

УДК 532.5.013.4

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ПЛОСКОМ СЛОЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

ЕЛЕНИН Г. Г., КАЛАЧИНСКАЯ И. С., РАБИНОВИЧ Л. М.

Процессы межфазного переноса в системах типа жидкость — газ, жидкость — жидкость способны оказывать существенное влияние на гидродинамическую устойчивость поверхности раздела контактирующих фаз. Касательные напряжения на свободной поверхности, вызванные эффектом Марангони [1], могут привести к значительному изменению поля скоростей вблизи границы раздела и благодаря вязкости — во всем объеме жидкости. Изменение поля скоростей в свою очередь влияет на процесс конвективной диффузии или теплопроводности, а следовательно, и на градиент поверхностного натяжения. Гидродинамическая межфазная неустойчивость, обусловленная зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от концентрации, приводит к развитию концентрационно-капиллярной конвекции, при которой поверхностные движения характеризуются высокой степенью упорядоченности и часто представляют собой, например, вполне регулярные циркуляционные течения внутри отдельных двумерных конвективных валов или трехмерных ячеек [2]. Такие конвективные потоки, которые наряду с ячейками Бенара естественно рассматривать как примеры пространственно-временных диссипативных структур [3], наблюдались в экспериментах по жидкостной экстракции и адсорбции газов [2].

Практическое значение рассматриваемых эффектов связано с возможностью их использования для ускорения процессов переноса в целом ряде тепло- и массообменных аппаратов и реакторов химической технологии, поскольку явления межфазной неустойчивости способствуют снятию диффузионного и теплопроводностного торможения вблизи поверхностей раздела, т. е. именно в той области, которая в обычных условиях (в отсутствие указанных явлений) лимитирует межфазный обмен [3].

Наиболее подробные обзоры теоретических и экспериментальных исследований в данной области представлены в [2]. Характерными примерами линейного анализа межфазной конвекции с целью выяснения условий наступления неустойчивости Марангони, в том числе в неподвижных жидких слоях, пленках и струях, для случаев термо- и капиллярно-концентрационной конвекции являются работы [4, 5]. Для нелинейного анализа уравнений, описывающих межфазную конвекцию, и оценки размеров образующихся конвективных структур в жидкой пленке, двухслойной системе жидкость — жидкость, а также в слоях нагреваемой снизу жидкости обычно использовались варианты метода слабонелинейной конечно-амплитудной устойчивости [6, 7] либо применялась конечномерная аппроксимация типа Галеркина — Экхауса.

Работы по численному моделированию нелинейных задач межфазной конвекции на основе конечно-разностных методов решения систем уравнений Навье — Стокса и конвективной теплопроводности посвящены в основном исследованию термокапиллярной и термогравитационной конвекции (см., например, [8—10]).

1. Рассматривается задача о концентрационно-капиллярной конвекции Марангони, вызванной переносом поверхностно-активного вещества через границу раздела фаз газ — жидкость. В качестве исследуемой модели выбран покоящийся на твердой поверхности двумерный горизонтальный слой вязкой жидкости, свободная недеформируемая поверхность которого контактирует с окружающей газовой фазой. Одна из компонент газа, обладающая поверхностно-активным свойством, абсорбируется в жидком слое или, находясь в жидкости в растворенном состоянии, десорбируется из нее. Кроме того, переносимое вещество на свободной поверхности вступает в мономолекулярную химическую реакцию $A \rightarrow B$, удовлетворяющую следующим условиям: реагент A химически пассивен внутри объема

фаз, продукт реакции В не влияет на межфазное натяжение, химически пассивен и отводится с поверхности из системы, реакция необратима и ее скорость сравнима с быстротой транспорта реагирующего вещества. Ниже как вещества, понижающие поверхностное натяжение, так и повышающие его инактивные примеси, называем поверхностно-активными (ПАВ) и конкретизируем их по мере необходимости.

2. Уравнения движения жидкости и диффузии растворимых ПАВ записываются для жидкого слоя в декартовой плоскости (x, y) , где x отсчитывается вдоль его свободной поверхности, а ось y направлена по нормали к поверхности в глубь жидкости. Слой считается бесконечным вдоль осей x и z , последняя из которых перпендикулярна плоскости (x, y) . В качестве удобных для численной реализации переменных используются функция тока и вихрь.

Система уравнений Навье — Стокса и конвективной диффузии имеет в данном случае следующий вид:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu \Delta \omega$$

$$\omega = \Delta \psi, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial y} = D \Delta c$$

Здесь ψ — функция тока, ω — вихрь скорости, t — время, ν — коэффициент кинематической вязкости, c — концентрация растворенного вещества, D — коэффициент диффузии.

Решения системы уравнений (2.1) удовлетворяют следующим граничным условиям на твердой стенке $y=h$ и на свободной поверхности слоя $y=0$:

$$\psi=0, \quad y=0, \quad y=h \quad (2.2)$$

$$\mu \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\delta \frac{d\Gamma}{dx}, \quad \Gamma = \beta c, \quad \delta = \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}, \quad y=0 \quad (2.3)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial y} + q(c_\infty - \alpha^{-1} \Gamma) - K\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Gamma}{\partial x}, \quad y=0 \quad (2.4)$$

$$c=c_w, \quad y=h \quad (2.5)$$

где h — толщина слоя жидкости, μ — коэффициент динамической вязкости, σ — коэффициент поверхностного натяжения, δ — коэффициент активности ПАВ, Γ — поверхностная концентрация переносимого вещества, α и β — константы фазового равновесия между поверхностным и объемными растворами в газовой и жидкой фазах, K — константа скорости поверхностной мономолекулярной реакции, c_∞ , c_w — концентрации вещества в ядре газовой фазы и на нижней поверхности слоя жидкости соответственно, q — коэффициент массопередачи в газовой фазе.

При формулировке граничных условий предполагалось, что свободная поверхность плоская, недеформируемая и не испытывает тангенциальных сдвиговых напряжений со стороны газовой фазы. Поверхностная концентрация связана линейными зависимостями («изотермами адсорбции») с объемными концентрациями в непосредственной близости от границы раздела в газовой и жидкой фазах. Коэффициент активности ПАВ является постоянной величиной, поскольку зависимость поверхностного натяжения от концентрации вещества на поверхности задается также линейной функцией. В уравнении материального баланса ПАВ на поверхности (2.4) содержится член, учитывающий исчезновение переносимого вещества на поверхности в результате химического превращения ($K > 0$) или его накоп-

лении в случае реакции автокаталитического типа ($K < 0$). При $c_\infty > c(x, 0)$ имеет место процесс абсорбции, а при $c_\infty < c(x, 0)$ — десорбции.

Система уравнений (2.1) имеет тривиальное стационарное решение, удовлетворяющее граничным условиям (2.2) — (2.5) при $c_w = 0$

$$\psi = \omega = 0, \quad c_s = \left(\frac{q}{D}\right) c_\infty (h-y) \left[1 + \left(\frac{q}{D}\right) \gamma h \right]^{-1} \quad (2.6)$$

$$\gamma = \beta (\alpha^{-1} + Kq^{-1})$$

Для численного решения нестационарной задачи система уравнений (2.1) и дополняющие ее граничные условия приводятся к безразмерному виду

$$\frac{\partial \omega_*}{\partial t_*} + \frac{\partial \psi_*}{\partial y_*} \frac{\partial \omega_*}{\partial x_*} - \frac{\partial \psi_*}{\partial x_*} \frac{\partial \omega_*}{\partial y_*} = Sc \Delta \omega_*$$

$$\omega_* = \Delta \psi_* \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial c_*}{\partial t_*} + \frac{\partial \psi_*}{\partial y_*} \frac{\partial c_*}{\partial x_*} - \frac{\partial \psi_*}{\partial x_*} \frac{\partial c_*}{\partial y_*} = \Delta c_*$$

$$\psi_* = 0, \quad y_* = 0, \quad y_* = 1$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -Ma \frac{\partial c_*}{\partial x_*}, \quad y_* = 0$$

$$\frac{\partial c_*}{\partial y_*} + \gamma B(1-c_*) + 1 = \frac{\beta}{h} \left(\frac{\partial c_*}{\partial t_*} + \frac{\partial \psi_*}{\partial y_*} \frac{\partial c_*}{\partial x_*} \right), \quad y_* = 0$$

$$c_* = 0, \quad y_* = 1$$

$$x_* = \frac{x}{h}, \quad y_* = \frac{y}{h}, \quad t_* = \frac{Dt}{h^2}, \quad \omega_* = \frac{\omega h^2}{D}$$

$$\psi_* = \frac{\psi}{D}, \quad c_* = \frac{c}{c_0}, \quad c_0 = c_s(y=0)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad B = \frac{qh}{D}, \quad Ma = \frac{\delta \beta c_0 h}{\mu D}$$

Здесь B , Sc , Ma — числа Био, Шмидта, Марангони соответственно.

В дальнейшем знак звездочка, используемый для обозначения безразмерных переменных, опускается.

Устойчивость тривиального стационарного решения (2.6), имеющего в безразмерной форме вид

$$\psi = \omega = 0, \quad c = 1 - y \quad (2.8)$$

относительно бесконечно малых возмущений подробно рассматривалась в [6].

3. Нелинейный анализ межфазной неустойчивости, приводящей к возникновению концентрационно-капиллярной конвекции, проводится на основе численного исследования развития точечного возмущения стационарного распределения (2.8). Для системы уравнений (2.7) рассматривается нестационарная внутренняя краевая задача в прямоугольнике $0 \leq x \leq l/h$, $0 \leq y \leq 1$, где l — длина рассматриваемого участка слоя. В качестве начального состояния системы выбирается стационарное решение (2.8), описывающее распределение концентрации в объеме; начальное условие для концентрации на поверхности слоя имеет вид

$$c = 1, \quad t = 0, \quad 0 \leq x < l/2h, \quad l/2h < x \leq l/h, \quad y = 0, \quad c = 2, \quad t = 0, \quad x = l/2h, \quad y = 0$$

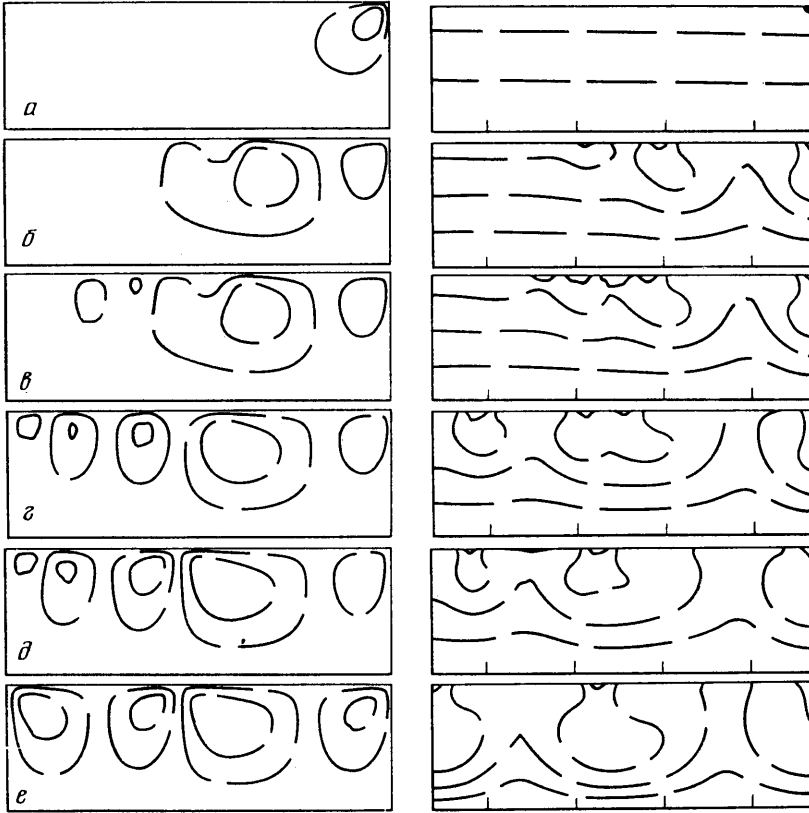
По направлению x ставятся периодические граничные условия

$$\psi(x, y, t) = \psi(x+l, y, t), \quad \omega(x, y, t) = \omega(x+l, y, t),$$

$$c(x, y, t) = c(x+l, y, t)$$

В основе численного алгоритма лежит консервативная разностная схема с направленными разностями [12].

Результаты численного решения представлены на фиг. 1, где изображены линии уровня функции тока ψ и концентрации c , характеризующие развитие во времени концентрационно-капиллярной конвекции при $Ma = 10^3$, $Sc = 10^3$, $B = 10^{-2}$, $\gamma = 1$, $l/h = 6$. Из результатов линейного анализа [5] следует, что при этих значениях параметров неустойчивыми оказы-



Фиг. 1

ваются гармонические возмущения с безразмерным волновым числом $k(n) = 2\pi(h/l)n$, $1 \leq n \leq 10$, где n — натуральное число. Наибольшей скоростью роста обладают гармоники с номерами $n = 4; 5$. В результате численного решения получено установившееся конвективное движение, структуру которого составляют четыре пары валов, следовательно, доминирующей в данном случае оказывается гармоника с $n = 4$. На фиг. 1 с левой стороны изображены эквидистантные линии тока, с правой — эквидистантные изолинии концентрации в области $0 \leq x \leq l/2h$ в различные моменты времени. Приведенным на фиг. 1, $a-e$ структурам полей, симметричных относительно прямой $x = l/2h$, соответствуют следующие максимальные и минимальные значения функций тока и концентрации: $a - t = 1,4 \cdot 10^{-5}$, $\psi_{\max} = 5,75$, $c_{\max} = 1,96$; $б - t = 6 \cdot 10^{-3}$, $\psi_{\max} = 14,5$, $c_{\max} = 1,42$; $в - t = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $\psi_{\max} = 13,8$, $c_{\max} = 1,39$; $г - t = 2,6 \cdot 10^{-2}$, $\psi_{\max} = 12,3$, $c_{\max} = 1,32$; $д - t = 2,9 \cdot 10^{-2}$, $\psi_{\max} = 9,46$, $c_{\max} = 1,28$; $е - t = 0,1$, $\psi_{\max} = 8,56$, $c_{\max} = 1,19$; $\psi_{\min} = -\psi_{\max}$, $c_{\min} = 0$ — во все указанные выше моменты времени.

Как видно из фиг. 1, за сравнительно небольшое время $t = 4,4 \cdot 10^{-2}$ устанавливается конвективное движение типа валов, структура которого

в дальнейшем не меняется. Поле концентрации после установления конвективного движения продолжает плавно и медленно изменяться за счет процесса молекулярной диффузии, характерное время которого $t_D = h^2/D$ значительно превышает характерное время переноса импульса за счет вязкости $t_v = h^2/\nu$. Установление поля концентрации наступает за время $t=1$.

Выбранные выше положительные значения параметров Ma и B соответствуют случаю абсорбции веществ, повышающих поверхностное натяжение. Численные эксперименты, проведенные при различных по знаку величинах указанных параметров, показали, что межфазная конвекция может возникнуть также при десорбции веществ, понижающих поверхностное натяжение, и не возникает в случае абсорбции веществ с отрицательной активностью ($\delta < 0$) и при десорбции инактивных примесей ($\delta > 0$) [12]. Поля функции тока и концентраций веществ, устанавливающиеся при межфазной конвекции в случае $Ma < 0$ и $B < 0$, имеют сходную структуру с теми, которые представлены на фиг. 1.

4. Для анализа влияния межфазной неустойчивости на скорость переноса вещества через поверхность раздела фаз проведены расчеты числа Шервуда, выраженного через безразмерные переменные

$$Sh = (\partial c / \partial y)_{y=0}$$

а также коэффициента ускорения массообмена, определяемого как относительное изменение интегрального числа Шервуда при переходе от диффузионного режима переноса вещества (в отсутствие конвекции) к конвективно-диффузионному режиму (при наличии конвекции)

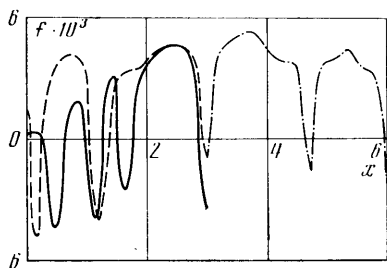
$$f^* = (Sh_{k-g}^* - Sh_g^*) / Sh_g^* \quad (4.1)$$

$$Sh_{k-g}^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Sh_{k-g}, \quad Sh_g^* = 1$$

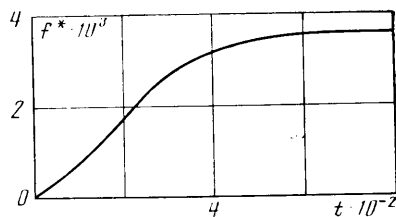
Здесь Sh_g , Sh_{k-g} — диффузионное и конвективно-диффузионное числа Шервуда соответственно, N — число узлов расчетной сетки. Заметим, что, согласно (4.1), наибольшее значение коэффициента ускорения массообмена $f_{\max}^* = |B|$ определяется максимальным значением потока подводимого к поверхности вещества из газовой фазы.

Распределения величины $f = Sh_{k-g} - Sh_g^*$ вдоль поверхности слоя в различные моменты времени представлены на фиг. 2. Сплошная линия соответствует $t = 1,2 \cdot 10^{-2}$, штриховая — $t = 2,92 \cdot 10^{-2}$, штрихпунктирная — $t = 4,42 \cdot 10^{-2}$. Распределения симметричны относительно оси, перпендикулярной к поверхности в ее центральной точке. На фиг. 3 приведен график зависимости от времени отклонения интегральной по поверхности величины конвективно-диффузионного числа Шервуда Sh_{k-g}^* от Sh_g^* . Наибольшее значение эта величина принимает в момент полного развития структуры течения ($t = 4,4 \cdot 10^{-2}$), а затем практически не меняется.

Результаты численных расчетов показали, что даже при умеренных значениях числа Марангони ($Ma = 10^3$) межфазная конвекция позволяет в рассматриваемом случае получить значение коэффициента ускорения массообмена, составляющее примерно 30% от максимальной величины, что соответствует увеличению потока поглощаемого вещества также на 30%. Следует ожидать значительного увеличения скорости массообмена и соответственно коэффициента ускорения при возрастании числа Марангони, что экспериментально установлено в [13], а также теоретически продемонстрировано в [3]. В заключение отметим, что скорость переноса поверхностно-нейтральной примеси (т. е. вещества, не оказывающего влияния на величину поверхностного натяжения) может существенно



Фиг. 2



Фиг. 3

превысить скорость массообмена самого поверхностно-активного вещества, вызывающего межфазную неустойчивость.

Авторы выражают благодарность А. А. Самарскому, М. Г. Слинько и Б. П. Герасимову за внимание к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Scriven L. E., Sternling C. V.* The Marangoni effects // *Nature*. 1960. V. 187. № 4733. P. 186–188.
2. Гидродинамика межфазных поверхностей: Сб. статей. М.: Мир, 1984. 210 с.
3. *Слинько М. Г., Дильман В. В., Рабинович Л. М.* О межфазном обмене при поверхностных конвективных структурах в жидкости // *Теорет. основы хим. технол.* 1983. Т. 17. № 1. С. 10–14.
4. *Рабинович Л. М.* О влиянии растворимых поверхностно-активных веществ на устойчивость жидких пленок и струй // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1978. № 6. С. 26–33.
5. *Еленин Г. Г., Калачинская И. С., Соломатин С. В.* О неустойчивости Марангони в системе газ – жидкость // *Дифференц. уравнения*. 1985. Т. 21. № 7. С. 1171–1179.
6. *Scanlon J. W., Segel L. A.* Finite amplitude cellular convection induced by surface tension // *J. Fluid Mech.* 1967. V. 30. Pt 1. P. 149–162.
7. *Бувич Ю. А.* К теории межфазной конвекции // *Инж.-физ. журн.* 1985. Т. 48. № 2. С. 230–239.
8. *Варжанская Т. С., Кускова Т. В., Полежаев В. И.* Расчет естественной и термокапиллярной конвекции в сферическом сосуде, содержащем газовый пузырь, при больших числах Рэлея и Марангони // *Вычислительные методы и программирование*. М.: Изд-во МГУ. 1977. Вып. 27. С. 52–64.
9. *Wilke H., Löser W.* Numerical calculation of Marangoni convection in a rectangular open boat // *Crystal Res. Technol.* 1983. V. 18. № 6. P. 825–833.
10. *Непомнящий А. А., Симаковский И. Б.* Термокапиллярная конвекция в двухслойной системе // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1983. № 4. С. 158–163.
11. *Герасимов Б. П., Еленин Г. Г., Калачинская И. С., Рабинович Л. М.* Численное моделирование межфазной неустойчивости в химически активной жидкости // *Тр. I Всесоюз. симпоз. по макроскопической кинетике и химической газодинамике*. Черноголовка, 1984. Т. 1. Ч. 2. С. 78.
12. *Герасимов Б. П., Елизарова Т. Г., Калачинская И. С. и др.* Комплекс программ NERTUN для численного моделирования течения вязкой несжимаемой жидкости: Препринт № 65. М.: Ин-т прикл. математики АН СССР, 1985. 38 с.
13. *Олевский В. В., Аксельрод Ю. В., Дильман В. В.* Интенсивность поверхностной конвекции в пленочных колоннах в зависимости от числа Марангони // *Тр. Всесоюз. конф. по ректификации*. Северодонецк. 1985. С. 182–183.

Москва

Поступила в редакцию
25.VIII.1986