А. А. Ермаков (д.т.н., проф.), С. А. Ермаков (д.т.н., проф.), З. Р. Русинова (ст. преп.),
Л. А. Мостов (вед. инж.), И. С. Мельник (асп.), Е. А. Шевченко (асп.)

ОБНАРУЖЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
кафедра машин и аппаратов химической технологии
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, тел. (343)3754428, e-mail: anatolerm@yandex.ru

A. A. Ermakov, S. A. Ermakov, Z. R. Rusinova, L. A. Mostov, I. S. Melnik, E. A. Shevchenko

DETECTION AND CHARACTERISTICS OF SPONTANEOUS INTERFACIAL CONVECTION

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin
28, Mira str., 620002, Ekaterinburg, Russia, tel. (343) 3754428, e-mail: anatolerm@yandex.ru

Рассматриваются и обобщаются результаты проведенных авторами экспериментальных исследований самопроизвольной межфазной конвекции (СМК) при массопереносе в системах жидкость-жидкость при жидкостной экстракции. Для обнаружения и характеристики самопроизвольной конвекции были разработаны и апробированы экспериментальные методики, которые позволяют адекватно определить локальные концентрации поверхностно-активных веществ на межфазной поверхности. В работе приведено подробное описание следующих методов обнаружения СМК: визуальных, кинетических, метода тест-массопереноса, метода корреляционной спектроскопии и способа обнаружения СМК, основанного на применении поверхностно-активных веществ, способных гасить СМК. Разработанные методики позволяют обнаруживать СМК, а также получать ее качественные и количественные характеристики.

Ключевые слова: гидродинамическая неустойчивость; жидкостная экстракция; интенсификация массопереноса; самопроизвольная межфазная конвекция; эффект Марангони.

Актуальной задачей теории и эксперимента является разработка и обоснование эффективных способов интенсификации процессов межфазного тепло-массообмена. Одним из таких способов, привлекающих в последнее время внимание исследователей, является проведение процессов разделения в режимах гидродинамической неустойчивости поверхности раздела фаз. Эта неустойчивость обусловлена появлением касательных напряжений, связанных с градиентами межфазного натяжения, образующихся за счет градиентов концентрации, температуры, электрических зарядов и т.д.

This article presents the results of experimental studies of spontaneous interfacial convection with the mass transfer in liquid-liquid extraction systems. For detection and characteristics of spontaneous convection experimental techniques was developed and tested, which allow the determining of surfactants local concentration on the interfacial surface. The paper contains a detailed description of the following detection methods: visual, kinetic, test of mass transfer, correlation spectroscopy and using of strong surface-active substances which are capable to suppress Marangoni convection. The developed techniques provide detection and receiving of interfacial convection characteristics.

Key words: convective instability; liquid-liquid extraction; Marangoni convection; mass transfer; surface-active substances

Возникающие в этих условиях конвективные течения в приповерхностной области сопровождаются образованием в ряде случаев упорядоченных и неупорядоченных гидродинамических структур. Это способствует быстрому обновлению поверхности и возрастанию коэффициентов массо-, теплообмена без увеличения движущих сил и поверхности раздела фаз. Названные эффекты существенно влияют на интенсивность процессов переноса тепла и массы через поверхность раздела фаз¹.

В настоящей работе рассматриваются и обобщаются результаты экспериментальных исследований самопроизвольной межфазной

Дата поступления 21.12.17

конвекции (СМК) при массопереносе в системах жидкость-жидкость при жидкостной экстракции². Для обнаружения и характеристики самопроизвольной конвекции были разработаны и апробированы экспериментальные методики, позволяющие адекватно определить локальные концентрации ПАВ на межфазной поверхности, и, кроме того, количественно оценить интенсивность «диффузионного режима» и режима самопроизвольной межфазной конвекции.

Явление СМК сопровождается видимой неустойчивостью поверхности, проявляющейся в виде волн, эрупций, ячеистой конвекции и т.д. Поэтому одним из первых методов обнаружения СМК был метод визуального наблюдения. В дальнейшем широкое распространение получил способ введения в исследуемую систему отражающих или светорассеивающих частиц (графит, тальк, алюминиевый порошок и т.д.) с последующей регистрацией их перемещения визуально, а также с помощью фото- и видеосъемки.

Более совершенными и надежными являются оптические методы, в которых используется высокочувствительная оптическая техника, позволяющая проводить исследования межфазной неустойчивости, не внося каких-либо дополнительных возмущений в систему и без изменения физико-химических свойств среды. На рис. 1 приведена фотография, полученная теневым методом, демонстрирующим межфазную турбулентность, возникающую при массопереносе масляной кислоты ($C_0 = 1$ кмоль/м³) из капли четыреххлористого углерода в водный раствор гидроксида натрия ($C_0 = 2.0$ кмоль/м³).

Рис. 1. Межфазная неустойчивость при массопереносе масляной кислоты из капли четыреххлористого углерода в водный раствор гидроксида натрия²

Чувствительным индикатором возникновения СМК является число Шервуда (Sh) — критерий подобия для массообмена, равный отношению конвективного переноса к диффузии.

Показателем возникновения СМК является резкое изменение числа Шервуда в координатах $Sh=f(Ma)$.

На рис. 2 представлены графики зависимости числа Шервуда (Sh) от числа Марангони (Ma) — безразмерной величины, характеризующей возможность возникновения в жидкости конвективных движений в результате термокапиллярного механизма. Участки кривых, параллельные оси абсцисс, соответствуют переходу к режиму СМК, при котором массоперенос в приповерхностной области осуществляется путем конвективной диффузии, вызывающей за счет более интенсивного обновления поверхности значительное усиление межфазного обмена. Первый излом на кривых (соответствующий бифуркации решения ($Sh=f(Ma)$)) происходит при критическом значении числа Марангони ($Ma_{кр}$). Дальнейшее увеличение числа Марангони может привести к нарушению устойчивости после первой бифуркации гидродинамических структур и переходу к новому конвективно-диффузионному режиму, наступающему при втором критическом значении числа Марангони $Ma_{кр2}$.

Рис. 2. Зависимость числа Шервуда от числа Марангони. Перенос уксусной кислоты в воду: 1 — из дихлорэтана ($C_0 = 0.8$ кмоль/м³); 2 — из бензола ($C_0 = 1.5$ кмоль/м³); 3 — из четыреххлористого углерода ($C_0 = 1.0$ кмоль/м³); 4 — перенос пропионовой кислоты из четыреххлористого углерода в воду ($C_0 = 2.0$ кмоль/м³).

Взаимное влияние диффузионных потоков при совместном массопереносе изучают в неравновесной термодинамике. В таких системах скорость переноса компонента, присутствующего в микроколичествах, оказывается зависящей от молекулярных транспортных свойств компонентов, присутствующих в макроколичествах, и может быть изменена по сравнению со значением, реализующимся в бинарной системе.

Диффузионный поток макрокомпонента вызывает изменения концентрационной движущей силы для микрокомпонента. При этом

эта сила может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от соотношения между транспортными и физическими свойствами обменивающихся фаз. Эти закономерности могут быть использованы для обнаружения и характеристики режимов массопереноса в условиях СМК (рис. 3) ^{3,4}.

Рис. 3. Кинетика массопереноса иода в присутствии (1) и в отсутствие (2) массопереноса уксусной кислоты из бензола в 4%-ный водный раствор

Известен способ обнаружения СМК в присутствии сильных ПАВ. Он основан на применении ПАВ, имеющих структуру адсорбционных слоев, способных гасить СМК, но не препятствовать протеканию массопереноса в диффузионном режиме. К таким ПАВ относятся яичный альбумин, поливиниловый спирт (с содержанием ацетатных групп 10,7%), олеиновая кислота.

На рис. 4 представлена кинетика массопереноса уксусной кислоты из четыреххлористого углерода в воду. Параллельный опыт проведен в присутствии $0,02 \text{ кмоль/м}^3$ поливинилового спирта. Как видно из рис. 4, в присутствии поливинилового спирта массоперенос протекает в диффузионном режиме, в то время как без ПАВ наблюдается характерное для СМК изменение коэффициента массопереноса.

Рис. 4. Кинетика массопереноса уксусной кислоты при $C_0=1 \text{ кмоль/м}^3$ из четыреххлористого углерода в воду: 1 — без ПАВ; 2 — в присутствии ПАВ (поливиниловый спирт)

Одним из альтернативных методов обнаружения и исследования СМК можно считать метод корреляционной спектроскопии ⁴. Суть метода состоит в измерении интенсивности светорассеяния и корреляционной функции при пропускании светового пучка через жидкую фазу, в которой возникают конвективные потоки. Для этих целей в работе использовался корреляционный спектрометр, в котором измерялась интенсивность и корреляционная функция рассеянного света на флуктуациях концентрации, либо на частицах. Источником монохроматического излучения служил гелий-неоновый лазер ЛГ-79. Изучаемые объекты помещались в цилиндрическую ячейку Льюиса. Рассеянный исследуемой средой свет под углом 120° принимался фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79. Импульсы с ФЭУ после обработки в усилителе-дискриминаторе поступали в коррелятор, где измерялась корреляционная функция.

В качестве примера была выбрана экстракционная система гептан-уксусная кислота-вода, в которой обнаружена и исследована кинетическим методом самопроизвольная межфазная конвекция. Массоперенос осуществлялся путем наслаивания $0,6 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты в гептане на слой воды. Таким образом, получалась двухфазная система с плоской границей раздела фаз.

При проведении исследования методом корреляционной спектроскопии в воду вводили мелкодисперсные частицы латекса (медианный радиус $r = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$), хорошо рассеивающие свет. Частицы не взаимодействовали с компонентами, не влияли на процесс, не участвовали в массопереносе, однако позволяли получать четкую интерференционную картину. Измерения проводили путем пропускания светового пучка через нижнюю фазу (вода+латекс). За начало отсчета принимали время начала наслаивания. Результаты изучения массопереноса кинетическим методом представлены на рис. 5.

Рис. 5. Коэффициент массопереноса в процессе СМК

Из рис. 5 видно, что СМК в данной системе развивается мгновенно с момента начала контакта фаз. С течением времени градиент концентрации уменьшается, и режим массопереноса уксусной кислоты меняется с СМК на режим конвективной диффузии. На графике $K_M(t)$ нелинейный участок соответствует режиму СМК, горизонтальный участок — диффузионному режиму. Точка перехода ($t_M=20$ мин) характеризует время окончания СМК.

На рис. 6 показана временная зависимость интенсивности массопереноса (H), полученная методом корреляционной спектроскопии. Для получения интенсивности массопереноса (H) регистрировали интерференционную картину, возникающую при прохождении светового пучка через исследуемую жидкую фазу. Конвективные потоки вызывали значительные градиенты показателя преломления и связанной с ним интерференционной картины. Интенсивность массопереноса H определялась как общее число пиков, проявляющихся на графике функции сигнала с фотодиода за 1 мин.

Рис. 6. Интенсивность массопереноса в процессе СМК

На рис. 7 показана временная зависимость интенсивности светорассеяния (I), полученная методом корреляционной спектроскопии.

В исследованной системе в условиях СМК наблюдались сильные колебания проходящего светового пучка. С течением времени интенсивность светорассеяния значительно снижалась, а при установлении диффузионного режима массопереноса происходили лишь небольшие колебания проходящего луча, интенсивность светорассеяния практически не изменялась. Значение времени $t_M=20$ мин, определенное интерференционным методом, хорошо согласуется со значением, полученным кинетическим методом.

Рис. 7. Интенсивность светорассеяния в процессе СМК

Выполненные эксперименты в системе жидкость-жидкость при экстракции показали, что вдоль свободной поверхности существует интенсивная концентрационная конвекция Марангони. Разработанные методики обнаружения и характеристики конвективных течений позволяют количественно находить аналитические локальные концентрации. Метод корреляционной спектроскопии незаменим при обнаружении СМК в системах, в которых аналитическое определение концентрации вещества методически или технически затруднено.

Литература

1. Ермаков С.А., Ермаков А.А., Степень Р.А., Судакова Г.В., Танганов Б.Б., Хромова П.Н., Чернов С.С., Шихарев С.В., Яковлева Е.Н. Техника и технология в XXI веке: современное состояние и перспективы развития.— Новосибирск: СИБПРИНТ, 2009.— 191 с.
2. Ermakov S.A., Ermakov A.A., Chupakhin O.N., Vaissov D.V. Mass transfer with chemical reaction in conditions of spontaneous interfacial convection in process of liquid extraction // Chemical engineering journal.— 2001.— V.84.— P.321-324.
3. Мостов Л.А., Ермаков С.А., Ермаков А.А., Артамонова Н.А. Кинетика массопереноса под а

References

1. Ermakov S.A., Ermakov A.A., Stepen R.A., Sudakova G.V., Taganov B.B., Khromova P.N., Chernov S.S., Shikharev S.V., Yakovleva E.N. *Tekhnika i tekhnologiya v XXI veke: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya* [Technology and technology in the 21st century: the current state and development prospects]. Novosibirsk, SIBPRINT Publ., 2009, 191 p.
2. Ermakov S.A., Ermakov A.A., Chupakhin O.N., Vaissov D.V. [Mass transfer with chemical reaction in conditions of spontaneous interfacial convection in process of liquid extraction]. *Chemical engineering journal*, 2001, vol.84, pp. 321-324.

- условиях самопроизвольной межфазной конвекции через плоскую границу раздела фаз // Журнал прикладной химии.— 2011.— Т.84, №12.— С.1968-1971.
4. Мостов Л.А., Ермаков С.А, Ермаков А.А. Идентификация режимов массопереноса вещества в условиях самопроизвольной межфазной конвекции в системе жидкость-жидкость // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».— 2012.— Т.55, №1.— С.111-114.
 5. Самохина С.П., Вайсов О.В., Пожарская Г.И., Ермаков С.А., Ермаков А.А. Исследование массопереноса в условиях межфазной конвекции методом корреляционной спектроскопии // Журнал физической химии.— 2000.— Т.74, №8.— С.1502-1505.
 3. Mostov L.A., Ermakov S.A, Ermakov A.A., Artamonova N.A. *Kinetika massoperenosa ioda v usloviyakh samoproizvol'noi mezhfaznoi konveksii cherez ploskuyu granitsu razdela faz* [Kinetics of mass transfer of iodine under conditions of spontaneous interfacial convection through a planar interface] *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2011, vol.84, no.12, pp.1968-1971.
 4. Mostov L.A., Ermakov S.A, Ermakov A.A. *Identifikatsiya rezhimov massoperenosa veshchestva v usloviyakh samoproizvol'noi mezhfaznoi konveksii v sisteme zhidkost'-zhidkost'* [Identification of mass transfer modes of a substance under conditions of spontaneous interfacial convection in a liquid-liquid system]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya «Khimiya i khimicheskaya tehnologiya»* [News of higher educational institutions. Series «Chemistry and Chemical Technology»], 2012, vol.55, no.1, pp.111-114.
 5. Samokhin S.P., Pozharskaya G.I., Vaisov D.V., Ermakov S.A., Ermakov A.A. [Mass transfer under conditions of interfacial convection by correlation spectroscopy]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol.74, no.8, pp.1357-1360.