

Влияние центробежного поля на процессы реакции-диффузии-конвекции в двухслойной системе несмешивающихся растворителей

А. В. Шмыров^{1,2}, М. О. Денисова^{1,2}, А. И. Мизёв^{1,2*}

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

* alex_mizev@icmm.ru

Протекание химической реакции в жидкой среде может приводить к изменению некоторых физико-химических параметров системы и, как следствие, развитию ряда гидродинамических неустойчивостей. Изучение условий их возникновения в различных силовых полях является важной задачей, учитывая, что появление конвективного механизма тепло- и массопереноса способно увеличить скорость протекания реакции на несколько порядков. В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования влияния центробежного поля на условия возникновения, интенсивность и структуру конвективного движения, возникающего в ходе реакции нейтрализации, протекающей между реагентами, изначально расположенными в разных слоях двухслойной системы несмешивающихся растворителей. Верхний слой представлял собой раствор соляной кислоты в *n*-пентаноле, нижний – водный раствор гидроксида натрия. Использование неорганических реагентов исключает развитие капиллярных типов неустойчивости, выводя на первый план гравитационно-зависимые механизмы формирования конвективного движения. Изучение пространственно-временного распределения реагентов и продукта реакции и структуры возникающего течения проводилось интерферометрическими методами и путем добавления кислотно-щелочного индикатора. Исследования выполнялись параллельно в поле тяжести и в центробежном поле. Наблюдения показали, что влияние центробежного поля приводит к кардинальной смене структуры течения при незначительном увеличении скорости протекания реакции за счет конвективного движения по сравнению с экспериментами в поле тяжести. Показано, что конвективное движение в центробежном поле развивается даже в условиях, когда в постоянном поле тяжести система остается гидродинамически устойчивой. Высказано предположение, что причиной смены структуры течения является сила Кориолиса, проявлениями которой традиционно пренебрегается в теоретических исследованиях ввиду, как считается, ее малости по сравнению с центробежной силой.

Ключевые слова: гидродинамическая неустойчивость; реакция нейтрализации; центробежная сила

Поступила в редакцию 03.11.2022; после рецензии 08.11.2022; принята к опубликованию 08.11.2022

The effect of the centrifugal field on the reaction-diffusion-convection processes in a two-layer system of immiscible solvents

A. V. Shmyrov^{1,2}, M. O. Denisova^{1,2}, A. I. Mizev^{1,2*}

¹ Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

² Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

* alex_mizev@icmm.ru

The presence of a chemical reaction in a liquid medium can lead to changes in some physicochemical parameters of the system and, as a consequence, a number of hydrodynamic instabilities can develop. Studying the conditions of their occurrence in various force fields is an important task, given that the appearance of a convective mechanism of heat and mass transfer can increase the reaction rate by several orders of magnitude. This article presents the results of an experimental study of the effect that a centrifugal field has on the conditions of occurrence, intensity and structure of convective motion arising during a neutralization reaction occurring between reagents initially located in different layers of a two-layer system of immiscible solvents. The upper layer was a solution of hydrochloric acid in n-pentanol, the lower layer was an aqueous solution of sodium hydroxide. The use of inorganic reagents excludes the development of capillary types of instability, bringing to the fore gravity-dependent mechanisms of the convective motion formation. We studied the spatial-temporal distribution of the reagents and reaction product, the structure of the resulting flow by means of interferometric methods and by adding an acid-base indicator. The studies were conducted in parallel in the gravity field and in the centrifugal field. The influence of the centrifugal field leads to a radical change in the flow structure with a slight increase in the reaction rate due to convective motion, compared with experiments in the gravity field. Convective motion in a centrifugal field develops even under conditions when the system remains hydrodynamically stable in a constant gravity field. It is suggested that the reason for the change in the flow structure is the Coriolis force, the manifestations of which are traditionally neglected in theoretical studies due to, as it is believed, its smallness in comparison with the centrifugal force.

Keywords: hydrodynamic instability; neutralization reaction; centrifugal force

Received 03 November 2022; revised 08 November 2022; accepted 08 November 2022

doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-70-80

1. Введение

Химические реакции в системах жидкостей являются неотъемлемой частью многих природных явлений и технологических процессов. Протекание реакции сопровождается как значительным рядом физических явлений, так и изменением термодинамического состояния системы в целом. Изменение в ходе реакции таких физико-химических параметров, как плотность, вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение, может приводить к возникновению целого ряда гидродинамических неустойчивостей и, как следствие, к формированию конвективных течений, способных существенно изменить интенсивность переноса тепла и массы. Наличие дополнительного механизма переноса реагентов и продуктов реакции, в свою очередь, обуславливает ускорение реакционных процессов и, тем самым, дальнейшее развитие неустойчивости. Необходимость учета перекрестных эффектов и специфики механизмов конвективной неустойчивости способствовала появлению в рамках гидродинамики отдельного научного направления – химической гидродинамики или хемогидродинамики.

Развитие процессов реакции-диффузии-конвекции существенно зависит от типа протекающей в жидкой системе химической реакции. Среди множества реакций, изучаемых в рамках химической гидродинамики, особый интерес исследователей вызывает реакция нейтрализации. Эта необратимая реакция второго порядка имеет сравнительно простую, хотя и нелинейную, кинетику. Благодаря большой величине константы ско-

рости реакции нейтрализация протекает с формированием фронта реакции, узкой зоны, внутри которой происходят преобразование реагентов и рождение продукта реакции. В случае двухслойной системы, рассматриваемой в данной статье, когда реагенты изначально разделены в пространстве, фронт реакции представляет собой горизонтальную узкую, плоскую зону. В отсутствие движения реагирующих сред массоперенос реагентов и продукта вблизи фронта реакции осуществляется исключительно посредством диффузии [1–2], что предполагает протекание реакции на временах, сравнимых с диффузионными, оцененными на масштабах реактора. В реальных условиях этот процесс сопровождается развитием тех или иных типов неустойчивости, что может приводить к увеличению скорости реакции на несколько порядков. Исходя из этого, возникает необходимость изучения условий возникновения конвективного движения, как эффективного инструмента управления динамикой протекания реакции в жидких реагирующих системах.

Тип возникающих неустойчивостей различен для случаев смешивающихся и несмешивающихся двухслойных систем. В случае смешивающихся реагирующих жидкостей, когда реагенты изначально растворены в одном и том же растворителе, конвективное течение развивается благодаря гравитационно-зависимым типам неустойчивости. Если верхний слой изначально сформирован раствором с большей плотностью, то развивается неустойчивость Рэлея–Тейлора [3–6], хотя протекание реакции приводит к асимметрии возникающего конвективного течения [7–8]. В случае изна-

чально устойчивой стратификации плотности слоев различная скорость диффузии реагентов и продукта реакции может приводить к развитию неустойчивости двойной диффузии [9–11]. Наконец, неустойчивость Рэлея–Тейлора может развиваться только в верхнем слое, если плотность фронта реакции меньше, чем плотность верхнего слоя [12–14]. В этом случае формируется бегущая вниз волна плотности, описываемая, при определенных допущениях, системой уравнений, аналогичной уравнениям газовой динамики, описывающим распространение ударной волны [15].

В случае несмешивающихся растворителей наличие межфазной границы между слоями может приводить к развитию неустойчивости Марангони в зависимости от используемых реагентов. Здесь необходимо отметить, что реакция в двухслойной системе несмешивающихся жидкостей протекает не одновременно в обоих слоях, а, как правило, только в одном из них. Причиной этого является тот факт, что один из реагентов, обычно основание, и продукт реакции растворимы только в одном, обычно водном, из слоев и не могут проникать во второй слой, состоящий из органической жидкости. В такой ситуации слой органического растворителя выступает в роли пассивного резервуара, обеспечивающего постоянный массопоток одного из реагентов, кислоты в нашем случае. В результате, реакция протекает только в водной фазе между кислотой, проникающей за счет диффузии через межфазную границу, и изначально содержащемся там основанием. В случае, если один из реагентов или продукт реакции выступают в роли поверхностно-активных веществ, то вариация их концентрации вблизи границы раздела может приводить к развитию неустойчивости Марангони [16–17]. В частности, именно с развитием конвекции Марангони в ряде работ [18–20] связывается появление регулярной структуры конвективных ячеек, возникающих вблизи межфазной поверхности [21].

В недавнем исследовании [22] было показано, что использование неорганической кислоты в качестве реагента приводит к развитию аналогичной ячейистой структуры. Поскольку ни один из реагентов, соляная кислота и гидроксид щелочного металла, ни продукт реакции, хлорид щелочного металла, в таком случае не являются поверхностно-активными веществами, то исчезает и возможная причина развития конвекции Марангони. Авторами было показано, что при небольшой концентрации основания в нижнем, водном, слое раствор кислоты, диффундирующей из верхнего слоя пентанола, оказывается более плотным, что обуславливает развитие неустойчивости Рэлея–Тейлора в виде тонущих плюмов. В ходе реакции плотность плюмов уменьшается, в результате чего они останавливаются на некоторой глубине, формируя горизонтальный ряд конвективных ячеек. Таким образом, наличие реакции приводит к

пространственной локализации неустойчивости Рэлея–Тейлора, что никогда не наблюдается для такого типа неустойчивости в безреакционных системах. При повышении содержания основания в нижнем слое разность плотностей уменьшается, что вызывает уменьшение интенсивности плюмов и их более раннюю остановку. Наконец, при некоторой пороговой концентрации основания в нижнем слое устанавливается устойчивая стратификация плотности, что исключает возможность развития неустойчивости. Дальнейшая реакция при этом протекает под контролем исключительно диффузионных процессов. Авторами был предложен параметр подобия и построена единая карта режимов для различных пар реагентов.

В настоящей статье экспериментально исследуется влияние центробежного поля на описанные выше процессы реакции-диффузии-конвекции, развивающиеся в двухслойной системе несмешивающихся растворителей. Поскольку, как уже указывалось выше, выбор реагентов предполагает возможность развития только гравитационно-зависимых типов неустойчивости, то ожидалось, что наличие центробежной силы должно приводить к интенсификации конвективного течения по отношению к поведению системы в поле тяжести. Однако, как показали наблюдения, интересным результатом является кардинальная смена структуры течения при незначительном увеличении скорости протекания реакции за счет конвективного движения. При этом причиной смены структуры течения оказывается сила Кориолиса, проявлениями которой традиционно пренебрегают в теоретических исследованиях вследствие, как считается, ее малости по сравнению с центробежной силой.

2. Экспериментальная установка и методика измерений

Исследование процессов реакции-диффузии-конвекции в центробежном поле выполнялось в горизонтальной цилиндрической ячейке диаметром 8.0 см и высотой 0.12 см (рис. 1, а). Между верхним и нижним стеклами был вставлен специальной формы сплошной вкладыш 2, в котором оставлен лишь небольшой сектор окружности с азимутальным размером $\pi/8$ и радиальным размером 2.5 см для жидкости. Внешний слой жидкости 3 полностью заполняет этот сектор. Жидкость внутреннего слоя полностью заполняет кольцевую зону с азимутальным размером 2π , сформированную между внутренней границей вкладыша и внутренней вставкой 5 с заливочным отверстием. Межфазная граница между слоями проходит по верхнему краю сектора. В экспериментах была исследована двухслойная система несмешивающихся растворителей, в каждом из которых изначально был растворен один из реагентов. Внешний слой представлял собой водный раствор гидроксида

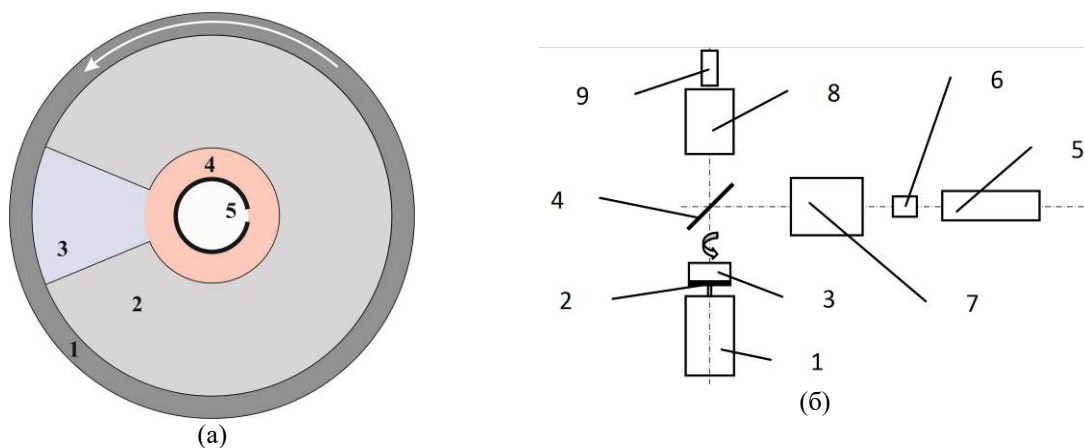
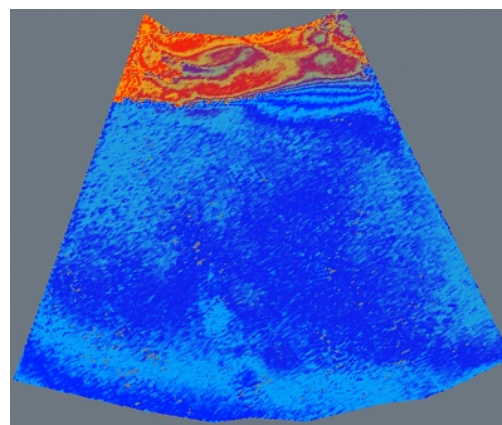


Рис. 1. Экспериментальная установка: а – схема цилиндрической ячейки: 1 – внешняя граница ячейки, 2 – вкладыши, 3 – внешний слой, состоящий из водного раствора гидроксида натрия, 4 – внутренний слой, состоящий из раствора соляной кислоты в *n*-пентаноле, 5 – внутренняя вставка с заливочным отверстием; стрелкой показано направление вращения; б – схема интерферометра: 1 – двигатель, 2 – столик, 3 – ячейка, 4 – полупрозрачное зеркало, 5 – лазер, 6 – пинхол, 7 – коллиматор, 8, 9 – камера с объективом



(а)



(б)

Рис. 2. Иллюстрация экспериментальных данных: а – исходная интерференционная картина, б – восстановленное из нее поле оптической разности хода

натрия с начальной концентрацией в диапазоне от 0.2 М до 1.0 М. Внутренний слой был сформирован *n*-пентанолом, в котором была предварительно растворена соляная кислота. Начальная концентрация кислоты в верхнем слое была фиксированной во всех экспериментах и составляла 0.5 М. Поскольку вода и пентанол слабо растворимы друг в друге (около 2% по массе), растворители были взаимно насыщены перед приготовлением растворов.

Ячейка фиксировалась во внешнем корпусе, который крепился на вращающемся столике центрифуги. Все материалы, контактирующие с реагентами, обладали необходимой химической стойкостью. Заполнение реактора выполнялось послойно через отверстие в верхнем стекле, расположенном на оси вращения. Диаметр отверстия составлял 1.6 см, внутрь которого помещалась вплоть до контакта с нижним стеклом цилиндрическая пластиковая вставка 5 (см. рис. 1, а) с заливочным отверстием, выполняющая роль внутрен-

ней границы полости. Растворы реагентов равномерно подавались во вращающуюся ячейку при помощи автоматического шприцевого насоса через трубку, конец которой заводился в отверстие в верхнем стекле. Время заливки каждого реагента составляло 20 с. Объем каждого слоя составлял 0.6 см³. Представленные в статье эксперименты проводились при фиксированной частоте вращения ячейки 10 об/сек, что соответствовало уровню перегрузок 6*g* в области начального положения границы между слоями.

Плоские верхняя и нижняя стенки реактора были изготовлены из высококачественного оптического стекла с нанесенным покрытием, частично отражающим свет. Они играли роль полупрозрачных зеркал для создания опорного и предметного пучка интерферометра Физо, оптическая схема которого изображена на рис. 1, б. Восстановление поля показателя преломления происходило при помощи метода пространственного сдвига фаз. Для этого между стеклами задается небольшой оп-

тический клин, в результате чего в отсутствие оптических неоднородностей начальная интерференционная картина представляет собой полосы конечной ширины. Возникновение неоднородностей показателя преломления, обусловленных вариациями плотности жидкой среды, возникающих в ходе протекания реакции, приводит к искажениям начальной интерференционной картины (рис. 2, а). На рис. 2, б представлено поле показателя преломления, рассчитанное из исходной интерферограммы. Полосы равной интенсивности на изображении (рис. 2, б) представляют собой изолинии показателя преломления. Для удобства восприятия пространственных вариаций показателя преломления введена цветовая шкала, показывающая изменения оптической разности хода (или показателя преломления, так как толщина ячейки не меняется): от наименьшей, помеченной синим цветом, к наибольшей, отмеченной красным цветом. В выбранной для исследований паре реагентов показатель преломления водного раствора кислоты и водного раствора соли существенно больше показателя преломления водного раствора основания при одинаковых молярных концентрациях. Это приводит к тому, что конвективная ячейка, содержащая, как будет обсуждено ниже, в основном, раствор кислоты и образовавшейся соли, окрашена преимущественно в цвета, близкие к красному диапазону, в то время как часть слоя, содержащая неподвижный и непрореагировавший раствор основания, окрашена в синий цвет. Это позволяет в режиме реального времени наблюдать изменение пространственно-временной структуры распределения оптической плотности, обусловленной изменениями концентрации, по мере развития химической реакции. С другой стороны, малость вязкого времени по сравнению с диффузионным временем (характерные значения величины числа Шмидта для рассматриваемых систем составляют порядка 10^3) обуславливает эффект «вмороженности» изолиний концентрации в движущуюся жидкую среду, что позволяет в случае нестационарных процессов использовать изолинии концентрации в качестве своеобразных трассеров для качественного восстановления структуры течения.

Для проведения сравнительного анализа параллельно с экспериментами в центрифуге проводились эксперименты в постоянном поле силы тяжести для той же двухслойной системы. Для этого была сделана стеклянная прямоугольная кювета с размерами внутренней полости для двухслойной системы: 10 см в высоту, 2.5 см в ширину и толщиной 0.12 см. В этих экспериментах в каждый из слоев добавлялось небольшое (около 0.2% по объему) количество универсального кислотно-щелочного индикатора, плавно меняющего цвет раствора в широком диапазоне значений pH. Это позволяло проводить наблюдения пространствен-

ного распределения как обоих реагентов, так и продукта реакции.

Все эксперименты проводились при температуре (23 ± 1) °С. Процессы записывались на видеокамеру, неподвижную в лабораторной системе координат. В экспериментах в центробежном поле затвор камеры был синхронизирован с ротором центрифуги с помощью оптопары, что позволяло наблюдать неподвижный сектор ячейки с реагентами.

3. Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что наличие центробежной силы оказывает существенное влияние как на скорость и характер протекания реакции, так и на структуру конвективного движения. Для лучшего понимания представленных ниже результатов необходимо ещё раз отметить, что поскольку гидроксид натрия не может проникнуть в органическую фазу, а кислота растворима как в органической, так и в водной фазе, то реакция может протекать исключительно в слое, содержащем водную фазу. При этом слой с органической фазой выступает в роли пассивного резервуара, из которого через межфазную границу в соседний слой поступает кислота с некоторой скоростью. Величина массопотока зависит от концентрации кислоты в органическом слое, т.е. фиксирована в рассматриваемом в статье случае. На рис. 3, 4 представлены поля распределения pH и поля оптической плотности для экспериментов с концентрацией кислоты 0.5 М и различными концентрациями основания 0.2 М, 0.35 М, 0.75 М и 1.0 М. Для сравнения приведены изображения, полученные в стационарном поле силы тяжести (рис. 3), так и в центробежном поле (рис. 4). Верхний ряд на обоих рисунках представляет изображения, полученные при концентрации основания 0.2 М. Такое соотношение концентраций соответствует так называемому конвективно-управляемому режиму развития реакции, обнаруженному и описанному нами ранее [22]. Плотность раствора кислоты, формирующегося под межфазной границей, оказывается больше, чем плотность основания при выбранных концентрациях реагентов, что приводит к появлению неустойчивого профиля плотности в водном слое и, как следствие, развитию в нем неустойчивости Рэлея-Тейлора.

В случае стационарного поля силы тяжести это приводит к деформации тяжелого слоя и формированию системы плюмов, опускающихся от границы раздела в объем нижнего слоя, что хорошо видно на рис. 3 (ряд I). По мере продвижения плюмов вглубь раствора основания на их границе протекает реакция нейтрализации. Фронт реакции в рассматриваемой ситуации оказывается локализован по периметру плюмов и имеет сложную фор-

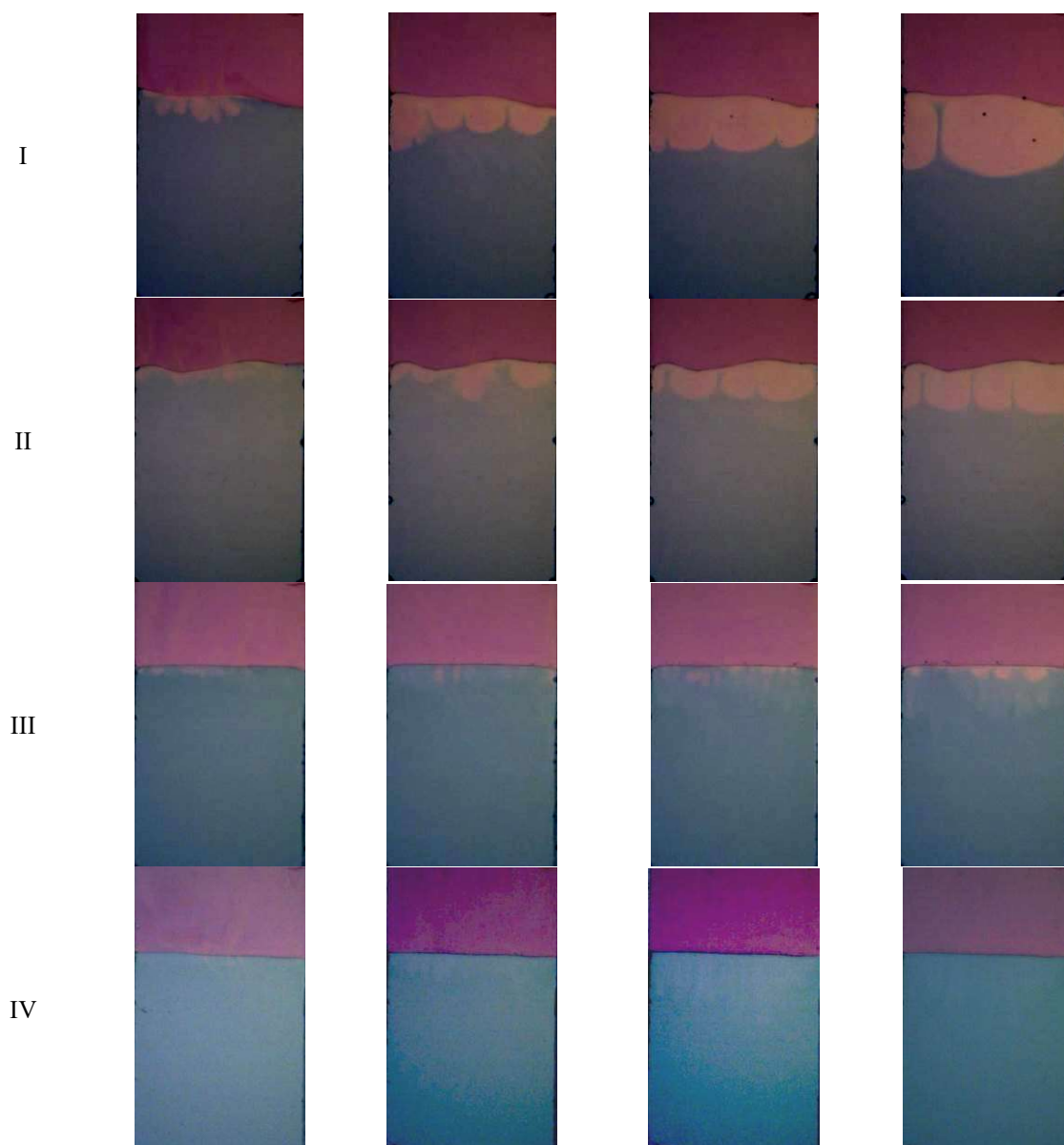


Рис. 3. Распределение pH в двухслойной системе в поле тяжести для концентрации кислоты 0.5 M и различных начальных концентраций основания: I – 0.2 M, II – 0.35 M, III – 0.75 M, IV – 1.0 M, и в различные моменты времени: 80 с – первая колонка, 480 с – вторая колонка, 840 с – третья колонка, 1600 с – четвертая колонка

му. По мере протекания реакции формирование соли и воды приводит к уменьшению плотности плумов и, как следствие, замедлению их движения. Когда плотность переднего края пальцев, состоящего из воды, продукта реакции и непрореагировавшей кислоты, становится равной плотности окружающего раствора основания, пальцы останавливаются. В результате на профиле плотности формируется плотностной карман, внутри которого развивается горизонтальный ряд конвективных ячеек. В опускном течении ячеек преобладает раствор кислоты, поступающей из верхнего слоя, в то время как подъемное течение содержит, в основном, продукт реакции. При этом фронт реакции локализован, по большей части, по нижнему краю ячеек. По мере поступления кислоты из верхнего

слоя и протекания реакции в нижнем слое вертикальный размер плотностного кармана растет, что приводит к увеличению как вертикального, так и горизонтального размеров конвективных ячеек, а также медленному смещению фронта реакции, локализованному, преимущественно, на их нижнем крае. Динамика фронта реакции определяет скорость преобразования реагентов и, следовательно, образования продукта реакции. На рис. 5, а приведена зависимость вертикального положения фронта реакции от времени для случая стационарного поля силы тяжести. Поскольку положение фронта искривлено, то в качестве его вертикального положения бралась средняя в поперечном направлении координата. Видно, что скорость движения фронта, максимальная в начале процесса, со вре-

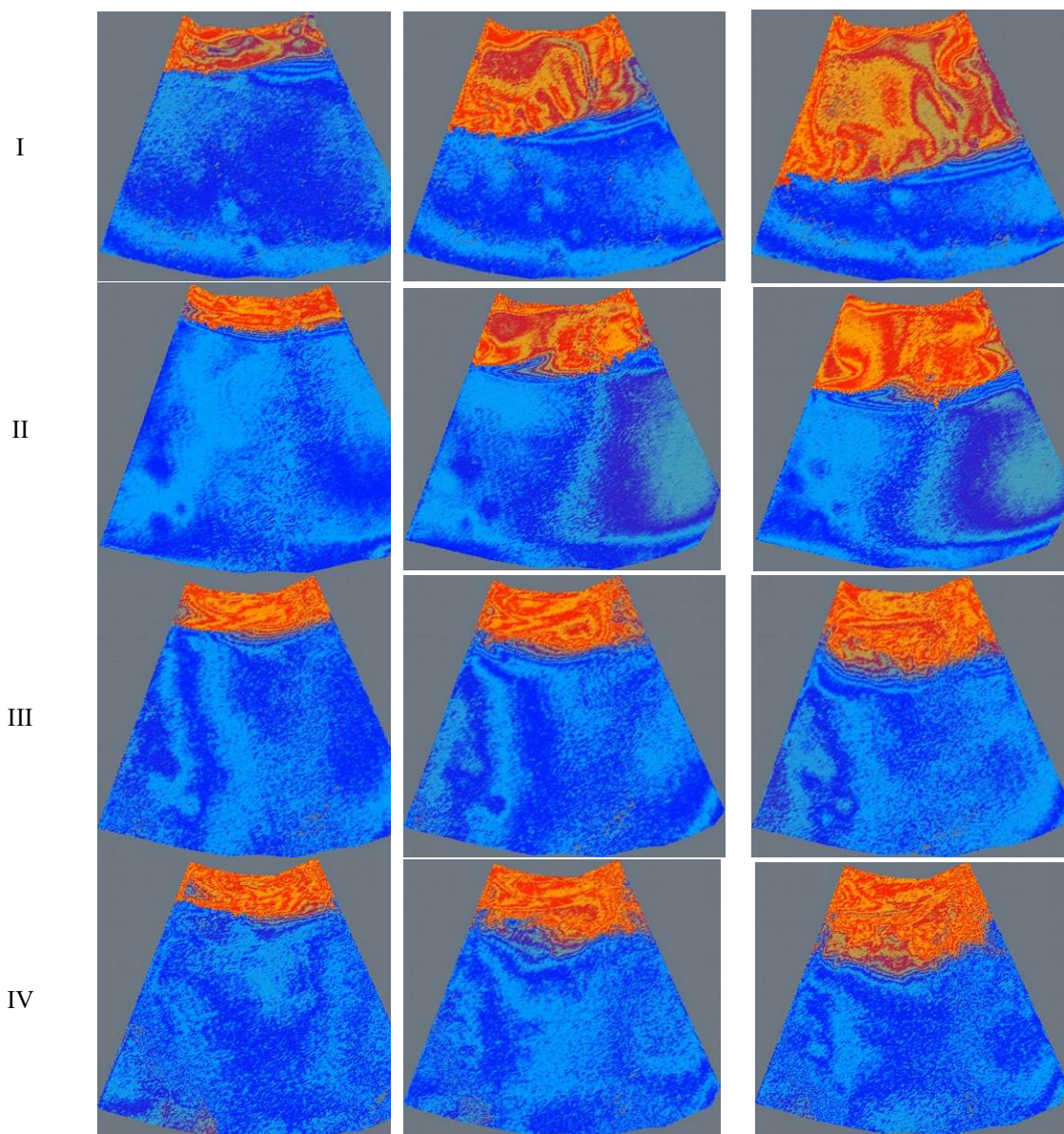


Рис. 4. Восстановленные поля разности оптического пути для концентрации кислоты 0.5 М и различных начальных концентраций основания: I – 0.2 М, II – 0.35 М, III – 0.75 М, IV – 1.0 М, и в различные моменты времени: 200 с – левая колонка, 600 с – средняя колонка, 1000 с – правая колонка

менем немного спадает, что обусловлено уменьшением концентрации за счет выгорания обоих реагентов со временем.

В случае протекания реакции в центробежном поле ситуация меняется кардинальным образом. На первый взгляд, ожидается, что в центробежном поле следует ожидать появления структуры течения аналогичной, наблюдаемой в стационарном поле тяжести, но с более интенсивным конвективным движением, поскольку перегрузка в области непосредственно под межфазной границей составляет $6g$, что увеличивает число Рэлея в шесть раз по сравнению с экспериментами в стационарных условиях. Однако наблюдения показывают, что наличие вращения реактора приводит к глобальной смене структуры течения. На рис. 4 (ряд I) пред-

ставлены изображения полей оптической плотности, полученные для того же соотношения концентраций реагентов: кислота 0.5 М и основание 0.2 М. Видно, что сразу после выхода кислоты во внешний слой вдоль границы раздела формируется азимутально направленная струя, формирующая впоследствии одновихревое течение жидкости в левой части кюветы.

Очевидно, что для объяснения наблюдаемой структуры течения в рассматриваемой ситуации необходимо учитывать, кроме центробежной силы, ещё и силу Кориолиса. Опускающиеся от межфазной границы пальцы, содержащие более плотный слой кислоты, начинают двигаться под действием силы Кориолиса вдоль поверхности раздела против направления вращения (которое на изображе-

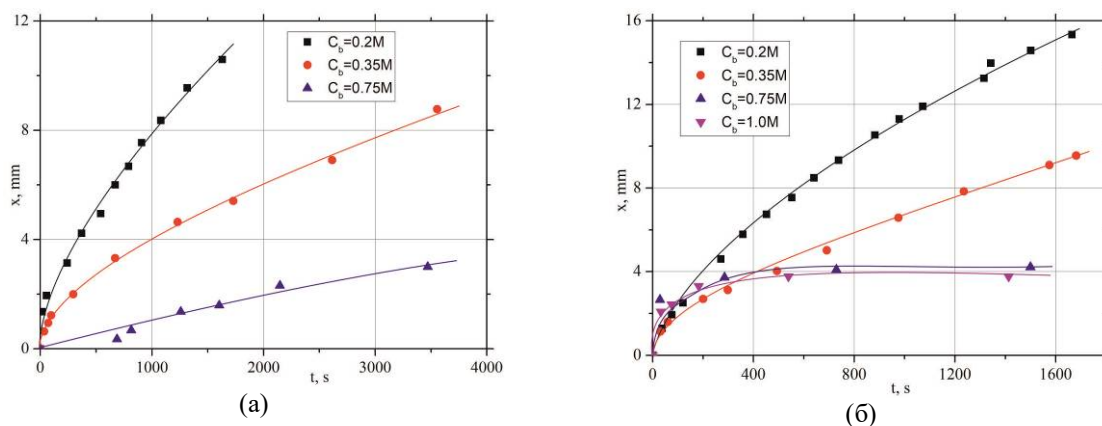


Рис. 5. Временная эволюция вертикального положения фронта реакции: а – в стационарном; б – в центрифугированном случаях

ниях всегда направлено против часовой стрелки), формируя единую азимутальную струю. При достижении левой границы сектора струя поворачивает и движется вглубь внешнего слоя. По мере протекания реакции плотность струи падает, и, когда плотность становится равной плотности окружающего раствора основания, струя начинает двигаться в азимутальном направлении, формируя тем самым единую конвективную ячейку. Вдоль нижнего края ячейки реакция продолжается, что приводит к появлению азимутального участка фронта реакции в ее левой части. Как только вся кислота выгорает, фронт реакции заканчивается, и далее вдоль нижнего края конвективной ячейки образуется диффузионная зона, формируемая встречной диффузией соли и основания. Нижняя граница конвективной ячейки, состоящая одновременно из фронта реакции и диффузионной зоны, смещается в радиальном направлении по мере выхода новых порций кислоты из верхнего слоя. Такая одновихревая структура сохраняется вплоть до достижения нижним краем ячейки внешней границы сектора. На рис. 5, б приведена зависимость радиального положения фронта реакции от времени, измеренная для случая центробежного поля. Видно, что для концентрации основания 0.2 М характер зависимостей, полученных для стационарного и центробежного случаев, аналогичен. Однако сравнение скоростей движения фронта реакции (рис. 6) показывает, что скорость фронта и, следовательно, скорость протекания реакции в целом, существенно выше в случае центробежного поля. Скорость фронта измерялась на самом начальном участке зависимостей положения фронта от времени, когда концентрации реагентов ещё не успели существенно измениться в ходе реакции.

При увеличении концентрации основания разность плотностей между раствором кислоты, выходящей из верхнего слоя, и раствором основания уменьшается, что приводит к ослаблению интенсивности конвективного течения, обусловленного неустойчивостью Рэлея-Тейлора. С другой стороны, увеличение концентрации основания в нижнем

слое способствует более быстрому выгоранию кислоты, поступающей через границу раздела. В результате, в стационарном поле тяжести плюмы останавливаются раньше, и фронт реакции, проходящий по нижней границе ячеек, движется медленнее. Это хорошо заметно на графиках зависимости как координаты фронта от времени (рис. 5, а), так и скорости фронта реакции от концентрации основания (рис. 6). В центробежном поле увеличение содержания основания также приводит к уменьшению размеров конвективной ячейки и более медленному продвижению фронта реакции, локализованному на нижнем крае конвективного вихря (рис. 5, б, рис. 6). В целом, сценарии формирования конвективного течения в обоих рассматриваемых случаях качественно не меняются при постепенном увеличении концентрации основания, а динамика процессов реакции-диффузии-конвекции при этом замедляется. В то же время скорость продвижения фронта реакции вглубь слоя с водной фазой и, следовательно, скорость преобразования реагентов остается всегда выше в случае процессов в центробежном поле (рис. 6).

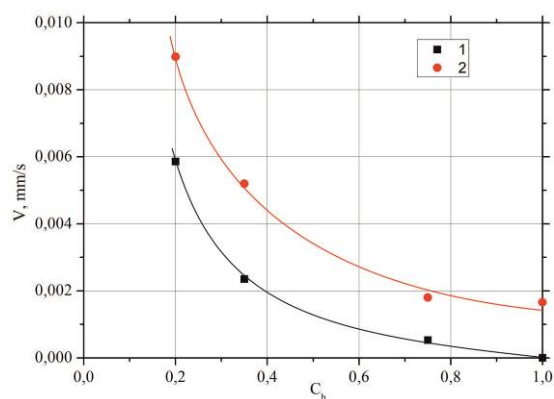


Рис. 6. Зависимость скорости фронта реакции от концентрации основания при фиксированной концентрации кислоты в верхнем слое 0.5 М для стационарного (кривая 1) и центрифугированного (кривая 2) случаев

Качественная разница между сценариями развития процессов реакции-диффузии-конвекции возникает, когда концентрация основания возрастает до 1.0 М. В этом случае плотность раствора кислоты, формирующегося непосредственно под границей раздела, оказывается меньше, чем плотность раствора основания. Таким образом, в слое с водной фазой устанавливается устойчивая стратификация плотности, что исключает возможность развития неустойчивости Рэлея-Тейлора. Механизмы неустойчивости, основанные на капиллярных эффектах, также невозможны, так как ни одно из растворенных веществ не является поверхностно-активным по отношению к границе пентанол-вода. Термокапиллярным механизмом неустойчивости, обусловленным выделением тепла в ходе реакции, также можно пренебречь в рассматриваемой ситуации. Ранее в работе [13] было показано, что приращение температуры на фронте реакции в рассматриваемой ситуации и для используемых концентраций реагентов составляет порядка 10^{-1} К, что соответствует приращению поверхностного натяжения порядка 10^{-2} дин/см. Столь малые касательные напряжения, создаваемые на поверхности раздела термокапиллярным механизмом, сравнимы по величине с вязкими касательными напряжениями, создаваемыми движущейся вдоль поверхности раздела жидкостью, и не будут проявлять себя в эксперименте. В отсутствие неустойчивостей вся кислота реагирует в тонком слое под границей раздела, где и расположен фронт реакции. Такой сценарий соответствует т.н. диффузионно-управляемому режиму реакции, обнаруженному и описанному нами ранее [22]. В случае стационарного поля силы тяжести это приводит к тому, что поднос реагентов и унос продукта реакции осуществляются исключительно за счет диффузии (см. рис. 3, нижний ряд). В такой ситуации скорость протекания реакции крайне мала, так как полное время протекания реакции становится порядка диффузионного времени, оцененного на масштабах реактора, и составляет по порядку величины часы. Скорость фронта реакции становится нулевой (см. график на рис. 6). Со временем ниже границы раздела формируется слабое конвективное движение в виде т.н. солевых пальцев, характерное для неустойчивости двойной диффузии. Развитие неустойчивости связано со встречной диффузией соли, формирующейся на фронте реакции и диффундирующей вниз, и основания, диффундирующего из глубины нижнего слоя к фронту реакции. Поскольку диффузия соли существенно ниже, чем у основания, то такая встречная диффузия приводит со временем к формированию солевых пальцев, что хорошо известно из научной литературы [9]. Поскольку интенсивность такого конвективного движения в рассматриваемом случае крайне мала (характерные скорости движения порядка 10^{-2} см/с), то его развитие не приводит к

существенному росту массообмена вблизи фронта реакции [13]. Наличие конвекции двойной диффузии также не способно изменить устойчивый профиль плотности, поэтому фронт реакции остается всегда вблизи границы раздела слоев.

В центробежном поле описанный выше сценарий диффузионно-управляемого режима развития реакции нарушается (см. рис. 4, нижний ряд). Вдоль границы раздела по-прежнему формируется струя, обогащенная кислотой, которая затем опускается на некоторую глубину, приводя к развитию конвективной ячейки и небольшого участка фронта реакции. Нижняя граница вихря вместе с фронтом реакции движется вглубь внешнего слоя по мере выхода кислоты из внутреннего слоя. Таким образом, действие центробежного поля приводит к развитию конвективно-управляемого режима, тогда как в стационарном случае может развиваться только диффузионно-управляемый режим.

4. Заключение

В заключение хочется отметить, что приведенные выше результаты экспериментов убедительно показывают, что центробежное поле оказывает существенное влияние на процессы реакции-диффузии-конвекции, приводя к их интенсификации. При этом действие центробежного поля не сводится только к увеличению интенсивности конвективного движения за счет увеличения числа Рэлея, в которое входит эффективное ускорение, много большее ускорения силы тяжести. Не менее важным результатом исследования является вывод о существенной роли силы Кориолиса, способной изменить также и саму структуру течения. Во многих теоретических исследованиях действием силы Кориолиса пренебрегают, считая ее малой в силу малости скоростей конвективного движения в кювете. Представленные выше результаты показывают некорректность такого подхода и необходимость учета действия силы Кориолиса в уравнении движения для адекватного описания процессов реакции-диффузии-конвекции во вращающихся системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-11-00133.

Список литературы

1. *Gálfı L., Rácz Z.* Properties of the reaction front in an $A+B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process // *Physical Review A*. 1988. V. 38. N. 6. P. 3151–3154.
2. *Koza Z., Taitelbaum H.* Motion of the reaction front in the $A+B \rightarrow C$ reaction-diffusion system // *Physical Review E*. 1996. V. 54. N. 2. P. R1040–R1043.
3. *Fernandez J. et al.* Density-driven unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell // *Journal of Fluid Mechanics*. 2002. V. 451. P. 239–260.

4. Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells // *Journal of Fluid Mechanics*. 2011. V. 670. P. 38-65.
5. Zalts A. et al. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field // *Physical Review E*. 2008. V. 77. N. 1, 015304.
6. Almarcha C. et al. Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010. V. 1. N. 4. P. 752-757.
7. Lemaigre L. et al. Asymmetric Rayleigh-Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems // *Physics of Fluids*. 2013. V. 25. N. 1, 014103.
8. Carballido-Landeira J. et al. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh-Taylor and double-diffusive convective modes // *Physics of Fluids*. 2013. V. 25. N. 2, 024107.
9. Radko T. *Double-Diffusive Convection*. Cambridge University Press, 2013. 360 p.
10. De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2020. V. 52. P. 531-555.
11. Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible $A+B \rightarrow C$ reaction fronts: A general classification // *Physical Review E*. 2015. V. 91. N. 2, 023001.
12. Bratsun D. et al. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids // *Physical Review E*. 2015. V. 92. N. 1, 011003.
13. Mizev A. I., Mosheva E. A., Bratsun D. A. Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 1. Experimental study // *Journal of Fluid Mechanics*. 2021. V. 916, A22.
14. Bratsun D. A., Mizev A. I., Mosheva E. A. Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 2. Theoretical study // *Journal of Fluid Mechanics*. 2021. V. 916, A23.
15. Bratsun D. et al. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids // *Physical Review E*. 2017. V. 96. N. 5, 053106.
16. Asad A. et al. Hydrodynamic instabilities driven by acid-base neutralization reaction in immiscible system // *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2010. V. 23. N. 5. P. 513-520.
17. Eckert K. et al. Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics // *Chaos*. 2012. V. 22. N. 3, 037112.
18. Bratsun D. A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // *Physics of Fluids*. 2004. V. 16. N. 4. P. 1082-1096.
19. Bratsun D. A., De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66. N. 22. P. 5723-5734.
20. Bratsun D. A. On Rayleigh-Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems // *Microgravity Science and Technology*. 2014. V. 26. N. 5. P. 293-303.
21. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features // *Physics of Fluids*. 2004. V. 16. N. 2. P. 385-399.
22. Mizev A., Shmyrova A. Buoyancy-driven instabilities induced by a neutralization reaction in immiscible fluids // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1809. N. 1, 012030.

References

1. Gálfi L., Rácz Z. Properties of the reaction front in an $A+B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process. *Physical Review A*, 1988, vol. 38, no. 6, pp. 3151-3154.
2. Koza Z., Taitelbaum H. Motion of the reaction front in the $A+B \rightarrow C$ reaction-diffusion system. *Physical Review E*, 1996, vol. 54, no. 2, pp. R1040-R1043.
3. Fernandez J. et al. Density-driven unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell. *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, vol. 451, pp. 239-260.
4. Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, vol. 670, pp. 38-65.
5. Zalts A. et al. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field. *Physical Review E*, 2008, vol. 77, no. 1, 015304.
6. Almarcha C. et al. Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 752-757.
7. Lemaigre L. et al. Asymmetric Rayleigh-Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems. *Physics of Fluids*, 2013, vol. 25, no. 1, 014103.
8. Carballido-Landeira J. et al. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh-Taylor and double-diffusive convective modes. *Physics of Fluids*, 2013, vol. 25, no. 2, 024107.
9. Radko T. *Double-Diffusive Convection*. Cambridge University Press, 2013. 360 p.
10. De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, vol. 52, pp. 531-555.
11. Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities around miscible $A+B \rightarrow C$ reaction fronts: A general classification. *Physical Review E*, 2015, vol. 91, no. 2, 023001.
12. Bratsun D. et al. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids. *Physical Review E*, 2015, vol. 92, no. 1, 011003.

13. Mizev A. I., Mosheva E. A., Bratsun D. A. Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 1. Experimental study. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, vol. 916, A22.
14. Bratsun D. A., Mizev A. I., Mosheva E. A. Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 2. Theoretical study. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, vol. 916, A23.
15. Bratsun D. et al. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids. *Physical Review E*, 2017, vol. 96, no. 5, 053106.
16. Asad A. et al. Hydrodynamic instabilities driven by acid-base neutralization reaction in immiscible system. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 23, no. 5, pp. 513-520.
17. Eckert K. et al. Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics. *Chaos*, 2012, vol. 22, no. 3, 037112.
18. Bratsun D. A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems. *Physics of Fluids*, 2004, vol. 16, no. 4, pp. 1082-1096.
19. Bratsun D. A., De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems. *Chemical Engineering Science*, 2011, vol. 66, no. 22, pp. 5723-5734.
20. Bratsun D. A. On Rayleigh-Bénard mechanism of alignment of salt fingers in reactive immiscible two-layer systems. *Microgravity Science and Technology*, 2014, vol. 26, no. 5, pp. 293-303.
21. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features. *Physics of Fluids*, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 385-399.
22. Mizev A., Shmyrova A. Buoyancy-driven instabilities induced by a neutralization reaction in immiscible fluids. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1809, no. 1, 012030.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Шмыров А. В., Денисова М. О, Мизёв А. И. Влияние центробежного поля на процессы реакции-диффузии-конвекции в двухслойной системе несмешивающихся растворителей // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 4. С. 70–80. doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-70-80

Please cite this article in English as:

Shmyrov A. V., Denisova M. O., Mizev A. I. The effect of the centrifugal field on the reaction-diffusion-convection processes in a two-layer system of immiscible solvents. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 4, pp. 70–80. doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-70-80

Сведения об авторах

1. Андрей Викторович Шмыров, н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.
2. Мария Олеговна Денисова, канд. физ.-мат. наук, н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.
3. Алексей Иванович Мизёв, д-р. физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией Гидродинамической устойчивости, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.

Author information

1. Andrey V. Shmyrov, Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
2. Maria O. Denisova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
3. Alexey I. Mizev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Hydrodynamic Stability, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.