

УДК 532.529.2

О ВЛИЯНИИ ТЕРМОДИФФУЗИИ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПРИ ОСТЫВАНИИ СТОЛБА БИНАРНОЙ ЖИДКОСТИ

Глухов Александр Федорович,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: glu@psu.ru.

Демин Виталий Анатольевич,

д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой теоретической физики Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: demin@psu.ru.

Третьяков Александр Владимирович,

магистр II года обучения направления «Физика конденсированного состояния вещества» Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: tretyakovgroup@yandex.ru.

Актуальность работы определяется необходимостью расширения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований в области макроскопических гидродинамических явлений в многокомпонентных жидких молекулярных смесях. Полученные результаты могут найти свое применение в ряде химических технологий, в том числе существенно изменить взгляды на процессы, связанные с глубокой переработкой, прогнозированием и безопасной утилизацией георесурсов.

Цель работы. Изучить явление термодиффузионного разделения сложных по составу жидкостей в тонких каналах при самопроизвольном остывании; сопоставить действие различных механизмов переноса – кратковременной тепловой конвекции, диффузии и термодиффузии на процессы перераспределения компонентов в водно-солевых растворах, заключенных в узких полостях. Предпринятое исследование было выполнено для объяснения возникновения существенной вертикальной стратификации разных по плотности компонентов смеси, что для водно-солевых растворов дает заметное изменение солёности среды по высоте канала.

Методы исследования. Для достижения поставленных целей использовались экспериментальные и теоретические методы, напрямую имитирующие рассматриваемые процессы: проведено сравнение экспериментальных данных концентрационных проб, взятых в ходе охлаждения и замораживания образцов, с результатами прямого численного моделирования, проведенного методом конечных разностей. Определение температурных полей осуществлялось с помощью метода термометрических измерений. Численная процедура основывалась на полных уравнениях термоконцентрационной конвекции с корректным набором граничных условий.

Результаты. Показано, что тепловая конвекция, диффузия и сильная положительная термодиффузия, характерная для водно-солевых растворов, могут привести к заметному продольному разделению жидких смесей в тонких вертикальных каналах при самопроизвольном остывании и последующем замерзании. В основе объяснения неожиданно сильного перераспределения компонентов лежит совместное синхронное действие двух специфических механизмов: термодиффузионного вытеснения примеси в пограничные слои к боковым стенкам столба жидкости и медленного крупномасштабного продольного конвективного течения. Подобные явления могут иметь место в искусственных гидрологических системах, реальных геологических процессах и технологических приложениях.

Ключевые слова:

Жидкие бинарные смеси, нормальная термодиффузия, конвективный перенос, разделение компонентов.

Введение

В неравномерно нагретых многокомпонентных жидких смесях неоднородности концентрации возникают за счет различных механизмов переноса, что может, например, заметно отражаться на последующем строении твердого массива при замерзании жидкости. Диффузионные процессы применяются в химической кинетике и технологии регулирования химических реакций, играют ключевую роль в ходе испарения и конденсации жидкостей. Так, известно, что для улучшения и изменения физико-химических свойств керамики используют метод диффузион-

ной сварки. Согласно технологической схеме диффузионной сварки и прессования керамики процесс образования сварного соединения происходит вследствие растворения керамики с образованием твердых растворов ее элементов в свариваемом металле.

В жидких средах среди механизмов переноса можно выделить главные, практически всегда присутствующие в ходе рассматриваемых процессов, – это диффузия и конвекция. Применительно к бинарным жидкостям указанные механизмы переноса учитываются следующим уравнением для концентрации примеси [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)C = D\Delta C,$$

где C – массовая концентрация примеси в объеме жидкости; D – коэффициент диффузии; \mathbf{V} – скорость элемента жидкости. Выписанное уравнение может быть представлено в обобщенной форме, через вектор плотности потока вещества. Эксперименты показывают, что конвективный перенос и диффузия – не единственные механизмы, отвечающие за перераспределение компонентов. Если неоднородности температуры становятся существенными, начинает проявляться так называемый термодиффузионный механизм переноса. Поток вещества, обусловленный термодиффузией, определяется в главном порядке точности градиентом температуры:

$$\mathbf{J} = -\rho D \frac{k_T}{T} \nabla T,$$

где ρ – плотность элемента жидкости. В качестве коэффициента пропорциональности выступает термодиффузионное отношение k_T , а отношение $\alpha = k_T/T$ традиционно называется термодиффузионным коэффициентом. Термодиффузионный коэффициент может быть как положительным, так и отрицательным [2]. Если тяжелый компонент перемещается в холодную область, то термодиффузия считается нормальной (положительной), и наоборот, если тяжелая составляющая смеси перераспределяется в области с более высокой температурой, то термодиффузия называется аномальной (отрицательной). Теория термодиффузионных эффектов в тройных и более сложных многокомпонентных молекулярных жидких смесях во многом строится подобно бинарным средам [3, 4]. В то же время экспериментальная работа по установлению значений термодиффузионных коэффициентов в многокомпонентных жидкостях чрезвычайно трудоемка и обстоятельных работ, содержащих достоверные результаты, не так много [5]. В случае, когда роль второго компонента играют коллоидные частицы, на их перераспределение в среде может оказывать определенное влияние поле тяжести [6–8]. Явление оседания частиц в физической гидродинамике называется седиментацией. Плотность седиментационного потока для концентрации частиц имеет вид $\mathbf{J} = \rho C U$ (U – скорость оседания). Для сферических частиц величина этой скорости вычисляется по известной формуле Эйнштейна: $U = D\Delta\rho V_0 g / k(T)$, где $\Delta\rho$ – разность плотностей несущей жидкости и материала частиц, V_0 – объем частицы, g – ускорение силы тяжести, k – постоянная Больцмана.

Бывают ситуации, когда все перечисленные механизмы играют существенную роль при формировании наблюдаемых концентрационно-конвективных эффектов. В работах [9, 10] была экспериментально и теоретически рассмотрена задача о движении магнитной жидкости на основе керосина в связанных каналах при подогреве снизу. Показано, что феррожидкость ведет себя подобно молеку-

лярным бинарным смесям с положительной термодиффузией. В «чистом» керосине без феррочастиц и дизельном топливе наблюдаются специфические перебросовые колебания, характерные для молекулярных бинарных жидких смесей с положительной термодиффузией [11]. Период перебросов в магнитной жидкости [9, 10] значительно превышает таковой в молекулярных бинарных смесях, а форма колебаний имеет прямоугольную форму. Объяснение опытных данных оказалось возможным с помощью расширенных уравнений тепловой конвекции для многокомпонентных смесей с учетом в уравнениях различных механизмов переноса: для молекулярной смеси – термодиффузии, а для феррочастиц – седиментации [10].

Однако проблематика корректного учета механизмов переноса примесей в жидкостях этими примерами не ограничивается. Существует множество задач, в которых причины, определяющие перераспределение компонентов в массивах вещества, до сих пор не выяснены. В работах [12–14] экспериментально исследовались процессы перераспределения концентрации компонентов в жидких смесях расплавов металлов и предложены определенные модели их расслоения. В этих работах исследовалось расслоение бинарных металлических расплавов в тонких стеклянных капиллярах. В экспериментах в основном использовались расплавы олова и свинца (Sn-Pb) с разными концентрациями, однако, аналогичные явления наблюдались и в расплавах индий-висмут (In-Bi). Было показано, что при выдержке расплава в вертикальных капиллярах распределение концентрации тяжелого компонента по длине канала зависит от высоты, не зависит от диаметра капилляра, обратным образом связано с температурой и стремится к определенному пределу при увеличении длительности эксперимента. Чем больше высота капилляра и ниже температура процесса, тем больше достигается разность концентраций на концах отвердевшего образца. Но при фиксированной высоте капилляра достигаемая разность концентраций стремится к пределу при любом увеличении длительности эксперимента.

Анализ этих работ позволяет заключить, что расслоение смесей, зафиксированное в разных по постановке экспериментах, действительно имеет место. Однако предлагаемые для объяснения теоретические модели [13, 14] не выдерживают критики. В частности, в работах [13, 14] утверждается, что из совокупности экспериментальных данных вытекает вывод о том, что эффект расслоения может быть объяснен только при условии «качественно иного взгляда на структуру и свойства металлических расплавов, и жидкостей вообще». Для объяснения расслоения в канале вдоль вертикали выдвигается гипотеза о существовании «сверхтекучих тонких слоев примесей металлов» на границе раздела «жидкий металл – стеклянный капилляр». С точки зрения авторов работ [13, 14] при температуре расплава имеет место «приповерхностная *сверхтекуче-*

честь» одного из компонентов, которая играет ключевую роль в необъяснимо быстром перераспределении примеси вдоль капилляра.

Эффекты, наблюдавшиеся в экспериментах [12–14], недостаточно систематизированы, и по ним сложно сделать какое-либо определенное заключение о природе явлений. Однако это не дает повода привлекать для объяснения экспериментов ничем не обоснованные гипотезы, типа наличия «сверхтекучести» одного из компонентов при температуре расплава. В качестве примера разумного и научно обоснованного объяснения эффекта перераспределения примеси в жидкости-носителе рассмотрим явление остывания тонкого столба бинарной жидкости с учетом классического эффекта термодиффузии. Покажем, что термодиффузия может приводить к желаемому перераспределению примеси в длинном вертикальном канале, так что разность концентраций между верхним и нижним торцами может достигать экспериментально фиксируемых значений.

Эксперимент

В экспериментах в основном использовались водные растворы сульфата натрия Na_2SO_4 . Соль перемешивалась с дистиллированной водой до получения однородной концентрации. Полученный раствор заливался в пластиковые трубки высотой от 62 до 156 мм и диаметром от 5 до 6 мм. Трубка закрывалась с торцов пробками и помещалась в сосуд с холодной водой с температурой от 0 до 20 °С. Через 5–30 мин выдержки трубка с раствором переносилась в водный термостат, нагретый до 50 °С, также на 5–30 мин. Проводилось от одного до пяти циклов «охлаждение-нагрев» либо при вертикальной ориентации трубки, либо при горизонтальном положении последней. По окончании опыта в верхней и нижней частях трубки с помощью шприца брались пробы жидкости для определения концентрации с помощью оптического рефрактометра ИРФ-454Б2М. В части опытов в центре трубки размещался один из спаев медь-константановой дифференциальной термопары с диаметром прово-

дов 0,1 мм, а другой спай укреплялся на стенке трубки. При помощи микровольтметра «Термодат 38В1» и компьютерной программы TermodatNet записывались температурные кривые прогрева и охлаждения образца (рис. 1), представляющие разность температур $\Theta(t)$ между точками вблизи центра трубки и около стенки.

Рис. 1, а показывает, что релаксация температурного поля в образце достаточно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от времени. Тепловую конвекцию, возникающую в объеме в первый момент после помещения образца в холодную или горячую воду, можно характеризовать числом Рэлея $\text{Ra} = g\beta_i\Theta R^3/\nu\chi \sim 4 \cdot 10^3$ (R – радиус трубки). При оценивании числа Рэлея использовались кинематическая вязкость $\nu = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, температуропроводность $\chi = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ и коэффициент теплового расширения воды $\beta_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$, взятые при температуре 25 °С.

Из термограмм рис. 1 видно, что заметные радиальные разности температур в объеме сохраняются весьма короткое время: ~ 1 мин. В остальное время температура в жидкости практически однородна и перенос компонентов раствора возможен только за счет концентрационной конвекции, если достаточные неоднородности состава смеси были сгенерированы, например, в результате термодиффузии. Водные растворы сульфата натрия характеризуются сравнительно большим положительным коэффициентом Sore – порядка 10^{-2} K^{-1} , а радиальные температурные градиенты в тонком пристеночном слое в начале переходного процесса весьма велики – больше чем 10^2 K/см . Время жизни концентрационных неоднородностей в жидкостях значительно больше, чем температурных, так как коэффициент диффузии сульфата натрия в воде на два порядка меньше коэффициента температуропроводности.

В табл. 1 приведены результаты измерения разности концентраций образцов, взятых в верхней (C_B) и нижней (C_H) частях трубки длиной $h = 120 \text{ мм}$ и диаметром $d = 6 \text{ мм}$, температура холодного термостата составляла 0 °С, а температура горячего термостата – 50 °С.

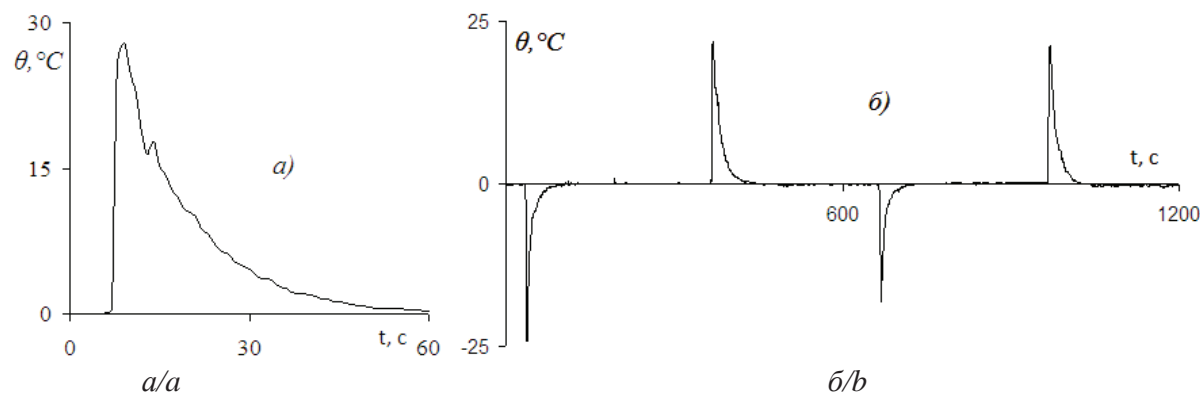


Рис. 1. Термограммы: а) кривая прогрева образца; б) термограмма опыта с двумя циклами «охлаждение-нагрев»

Fig. 1. Thermograms: a) the curve corresponds to the sample warming up; b) experimental thermogram with two circles of «heating-cooling»

Таблица 1. Разделение концентрации в вертикальных трубках высотой 120 мм

Table 1. Division of components in vertical channels with the height 120 mm

Описание опыта Experiment description	Средняя C_0 Average C_0	$(C_B - C_U)/C_0$ $(C_U - C_L)/C_0$
5 циклов: нагрев 5 мин, охлаждение 5 мин (50 мин) 5 cycles: 5 min heating, 5 min (50 min) cooling	11,4	0,011
3 цикла: нагрев 10 мин, охлаждение 10 мин (60 мин) 3 cycles: 10 min heating, 10 min (60 min) cooling	14,6	0,061
3 цикла: нагрев 30 мин, охлаждение 30 мин (180 мин) 3 cycles: 30 min heating, 30 min (180 min) cooling	14,0	0,068
3 цикла: нагрев 30 мин, охлаждение 30 мин (180 мин) 3 cycles: 30 min heating, 30 min (180 min) cooling	14,0	0,062

Из табл. 1 видно что, несмотря на короткое время жизни температурных неоднородностей, в объеме генерируются измеримые концентрационные неоднородности.

При вертикальной ориентации трубки эти неоднородности разносятся за счет концентрационной конвекции по вертикали. Вверху собирается более легкая часть раствора, а внизу – тяжелая. Вероятный механизм разделения – это термодиффузия в радиальном направлении из-за радиальных температурных неоднородностей при остывании или нагреве цилиндрического объема. Для трубок радиусом $R=3$ мм характерное время разделения можно оценить величиной $\tau=R^2/\pi D \sim 1$ час. Время жизни возникших неоднородностей исчисляется уже сутками, т. к. теперь релаксация происходит за счет молекулярной диффузии по вертикали на размере h , который намного превышает R : $(h/R)^2 \sim 1,6 \cdot 10^3$.

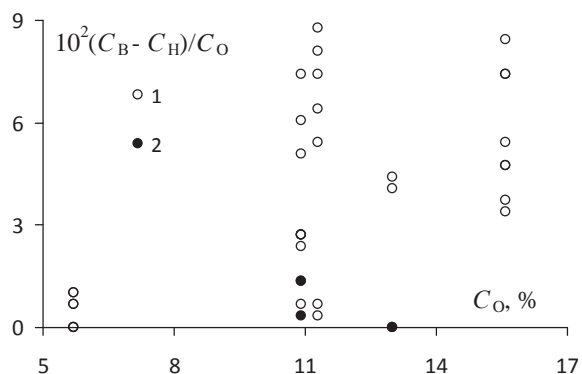


Рис. 2. Неоднородности концентрации раствора при замораживании: 1 – при вертикальной ориентации образца; 2 – при горизонтальной ориентации образца

Fig. 2. Inhomogeneity of solution concentration as a result of freezing: 1 – vertical orientation of the sample; 2 – horizontal orientation of the sample

Во второй серии экспериментов трубки с однородным раствором комнатной температуры размещались вертикально или горизонтально в камере морозильника и выдерживались там до полного замораживания образца. Затем образец доставался из камеры и от него отделялись кусочки по 5 мм с каждого из торцов. Кусочки плавилась на измерительном стекле рефрактометра – так определялась концентрация раствора. На рис. 2 приведены результаты этих опытов. Обращает на себя внимание значительный разброс значений полученных неоднородностей. Причина большого разброса пока осталась не выясненной, но уверенно можно сказать, что определяющей для величины неоднородности является ориентация образца. При вертикальной ориентации трубок в большинстве опытов генерировались неоднородности величиной до 9 % от средних значений. При замораживании раствора в горизонтальном положении трубки неоднородности не превышали 2 %.

Теоретическое описание

Рассмотрим однородный по температуре тонкий вертикальный столб бинарной жидкости с твердыми границами (рис. 3), для простоты имея в виду двумерную постановку задачи. В ходе численного моделирования границы полости будем считать твердыми и непроницаемыми для вещества, т. к. в описанных выше экспериментах бинарная водно-солевая смесь заключалась в полипропиленовую трубку. Будучи в начальный момент времени однородной по температуре, смесь находится в состоянии механического равновесия. В ходе остывания сердцевина столба жидкости имеет более высокую температуру, нежели окружающая среда, поэтому за счет неустойчивой стратификации в смеси сразу начинается крупномасштабное конвективное течение, приводящее к перераспределению примеси во всем объеме. Удивительно, но за короткое (порядка нескольких минут) время остывания жидкости термодиффузия успевает внести определенный вклад в процесс переноса примеси. Покажем, что поперечные градиенты температуры, генерируемые при остывании столба жидкости, достаточно велики, так что за это время примесь успевает перераспределиться к стенкам капилляра. Растворы солей NaCl и Na₂SO₄ в воде характеризуются положительной термодиффузией. Это означает, что тяжелый компонент стремится переместиться в области с более низкой температурой, т. к. поток примеси направлен противоположно градиенту температуры. После перемещения к боковым границам примесь подхватывается конвективным потоком и уносится к нижнему торцу. Иными словами, в условиях самостоятельного остывания вертикального столба жидкости в холодильнике примесь должна накапливаться вблизи нижнего торца, в то время как у верхнего торца должно иметь место обеднение жидкости-носителя тяжелым компонентом. Опи-

сание этого процесса заметно осложняется взаимным действием диффузии и тепловой конвекции.

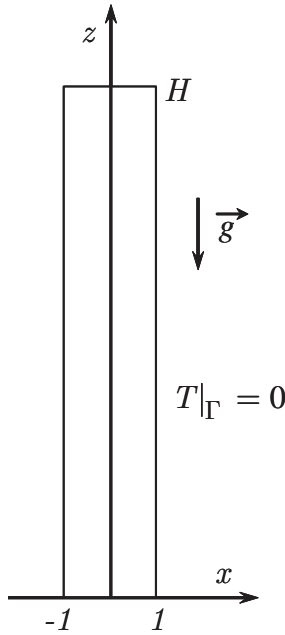


Рис. 3. Капилляр прямоугольной формы в поле тяжести, заполненный жидкой бинарной смесью

Fig. 3. Channel of the squared shape filled with the binary liquid in a gravity field

Для теоретического описания конвективных течений бинарной смеси будем использовать систему уравнений для несжимаемой жидкости, которая впервые была получена в работе [15], исходя из уравнений гидродинамики в приближении Буссинеска. Вывод, обсуждение области применимости этих уравнений и примеры задач можно найти в работах [16, 17]:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{V} + g(\beta_t T - \beta_c C) \gamma, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) T = \chi \Delta T, \quad \text{div} \mathbf{V} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) C = D(\Delta C + \alpha \Delta T). \quad (3)$$

Здесь \mathbf{V} , p , T , C – как и ранее, поля скорости, давления, температуры и концентрации тяжелой примеси. Параметры χ , ν и α – коэффициенты теплопроводности, кинематической вязкости и термодиффузии ($\alpha > 0$ отвечает нормальной термодиффузии, $\alpha < 0$ – аномальной). В уравнениях β_c и β_t – соответственно, коэффициенты зависимости плотности жидкости от концентрации и теплового расширения. В нашем случае $\beta_c > 0$, т. к. сульфат или хлорид натрия, рассмотренные в роли добавки, представляют собой тяжелый компонент.

За единицы измерения динамических и термодинамических характеристик выберем: расстояние – полутолщина канала $[d]$; температура – разность начальной температуры образца и холодильника $[\Theta]$; время – $[d^2/\nu]$; скорость – $[\nu/d]$; концентрация – $[\beta_t \Theta / \beta_c]$; давление – $[\rho \nu^2 / d^2]$.

Для удобства решения эволюционной краевой задачи введем новую переменную $F = C + \alpha T$, т. к. именно на производные от этой функции выставляются условия на границах полости. После процедуры обезразмеривания конвективные уравнения (1)–(3) в терминах функции тока ψ , вихря скорости φ и новой переменной F приобретают следующий вид:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \Delta \varphi - \frac{\text{Ra}}{\text{Pr}} \left(\frac{\partial T}{\partial x} (1 + \varepsilon) - \frac{\partial F}{\partial x} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) T = \frac{1}{\text{Pr}} \Delta T, \quad \frac{\partial F}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) F = \frac{1}{\text{Sc}} \Delta F + \frac{\varepsilon}{\text{Pr}} \Delta T. \quad (5)$$

Компоненты скорости связаны с функцией тока следующими соотношениями: $V_x = \partial \psi / \partial z$, $V_z = -\partial \psi / \partial x$. В уравнениях $\varphi = \Delta_{xy} \psi$ с точностью до знака – вихрь скорости.

Безразмерные параметры задачи

Система уравнений характеризуется набором стандартных безразмерных параметров:

$$\text{Pr} = \nu / \chi, \quad \text{Sc} = \nu / D,$$

$$\text{Ra} = g \beta_t \Theta d^3 / \nu \chi, \quad \varepsilon = \alpha \beta_c / \beta_t,$$

где Pr , Sc , Ra и ε – числа Прандтля, Шмидта, Рэлея и параметр разделения смеси. Параметры задачи выберем, опираясь на значения, реализованные в описанном выше эксперименте с раствором сульфата натрия. Возьмем типичную начальную разность температур между столбом жидкости и холодильником $\Theta = 20^\circ \text{C}$ в качестве характерной температуры для оценки числа Рэлея. Чтобы не усложнять задачу, величины кинематической вязкости и теплопроводности брались как для воды – число Прандтля $\text{Pr} = 7$. Для упрощения процедуры численного моделирования предполагалось, что вязкость не зависит от температуры. Геометрические параметры столба жидкости: $2d = 5$ мм, $h = 5$ см (условие $h \gg d$ выполняется хорошо, как и в эксперименте). Характерное значение числа Рэлея в ходе численного моделирования полагалось равными $\sim 10^3$. Использованное значение было ниже экспериментального, но численные расчеты, ввиду выбранной плоской геометрии, предполагают только качественное сравнение с опытами.

Водные растворы солей характеризуются относительно слабой диффузией. Для раствора Na_2SO_4 в воде коэффициент диффузии $D = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [18].

В силу малости диффузионного коэффициента числа Шмидта у подобных смесей велики и составляют примерно $Sc=10^3$. С другой стороны, известно, что водные растворы хлорида и сульфата натрия описываются положительной термодиффузией и весьма большими значениями термодиффузионного параметра, соответственно имеем $\varepsilon=0,3, 1,4$ [19].

Граничные и начальные условия. Методика расчета

В опытах жидкость была заключена в твердую, но эластичную оболочку, поэтому на скорость, как на торцах, так и на боковых границах, ставилось условие прилипания в каждый момент времени $V|_r=0$.

Начальная температура образца полагалась одинаковой во всем массиве, за исключением боковых границ и торцов. Температура массива в начальный момент времени была равна Θ . Температура граней задавалась равной нулю, как в холодильнике. Нормальная компонента потока вещества должна быть равна нулю на границах расчетной области $J_n=0$, поэтому на вспомогательную функцию F в каждый момент времени накладывалось граничное условие: $\partial F/\partial n|_r=0$. Поле концентрации примеси восстанавливалось в ходе расчета по формуле $C=F-\varepsilon T$.

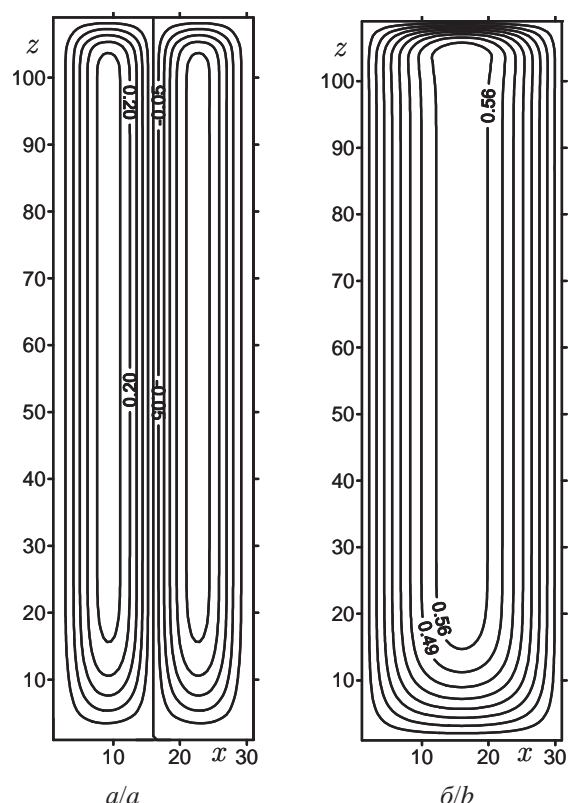


Рис. 4. Поля: а) $\psi(x,z)$; б) $T(x,z)$ в момент времени $t=2$

Fig. 4. Stream function and temperature fields: а) $\psi(x,z)$; б) $T(x,z)$ at the point of time $t=2$

Для решения поставленной задачи использовался метод конечных разностей. Алгоритм был

разработан в соответствии с явной схемой решения уравнений в частных производных и основан на двухполевой методике [20]. При аппроксимации производных по времени и производных по координатам использовались, соответственно, односторонние и центральные разности. Шаг по времени выбирался из соображения устойчивости численной процедуры. При решении уравнения Пуассона для функции тока в каждый момент времени применялся метод простых итераций. На границах полости для вычисления вихря скорости использовались формулы Тома. Рабочее количество узлов в сечении канала – 31×109 . Данное разбиение расчетной области позволяло разрешать на начальном этапе концентрационные пограничные слои вблизи границ. В ходе расчетов использовался метод установления. Компьютерный код был реализован на языке программирования FORTRAN-90. При проведении расчетов осуществлялась периодическая запись искомых полей на диск, что позволяло анализировать эволюцию полей в каждый момент времени.

Результаты численного моделирования

Расчеты для вертикального канала показывают, что за короткое время, порядка 10 мин, при остывании жидкости от комнатной температуры до 0°C термодиффузия успевает до момента рассасывания градиентов температуры осуществить кондуктивное перераспределение примеси от середины полости к ее боковым границам. Поля функции тока и температуры в некоторый промежуточный момент времени на стадии интенсивного остывания приведены на рис. 4.

Видно, что практически сразу после внесения капилляра в холодильник в жидкости возникает довольно интенсивное течение с подъемом в центре и нисходящим движением вдоль боковых границ. Вследствие крупномасштабного конвективного двухвихревого движения происходит дополнительный конвективный перенос примеси между верхним и нижним торцами канала. Результаты численного моделирования, представленные на рис. 4, получены для следующего набора параметров: число Рэлея $Ra=560$, термодиффузионный параметр $\varepsilon=0,3$ (что приблизительно соответствует раствору NaCl в воде), числа Прандтля и Шмидта, соответственно, $Pr=6,7$ и $Sc=1000$, длина полости $H=20$, толщина полости $d=2$.

Поля функции тока и температуры качественно не меняют своего вида с течением времени. Структура этих полей всегда отвечает двухвихревому движению. В этом смысле изменяется только интенсивность движения. В тоже время поле концентрации примеси сильно трансформируется, эволюционируя к определенному состоянию с продольной стратификацией. На рис. 5 приведены распределения концентрации тяжелого компонента в вертикальном сечении для приведенного выше набора параметров и двух разных моментов времени. Видно, что на начальном этапе примесь образу-

ет ярко выраженный пограничный слой вдоль вертикальных границ и слегка заметную обедненную примесью слоистую структуру у верхнего торца, которая затем размывается конвективным течением и становится более однородной.

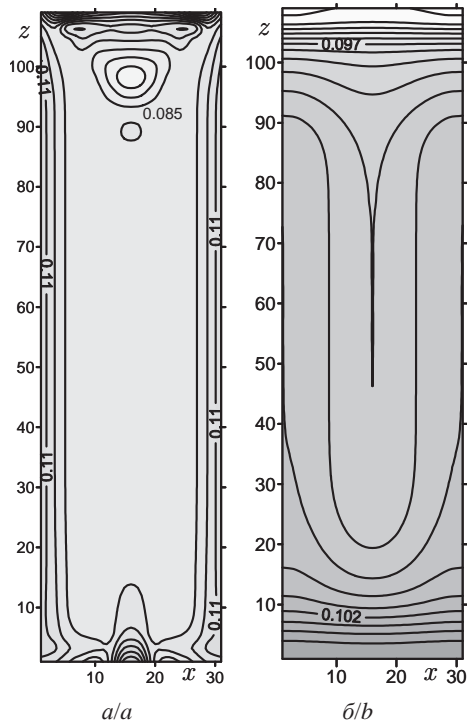


Рис. 5. Распределение концентрации примеси в вертикальном сечении в моменты времени: а) $t=8$; б) $t=75$

Fig. 5. Distribution of admixture concentration in a vertical cross section at two points of time: а) $t=8$; б) $t=75$

Рис. 5, а отвечает моменту времени с наиболее развитым течением. В конце процесса остывания разница в концентрации тяжёлой примеси между верхом и низом полости составляет порядка 10 % (рис. 5, б). График зависимости температуры в центре столба жидкости от времени, описывающий процесс остывания, приведён на рис. 6. Использование логарифмической шкалы для этой зависимости показывает, что температура изменяется с течением времени, как и ожидалось, по экспоненциальному закону.

Горизонтальный канал

В противоположность явлениям, наблюдавшимся в вертикальном канале, при самопроизвольном остывании горизонтального столба жидкости похожих аккумулятивных эффектов на торцах не возникает. Изучим теперь конвективные течения и массоперенос в горизонтальной полости с тем же соотношением сторон (рис. 7). Действие термодиффузии и конвекции теперь не синхронизировано, как ранее, в том смысле, что длинные горизонтальные грани и малая высота не дают развиваться крупномасштабной конвекции, которая могла бы организованно переносить примесь на большие расстояния в пределах полости, как, например, в наклонном слое [11]. Распределение концентрации тяжёлой примеси в вертикальном сечении горизонтального канала приведено на рис. 7, на котором видна разница между максимумом и минимумом, которая интегрально составляет на торцах в среднем не более 0,1 %. Результаты численного моделирования получены для того же набора параметров, Ra , Pr , Sc , ε , и соотношения сторон $H=2$, $d=20$.

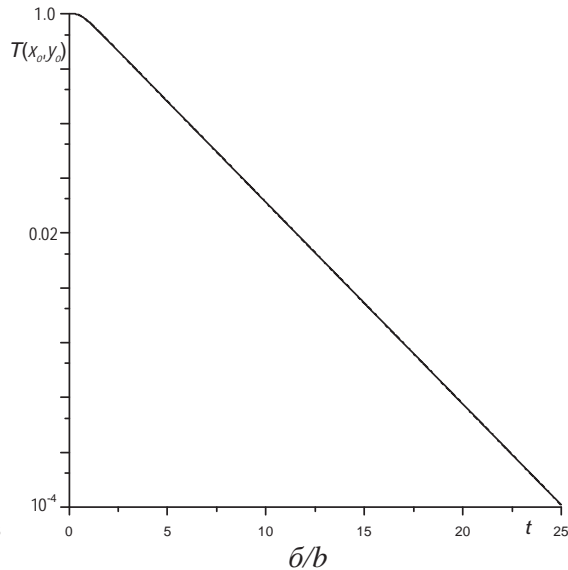
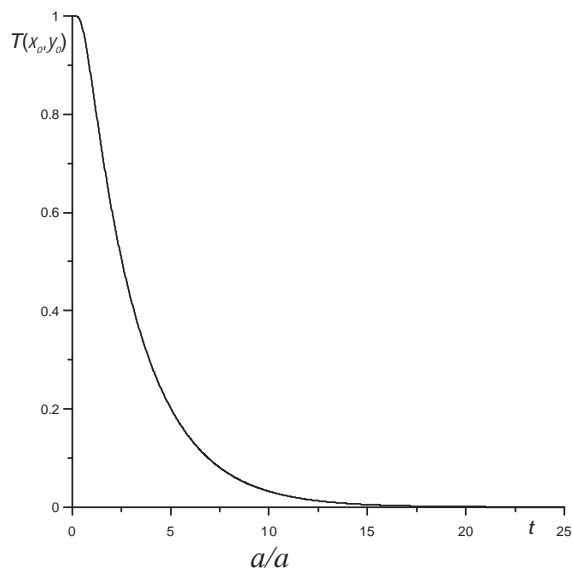


Рис. 6. График зависимости температуры в центре столба жидкости от времени: а) убывание температуры в реальном времени; б) в логарифмических единицах

Fig. 6. Dependence of temperature in the center of a channel on time: а) the temperature decreasing vs. real time; б) dependence on a logarithmic scale

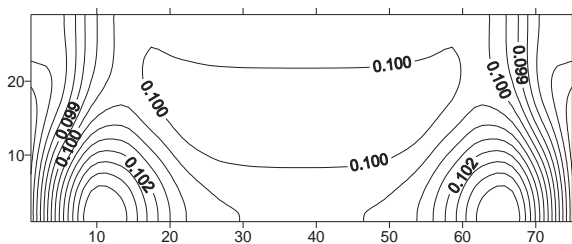


Рис. 7. Распределение концентрации в вертикальном сечении в момент времени $t=75$

Fig. 7. Distribution of admixture concentration in a vertical cross section at the point of time $t=75$

Для сравнения интенсивности конвекции в вертикальной и горизонтальной полостях приведём зависимость максимума функции тока в массиве от времени (рис. 8). Более высокое значение локальной мгновенной скорости имеет место в горизонтальном столбе жидкости, однако ввиду специфики геометрии конвекция в совокупности с термодиффузией не приводят к масштабному перераспределению примеси в полости.

Заключение

В работе проведено экспериментальное и численное моделирование процесса остывания жидкого стержня бинарной молекулярной смеси с учетом положительной термодиффузии в растворе. Проанализирован процесс результирующего действия конвективного, диффузионного и термодиффузионного перераспределения примеси в вертикальном и горизонтальном тонких каналах. Вычислены распределения полей скорости, температуры и концентрации примеси в каждый момент времени. Показано, что, несмотря на небольшие характерные времена остывания, термодиффузия может оказывать существенное влияние на про-

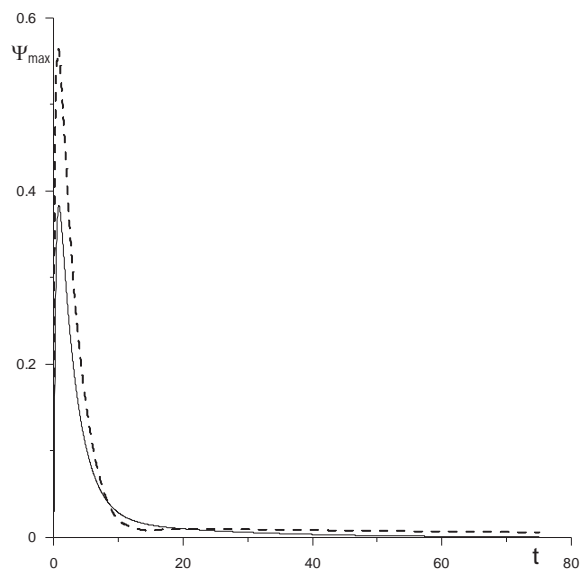


Рис. 8. Зависимость максимума функции тока в массиве от времени: штриховая линия – горизонтальный слой жидкости; сплошная линия – вертикальный столб жидкости

Fig. 8. Dependence of the stream function maximum on time: dashed line – horizontal fluid layer; solid line – vertical liquid column

цессы массопереноса, сопоставимое с конвективным и диффузионным механизмами. Из расчетов следует, что осязательное разделение смеси между торцами наблюдается в случае вертикального расположения столба жидкости при его остывании, что подтверждается экспериментально. В случае горизонтального расположения канала подобного перераспределения не наблюдалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 т. Т. 6. Гидродинамика. – М.: Физматлит, 2001. – 736 с.
2. Рыжков И.И. Термодиффузия в смесях: уравнения, симметрии, решения и их устойчивость. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 200 с.
3. Larre J.P., Platten J.K., Chavepeyer G. Soret effects in ternary systems heated from below // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 1997. – V. 40. – № 3. – P. 545–555.
4. Ryzhkov I.I., Shevtsova V.M. On thermal diffusion and convection in multicomponent mixtures with application to the thermogravitational column // Physics of Fluids. – 2007. – № 19. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/19/2/10.1063/1.2435619> (дата обращения: 15.05.2015).
5. Sechenyh V., Legros J.C., Shevtsova V. Measurements of optical properties in binary and ternary mixtures containing cyclohexane, toluene and methanol // J. of Chemical and Engineering Data. – 2012. – V. 57. – P. 1036–1043.
6. Donzelli G., Cerbino R., Vailati A. Bistable heat transfer in a nanofluid // Phys. Rev. Letters. – 2009. – V. 102. URL: <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.102.104503> (дата обращения: 15.05.2015).
7. Shliomis M.I., Smorodin B.L. Onset of convection in colloids stratified by the gravity // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71. URL: <http://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.71.036312> (дата обращения: 15.05.2015).
8. Traveling-wave convection in colloids stratified by gravity / B.L. Smorodin, I.N. Cherepanov, B.I. Myznikova, M.I. Shliomis // Phys. Rev. E. – 2011. – V. 84. URL: <http://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.84.026305> (дата обращения: 15.05.2015).
9. Глухов А.Ф., Путин Г.Ф. Конвекция магнитных жидкостей в связанных каналах при подогреве снизу // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 2010. – № 5. – С. 41–48.
10. Глухов А.Ф., Демин В.А., Попов Е.А. Тепловая конвекция магнитной наносuspension в узких каналах // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 2013. – № 1. – С. 41–51.
11. Глухов А.Ф., Демин В.А., Путин Г.Ф. Конвекция бинарной смеси в связанных каналах при подогреве снизу // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 2007. – № 2. – С. 13–23.
12. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66–73.
13. Uglev N.P., Gavrilin I.V. Mathematical model of a stratification of metal melts in capillaries // Journal of Physics: Conf. Series. – 2008. – V. 98. URL: <http://iopscience.iop.org/artic>

- le/10.1088/1742-6596/98/2/022013 (дата обращения: 15.05.2015).
14. Углев Н.П., Гаврилин И.В. Механизм равновесного функционального расслоения бинарных металлических расплавов в капиллярах // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург, 2011. – Т. 1. – С. 118.
 15. Шапошников И.Г. К теории конвективных явлений в бинарной смеси // Прикладная математика и механика. – Т. 17. – Вып. 5. – 1953. – С. 604–606.
 16. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. – М.: Наука, 1972. – 392 с.
 17. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Непомнящий А.А. Устойчивость конвективных течений. – М.: Наука, 1989. – 320 с.
 18. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. В 7 т. Т. 3. – М.: Химия, 1965. – 1008 с.
 19. Демин В.А. Конвективные сепараторы // Прикладная физика. – 2013. – № 4. – С. 60–67.
 20. Тарунин Е.Л. Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. – 225 с.

Поступила 04.09.2015 г.

UDC 532.529.2

ON THERMODIFFUSION INFLUENCE ON THE DOPANT DISTRIBUTION DURING THE FREEZING OF BINARY LIQUID COLUMN

Alexander F. Glukhov,

Perm State University, 15, Bukirev Street, Perm, 614990, Russia.
E-mail: glu@psu.ru

Vitaliy A. Demin,

Perm State University, 15, Bukirev Street, Perm, 614990, Russia.
E-mail: demin@psu.ru

Alexander V. Tretyakov,

Perm State University, 15, Bukirev Street, Perm, 614990, Russia.
E-mail: tretyakovgroup@yandex.ru

The relevance of the study is caused by the necessity of the extension of fundamental experimental and theoretical research in the field of macroscopic hydrodynamic phenomena in multicomponent liquid molecular mixtures. The results can be used in chemical technologies; they can change our point of view on the processes of deep waste water reclamation and safe utilization of geological resources.

The main aim is to investigate the phenomenon of liquid molecular mixtures separation in thin channels by means of thermodiffusion over the self-cooling procedure; to compare different mechanisms of transfer – convection of short duration, diffusion and thermodiffusion – on the process of the components redistribution in the thin columns filled with a water-salt solution. The undertaken investigation has been executed to explain the origination of appreciable vertical stratification of different components of the mixture that gives significant variability of water salinity along the channel height.

The methods used in the study: to fulfill the plan of our research the experimental and theoretical methods had been used that simulated physical processes under consideration: experimental data on concentration measurement which were taken during the freezing of the samples had been compared with the results of direct numerical modeling received by the finite difference method. The measurement of temperature fields was realized with the help of thermocouple technique. Numerical procedure was based on the full equations system of thermohaline convection.

The results. The authors have shown that thermal convection, diffusion and strong positive thermodiffusion typical for the water-salt solutions can lead to the evident longitudinal division on components in the thin vertical channels filled with liquid mixtures over the self-cooling process and following freezing. The explanation of the strong longitudinal division in the liquid mixtures is based on the joint effect of two different physical mechanisms. There are thermodiffusion displacement of the admixture to the boundary layers of the channel and the large-scale axial convective flow. The similar phenomena could take place in artificial hydrological systems, natural geological processes and technological applications.

Key words:

Liquid binary mixtures, normal thermodiffusion, convective transfer, division into components.

REFERENCES

- Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika* [Theoretical physics. Vol. 6. Fluid dynamics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 736 p.
- Ryzhkov I.I. *Termodiffuziya v smesyakh: uravneniya, simmetrii, resheniya i ikh ustoychivost* [Thermodiffusion in mixtures: equations, symmetry, solutions and its stability]. Novosibirsk, SO RAN Press, 2013. 200 p.
- Larre J.P., Platten J.K., Chavepeyer G. Soret effects in ternary systems heated from below. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 1997, vol. 40, no. 3, pp. 545–555.
- Ryzhkov I.I., Shevtsova V.M. On thermal diffusion and convection in multicomponent mixtures with application to the thermogravitational column. *Physics of Fluids*, 2007, no. 19. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/19/2/10.1063/1.2435619> (accessed 15 May 2015).
- Sechenyh V., Legros J.C., Shevtsova V.M. Measurements of optical properties in binary and ternary mixtures containing cyclohexane, toluene and methanol. *J. of Chemical and Engineering Data*, 2012, vol. 57, pp. 1036–1043.
- Donzelli G., Cerbino R., Vailati A. Bistable heat transfer in a nanofluid. *Phys. Rev. Letters*, 2009, vol. 102. Available at: <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.102.104503> (accessed 15 May 2015).
- Shliomis M.I., Smorodin B.L. Onset of convection in colloids stratified by the gravity. *Phys. Rev. E.*, 2008, vol. 71. Available at: <http://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.71.036312> (accessed 15 May 2015).
- Smorodin B.L., Cherepanov I.N., Myznikova B.I., Shliomis M.I. Traveling-wave convection in colloids stratified by gravity. *Phys. Rev. E.*, 2011, vol. 84. Available at: <http://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.84.026305> (accessed 15 May 2015).
- Glukhov A.F., Putin G.F. Konveksiya magnitnykh zhidkostey v svyazannykh kanalakh pri podogreve snizu [Convection of magnetic liquids in connected channels under the heating from below]. *Izv. RAN. Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, 2010, no. 5, pp. 41–48.
- Glukhov A.F., Demin V.A., Popov E.A. Teplovaya konveksiya magnitnoy nanosuspensii v uzkiykh kanalakh [Thermal convection of magnetic nanosuspension in narrow channels]. *Izv. RAN. Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, 2013, no. 1, pp. 41–51.
- Glukhov A.F., Demin V.A., Putin G.F. Konveksiya binarnoy smesi v svyazannykh kanalakh pri podogreve snizu [Convection of binary mixture in connected channels under the heating from below]. *Izv. RAN. Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, 2007, no. 2, pp. 13–23.
- Gavrilin I.V. Sedimentatsionnyy eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [Sedimentation experiment over the investigation of liquid melts]. *Izv. AN SSSR. Metall*, 1985, no. 2, pp. 66–73.
- Uglev N.P., Gavrilin I.V. Mathematical model of a stratification of metal melts in capillaries. *Journal of Physics: Conf. Series*, 98, 2008, vol. 98. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/98/2/022013> (accessed 15 May 2015).
- Uglev N.P., Gavrilin I.V. Mekhanizm ravnovesnogo funktsionalnogo rassloeniya binarnykh metallicheskiykh rasplavov v kapillyarakh [Mechanism of functional equilibrium division of binary metal melts in capillary]. *Trudy XIII Rossiyskoy konferentsii «Stroeniye i svoystva metallicheskiykh i shlakovykh rasplavov»* [Proc. 13th Rus. Conf. The structure and properties of metal and slag melts]. Vol. 1. Ekaterinburg, 2011. pp. 118.
- Shaposhnikov I.G. K teorii konvektivnykh yavleniy v binarnoy smesi [About the theory of convective phenomena in binary mixtures]. *Prikladnaya Matematika i Mekhanika*, 1953, vol. 17, iss. 5, pp. 604–606.
- Gershuni G.Z., Zhukhovitskiy E.M. *Konvektivnaya ustoychivost neszimaemoy zhidkosti* [Convective stability of incompressible fluids]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 392 p.
- Gershuni G.Z., Zhukhovitskiy E.M., Nepomnyashchiy A.A. *Ustoychivost konvektivnykh techeniy* [Stability of convective flows]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 320 p.
- Spravochnik Khimika* [Hand-book of a Chemist]. Ed. by B.P. Nikolskiy. Vol. 3. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 1008 p.
- Demin V.A. Konvektivnye separatory [Convective separators]. *Prikladnaya Fizika*, 2013, no. 4, pp. 60–67.
- Tarunin E.L. *Vychislitelnyy eksperiment v zadachakh svobodnoy konveksii* [Numerical experiment in the problems of free convection]. Irkutsk, Irkutsk university Publ. house, 1990. 225 p.

Received: 4 September 2015.