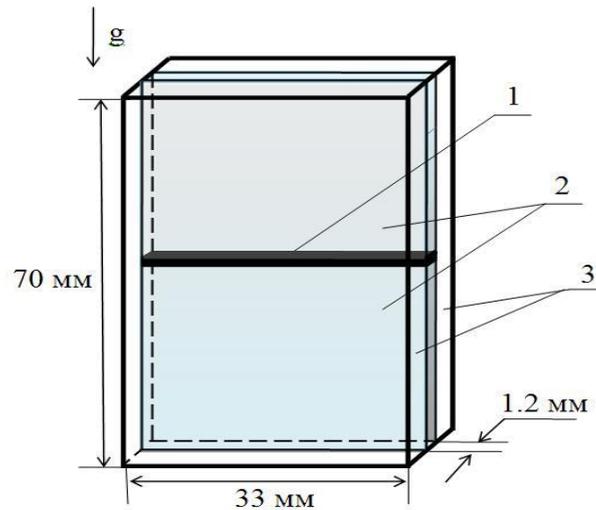


Рис. 1. Схема кюветы: 1 – подвижная перегородка; 2 – контактирующие жидкости; 3 – плоскопараллельные стекла

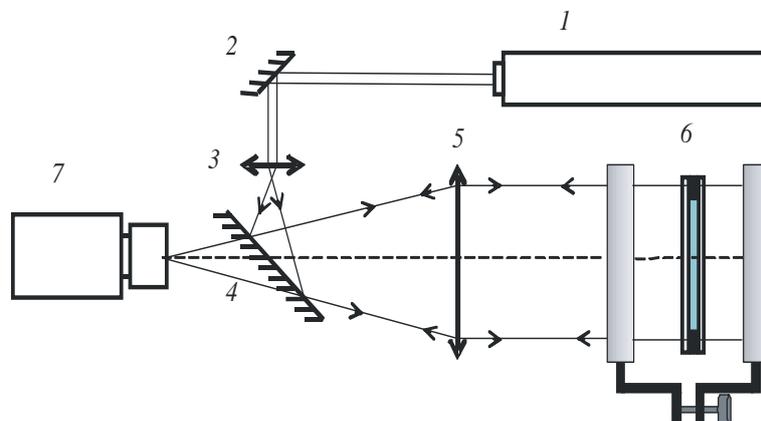


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – гелий-неоновый лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – микрообъектив; 4 – полупрозрачное зеркало; 5 – объектив-коллиматор; 6 – внешний резонатор с кюветой; 7 – цифровая видеокамера

Возникающие концентрационные поля уксусной кислоты визуализировались интерферометром Физо с внешним резонатором (рис. 2). В эксперименте использовались бензольные смеси с начальной массовой концентрацией кислоты $C_0 \leq 35\%$. В этом диапазоне показатель преломления водных растворов кислоты монотонно изменялся таким образом, что переход от одной интерференционной полосы к другой соответствовал изменению ее концентрации от 0.45 до 0.35% с ростом ее величины (при толщине кюветы 1.2 мм). Для кислоты в бензольной смеси цена полосы соответствовала изменению ее концентрации в 0.14%.

Отметим, что использование интерферометрии в реальном времени позволяет не только изучить динамику концентрационных полей, но и визуализировать структуру течений и проследить их эволюцию (благодаря малым значениям коэффициента диффузии концентрация «вморожена» в движущийся объем жидкости).

Опыты выполнены при температуре окружающей среды $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$.

3. Результаты

После удаления перегородки в результате диффузии в нижнем слое системы развивается свободно-конвективное движение: смесь, «обедненная» кислотой, струями опускается вниз, вытесняя к межфазной границе жидкость с начальной концентрацией кислоты C_0 (и, соответственно, с начальной плотностью). В верхнем слое раствор, напротив, обогащается кислотой и формирует устойчивую стратификацию как по плотности, так и по концентрации кислоты. В подобных условиях – тяжелая жидкость над легкой со свободной межфазной границей – любая деформация последней может только нарастать, так как в возникший прогиб стекает наиболее плотный раствор, а увеличение концентрации кислоты в этом месте ведет к локальному уменьшению поверхностного натяжения σ . Отметим, что основную роль в определении формы рассматриваемой границы играют три механизма: гравитация, межфазное натяжение и

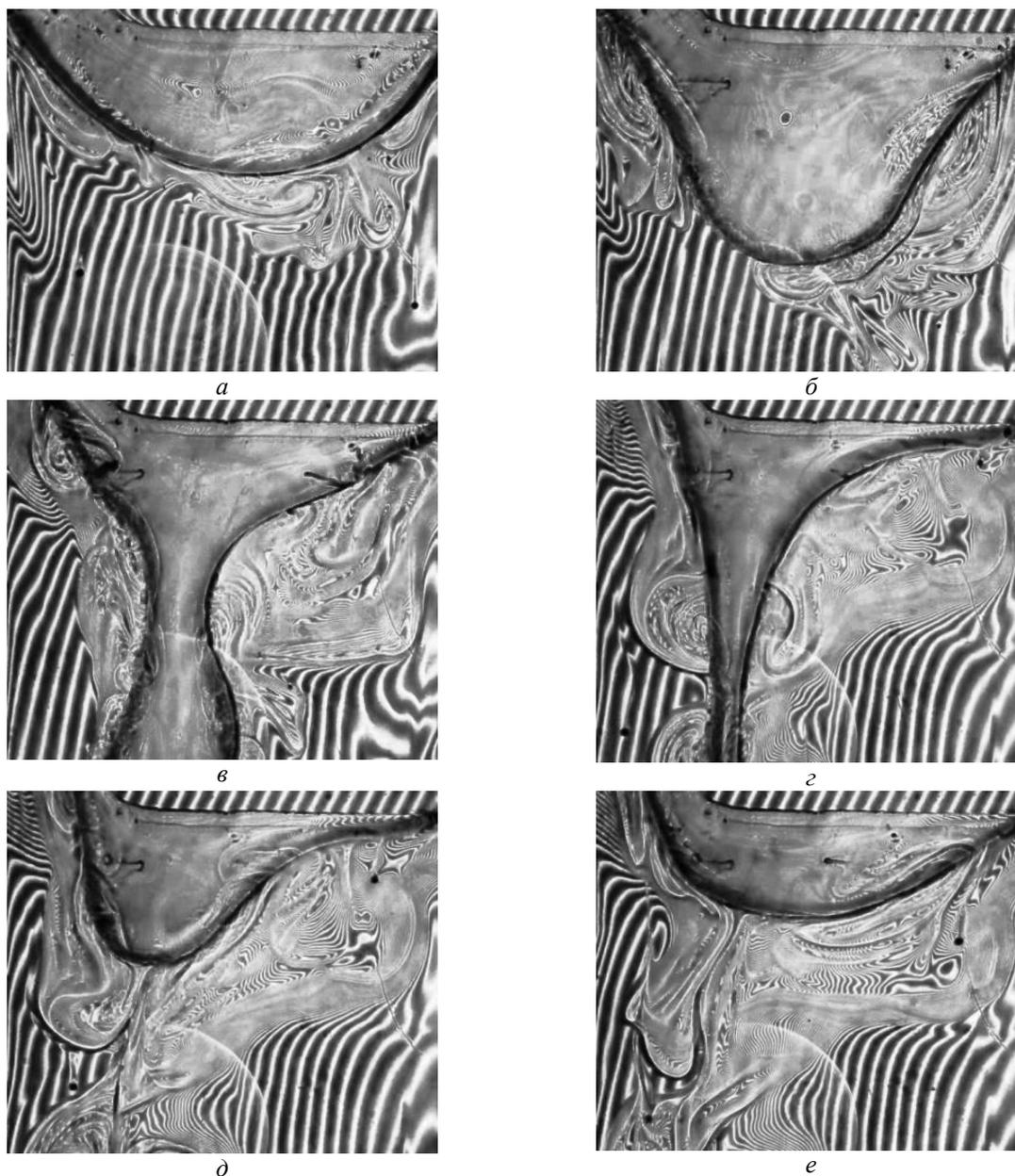


Рис. 3. Изменение формы межфазной границы в системе жидкостей с $C_0 = 20\%$ с течением времени от начала опыта t , с: а – 5; б – 270; в – 330; г – 360; д – 415, е – 440. Верхний слой – водный раствор хлорида натрия с $C_{01} = 7.2\%$

капиллярная конвекция. Действие гравитации как деформирующей силы связано с возникновением градиента плотности, направленного вниз. Ее влиянию противостоит межфазное натяжение, так как деформация поверхности раздела приводит к увеличению ее площади и, соответственно, росту потенциальной энергии поверхности. Кроме того, поскольку диффундирующий компонент является поверхностно-активным веществом, вдоль деформированной межфазной границы возникает продольный градиент его концентрации, а, следовательно, и межфазного натяжения σ . Его градиент вызывает движение границы от точки максимального прогиба к боковым стенкам полости, препятствуя ее деформации (за счет возникновения вер-

тикальной составляющей движения). Если два последних механизма неспособны противостоять влиянию гравитации, то деформация межфазной границы нарастает, что в случае больших C_0 со временем приводит к нарушению ее сплошности и образованию капель, тонущих в нижней жидкости.

Существуют еще два фактора, играющие существенную роль в деформации межфазной границы и обусловленные конструкцией кюветы и ее параметрами. Первый из них связан с эффектом смачивания стенок кюветы жидкостями системы. Ввиду малой толщины кюветы пристеночные мениски перекрывают всю поверхность межфазной границы и в значительной степени сдерживают ее деформацию. Оценить их влияние можно, проварьи-

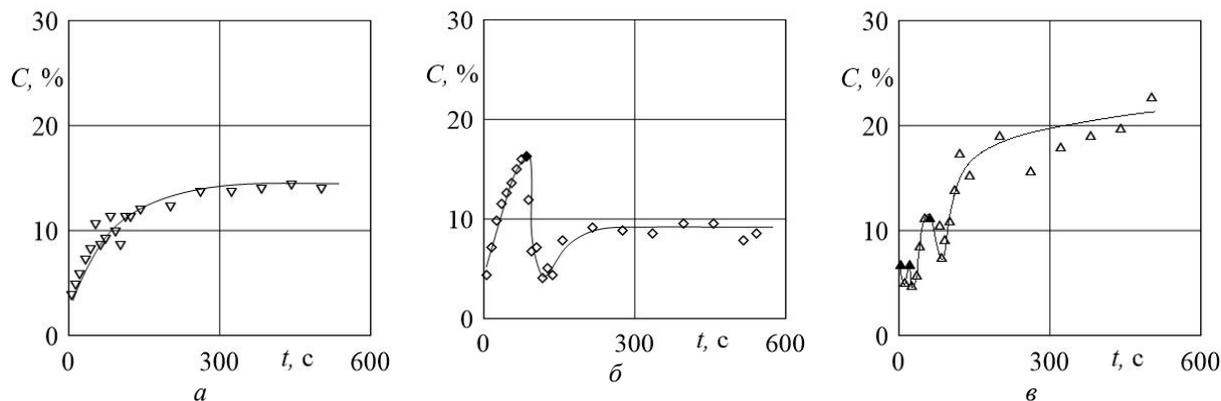


Рис. 4. Изменение концентрации уксусной кислоты в области максимальной деформации со временем. Жидкость верхнего слоя – водный раствор хлористого натрия с $C_{01} = 7.2\%$. Начальная концентрация кислоты в бензольной смеси C_0 , %: а – 7; б – 10; в – 20

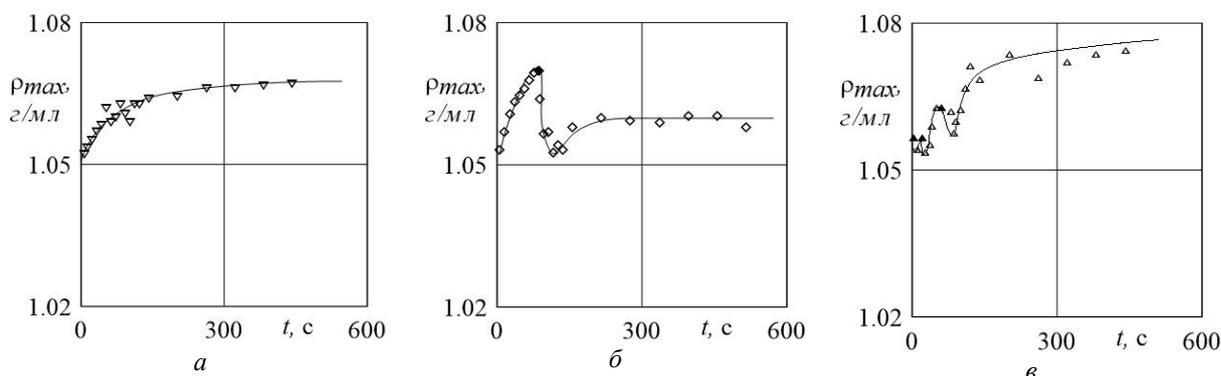


Рис. 5. Изменение плотности раствора уксусной кислоты в области максимальной деформации со временем. Жидкость верхнего слоя – водный раствор NaCl с $C_{01} = 7.2\%$. C_0 , %: а – 7; б – 10; в – 20

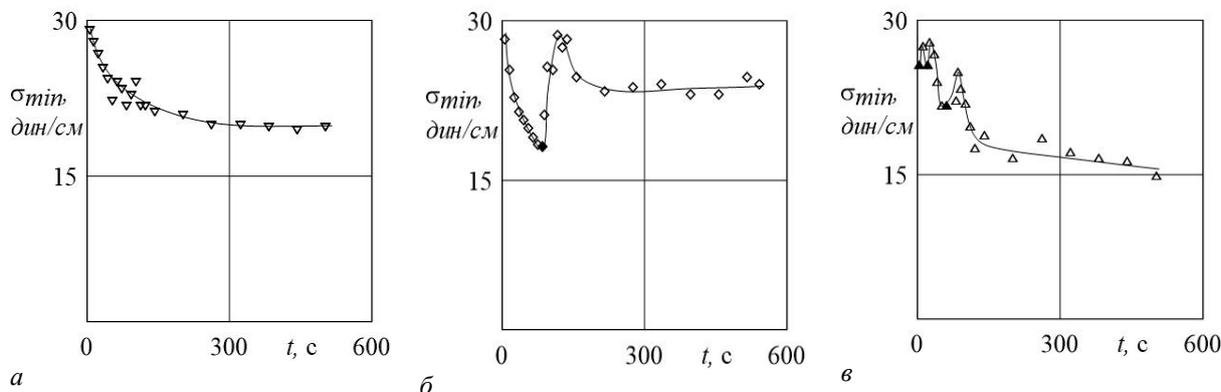


Рис. 6. Изменение межфазного натяжения в области максимальной деформации со временем. Жидкость верхнего слоя – водный раствор хлористого натрия с $C_{01} = 7.2\%$. C_0 , %: а – 7; б – 10; в – 20

ровав расстояние между боковыми стенками полости. Однако увеличение этого расстояния в два раза в тестовых опытах сколь-нибудь заметного изменения в результаты не внесло, а дальнейшему росту толщины кюветы воспрепятствовали рост числа капель эмульсии вдоль зондирующего пучка и увеличение количества интерференционных полос, выходящее за пределы разрешающей способности установки.

Вторым фактором является несжимаемость жидкости, в результате которой объем нижнего слоя при диффузии ПАВ уменьшается. Действие этого эффекта можно компенсировать, соединив

нижний слой с дополнительным объемом жидкости со свободной или с твердой, но легко деформируемой поверхностью. Однако подобные устройства в условиях вибраций обуславливают возникновение пульсационных течений [9], противопоказанных при изучении устойчивости межфазной границы. В отсутствие компенсации изменения объема в процессе диффузии ПАВ межфазная граница должна либо дополнительно деформироваться, не меняя положения линии контакта с стенками кюветы, либо перемещаться вдоль них как единое целое (подобное явление наблюдалось в схожей ситуации в [10]). Так как целью работы

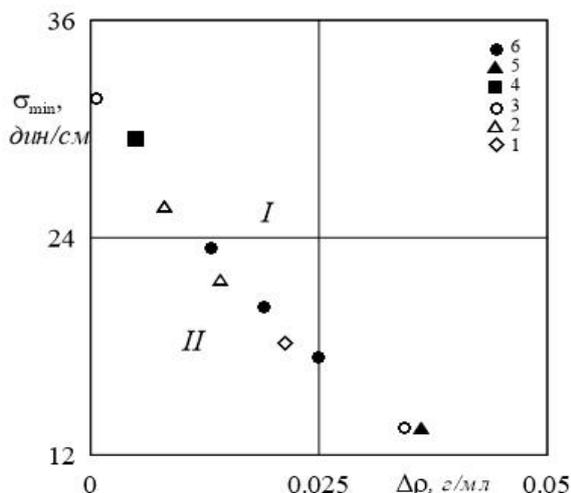


Рис. 7. Соотношение межфазного натяжения и перепада плотности раствора уксусной кислоты в области максимальной деформации межфазной поверхности на момент отрыва капли. Верхний слой – раствор NaCl, C_0 , %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25; верхний слой – дистиллированная вода, C_0 , %: 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25

является создание базы данных для последующей вибрационной задачи, то с обоими указанными эффектами приходится мириться, конечно, учитывая их влияние при анализе результатов.

Каждому из описанных выше сценариев соответствует характерная эволюция концентрации кислоты в области максимальной деформации межфазной поверхности со временем (рис. 4). Окрашенные символы на кривых, приведенных на рис. 4, б–в, соответствуют моментам отрыва капли от поверхности.

Используя известные зависимости $\rho = f(C)$ и $\sigma = f(C)$ [11–12], можно получить зависимости плотности и межфазного натяжения в области максимального прогиба межфазной поверхности от времени для опытов с выбранной C_0 (соответственно, рис. 5 и 6).

Следует отметить, что при многократном образовании капель (см. рис. 4, в) первая из них возникает еще на стадии удаления перегородки – из-за малой площади контакта жидкостей и интенсивной диффузии происходит резкое «выпячивание» формирующейся межфазной границы в область нижнего слоя.

Возникающее вихревое мелкомасштабное капиллярное движение перекрывает область этого «выпячивания», вызывая образование шейки с последующим отрывом капли, несмотря на близкие к исходным значениям плотности и межфазного натяжения (см. рис. 5, в и рис. 6, в).

На основе вышеприведенных зависимостей можно определить соотношение межфазного натяжения и достигаемого перепада плотности в области максимального прогиба межфазной границы на момент отрыва капли для различных

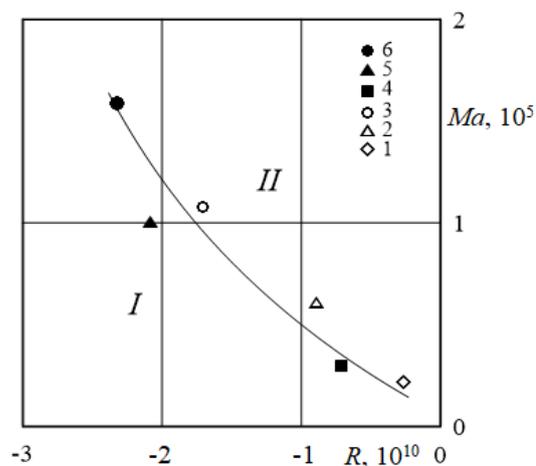


Рис. 8. Соотношение чисел Марангони и Релея на момент отрыва капли. Верхний слой – раствор NaCl, C_0 , %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25; верхний слой – дистиллированная вода, C_0 , %: 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25

жидкостей верхнего слоя и значений C_0 в нижнем слое (рис. 7).

Полученная зависимость имеет, на первый взгляд, достаточно парадоксальный вид, так как для отрыва капли при меньших значениях межфазного натяжения требуется формирование большего перепада плотности. Ситуация проясняется, если вспомнить о конвекции Марангони как о стабилизирующем факторе равновесия межфазной поверхности. Как уже указывалось, интенсивность этого вида конвекции пропорциональна перепаду межфазного натяжения между областью максимального прогиба и пристеночной зоной, в которой натяжение долгое время остается близким к исходному значению.

Для определения условий устойчивости межфазной границы введем числа Марангони $Ma = \Delta\sigma a / \rho \nu D$ и Релея $R = g \Delta\rho h^3 / \nu D \rho$, где g – ускорение силы тяжести, ρ – исходная плотность жидкости верхнего слоя, $\Delta\sigma$ – перепад межфазного натяжения между областью максимального прогиба границы и пристеночной зоной, $\Delta\rho$ – увеличение плотности раствора в области максимального прогиба границы, a – толщина полости, h – исходная высота верхнего слоя, ν – его кинематическая вязкость, D – коэффициент диффузии кислоты в воду. На рис. 8 представлено соотношение Ma и R для момента отрыва капель.

Отрицательное значение R приобретает в связи с тем, что градиент плотности совпадает по направлению с вектором силы тяжести. Цифрами I и II на рис. 7 и рис. 8 обозначены области параметров, при которых диффузионный процесс соответственно либо приводит к развитию неустойчивости межфазной границы, либо нет.

Отметим, что карту устойчивости межфазной границы удастся построить на основе физико-химических параметров только верхней жидкости – без учета характеристик нижнего слоя. Такая ситуация, по-видимому, является следствием того, что в процессе диффузии кислоты существенно изменяются свойства только верхней жидкости, в то время как свойства жидкости нижнего слоя в приграничной области поддерживаются практически неизменными благодаря слабой гравитационной конвекции. Малая интенсивность этой конвекции, в свою очередь, является прямым следствием исходного выравнивания плотностей базовых жидкостей по плотности диффундирующего компонента и слабой контракции бензольной смеси.

4. Выводы

Таким образом, эксперимент, выполненный с помощью интерферометра Физо, позволил визуализировать распределение концентрации диффундирующего ПАВ и описать динамику его изменения в области максимальной деформации горизонтальной межфазной границы. Получен ряд соотношений физико-химических параметров системы жидкостей на момент отрыва капель. Построена карта устойчивости двухслойной системы в координатах «число Грасгофа – число Марангони». Показано, что значительную роль в сохранении сплошности межфазной границы играет конвекция Марангони, возникающая вследствие перепада поверхностного натяжения между областью максимального прогиба и наименее деформированными пристеночными областями межфазной границы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 19-41-590009 и Программы УрО РАН № 18-11-1-8. Авторы благодарят А. В. Шмырова за помощь в разработке и создании экспериментальной установки.

Список литературы

1. *Strutt J. W., Lord Rayleigh.* Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density // *Proceeding of London Mathematical Society.* 1883. Vol. 14. P. 170–177.
2. *Fermi E., von Neumann J.* Taylor instability of incompressible liquids // *Technical Report no. AECU-2979.* 1953. OSTI ID: 4373391.
3. *Mokbel M., Schwarzenberger K., Eckert K., Aland S.* The influence of interface curvature on solutal Marangoni convection in the Hele-Shaw cell // *Heat Mass Transfer,* 2017. Vol. 115. P. 1064–1073.
4. *Asad A., Yang Y., Chai C., Wu J.* Hydrodynamic instabilities driven by acid-base neutralization re-

action in immiscible system // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 2010. Vol. 23. N. 5. P. 513–520.

5. *Ying S., Eckert K.* Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 2007. Vol. 15. N. 5. P. 748–753.
6. *Eckert K., Acker M., Tadmouri R., Pimienta V.* Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics // *Chaos.* 2012. Vol. 22, 037112.
7. *Allali K., Volpert V., Pojman J. A.* Influence of vibrations on convective instability of polymerization fronts // *Journal of Engineering Mathematics.* 2001. Vol. 41, N. 1. P. 13–31.
8. *Allali K., Bikany F., Taik A., Volpert V.* Influence of vibrations on convective instability of reaction fronts in liquids // *Mathematical Modeling of Natural Phenomena.* 2010. Vol. 5. N. 5. P. 35–41.
9. *Ivanova A. A., Kozlov V. G.* Sand-fluid interface under vibration // *Fluid Dynamics.* 2002. Vol. 37. N. 2. P. 277–293.
10. *Бирух П. В., Денисова М. О., Костарев К. Г.* Моделирование Марангони неустойчивости однородной диффузии через межфазную границу в условиях невесомости // *Вычислительная механика сплошных сред.* 2018. Т. 11. № 4. С. 463–475.
11. *Никольский Б. П.* (ред.) *Справочник химика.* Т. 3 М.: Химия, 1965, 1008 с.
12. *Абранзон А. А., Гаевой Г. М.* (ред.) *Поверхностно-активные вещества: справочник.* Л.: Химия, 1979. 376 с.

References

1. *Strutt J. W., Lord Rayleigh.* Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density. *Proceeding of London Mathematical Society,* 1883, vol. 14, pp. 170–177.
2. *Fermi E., von Neumann J.* *Taylor instability of incompressible liquids.* Technical Report no. AECU-2979, 1953, OSTI ID: 4373391.
3. *Mokbel M., Schwarzenberger K., Eckert K., Aland S.* The influence of interface curvature on solutal Marangoni convection in the Hele-Shaw cell. *Heat Mass Transfer,* 2017, vol. 115, pp. 1064–1073.
4. *Asad A., Yang Y., Chai C., Wu J.* Hydrodynamic instabilities driven by acid-base neutralization reaction in immiscible system. *Chinese Journal Chemical Physical,* 2010, vol. 23, no. 5. pp. 513–520.
5. *Ying S., Eckert K.* Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations. *Chinese*

- Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 15, no. 5. pp. 748–753.
6. Eckert K., Acker M., Tadmouri R., Pimienta V. Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics. *Chaos*, 2012, vol. 22, 037112.
 7. Allali K., Volpert V., Pojman J. A. Influence of vibrations on convective instability of polymerization fronts. *Journal of Engineering Mathematics*, 2001, vol. 41, no. 1. pp. 13–31.
 8. Allali K., Bikany F., Taik A., Volpert V. Influence of vibrations on convective instability of reaction fronts in liquids. *Mathematical modeling of natural phenomena*, 2010, vol. 5, no. 5. pp. 35–41.
 9. Ivanova A. A., Kozlov V. G. Sand-fluid interface under vibration. *Fluid Dynamics*, 2002, vol. 37, no. 2, pp. 277–293.
 10. Birikh R. V., Denisova M. O., Kostarev K. G. Modeling of the Marangoni instability of uniform diffusion through the interphase boundary in weightlessness conditions. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2019, no. 7 (In press).
 11. Nikolsky B. P. (Ed.) *Handbook of a chemistry*. Vol. 3 Moscow: Chemistry, 1965, 1008 p. (In Russian).
 12. Abranzone A. A., Gayevoy G. M. (Eds.) *Surfactants: Handbook*. Leningrad: Chemistry, 1979. 376 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Костарев К. Г., Торохова С. В. Развитие неустойчивости межфазной границы в результате диффузии ПАВ в двухслойной системе жидкостей // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 3. С. 20–27. doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-20-27

Please cite this article in English as:

Kostarev K. G., Torokhova S. V. The development of interface instability due to surfactant diffusion in a two-layer system of liquids. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 3, pp. 20–27. doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-20-27