ОСЦИЛЛЯЦИЯ КОНВЕКТИВНОГО ТЕЧЕНИЯ ВОКРУГ ПУЗЫРЬКА ВОЗДУХА В ВЕРТИКАЛЬНО СТРАТИФИЦИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

А. Л. Зуев, К. Г. Костарев*

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук 614013, Пермь, Россия

Поступила в редакцию 10 марта 2006 г.

Экспериментально обнаружено развитие осцилляционных режимов концентрационной конвекции вокруг пузырька воздуха в водном растворе с вертикальным градиентом концентрации поверхностно-активного вещества. Раствор заполнял тонкий вертикально ориентированный слой, в котором находился пузырек в форме короткого горизонтального цилиндра со свободной боковой поверхностью. Благодаря малой толщине слоя в жидкости возникали двумерные течения и распределения концентрации, эволюция которых была исследована интерференционным методом. Установлено, что причиной осцилляции течения является взаимодействие диффузии и двух концентрационных (капиллярного и гравитационного) конвективных механизмов массообмена, обладающих разными характерными временами. Изучены временные зависимости периода колебаний от величины градиента концентрации поверхностно-активного вещества, средней концентрации раствора и концентрационного числа Марангони. Показано, что отношение безразмерной частоты колебаний к числу Марангони не зависит от времени, совпадает для разных жидкостей и противоположных направлений градиента концентрации.

PACS: 47.20.Dr

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что на свободной поверхности пузырька, помещенного в жидкость с градиентом температуры или концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ), возникают тангенциальные капиллярные силы, направленные в сторону увеличения поверхностного натяжения [1]. Вовлекая в движение приповерхностные слои жидкости, эти силы инициируют развитие около пузырька конвекции Марангони [2]. Такая конвекция (соответственно, термоили концентрационно-капиллярная) может активно влиять на многие технологические процессы в многокомпонентных средах, содержащих газовые или жидкие включения с поверхностями раздела. Особенно важной оказывается ее роль в условиях, когда гравитационные механизмы движения ослаблены или отсутствуют, как, например, в невесомости [3, 4]. По этой причине на протяжении нескольких последних десятилетий явления Марангони исследовались очень интенсивно (см. обзоры [5-8]). Однако основное внимание уделялось термокапиллярным, а не концентрационно-капиллярным течениям, не в последнюю очередь из-за сложности создания и поддержания стационарных градиентов концентрации, а также отсутствия адекватных методов измерения концентрации ПАВ на свободной поверхности. Концентрационные исследования до последнего времени ограничивались рассмотрением вопроса о подавлении термокапиллярного движения при помощи примеси, адсорбированной на свободной поверхности [9–11], тогда как конвективное движение вокруг пузырька, вызванное неоднородностями концентрации растворенного в жидкости ПАВ, оставалось неизученным.

Между тем эксперименты демонстрируют заметное отличие концентрационно-капиллярной конвекции от термокапиллярной. Это отличие, в первую

^{*}E-mail: vab@icmm.ru

очередь, связано с тем, что характерные времена диффузии примеси превышают времена диффузии тепла в сотни и даже тысячи раз. Соответственно, концентрационные неоднородности в жидкостях существуют значительно дольше тепловых, а продолжительность и интенсивность действия капиллярных явлений на границе раздела фаз многократно возрастают. Резко изменяется и соотношение вкладов в массоперенос капиллярного и конкурирующих с ним конвективных механизмов, таких как гравитационный, а значения диффузионных чисел Прандтля и Марангони оказываются гораздо большими, чем это возможно в любой термокапиллярной задаче. Другая характерная черта концентрационно-капиллярной конвекции состоит в том, что механизм выхода (адсорбции) ПАВ на поверхность раздела также отличается от механизма формирования температуры границы. Эти факторы приводят к возникновению новых явлений, не имеющих термокапиллярных аналогов.

Так, результаты многочисленных экспериментов [12-22] показывают, что вокруг неподвижного пузырька, находящегося в жидкой среде с направленным вверх градиентом температуры, формируется термокапиллярное течение в виде осесимметричного тороидального вихря. Жидкость, увлекаемая силами Марангони, переносится вдоль свободной поверхности пузырька к его нижнему полюсу, а вдали от него медленно поднимается вверх, создавая возвратное течение. Соответственно, в любой вертикальной диаметральной плоскости будут наблюдаться два стационарных вихря, симметрично расположенных вокруг пузырька. Распределение температуры оказывается также стационарным. Течение становится неустойчивым [14, 16, 18–21], приобретая азимутальную составляющую, когда число Марангони Ма, характеризующее отношение термокапиллярных и вязких сил, превышает 3 · 10⁴ [18]. В этом случае, достигаемом относительно редко, появляется слабая и медленная осцилляция теплового поля около пузырька в горизонтальном направлении, но структура вертикального течения (стационарный вихрь) остается неизменной. Возникновение такой колебательной моды не зависит от силы тяжести [20] и, скорее всего, объясняется просто потерей устойчивости ламинарного течения при высоких скоростях движения.

В концентрационно-капиллярных задачах режимы с $Ma_C = 4.0 \cdot 10^4$ реализуются в водных растворах уже при перепадах концентрации $\Delta C \sim 0.1 \%$ для пузырьков тех же размеров, что и в рассмотренном выше тепловом случае. Увеличение ΔC , как

показали наши эксперименты с пузырьками воздуха в горизонтальных слоях водных растворов с вертикальным перепадом концентрации ПАВ [23, 24], приводит к возникновению нового явления, представляющего собой развитие интенсивных периодических возмущений поля концентрации ПАВ вокруг пузырька. Период и время существования этих возмущений оказались зависящими от начального перепада концентрации ПАВ, средней концентрации и свойств раствора, горизонтального диаметра пузырька. Причина подобного массопереноса могла заключаться в регулярных выбросах в окружающий раствор излишков ПАВ, накапливаемых вблизи полюса пузырька под действием концентрационно-капиллярных сил. Однако использованная в экспериментах горизонтальная ориентация жидкого слоя (наблюдение за концентрационными возмущениями в этом случае велось сверху) не давала возможности непосредственно исследовать конвективное движение. С целью выяснения причин периодической интенсификации массообмена вокруг пузырька в данной работе была проведена новая серия опытов, позволившая в плоском слое жидкости визуализировать структуру конвективных течений, проследить эволюцию вертикального распределения концентрации ПАВ и объяснить механизм появления колебательных режимов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование осциллирующего течения вокруг пузырька было выполнено в ячейке Хеле-Шоу прямоугольной полости размером 90 × 40 мм и толщиной 1.2 мм, образованной двумя параллельными полупрозрачными зеркалами. Ячейка установлена вертикально на своей узкой грани, наблюдение осуществлялось сбоку — со стороны широких граней. В полость последовательно наливались две взаимно растворимые жидкости с различными значениями поверхностного натяжения и плотности - легкая поверх более тяжелой. Роль одной из жидкостей исполняла дистиллированная вода, в качестве другой использовались водные растворы жидкостей, поверхностно-активных по отношению к воде, в частности, растворы уксусной кислоты с начальной концентрацией $C_0 = 30-70\%$ и изопропилового спирта с $C_0 = 10-50\%$ (концентрация рассчитана по массовой доле растворенного вещества). Выбор такой системы жидкостей был обусловлен максимальным перепадом поверхностного натяжения между исполь-



Рис. 1. Схема интерферометра Физо: 1 — стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием, 2 — слой жидкости, 3 — пузырек воздуха, 4 — объектив, 5 полупрозрачное зеркало, 6 — лазер, 7 — видеокамера

зованным ПАВ и водой [25], а также монотонными зависимостями плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления этих растворов в выбранном диапазоне концентраций [26].

Спустя некоторое время в ячейке в результате диффузии между жидкостями формировалась зона с устойчивой вертикальной стратификацией концентрации ПАВ. Поскольку вода тяжелее растворов изопропилового спирта и легче растворов уксусной кислоты, градиент концентрации оказывался направленным вверх в одном случае и вниз — в другом. В середину диффузионной зоны с помощью шприца помещался пузырек воздуха объемом 20-30 мкл. Вследствие малой толщины ячейки пузырек расплющивался и принимал форму тонкого диска со свободной боковой поверхностью. Такой пузырек можно было считать цилиндрическим, а возникавшее вокруг него конвективное течение — двумерным. От всплытия пузырек удерживала рамка в виде сжатого колечка из тонкой проволоки, которая не препятствовала развитию конвекции Марангони, оставляя свободной бо́льшую часть поверхности пузырька.

Для изучения структуры течений и полей концентрации использовался лазерный интерферометр Физо. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Распределение концентрации ПАВ в смеси жидкостей визуализировалось в виде системы изолиний показателя преломления, величина которого в изотермическом случае зависит от концентрации раствора. Разница в значениях показателя преломления между двумя соседними однотонными интерференционными полосами, рассчитанная для ячейки данной толщины, составляла 0.27 · 10⁻³. С учетом нелинейного вида концентрационных зависимостей показателя преломления, это соответствовало изменению концентрации ПАВ в растворе на 0.40–0.75 % для уксусной кислоты и 0.30–0.45 % для изопропилового спирта (разница в концентрации между полосами снижается с ростом средней концентрации раствора). Максимальная погрешность измерения концентрации не превышала 0.1 %. Все опыты были выполнены при постоянной температуре окружающей среды 20 ± 1 °C.

3. ЭВОЛЮЦИЯ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

В отсутствие пузырька воздуха интерференционная картина концентрационного поля в стратифицированном растворе представляла собой систему горизонтальных линий. Появление пузырька вносило в распределение концентрации существенные искажения. Вследствие формирования градиента концентрации на боковой поверхности пузырька возникали тангенциальные концентрационно-капиллярные силы, инициирующие развитие конвекции Марангони. На рис. 2 представлены интерференционные картины концентрационного поля вокруг пузырька в неоднородной смеси жидкостей, образованной сверху водой, а снизу — раствором уксусной кислоты с $C_0 = 70 \%$ (ей соответствует самая нижняя полоса на интерферограммах). Время отсчитано от начала первого цикла колебаний. Над пузырьком видна проволочная рамка, удерживающая его в неподвижности. Высота пузырька, слегка деформированного силой тяжести, составляла 3.8 мм, ширина — 6.0 мм. В изучаемом случае поверхностные силы направлены к верхнему полюсу пузырька. Под их действием раствор, насыщенный ПАВ, из нижней приполярной области устремлялся вверх, окружая тонким слоем весь пузырек (рис. 2а). Возникновение этого слоя оказалось характерной чертой концентрационно-капиллярной конвекции, отличающей ее от термокапиллярного течения. Из-за больших характерных времен диффузии избыток ПАВ, переносимый по поверхности пузырька, не успевал раствориться в окружающей жидкости. В результате раствор с высоким содержанием ПАВ накапливался вблизи верхнего полюса в виде своеобразной «шапки», а сформировавшийся вокруг пузырька слой с однородной концентрацией устранял перепад концентрации ПАВ между полюсами, являвшийся источником движения Марангони. Как только восходящее капиллярное движение по поверхности пузырька прекращалось, динамическое равно-



Рис.2. Интерферограммы поля концентрации уксусной кислоты вблизи пузырька воздуха в течение первого цикла колебаний: t = 0 (a), 2.25 (b), 4.5 (c), 8.25 (c), 12.0 (d), 72.0 (e) с

весие концентрационной «шапки», более тяжелой, чем окружающая ее жидкость, нарушалось, и струи концентрированного раствора уксусной кислоты под действием архимедовых сил начинали опускаться вниз справа и слева от пузырька.

Это движение, в свою очередь, вызывало появление под пузырьком струи, направленной вверх и приносившей на его поверхность раствор с высокой концентрацией ПАВ (рис. 26). Восстановление перепада концентрации ПАВ между полюсами пузырька вновь приводило в действие силы Марангони, которые резко ускоряли восходящее течение. В результате у боковой поверхности цилиндрического пузырька возникало интенсивное конвективное движение в виде двух симметричных вихрей (см. рис. 2в). Развиваясь, вихревые ячейки захватывали все больший объем жидкости с высокой концентрацией ПАВ (рис. 2г). Благодаря этому средняя плотность раствора в ячейках повышалась и они смещались вниз, отсекая в итоге от нижнего полюса пузырька струю ПАВ, подпитывающую движение (рис. 2*д*). Как только это происходило, конвекция прекращалась так же быстро, как и возникала. Весь процесс развития и затухания интенсивного движения вокруг пузырька занимал не более 30 с. Затем под действием силы тяжести вертикальная стратификация раствора постепенно восстанавливалась (рис. 2е), приближаясь к первоначальному виду, приведенному на рис. 2 а. Через некоторое время весь процесс повторялся. Период наблюдаемых автоколебаний в системе составлял около 1-2 мин, время, в течение которого наблюдались колебания, достигало нескольких часов, ограничиваясь, по-видимому, только временем существования градиента концентрации ПАВ в кювете.

На рис. 3*a*-*в* представлены интерференционные картины концентрационного поля вокруг пузырька через 30 мин после начала опыта, а на рис. 3*г*-*е* через 180 мин. Видно, как под пузырьком формируется область однородного раствора, которая возникает в результате перемешивающего действия вихревых ячеек и с течением времени расширяется. Однако, поскольку вертикальный градиент концентрации около пузырька сохраняется, колебания продолжаются, хоть и с меньшей интенсивностью. Отметим, что с течением времени зона развития вихрей смещается в нижнюю часть поверхности пузырька, где концентрация ПАВ максимальна ввиду насыщения поверхности уксусной кислотой вследствие ее адсорбции.

В опытах с растворами изопропилового спирта $(C_0 = 40\%)$, когда градиент поверхностного натяжения направлен вниз (вода снизу), возникавшая структура концентрационного поля и течений была зеркально симметричной: ПАВ на поверхности пузырька переносился к его нижнему полюсу (рис. 4*a*), а периодически возникающие конвективные вихри закручивались в другую сторону (рис. 4*б*,*6*). Высота пузырька равна 3.8 мм, ширина — 7.5 мм. На



Рис.3. Изменение поля концентрации уксусной кислоты вблизи пузырька с течением времени от начала колебаний: t = 30.0 (a), 30.3 (b), 30.45 (e), 180.0 (c), 180.30 (d), 180.45 (e) мин



Рис. 4. Интерферограммы поля концентрации изопропилового спирта вблизи пузырька: t = 0 (a), 0.3 (b), 1.0 (b), 60.0 (c), 60.1 (d), 60.3 (e) мин

рис. 4*г*-*е* приведены распределения концентрации, наблюдаемые через 60 мин после начала колебаний. В этом случае однородная зона сформировалась над пузырьком (см. рис. 4*г*). Как и в случае с уксусной кислотой, градиент концентрации спирта вблизи пузырька с течением времени несколько уменьшился, что вызвало снижение интенсивности возникающих вихрей (см. рис. 4*д*,*е*).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Видеозапись интерферограмм поля концентрации вокруг пузырька позволила проследить его эволюцию. Во избежание сильного влияния периодического развития возмущений измерение усредненных характеристик концентрационного поля проводилось нами на достаточно большом расстоянии от



Рис.5. Зависимости концентрации уксусной кислоты от вертикальной координаты для раствора с $C_0 = 70$ % в моменты времени t = 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4), 210 (5) мин

пузырька (порядка его диаметра) и в моменты времени, предшествующие началу каждого цикла колебаний, когда интенсивность конвективного движения максимально снижалась. На рис. 5 приведено распределение концентрации по высоте в различные моменты времени для системы «вода – 70 %-й раствор уксусной кислоты». За начало отсчета принят центр пузырька, а вертикальные штриховые линии на графике отмечают его границы. Хорошо видно, что в начальный момент концентрация равномерно убывала с увеличением высоты (линия 1). Затем пузырек начинал активно перемешивать окружающую жидкость, уменьшая как перепад концентрации между его полюсами (линии 2–5), так и концентрацию раствора под ним.

Зависимость среднего градиента концентрации ∇C , определенного по разности концентрации между полюсами пузырька, приведена на рис. 6. В начальный момент времени градиент был максимален и равнялся 6.5 %/мм. Соответствующие ему значения концентрационных чисел Марангони

$$\mathrm{Ma}_C = \frac{h^2}{\eta D} \, \frac{\partial \sigma}{\partial C} \, \nabla C$$

и Грасгофа

$$\operatorname{Gr}_C = \frac{\rho^2 g \beta_C h^4}{\eta^2} \,\nabla C$$

составляли $4.1 \cdot 10^6$ и $1.9 \cdot 10^3$. Здесь h — высота пузырька, σ — коэффициент поверхностного натяжения, η — динамическая вязкость раствора, ρ — плотность, β_C — концентрационный коэффициент



Рис.6. Зависимость градиента концентрации уксусной кислоты от времени

объемного расширения, D — коэффициент диффузии ПАВ, g — ускорение силы тяжести. В дальнейшем градиент концентрации ПАВ резко убывал со временем, примерно через 60 мин после начала колебаний достигая минимального значения 4.4 %/мм (Ma_C = $3.0 \cdot 10^6$, Gr_C = $1.4 \cdot 10^3$, соответствующее распределение концентрации описывается линией 4 на рис. 5), после чего вновь медленно возрастал до 5.2 %/мм (Ma_C = $3.1 \cdot 10^6$, Gr_C = $2.0 \cdot 10^3$), оставаясь затем постоянным. Это повторное увеличение градиента ПАВ связано с ростом относительных вкладов диффузии и крупномасштабного гравитационного течения в создание распределения концентрации вокруг пузырька по мере снижения интенсивности капиллярного движения.

Аналогичное изучение эволюции концентрационного распределения (рис. 7) и среднего по высоте пузырька градиента концентрации (рис. 8) проведено и для системы «вода-40%-й раствор изопропилового спирта». В этом случае, по сравнению с растворами уксусной кислоты, уменьшение, а затем последующее возрастание градиента концентрации выражено в значительно меньшей степени (см. рис. 8, линия 1). Причина такого поведения градиента, судя по всему, заключается в том, что с уменьшением скоростей капиллярного движения восстановление вертикального градиента концентрации вблизи пузырька за счет гравитации и диффузии в растворах спирта происходит намного медленнее благодаря большей вязкости и меньшему коэффициенту диффузии. В опытах с менее концентрированными растворами спирта ($C_0 = 20\%$) такой экстремум уже не наблюдается и градиент просто моно-



Рис.7. Зависимости концентрации изопропилового спирта от вертикальной координаты для раствора с $C_0 = 40$ % в моменты времени t = 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4), 240 (5) мин



Рис. 8. Зависимости градиента концентрации изопропилового спирта около пузырька от времени; $C_0 = 40 (1), 20 (2) \%$

тонно уменьшается (линия 2 на рис. 8) от 1.0 %/мм(Ma_C = $16.8 \cdot 10^6$, Gr_C = $1.8 \cdot 10^3$) до 0.3 %/мм(Ma_C = $3.5 \cdot 10^6$, Gr_C = $0.4 \cdot 10^3$).

Одновременно с изменением градиента концентрации изменялся и период конвективных колебаний. В опытах с 20 %-м раствором изопропилового спирта наблюдалось монотонное увеличение периода колебаний со временем, причем период, быстро нараставший в течение первого часа, в дальнейшем уже мало менялся (кривая 1 на рис. 9). В опытах с раствором уксусной кислоты период колебаний в течение первого часа также увеличивался (рис. 9, кривая 2), но затем начинал уменьшаться,



Рис. 9. Зависимости периода колебаний концентрационного поля вокруг пузырька от времени: 1 изопропиловый спирт, 2 — уксусная кислота



Рис. 10. Зависимости частоты колебаний, отнесенной к концентрационному числу Марангони, от времени: 1 — изопропиловый спирт, 2 — уксусная кислота. Прямая линия построена методом наименьших квадратов

т.е. временная зависимость периода имела качественно противоположный вид по сравнению с зависимостью градиента концентрации от времени. Таким образом, в обоих случаях наблюдалась пропорциональность между частотой колебаний ν (обратным периодом) и градиентом концентрации в окружавшей пузырек жидкости. На рис. 10 по оси ординат приведена безразмерная частота ν^* , отнесенная к концентрационному числу Марангони. По оси абсцисс — безразмерное время t^* (в качестве единицы времени выбрана величина $\rho h^2/\eta$). Как видно из графика, после стадии установления колебаний отношение $\nu^*/{\rm Ma}_C$ оказывается одного порядка для различных жидкостей и остается почти постоянным в течение всего времени опыта вне зависимости от ориентации градиента концентрации (экспериментальные точки, относящиеся к обеим ситуациям, группируются вокруг одной прямой, почти параллельной оси времени). Полученный результат доказывает, что несмотря на сложный характер взаимодействия различных механизмов массопереноса, ответственными за развитие периодического конвективного движения около пузырька в неоднородном растворе жидкого ПАВ в основном концентрационно-капиллярные являются силы Марангони.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-01-00221).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматлит, Москва (1959).
- N. O. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Block, J. Fluid Mech. 6, 350 (1959).
- **3**. *Гидромеханика невесомости*, под ред. А. Д. Мышкиса, Наука, Москва (1976).
- 4. *Physics of Fluids in Microgravity*, ed. by R. Monti, Gordon & Breach, Amsterdam (2001).
- G. Wozniak, J. Siekman, and J. Srulijes, Z. Flugwiss Weltraumforsch 12, 137 (1988).
- R. S. Subramanian, in *Transport Processes in Drops*, Bubbles and Particles, ed. by R. P. Chhabra and D. de Kee, Hemisphere Publ. Corp., New York (1992), p. 1.
- R. S. Subramanian, R. Balasubramaniam, and G. Wozniak, in *Physics of Fluids in Microgravity*, ed. by R. Monti, Gordon & Breach, Amsterdam (2001), p. 149.
- 8. R. S. Subramanian, *The Motion of Bubbles and Drops in Reduced Gravity*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2001).

- K. D. Barton and R. S. Subramanian, J. Colloid Interf. Sci. 133, 211 (1989).
- M. Nallani and R. S. Subramanian, J. Colloid Interf. Sci. 157, 24 (1993).
- 11. J. Chen and K. Stebe, J. Fluid Mech. 340, 35 (1997).
- D. Raake, J. Siekmann, and C.-H. Chun, Experiments in Fluids 7, 164 (1989).
- K. Wozniak, G. Wozniak, and T. Rösgen, Experiments in Fluids 10, 12 (1990).
- C.-H. Chun, D. Raake, and G. Hansmann, Experiments in Fluids 11, 359 (1991).
- N. Rashidnia and R. Balasubramaniam, Experiments in Fluids 11, 167 (1991).
- 16. M. Kassemi and N. Rashidnia, Phys. Fluids 12, 3133 (2000).
- P. Arlabosse, L. Tadrist, H. Tadrist, and J. Pantaloni, J. Heat Transfer 122, 66 (2000).
- J. Betz and J. Straub, Int. J. Heat and Mass Transfer 37, 215 (2001).
- 19. K. Wozniak, R. Balasubramaniam, P. H. Hadland, and R. S. Subramanian, Experiments in Fluids 31, 84 (2001).
- C. Reynard, R. Santini, and L. Tadrist, Experiments in Fluids 31, 440 (2001).
- C. Reynard, R. Santini, and L. Tadrist, Comptes Rendus Mechanique 331, 237 (2003).
- 22. А. Л. Зуев, К. Г. Костарев, в сб. Гидродинамика, вып. 14, ПГУ, Пермь (2004), с. 88.
- **23**. А. Л. Зуев, К. Г. Костарев, в сб. Конвективные течения, ПГПУ, Пермь (2003), с. 123.
- 24. K. G. Kostarev, A. L. Zuev, and A. Viviani, Comptes Rendus Mecanique 332, 1 (2004).
- 25. G. Vazquez, E. Alvarez, and J. M. Navaza, J. Chem. Eng. Data 40, 611 (1995).
- 26. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, т. 3, Химия, Ленинград (1962).