

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ.
Часть 2. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
(обзор)**

©2020 г. ^{1,2}И. М. Абдулагатов*, ³П. В. Скрипов

¹Институт геотермии и возобновляемых источников энергии, Филиал объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация

³Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

* ilmutdina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г. Прошла рецензирование 28.02.2020 г.
Принята к публикации 28.02.2020 г.

Рассмотрены экспериментальные основы и некоторые аспекты теории и моделирования транспортных свойств (теплопроводность, вязкость, коэффициент термодиффузии) флюидов в критической и сверхкритической областях. Подробно проанализирована информация о критической аномалии теплопроводности (теория и эксперимент). Приведена краткая историческая справка о первых экспериментах по теплопроводности в критической области, выполненных, главным образом, советскими исследователями. Рассмотрены особенности измерения теплопроводности в критической области и различные интерпретации ее критических аномалий. Обсуждены различные подходы к описанию критической аномалии транспортных свойств сверхкритических флюидов, в первую очередь, кроссоверный подход. Показана возможность представления критических аномалий теплопроводности, описываемых на основе теории связанных мод динамических критических явлений, в упрощенном варианте с двумя критическими амплитудами и с одним «cutoff» параметром \bar{q}_D (граничным значением волнового числа), характерным для конкретной жидкости. На основе принципа соответственных состояний развита процедура определения этих специфических параметров. Это позволило разработать универсальный способ описания критических аномалий транспортных свойств сверхкритических флюидов. В импульсном эксперименте обнаружены условия, при которых аномалии свойств не проявляются.

К л ю ч е в ы е с л о в а: теплопроводность, критические амплитуды, критическая точка, сверхкритический флюид, кроссоверная модель, коэффициент теплоотдачи.

ВВЕДЕНИЕ

К определению коэффициента теплопроводности как типичного коэффициента переноса предъявляются повышенные требования в плане выбора условий постановки опыта и их поддержания в режиме продолжительных измерений. Данное обстоятельство продиктовано сутью измерительной процедуры тепловой проводимости вещества. В этой связи достоверность результатов определяется не только точностью измерения переменных (в стационарных методах, применяемых в критической области, измеряются длины отрезков и разности потенциалов, используемые для определения разности

температур), но и степенью приближения условий опыта к требованиям модели, в рамках которой осуществляется пересчет первичных данных в значения теплопроводности. Ключевым требованием в рассматриваемом контексте является обеспечение неподвижности среды в измерительном объеме. Осуществление этого требования именно в окрестности критической точки представляет серьезную проблему, что отмечалось большинством исследователей (см., например, работы [1, 2] и библиографию в них). Поиск пути подавления конвекции вылился в тенденцию к уменьшению характерного размера измерительной ячейки и величины температурного напора. Наибольшая последовательность при согласовании условий опыта и требований модели была проявлена, по нашему мнению, Michels & Sengers [3]. Их «триптих» статей по измерению теплопроводности диоксида углерода [3–5] стал классическим. Не исключено, что возможность полного решения данной проблемы лежит вне «зоны ответственности» экспериментатора. На принципиальную неустранимость движения среды в окрестности критической точки указывали, в частности, Полежаев с соавторами [6]. Их выводы основывались на результатах утонченной работы, выполненной в условиях орбитального полета [7].

Естественным результатом многообразия факторов, влияющих на чистоту эксперимента в окрестности критической точки, стала многолетняя дискуссия о наличии/отсутствии пика коэффициента теплопроводности в ближней закритической области [2, 8–10]. Ее промежуточным итогом стало принятие коррекции табличных стандартов коэффициентов переноса для воды и диоксида углерода, в первую очередь, теплопроводности [11, 12]. Вследствие коррекции, значения числа Прандтля в критической области оказались существенно (до двух и более раз) снижены. Тем самым, новый стандарт потребовал пересмотра наработанных теплофизиками, в том числе, советскими (см., например, фундаментальную работу Курганова с соавторами [13]), подходов к оценке теплообмена при давлениях выше критического в таких практически важных направлениях, как теплоэнергетика.

Ниже последовательно рассмотрены данные по теплопроводности воды, диоксида углерода, аммиака [9, 14–20] и некоторых других веществ, а также данные по теплообмену в условиях естественной конвекции¹ диоксида углерода и гексафторид серы при до- и сверхкритических параметрах вещества [21–24]. В отличие от результатов по теплопроводности сверхкритических флюидов, пик значений коэффициента теплоотдачи на закритических изобарах/изотермах регистрировался практически всеми исследователями. Его существование сомнений не вызывает и традиционно связывается с явлениями повышения теплоемкости и конвективной подвижности среды в окрестности критической точки, рассмотренными выше. Обсуждение представленных ниже экспериментальных данных по теплоотдаче направлено, в основном, на выяснение возможности применения данного эффекта в практических приложениях.

Критические аномалии теплопроводности молекулярных жидкостей в критической области

В стационарных опытах [4, 8, 9, 16–20, 25–27] и теоретических исследованиях [28–33] показано, что теплопроводность жидкостей существенно увеличива-

¹Анализ современного состояния исследований теплообмена в условиях вынужденной конвекции теплоносителя при сверхкритических давлениях выполнен в [13].

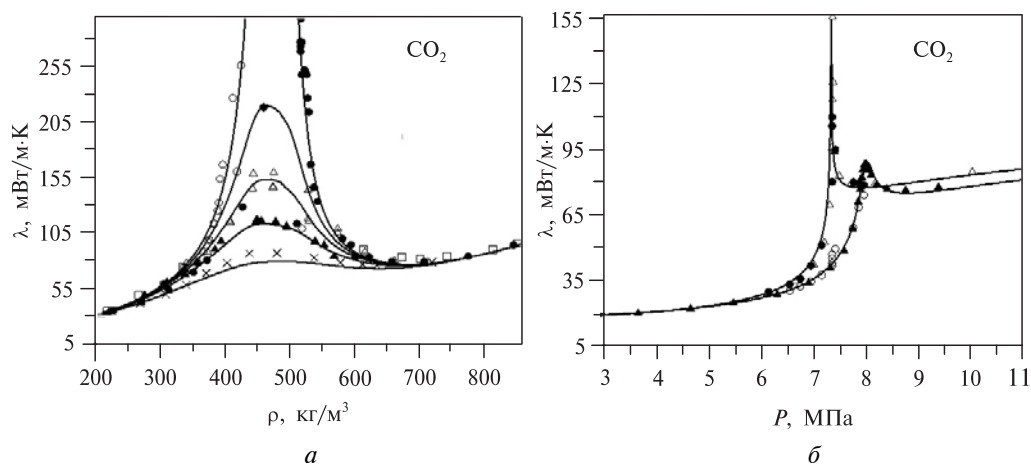


Рис. 1. Измеренные и рассчитанные значения теплопроводности CO_2 вдоль сверхкритических изотерм в зависимости от плотности (а) и давления (б). Символы представляют собой экспериментальные значения из базы данных [35]; сплошные кривые рассчитаны по уравнению [36] (REFPROP [37])

ется вблизи их критической точки жидкость—пар (см. рис. 1). Для объяснения этого явления наблюдаемая в опыте теплопроводность λ представляется как сумма аномальной составляющей $\Delta\lambda_C$, вызванной наличием крупномасштабных критических флуктуаций, и фоновой или регулярной части λ_b , которая является теплопроводностью и которую следует ожидать в отсутствие критических флуктуаций [34]:

$$\lambda = \Delta\lambda_C + \lambda_b. \quad (1)$$

Вклад критической части $\Delta\lambda_C$ теплопроводности является существенным в довольно широком диапазоне плотностей и температур в сверхкритической области. Это явление проиллюстрировано на рис. 2 и рис. 3, где в качестве примера показаны диапазоны плотности, температуры и давления, в которых критическое возрастание теплопроводности дает более 1 % фактической теплопроводности для CO_2 [38] и H_2O [39].

Как видно из рис. 2 и 3, критический рост теплопроводности в сверхкритической области является значительным в широком диапазоне приведенных плотностей $0,06 < \rho/\rho_C < 2,27$ и температур $0,81 < T/T_C < 1,44$. Явление критического роста теплопроводности в широком диапазоне T и P в сверхкритической области наблюдалось для всех чистых веществ. Следовательно, явление критической аномалии теплопроводности представляет не только научный интерес, но также должно учитываться и в практических применениях сверхкритических флюидов, например, в циклах выработки электроэнергии и охлаждения, в сверхкритических флюидных технологиях [40].

Теоретическое описание критических аномалий теплопроводности $\Delta\lambda_C$ было проведено рядом авторов [25, 28, 29, 41—46]. Разработанные методы были применены для обобщения экспериментальных данных по теплопроводности различных веществ в критической и сверхкритической областях. В работе [41] приведена общая процедура описания критических аномалий теплопроводности большого количества молекулярных жидкостей для практических применений,

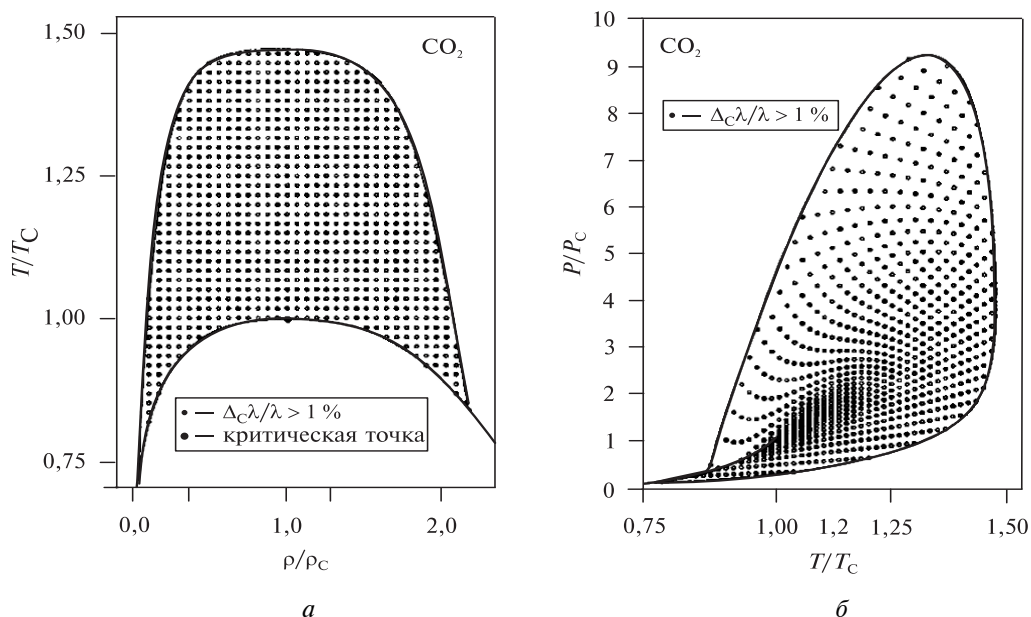


Рис. 2. Вклад критических аномалий в теплопроводность сверхкритического диоксида углерода в приведенных диапазонах плотности (ρ), температуры (T) и давления (P) относительно их критических значений ρ_c , T_c , P_c , где вклад критических аномалий в теплопроводность превышает 1% от наблюдаемого значения [38]

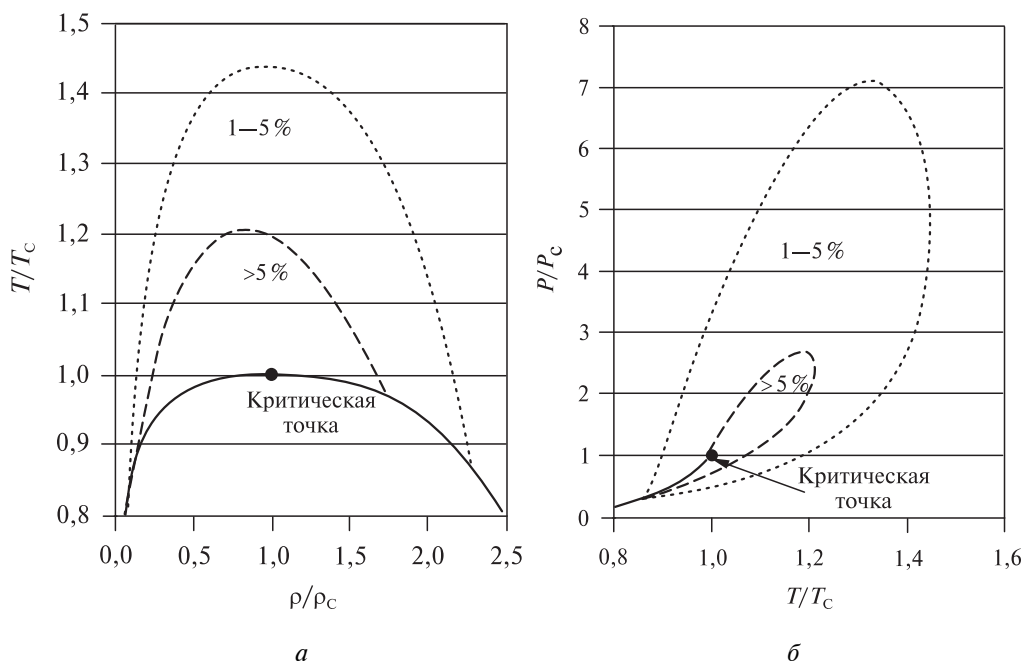


Рис. 3. Приведенные диапазоны плотности (ρ), температуры (T) и давления (P) воды относительно их значений в критической точке, где критический вклад в теплопроводность превышает 1% и 5% [39]

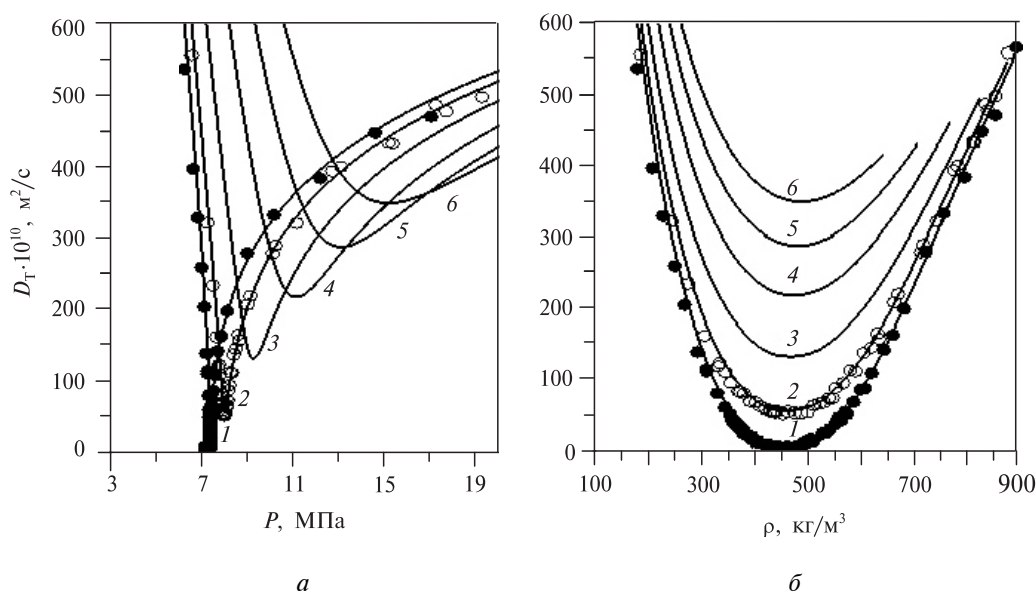


Рис. 4. Измеренные и рассчитанные значения температуропроводности диоксида углерода вдоль сверхкритических изотерм в зависимости от давления (*a*) и плотности (*б*). Символы — экспериментальные значения теплопроводности CO_2 из базы данных [35]; сплошные кривые рассчитаны по стандартному уравнению (REFPROP [37]):
1 — 304,45 К; 2 — 307,97 К; 3 — 315,15 К; 4 — 325,15 К; 5 — 335,15 К; 6 — 345,15 К

включая жидкости, для которых доступна только ограниченная экспериментальная информация. В частности, в работе [47] рассмотрено упрощенное решение, первоначально разработанное авторами [28], которое связывает критические аномалии теплопроводности с термодинамическими свойствами жидкости, с корреляционной длиной дальнедействующих критических флуктуаций и с «cutoff» параметром — граничным значением волнового числа \bar{q}_D . Этот параметр определяется следующим образом: волновое число, которое меняется в пределах от 0 до ∞ , в случае критических флуктуаций ограничивают («обрезают») определенным значением, которое характеризует конкретную жидкость.

Скорость затухания критических флуктуаций во флюидах вблизи критической точки жидкость—пар определяется их температуропроводностью $D = \lambda / \rho C_p$, где ρ — плотность, а C_p — изобарная теплоемкость. Согласно разделению теплопроводности (см. уравнение 1) на критическую и регулярную составляющие, это подразумевает соответствующее разделение температуропроводности на критический ΔD_C ($\Delta D_C = \Delta \lambda_C / \rho C_p$) и регулярный D_b вклады [34]: $D = \Delta D_C + D_b$.

В критической точке оба вклада, а следовательно, и значение D обращаются в ноль. Это явление получило название критического замедления флуктуаций (см. рис. 4).

Регулярный член D_b представляет собой классический вклад в замедление критических флуктуаций, при которых коэффициент диффузии уменьшается пропорционально C_p^{-1} , $D_b = \lambda_b / \rho C_p$. Сдвиговая вязкость η также содержит критическую $\Delta \eta_C$ и регулярную η_b составляющие

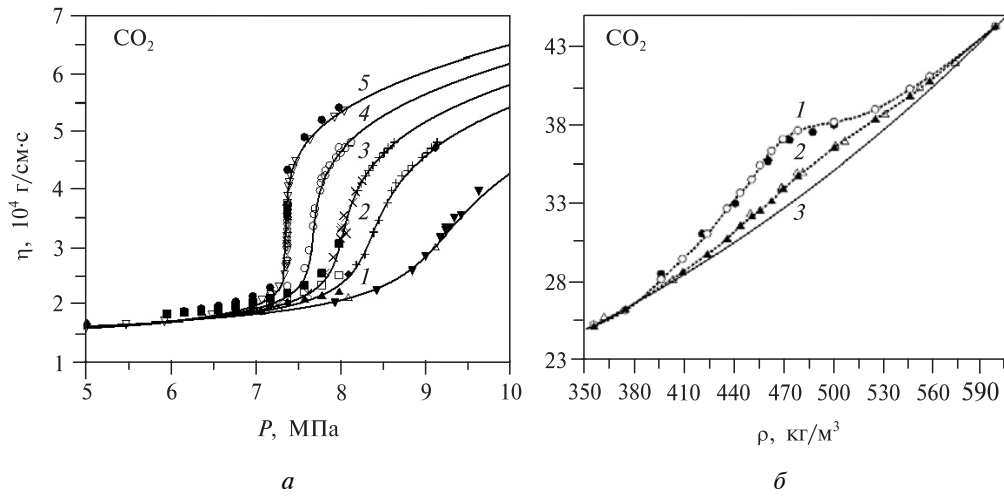


Рис. 5. Измеренные и рассчитанные значения вязкости диоксида углерода вдоль сверхкритических изотерм. Символы — экспериментальные значения вязкости CO_2 из базы данных [35]; сплошные кривые рассчитаны по стандартному уравнению Laesecke и Muzny [49] (REFPROP [37]):

a — зависимость от давления (*1* — 315,15 К; *2* — 310,15 К; *3* — 308,15 К; *4* — 306,15 К; *5* — 304,19 К),
б — зависимость от плотности (*1* — 304,25 К; *2* — 305,15 К; *3* — 343,15 К)

$$\eta = \Delta\eta_C + \eta_b.$$

В отличие от критического роста теплопроводности $\Delta\lambda_C$, критические аномалии вязкости слабые и ограничены узким диапазоном температур вблизи критической точки [48] (см. рис. 5).

Теория связанных мод динамических критических явлений [30, 31] предсказывает поведение критических вкладов в температуропроводность и сдвиговую вязкость в виде системы связанных интегральных уравнений

$$\Delta_C D(q) = \frac{\Delta_C \lambda(q)}{\rho C_P(q)} = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 \rho} \int_0^{q_D} d\mathbf{k} \left[\frac{C_P(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|)}{C_P(q)} \right] \frac{\sin^2 \theta}{k^2 \eta(k) / \rho + |\mathbf{q} - \mathbf{k}|^2 D(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|)}, \quad (2)$$

$$\Delta_C \eta(q) = \frac{1}{2q^2} \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int_0^{q_D} d\mathbf{k} C_P(k) C_P(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \left[\frac{1}{C_P(k)} - \frac{1}{C_P(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|)} \right] \times \\ \times \frac{k^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}{k^2 D(k) + |\mathbf{q} - \mathbf{k}|^2 D(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|)}, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, θ и ϕ — азимутальные и полярные углы волнового вектора \mathbf{k} относительно \mathbf{q} .

Из-за дальнедействующего характера критических флуктуаций необходимо учитывать зависимость ΔD_C и $\Delta \eta_C$ от волнового числа q флуктуаций. Интегрирование производится по всем значениям волнового вектора $k = |\mathbf{k}|$ вплоть до максимального значения q_D , соответствующего масштабу длины, которая разделяет дальнедействующие критические флуктуации, где применима теория

связанных мод, и короткодействующие флуктуации. Как можно заметить, D , η и C_P зависят только от величины волнового вектора критических флуктуаций. Чтобы рассчитать критические вклады в экспериментально наблюдаемую температуропроводность, теплопроводность и сдвиговую вязкость, нужно решить систему уравнений (2) и (3) в гидродинамическом пределе $q \rightarrow 0$. При асимптотическом приближении к критической точке выражение для ΔD_C переходит к закону Стокса—Эйнштейна

$$\Delta D_C(q) = \Delta D_C(0) \approx \frac{R_D k_B T}{6\pi\eta\xi}, \quad (4)$$

где ξ — корреляционная длина и R_D — универсальное соотношение между динамическими амплитудами [31, 32]. Согласно различным теоретическим оценкам, значения R_D лежат в интервале от 1,0 [30, 31] до 1,065 [46, 50–52]. В асимптотической близости к критической точке вязкость ведет себя как [53]

$$\eta = \eta_q(Q\xi)^z, \quad (5)$$

где z — универсальный динамический критический показатель, Q — системно-зависимый коэффициент.

Асимптотическая оценка по уравнению (3) дает значение $z = 8/15\pi^2 = 0,054$ [42]. В настоящее время принятым значением динамического критического показателя является $z = 0,068$ [54, 55]. Критические аномалии вязкости достаточно слабые, поэтому в задачах практического применения ими можно пренебречь. Следовательно, в уравнении (2) переменную $\eta(k)$ приближенно можно заменить на $\eta \approx \eta_b$, которая не зависит от волнового числа k . Это приближение разъединяет два интеграла связанных мод и в пределе $q \rightarrow 0$ уравнение (2) сводится к виду

$$\Delta D_C(q) = \frac{\Delta\lambda_C}{\rho C_P} \approx \frac{R_D k_B T}{(2\pi)^3 \eta} \int_0^{q_D} d\mathbf{k} \left[\frac{C_P(k)}{C_P(0)} \right] \frac{k^2 \sin^2 \theta}{1 + \rho D(k)/\eta}. \quad (6)$$

В уравнении (6) мы ввели универсальную динамическую амплитуду R_D , так что оно воспроизводит асимптотическое поведение ΔD_C вблизи критической точки. Вблизи критической точки $\rho D(k)/\eta$ в подынтегральном выражении уравнения (6) становится очень малым, поскольку коэффициент температуропроводности обращается в ноль в критической точке. Вдали от критической точки его вклад является положительным. Следовательно, пренебрежение этим членом приводит к завышению значения самого интеграла. Поскольку этот член никогда не становится большим, можно компенсировать завышение путем интегрирования до более низкого значения волнового числа $\bar{q}_D < q_D$:

$$\Delta D_C(q) = \frac{\Delta\lambda_C}{\rho C_P} \approx \frac{R_D k_B T}{(2\pi)^3 \eta} \int_0^{\bar{q}_D} d\mathbf{k} \left[\frac{C_P(k)}{C_P(0)} \right] \frac{\sin^2 \theta}{k^2}. \quad (7)$$

Интересно отметить, что уравнение (6) идентично простому интегралу связанных мод, первоначально рассмотренному Kawasaki [30] и Ferrell [56], за исключением наличия конечного верхнего волнового числа \bar{q}_D обрезания.

Сохранение конечного верхнего предельного числа является существенным и необходимым фактором получения физически реалистичного описания неасимптотического критического поведения теплопроводности. Для интегрирования соотношения (7), зависимость теплоемкости $C_p(k)$ от волнового числа определялась через изотермическую сжимаемость $\chi = \rho(\partial\rho/\partial P)_T$, используя известное термодинамическое соотношение — см. ниже уравнение (16) — и уравнение Орнштейна—Цернике. Используя некоторые приближения, авторы [29] пришли к представлению критической аномалии теплопроводности в виде

$$\Delta\lambda_C = \rho C_p \Delta D_C(q) \approx \frac{\rho C_p R_D k_B T}{6\pi\eta\xi} Y(\bar{q}_D \xi), \quad (8)$$

где $Y(\bar{q}_D \xi)$ есть кроссоверная функция, определяемая как

$$Y(y) = \frac{2}{\pi} \left\{ \left[(1 - k^{-1}) \arctan(y) + k^{-1}y \right] - \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{y^{-1} + y^2 \rho_c^2 / 3\rho^2}\right) \right] \right\} \quad (9)$$

$$\text{и } k = \frac{C_p}{C_v}.$$

В пределе $y = \bar{q}_D \xi \rightarrow \infty$ уравнение (6) воспроизводит асимптотическое поведение $\Delta\lambda_C$ в соответствии с уравнением (4).

Интегралы связанных мод (2) и (3) не обращаются в ноль вдали от критической точки, поскольку связанные моды учитывают так называемые вклады «длинного хвоста» в транспортные свойства вдали от критической точки, содержащиеся в регулярной части теплопроводности λ_b . Второе слагаемое в уравнении (9) вычитает этот остаточный вклад, чтобы гарантировать обращение в ноль критической теплопроводности в пределе $y = \bar{q}_D \xi \rightarrow \infty$, то есть вдали от критической точки. Отметим, что выражение для критической аномалии теплопроводности зависит от теплоемкостей C_p и C_v , сдвиговой вязкости η , корреляционной длины ξ и системно-зависимого параметра \bar{q}_D . Асимптотическое поведение этих свойств вблизи критической точки определяется простыми скейлинговыми степенными законами

$$\bar{C}_v \approx \bar{A}_0 (\Delta \bar{T})^{-\alpha}, \quad \bar{\chi} \approx \bar{\Gamma}_0 (\Delta \bar{T})^{-\gamma}, \quad \xi \approx \xi_0 (\Delta \bar{T})^{-\nu}, \quad \Delta \bar{\rho}_{\text{схс}} \approx \pm \bar{B}_0 |\Delta \bar{T}|^\beta, \quad (10)$$

где критические амплитуды подчиняются универсальному соотношению

$$\frac{\alpha \bar{A}_0 \bar{\Gamma}_0}{\bar{B}_0^2} = 0,058 \pm 0,001, \quad \text{предсказываемому теорией критических явлений [61—$$

64] (см. также первую часть данного обзора [57]). Согласно принципу двухфакторной универсальности, $\xi_0 (\alpha \bar{A}_0 N_A \rho_C)^{1/3} = 0,266 \pm 0,003$. Амплитуды \bar{A}_0 и \bar{B}_0 напрямую связаны с экспериментальными данными о теплоемкости и кривой сосуществования — см. уравнение (10). Ранее \bar{A}_0 и \bar{B}_0 были применены в качестве основного источника информации для разработки эмпирических зависимостей амплитуд A_0 и B_0 от фактора ацентричности ω [47]:

$$\bar{A}_0 = 5,58 \pm 7,94\omega, \quad \bar{B}_0 = 1,45 \pm 1,21\omega \quad (11)$$

При этом критическая амплитуда $\bar{\Gamma}_0$ может быть рассчитана как $\bar{\Gamma}_0 = \frac{0,058\bar{B}_0^2}{\alpha\bar{A}_0}$.

Используя полученную корреляцию — уравнение (11) — для критической амплитуды теплоемкости \bar{A}_0 , можно оценить критическую амплитуду ξ_0 корреляционной длины как $\xi_0 = 0,266\left(\frac{v_C}{\alpha\bar{A}_0}\right)^{1/3}$, где $v_C = (N\rho_C)^{-1}$ есть молекуляр-

ный объем в критической точке. Видно, что ξ_0 зависит не только от v_C , но и от фактора ацентричности через критическую амплитуду теплоемкости \bar{A}_0 .

Для описания критической части теплопроводности необходимо оценить параметр \bar{q}_D (граничное значение волнового числа) в уравнении (8). Как было показано в работе [47], зависимость \bar{q}_D^{-1} от $v_C^{1/3}$ может быть представлена в виде:

$$\bar{q}_D^{-1} = -0,0240 + 0,863v_C^{1/3}, \quad (12)$$

где значения \bar{q}_D^{-1} и $v_C^{1/3}$ выражены в нм.

Таким образом, для практических приложений критическая часть теплопроводности $\Delta\lambda_C$ может быть представлена выражением (8) с универсальными параметрами $R_D = 1,02$; $\bar{T}_R = 1,5$; $v = 0,630$; $\gamma = 1,239$. Критическая амплитуда восприимчивости $\bar{\Gamma}_0$ может быть рассчитана из соотношения $\bar{\Gamma}_0 = \frac{0,058\bar{B}_0^2}{\alpha\bar{A}_0}$ с амплитудами \bar{A}_0

и \bar{B}_0 , взятыми из соотношений (11) или (12). Амплитуда корреляционной длины ξ_0 может быть рассчитана из $\xi_0 = 0,266\left(\frac{v_C}{\alpha\bar{A}_0}\right)^{1/3}$ с использованием значения

критической амплитуды теплоемкости \bar{A}_0 из уравнения (11). Наконец, значение параметра \bar{q}_D^{-1} должно быть рассчитано из соотношения (12).

Представленная выше процедура позволяет описать критическую часть теплопроводности без использования каких-либо подгоночных параметров, в частности, рассчитать ее из фундаментального уравнения состояния для термодинамических свойств при условии, что имеются уравнения для регулярной части вязкости и теплопроводности. В качестве примеров на рис. 6 и 7 приведены результаты расчетов теплопроводности воды и изобутана в критической области по данной методике совместно с экспериментальными данными [58].

Значение параметра \bar{q}_D^{-1} чувствительно к уравнению для регулярной части теплопроводности, т. к. очень трудно точно выделить критическую часть, обусловленную крупномасштабными флуктуациями в критической области. По этой причине параметр \bar{q}_D^{-1} часто определяется путем одновременной оптимизации уравнения для критической и регулярной частей теплопроводности. Применяв данную теорию для жидкостей, для которых имеется достаточная экспериментальная информация о теплопроводности в критической области, можно определить эффективное значение параметра \bar{q}_D^{-1} . Однако мы предлагаем использовать универсальное представление $\Delta\lambda_C$ и просто разработать уравнение для регулярной составляющей теплопроводности. Кроме того, при отсутствии экспериментальных данных о теплопроводности в критической области предлагаемое универсальное представление даст реалистичную оценку

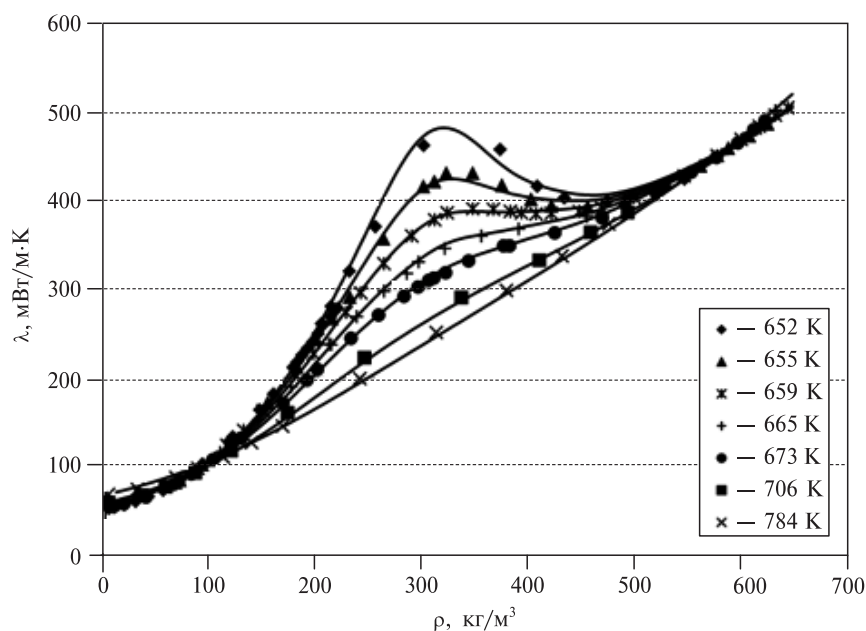


Рис. 6. Теплопроводность воды в критической области как функция плотности по сверхкритическим изотермам. Символами показаны экспериментальные значения теплопроводности [58], сплошные кривые рассчитаны с универсальным представлением критической части теплопроводности $\Delta\lambda_c$ и уравнения для регулярной составляющей λ_b из работы [39]

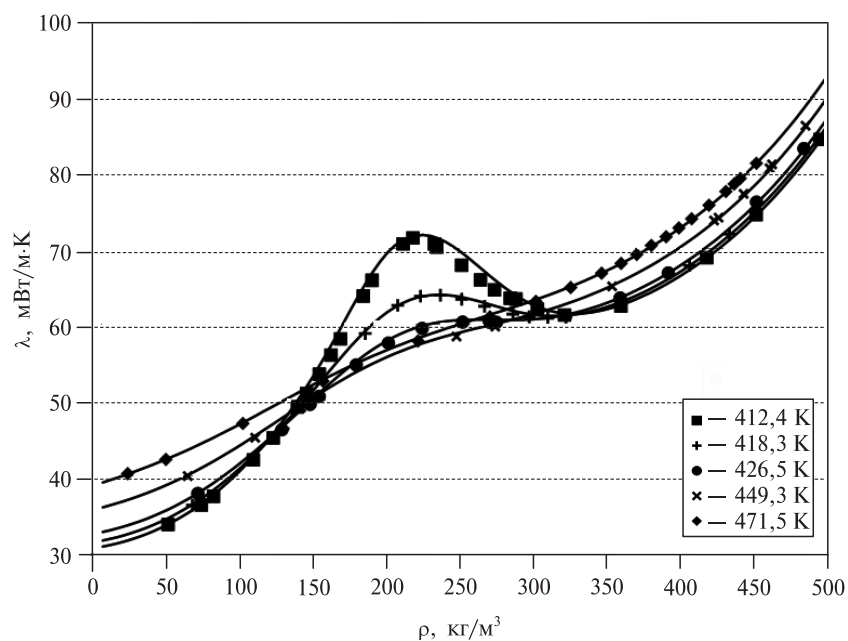


Рис. 7. Теплопроводность изобутана в критической области как функция плотности по сверхкритическим изотермам. Символами показаны экспериментальные значения теплопроводности [59], сплошные кривые рассчитаны с универсальным представлением критической части теплопроводности $\Delta\lambda_c$ и уравнения для регулярной составляющей λ_b из работы [26]

величины критического вклада в теплопроводность в зависимости от температуры и плотности.

Как видно из соотношений (4) и (8), в асимптотической области вблизи критической точки запись критической части теплопроводности выглядит так:

$$\Delta\lambda_c \approx \frac{\rho C_p R_D k_B T}{6\pi\eta\xi}. \quad (13)$$

Аналогичные выражения предложены рядом авторов [28, 42–44]. Все они включают в себя асимптотический предел уравнения Стокса—Эйнштейна (13), но содержат более полные выражения для кроссоверной функции $Y(\bar{q}_D\xi)$ в уравнении (8). Решение уравнений связанных мод (2) и (3), полученное в [28, 42], имеет вид

$$Y(y) = \frac{2}{\pi}(1 - k^{-1})\arctan(y) + \dots \quad (14)$$

Следовательно, первый поправочный член к асимптотическому уравнению Стокса—Эйнштейна совпадает с выражением (9). Тем не менее, он содержит много дополнительных членов, которые были аппроксимированы через $(2/\pi)k^{-1}y$. Выражение (9) для $Y(\bar{q}_D\xi)$ является упрощенной версией выражения, принятого в работах [28, 42]. Киселев и Куликов [43, 44] также выделили уравнения (2) из (3), пренебрегая при этом зависимостью вязкости от волнового числа.

Очень простая эмпирическая оценка для критической части теплопроводности для практических расчетов была предложена авторами [60]

$$\Delta\lambda_c = a \left(\frac{RT}{\rho} \chi \right)^b, \quad (15)$$

где a и b — подгоночные параметры, определяемые из экспериментальных данных по теплопроводности. Согласно этому подходу, критическая часть теплопроводности $\Delta\lambda_c$ при асимптотическом приближении к критической точке расходится как $\Delta\lambda_c \propto \chi^b$. Интересно сравнить асимптотическое поведение $\Delta\lambda_c \propto \chi^b$ с предсказанием соотношения (13), которое вытекает из теории связанных мод динамических критических явлений. C_V слабо расходится в критической точке, $C_V \propto (T - T_c)^{-\alpha}$ и, следовательно, слабо зависит от волнового вектора k . При этом значение $(\partial P / \partial T)_\rho$ остается конечным в критической точке. Поэтому с учетом приближения Орнштейна—Цернике для восприимчивости $\chi(k) = \chi(0) / (1 + k^2\xi^2)$ [65] применительно к теплоемкости C_p как функции от волнового вектора имеем

$$C_p(k) = C_V(k) + \frac{T}{\rho^3} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho^2 \chi(k) \approx C_V + \frac{T}{\rho^3} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{\chi(0)}{1 + k^2\xi^2}. \quad (16)$$

Отсюда имеем $\rho C_p = \rho C_p(0)$ и расходится как χ , в то время как корреляционная длина ξ согласно уравнению

$$\xi = \xi_0 (\bar{\Gamma}_0^{-1} \Delta\bar{\chi})^{\nu/\gamma}, \quad \Delta\bar{\chi} = \bar{\chi}(\bar{T}, \bar{\rho}) - \bar{\chi}(\bar{T}_R, \bar{\rho}), \quad \bar{T}_R = 1,5 \div 2,5$$

расходится как $\chi^{v/\gamma}$. Так как вязкость расходится слабо и этой расходимостью можно пренебречь (заменить регулярным членом), то из соотношения (13) имеем $\Delta\lambda_c \propto \chi^{1-v/\gamma}$. Следовательно, показатель степени b в уравнении (15) должен быть универсальным параметром $b = 1 - v/\gamma \approx 0,49$, а не подгоночным параметром. Значение этого параметра, рассчитанное в [60] на основе экспериментальных данных, сильно отличается от универсального значения.

Таким образом, мы показали, что кроссоверная модель (8), совместно с уравнением (9), позволяет предсказать поведение критической аномалии теплопроводности сверхкритических флюидов. Данный подход требует знания уравнения состояния для термодинамических свойств и уравнения для вязкости. Уравнение состояния должно обеспечивать корректное описание сжимаемости и теплоемкости флюидов в критической области (обычно это кроссоверные уравнения скейлингового типа). Систематические ошибки в сжимаемости и теплоемкости в уравнении состояния приводят к систематическим ошибкам в предсказании критической части теплопроводности. В связи с этим в этой модели не рекомендуется использование кубических уравнений состояния, таких, как уравнение Пенга—Робинсона, для критической области. Кроме того, для применения этой модели требуются две критические амплитуды (A_0 и B_0), характерные для жидкости, и одно граничное значение волнового числа \bar{q}_D . При отсутствии надежных экспериментальных данных о критических амплитудах, их можно оценить с помощью соотношения (11). Когда надежные экспериментальные данные о теплопроводности в критической области имеются, граничное значение волнового числа, в принципе, можно определить путем их подгонки к кроссоверной модели, выражаемой уравнениями (8) и (9). Однако для практических приложений значение \bar{q}_D может быть с достаточной точностью оценено из уравнения (12). Следовательно, процедура, описанная в данной работе (см. также [47]), может быть применена для количественного описания критических аномалий теплопроводности многих молекулярных жидкостей, даже при отсутствии надежных экспериментальных данных по теплопроводности в критической области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ — ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

По-видимому, одно из первых исследований, в котором был использован максимум доступных возможностей для подавления влияния конвективного переноса, было выполнено в Дагестанском филиале АН СССР чл.-корр. Х.И. Амирхановым с сотрудниками [14, 15]. Данные по теплопроводности диоксида углерода [14] (впоследствии и воды [15]) были получены двумя взаимодополняющими методами, а именно, абсолютным методом плоского слоя и относительным методом коаксиальных цилиндров. Установки содержали опции изменения характерного размера измерительной ячейки (толщины зазора) и величины температурного напора ΔT и были проверены в опытах на веществах с известными свойствами. Особое внимание было уделено чистоте диоксида углерода, которая составила 99,96 %. Опыты были проведены вдоль линии насыщения. Их результаты не обнаружили аномальных явлений: в критическом состоянии две ветви теплопроводности плавно

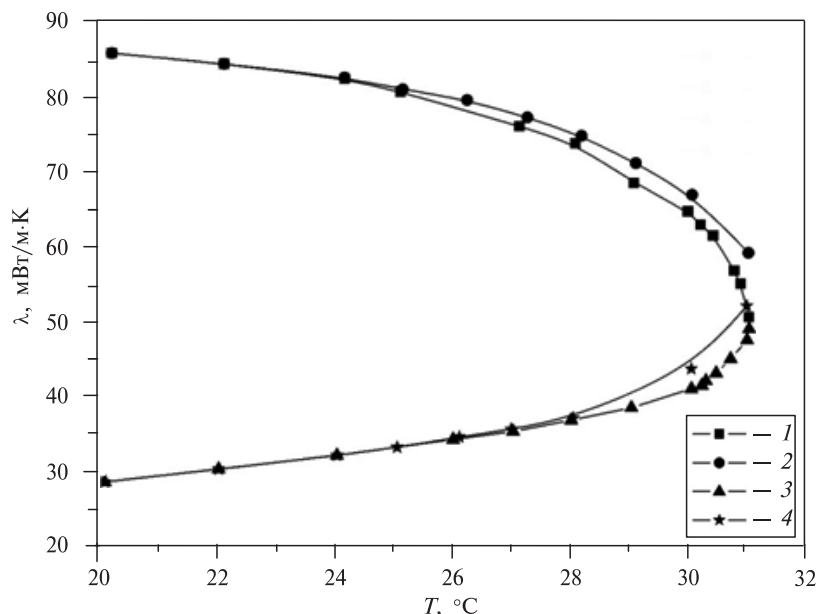


Рис. 8. Теплопроводность диоксида углерода вдоль линии насыщения; параметром служит значение ΔT при толщине зазора 0,59 мм:
точки 1 и 3 — 0,07–0,15 °C; точки 2 и 4 — 0,2–0,5 °C

смыкались. Точнее, усиление переноса тепла в критической области действительно имело место, но при снижении «планки» требований к подавлению конвективного переноса. Действительно, если при толщине зазора 0,3 мм не наблюдалось проявления зависимости измеряемых данных от ΔT , то при толщине 0,59 мм усиление наблюдалось при превышении значения $\Delta T \approx 0,2$ К (см. рис. 8).

А.М. Сирота и другие исследователи, получившие характерную лямбда-образную форму зависимости теплопроводности от плотности вещества вдоль близких закритических изотерм [8, 9, 11], при обсуждении «плавного» характера результатов Амирханова указывали на следующую методическую деталь его опытов. Измерения [14] были выполнены вдоль линии насыщения, то есть при температурах, очень близких к критическому значению, но лежащих ниже его. В таких условиях эффект избыточной теплопроводности мог и не проявиться. Кроме того, плотность на линии насыщения существенно изменяется при сдвиге температуры на десятые доли градуса, который отвечает фиксируемому в опытах температурному напору. В данном контексте смущает ширина диапазона в сверхкритической области, в котором проявляются критические аномалии теплопроводности (см. рис. 2 и 3) и невозможность прямого контроля плотности вещества в условиях опыта.

Систематическое исследование теплопроводности воды было выполнено сотрудниками Всесоюзного теплотехнического института им. Ф.Э. Дзержинского (ВТИ) под руководством А.М. Сироты (см. обобщающие работы [16, 27] и библиографию в них). Был применен метод плоского слоя с оригинальной конструкцией измерительного узла, нацеленной на уменьшение искажений температурных полей. Неизотермичность на границах слоя авторы [9]

считали наиболее вероятным источником конвекции. Для повышения надежности результатов конструктивное оформление установки и методика измерений пересматривались по мере накопления данных. Особое внимание уделено проверке изотермичности нижней пластины, угла наклона пластин к горизонту, градуировке термопар, проверке их показаний в ходе многочасового опыта и определению так называемых «нулевых» показаний термопар, как источников систематической погрешности. Толщина зазора составляла 1,4 мм, но в некоторых сериях опытов в критической области она уменьшалась до 0,4 мм. Признаком отсутствия конвекции считалось, как и ранее [3], отсутствие зависимости результатов измерений от толщины зазора (от 1,4 мм до 0,4 мм и при учете соответствующего изменения поправки на радиационный перенос тепла), а также от угла наклона пластин относительно горизонта (при небольших значениях угла) [17].

На сверхкритических изобарах были обнаружены острые «пики» теплопроводности воды вблизи ее критической изохоры. Факт их существования подтвержден многократной и разноплановой проверкой результатов опытов. Пики теплопроводности с повышением давления сглаживались более быстро, чем известные максимумы на кривых C_p и практически переставали разрешаться при давлениях около 25 МПа. Линии максимумов теплопроводности как функции от рассчитанных значений плотности $\lambda(\rho)$ на изобарах и изотермах не совпадали между собой. Также они не совпадали на ρ – T -диаграмме и с линиями максимумов теплоемкости C_p , что свидетельствовало об отсутствии простой корреляции между данными по теплоемкости и теплопроводности.

Оказалось, что в данной области фазовой диаграммы обсуждаемые результаты (см. рис. 9 и работу [58]) существенно отличаются от значений, рекомендованных справочными изданиями, основанными на Международной скелетной таблице теплопроводности 1964 г. Это противоречие способствовало принятию новых стандартов, упомянутых выше [13]. При обсуждении результатов отмечен сложный характер зависимости линии максимумов от плотности. Учтем также масштаб изменения плотности вещества в критической области, суть замечаний к результатам Х.И. Амирханова [14] и невозможность экспериментального определения «средней» по сечению измерительной ячейки плотности вещества. На фоне подобных обстоятельств форма представления результатов по теплопроводности как функции именно плотности, наиболее трудного для определения в критической области параметра [20], выглядит дискуссионной.

Далее обратимся к теплопроводности полярных веществ в критической области. Подробное исследование этого вопроса выполнено Д.Ю. Ивановым [20, 67] на примере аммиака. Для анализа были использованы как данные прямых измерений теплопроводности [19], так и результаты исследования статического рассеяния света [68]. Изучение статического рассеяния света не сопровождается внесением в систему градиентов, какой бы то ни было физической величины, что чрезвычайно важно в экспериментах вблизи критической точки. В результате, применение комбинации двух методов повысило содержательность выводов по сравнению с пионерскими работами [14–18]. В частности, удалось получить сведения о критических амплитудах и индексах, необходимых для описания теплопроводности в критической области. Было высказано предположение об общности динамического критического поведения по-

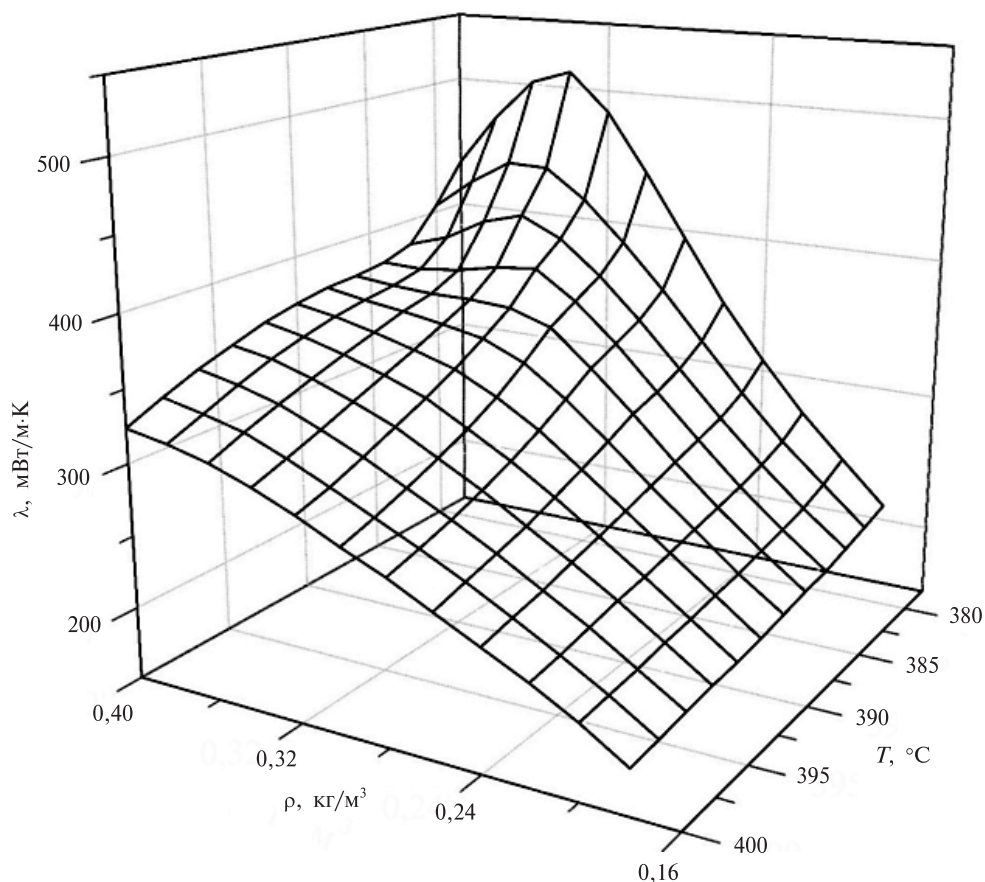


Рис. 9. Теплопроводность воды вдоль сверхкритических изотерм в зависимости от плотности

лярных и неполярных чистых жидкостей в условиях заметного влияния различных возмущающих факторов.

Исследования Tufeu и др. [19] были проведены в 1978—79 гг. в Лаборатории молекулярных взаимодействий и высоких давлений (LIMHP) Университета Париж-13. Теплопроводность измеряли методом коаксиальных цилиндров в стационарном режиме. Установка, на которой были выполнены измерения, приобрела мировое признание именно благодаря исследованиям теплопроводности многих веществ при высоких и сверхвысоких давлениях [69, 70]. Толщина зазора между цилиндрами составляла 0,26 мм. Разность температур между цилиндрами уменьшалась в критической области до 0,15 К. Максимальное значение поправки на конвекцию, рассчитанное с привлечением свойств аммиака (чистота образца была не ниже 99,96 %) и измерительной ячейки, пришлось на ближайшую к критической точке изотерму и не превысило 2,5 %. Поведение коэффициента теплопроводности аммиака изучено в широкой области изменения переменных, в том числе вдоль критической изохоры — в интервале температур $3 \cdot 10^{-5} \leq \tau \leq 0,18$, где $\tau = (T - T_C)/T_C$, $T_C = 405,4$ К.

В опытах [20, 71], как и ранее для воды, диоксида углерода и некоторых других веществ [4, 8—12, 72—74], был обнаружен максимум теплопроводности.

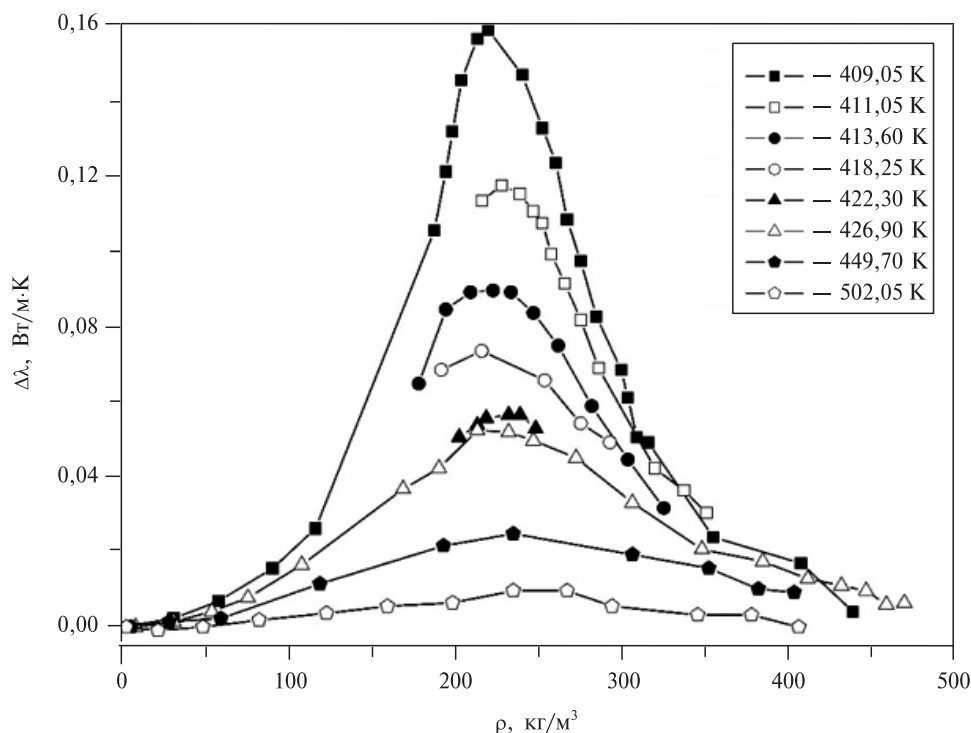


Рис. 10. Зависимость избыточной теплопроводности аммиака от его плотности при различных температурах по данным [20, 71]

При последующей обработке результатов [20, 67] обращено внимание на то обстоятельство, что немонотонность хода кривой теплопроводности в окрестности критической изохоры прослеживается весьма далеко от критической точки, фактически, на удалении в сто градусов (см. рис. 10, а также рис. 2 и 3). Этот результат был получен после исключения из опытных данных фоновой части теплопроводности. Выяснение конкретных механизмов, передающих влияние критической точки на статические и динамические характеристики вещества на существенном удалении от нее, отнесено Ивановым [67, 71] к ключевым вопросам, определяющим понимание природы критических явлений.

В той же лаборатории Университета Париж-13 и тем же методом было проведено несколько исследований теплопроводности чистых веществ в до- и сверхкритической области параметров [70], в том числе при участии сотрудников кафедры Теоретических основ теплотехники Казанского химико-технологического института (ТОТ КХТИ, ныне КНИТУ) [75]. Речь идет о подробных измерениях теплопроводности фреона HFC-134a [73] и гексана [74], выполненных на достаточно большом количестве изотерм. Анализ результатов позволил осуществить процедуры выделения сингулярной части теплопроводности, описания ее поведения на критической изохоре и некритических изохорах, а также провести оценку значения критического индекса теплопроводности. Отметим в этой связи два существенных момента. Во-первых, выполненное определение фоновой части теплопроводности является

непростой задачей, поскольку требует привлечения большого массива опытных данных на фоне обширного по температуре диапазона проявления избыточных свойств [71, 76]. Во-вторых, фреоны рассматриваются в качестве перспективных СКФ-экстрагентов и знание их свойств в широкой области изменения переменных важно для моделирования соответствующих технологических процессов [40].

В целом, исследование теплопроводности способствовало развитию теории критических явлений, а также указало возможный путь к повышению КПД теплообменных устройств. Для выяснения деталей практической направленности необходимо было «разрешить» конвективный теплоперенос, подавляемый в опытах с теплопроводностью. Особенности теплоотдачи в критической области при естественной конвекции в веществе обсуждены ниже.

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОТДАЧИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Пионерская работа по измерению коэффициента теплоотдачи вдоль изотерм и изобар в области непрерывного закритического перехода и визуальному наблюдению свободно-конвективного теплообмена была выполнена под руководством акад. В.П. Скрипова в 60-х гг. 20 в. [21—24]. Был применен вариант метода тонкой нити [77], нагреваемой постоянным током. Метод оказался достаточно удобным в применении и информативным, по сути. Он получил развитие в Уральской теплофизической школе [78], в частности, для определения критических параметров термически нестабильных жидкостей [79, 80] и изучения сверхкритического теплопереноса в масштабе малых характерных времен и размеров [81—83]. Его сочетание с теневым методом фотографирования позволило не только получить форму зависимости коэффициента теплоотдачи вдоль закритических изотерм, но и выяснить структуру конвективных потоков при горизонтальном (см. рис. 11) и вертикальном расположении нагревателя [22, 24].

Опыты проведены при следующих условиях. Длина проволочного зонда — термометра сопротивления — составляла 80 мм. Применялись зонды пяти

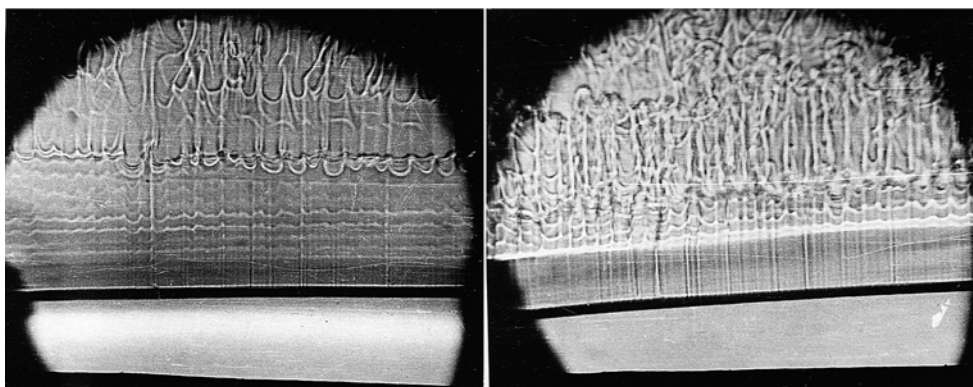


Рис. 11. Конвективное движение сверхкритического диоксида углерода на изотерме 305,15 К, при давлении 7,56 МПа над поверхностью зонда диаметром 100 мкм при температурном напоре 0,5 К (слева) и 6,4 К (справа) [84]

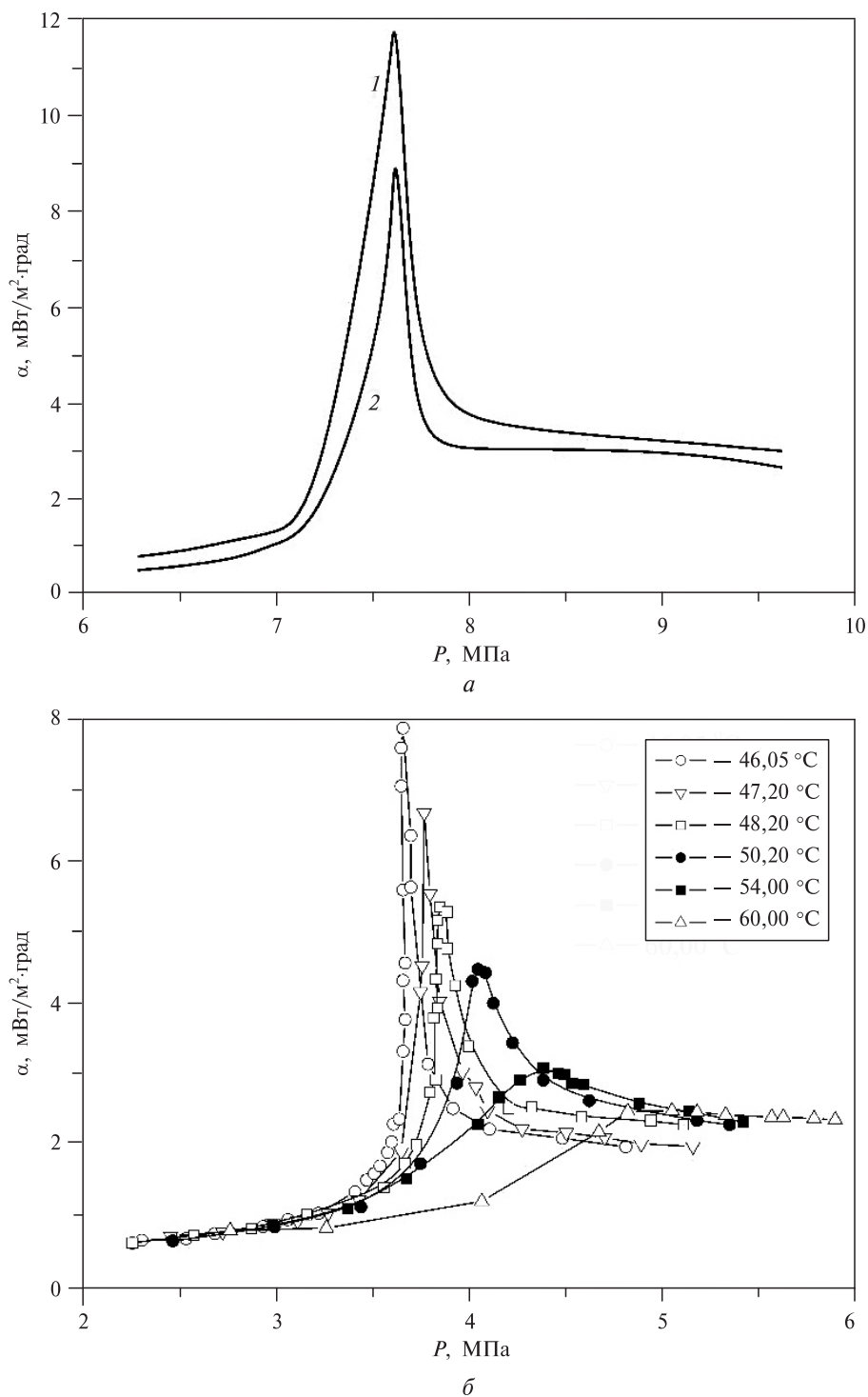


Рис. 12. Значения коэффициента теплоотдачи α вдоль сверхкритических изотерм диоксида углерода (а) при 304,65 К и гексафторид серы (б) при $\Delta T \approx 0,5 \text{ K}$. Параметрами является расположение зонда относительно горизонта (1 — горизонтальное, 2 — вертикальное расположение) и температура соответственно

диаметров — от 20 мкм до 200 мкм. Основной массив измерений выполнен на зондах с диаметром 29 мкм. Измерительная схема установки включала в себя электрическую цепь питания зонда, как источника тепла, и потенциометрическую цепь зонда, как термометра сопротивления. Мощность нагрева подбирали таким образом, чтобы температурный напор при наступлении стационарного режима составлял около $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из первичных данных опыта (падения напряжения на зонде и на образцовом сопротивлении) осуществляли расчет значений температуры зонда, удельного теплового потока и коэффициента теплоотдачи. Параметром служило значение давления в термостатированной камере с температурой $T > T_C$. Образцами служили диоксид углерода и гексафторид серы ($T_C = 318,71\text{ К}$, $P_C = 3,76\text{ МПа}$). Чистота образцов составляла 99,8 % и 99,7 %, соответственно.

Обнаружено, что значения коэффициента теплоотдачи проходят через максимум. Это связано с экстремальным характером изменения теплофизических свойств, в первую очередь, теплоемкости и коэффициента объемного расширения, в сверхкритической области. Максимальным значениям соответствовала развитая мелкоструктурная конвекция во всем просматриваемом объеме (см. рис. 11). Высота максимума, как и в случае теплоемкости, уменьшалась при удалении от критической температуры, а его вершина смещалась в область более высоких давлений (см. рис. 12). При этом конвекция локализовывалась вблизи нагревателя.

Обнаружение характерных пиков теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и, с некоторыми допущениями, коэффициента теплопроводности послужило практическим руководством к освоению новых областей применения «сверхкритических явлений». В то же время, специфика сверхкритического теплообмена проявилась в том, что повышение температурного напора при постоянстве температуры в камере сопровождалось «стиранием» обнаруженного пика теплоотдачи (см. рис. 13). Данный эффект наблюдался для всех значений

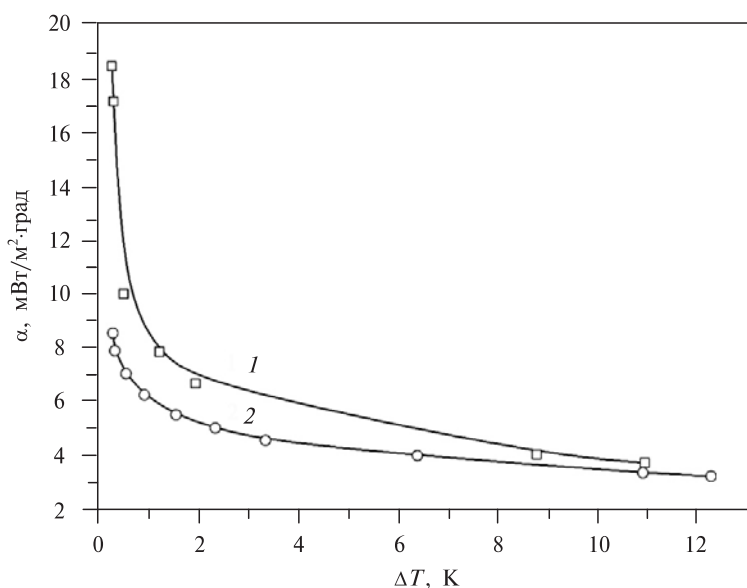


Рис. 13. Значения коэффициента теплоотдачи α вдоль сверхкритических изобар диоксида углерода (кривая 1; температура в камере 307,15 К, давление 8,0 МПа) и гексафторид серы (кривая 2; 319,2 К, 3,86 МПа) в зависимости от температурного напора

диаметра и для всех ориентаций зонда в пространстве. В рамках феноменологического подхода такой результат был объяснен исходя из структуры критериального уравнения свободно-конвективного теплообмена [21—24, 84]. В итоге возникло следующее противоречие: отведение малых тепловых потоков, при которых пик «работает», не составляет инженерной сложности. Проблема состоит в гарантированном отведении тепловых потоков большой плотности [13].

ОБСУЖДЕНИЕ

Вернемся к обсуждению поведения коэффициента теплопроводности в критической области. Перечислим некоторые аргументы «за» существование пика:

- результаты серии тщательных опытов, выполненных стационарными методами в разных лабораториях мира;
- непротиворечивость теории динамических критических явлений [1, 20];
- косвенная поддержка со стороны результатов опытов по свободно-конвективному теплообмену в стационарном режиме [21—23, 84], представленных в форме критериальных уравнений.

Укажем также аргументы в пользу суждения «возможны варианты»:

- отсутствие аномалий теплопроводности в окрестности критической точки жидкость—жидкость расслаивающихся растворов, зарегистрированное с помощью прецизионной схемы компенсационных измерений [85], на фоне характерного пика теплоемкости в этой окрестности [86];
- гипотеза о невозможности подавления конвективного движения в реальных условиях опыта [87];
- обнаружение эффекта снижения интенсивности теплопереноса при быстром переводе сжатой жидкости ($P > P_C$, $T < T_C$) в область сверхкритических температур по изобаре в опытах по кондуктивному теплопереносу при мощном локальном тепловыделении, поставленных в масштабе малых времен и размеров (подобный подход позволил «отстроиться» от влияния конвекции и гравитации на результаты опытов).

Последний эффект имеет пороговый характер в окрестности критической температуры и наблюдается вплоть до давлений $3P/P_C$ для всех исследованных веществ [83, 88] в широком интервале значений скорости пересечения критической области [89—91]. Данный результат предложено принимать во внимание в качестве критерия выбора рабочего давления для устройств на теплоносителе сверхкритического давления, условия работы которых не исключают возможности мощного локального тепловыделения [92].

В качестве примера на рис. 14 представлены результаты импульсного опыта, упомянутого выше. Первичными данными служат результаты изменений значений падения во времени напряжения на зонде и включенном последовательно ему «токовом» резисторе [81, 93]. По этим данным рассчитывается среднеинтегральная температура зонда в каждый момент времени. Судя по рисунку, выбранные условия опыта «не замечают» вклада в теплоперенос максимума теплопроводности и, тем более, максимума теплоемкости. Наоборот, пересечение окрестности критической температуры снизу сопровождается появлением дополнительного теплового сопротивления, ее пересечение в обратном направлении (см. рис. 15) — возвратом к режиму «нормального» теплопереноса.

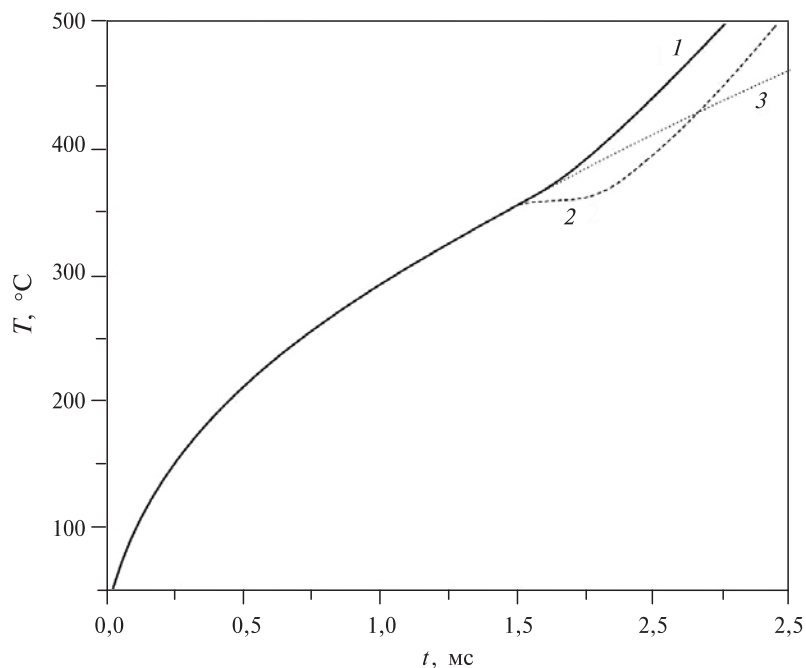


Рис. 14. Изменение температуры зонда в воде (23 МПа; 25 °С) в режиме его нагрева импульсом постоянной мощности в область сверхкритической температуры:

1 — эксперимент; 2 — расчет по справочным данным с учетом пиков теплопроводности и теплоемкости [82]; 3 — ожидаемый ход кривой при условии неизменности свойств вещества

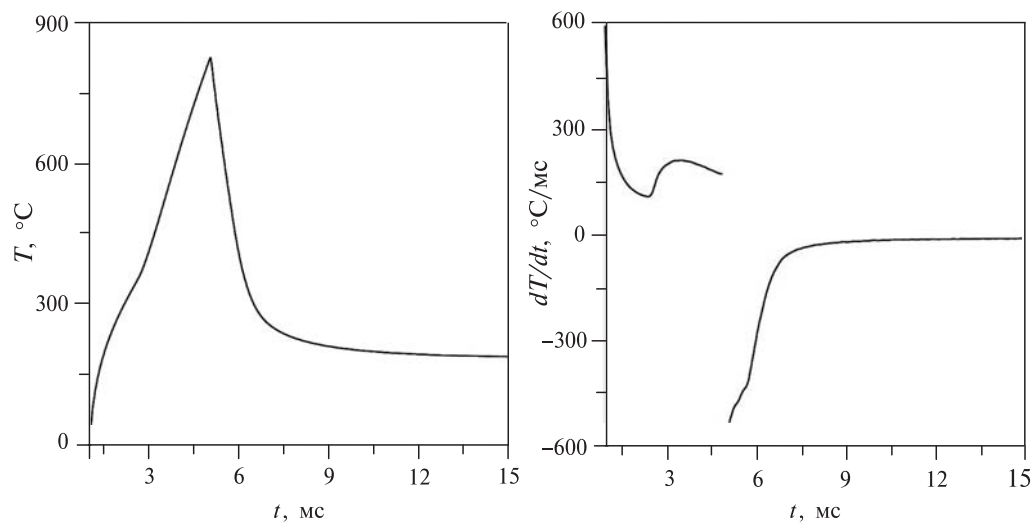


Рис. 15. Изменение температуры зонда в воде (а) и ее производной от времени (б) на участках его нагрева и остывания. Уровни мощности на этих участках составляют 11,8 и 2,3 Вт, соответственно; сверхкритический переход наблюдается: на участке нагрева — при $t \approx 2,5$ мс, на участке остывания — при $t \approx 5,7$ мс

Подобное поведение критического теплопереноса *не отменяет* существование максимумов теплофизических величин, известных из стационарных измерений. Скорее, оно указывает на существенную сложность обсуждаемого явления и различия форм его проявления в зависимости от конкретных условий опыта [90, 91]. Естественно принять во внимание, во-первых, замечание о «хрупкости» флуктуаций в присутствии гравитации, границ, градиентов и т.п. [67, 71]; во-вторых, гипотезу Филиппова и Кравчуна [94] о появлении дополнительного теплового сопротивления при переходе от одно- к двухкомпонентной системе и результаты опытов «в духе» этой гипотезы, выполненных применительно к более общему случаю перехода от однородной к неоднородной системе [95—98]. Известно (см., например, [10, 99—101] и часть 1 настоящего обзора [57]), что сверхкритический флюид не является однородной средой, следовательно, может проявлять пониженную интенсивность кондуктивного теплопереноса относительно случая сжатой жидкости.

Интересно отметить, что факт распространения этого снижения в область высоких давлений ($1-3 P/P_c$ [88—92]) перекликается с наблюдением Иванова [71], обсужденным выше в связи с рис. 10. В итоге, логично предположить, что в условиях больших плотностей теплового потока, градиентов температуры и малого времени отклика теплоотдающей поверхности дальнедействующие критические корреляции не формируются. Соответственно, аномалии свойств [102], известные из стационарных измерений, не проявляются. Возможность достижения состояния с малой амплитудой флуктуаций и, как следствие, с несингулярными термодинамическими функциями при достаточно быстром заходе в околоскритическую область предполагалась Я.Б. Зельдовичем [103]. Ударная волна разряжения, экспериментально наблюдавшаяся в [104], рассматривалась им как удобный инструмент изучения подобных состояний вещества. Важно выяснить пространственно-временной масштаб, характерный для подавления аномалий, наподобие линии Френкеля, разделяющей «твердоподобную жесткую жидкость и квазигазовый флюид» (цитировано по [105]) по физически обоснованному признаку.

Приведенное выше обсуждение показывает, что принятием новых табличных стандартов коэффициентов переноса воды и диоксида углерода и разработкой универсального способа описания критических аномалий транспортных свойств сверхкритических флюидов, точка в изучении теплофизики критических и сверхкритических явлений не поставлена. Действительно, «поведение вещества вблизи ... критической точки жидкость—пар оказалось значительно сложнее, чем это предполагали Ван-дер-Ваальс и Ландау» [103]. Буквально первое изменение масштабов времени и размера экспериментальной системы привело к качественному изменению результатов. Наглядность результатов обеспечена оперированием первичными данными опыта, свободными от модельных ограничений. Факт их существования практически не упоминается в обзорах, посвященных теплопереносу в сверхкритических флюидах, в частности, проблеме ухудшенной теплоотдачи [106], обсуждаемой с 60-х гг. XX в. [107]. Тем не менее, результаты нестационарных опытов целесообразно учитывать при проектировании промышленных установок, рабочим телом которых является сверхкритическая среда, и эксплуатация которых не исключает возможность мощных локальных тепловыделений. Принимая во внимание общие тенденции к интенсификации технологических процессов и к снижению техногенной нагрузки на окружающую среду, знание картины

нестационарного теплопереноса может оказаться востребованным при совершенствовании оборудования АЭС [13] и осуществлении разнообразных сверхкритических флюидных технологий [40, 108].

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 19-18-50052 «Экспансия».

The reported study was funded by RFBR, project number 19-18-50052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
2. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
3. Michels A., Sengers J.V. // Physica. 1962. Vol. 28. P. 1238.
4. Michels A., Sengers J.V., Van der Gulik P.S. // Physica. 1962. Vol. 28. P. 1201.
5. Michels A., Sengers J.V., Van der Gulik P.S. // Physica. 1962. Vol. 28. P. 1216.
6. Полежаев В.И., Соболева Е.Б. // Природа. 2003. № 10. С. 17.
7. Zuzgin A.V., Ivanov A.I., Polezhaev V.I., Putin G.F., Soboleva E.B. // Cosmic Research. 2001. Vol. 39. No 2. P. 175.
8. Sengers J.V. // Proc. Conference on phenomena in the neighborhood of critical points / Ed. by M.S. Green & J.V. Sengers. Washington : NBS Misc., 1966. Publ. 273. P. 165.
9. Сирота А.М., Латунин В.И., Беляева Г.М. // Теплоэнергетика. 1973. № 8. С. 6.
10. Скрипов В.П. Критические явления и флуктуации в растворах. Под ред. М.И. Шахпаронова. М.: АН СССР, 1960. 117 с.
11. Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowy G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R., Millat J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. Vol. 19. P. 763.
12. Wagner W., Pruβ A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387.
13. Курганов В.А., Зейгарник Ю.А., Яньков Г.Г., Маслакова И.В. Теплообмен и сопротивление в трубах при сверхкритических давлениях теплоносителя. Итоги научных исследований и практические рекомендации. М.: ОИВТ РАН, 2018. 304 с.
14. Амирханов Х.И., Адамов А.П. // Теплоэнергетика. 1963. № 7. С. 77.
15. Амирханов Х.И., Адамов А.П. // Теплоэнергетика. 1963. № 10. С. 69.
16. Сирота А.М., Латунин В.И., Николаева Н.Е. // Теплоэнергетика. 1981. № 4. С. 72.
17. Сирота А.М., Латунин В.И., Беляева Г.М. // Теплоэнергетика. 1976. № 5. С. 70.
18. Голубев И.Ф., Соколова В.П. // Теплоэнергетика. 1964. № 11. С. 64.
19. Tufeu R., Ivanov D.Y., Garrabos Y., Le Neindre B. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 422.
20. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.
21. Скрипов В.П., Поташев П.И. // Инженерно-физический журнал. 1962. Т. 5. № 2. С. 30.
22. Дубровина Э.Н., Скрипов В.П. // Журн. приклад. механики и технич. физики. 1965. № 1. С. 115.
23. Дубровина Э.Н., Скрипов В.П. // Журн. приклад. механики и технич. физики. 1969. № 5. С. 152.
24. Дубровина Э.Н., Скрипов В.П., Шуравенко Н.А. // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 4. С. 730.
25. Mostert R., van den Berg H.R., Van der Gulik P.S., Sengers J.V. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5454.
26. Perkins R.A. // J. Chem. Eng. Data. 2002. Vol. 47. P. 1272.
27. Sirota, A.M. // In: Experimental Thermodynamics. III. The Measurement of Transport Properties of Fluids. Eds. W.A. Wakeham, A. Nagashima and J.V. Sengers. Oxford : Blackwell Scientific, 1991. P. 142.
28. Olchowy G.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 15.
29. Olchowy G.A., J.V. Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1989. Vol. 10. P. 417.
30. Kawasaki K. // Ann. Phys. 1970. Vol. 61. P. 1.

31. *Kawasaki K.* Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 5a. Ed. by C. Domb and M.S. Green. New York : Academic Press, 1976. 165 p.
32. *Hohenberg P.C., Halperin B.I.* // Rev. Mod. Phys. 1977. Vol. 49. P. 435.
33. *Privman V., Hohenberg P.C. Ahorony A.* Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 14. Ed. by C. Domb and M.S. Green. New York : Academic Press, 1991. P. 1.
34. *Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1985. Vol. 6. P. 203.
35. *Frenkel M., Chirico R., Diky V., Muzny C.D., Kazakov A.F., Magee J.W., Abdulagatov I.M., Kang J.W.* // NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b - Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0. National Institute Standards and Technology. Colorado-Gaithersburg : Boulder. MD, 2010.
36. *Huber M.L., Sykioti E.A., Assael M.J., Perkins R.A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. Vol. 45. P. 013102.
37. *Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O.* // NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, Version 10.1. Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg : MD. 2018.
38. *Levelt Sengers J.M.H.* // In: Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications. Eds. E. Kiran and Levelt Sengers J.M.H.. Dordrecht:Kluwer, 1994.
39. *Huber M.L., Perkins R.A., Friend D.G., Sengers J.V., Assael M.J., Metaxa I.N., Miyagawa K., Hellmann R., Vogel E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. Vol. 41. P. 033102.
40. *Гумеров Ф.М.* Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: АН РТ, 2019. 440 с.
41. *Perkins R.A., Roder H.M., Friend D.G., Nieto de Castro C.A.* // Physica A. 1991. Vol. 173. P. 332.
42. *Luettmer-Strathmann J., Sengers J.V., Olchowy G.A.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 7482.
43. *Kiselev S.B., Kulikov V.D.* // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 283.
44. *Kiselev S.B., Kulikov V.D.* // Int. J. Thermophys. 1997. Vol. 18. P. 1143.
45. *Kiselev S.B., Huber M.L.* // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 142. P. 253.
46. *Folk R., Moser G.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 2706.
47. *Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., Huber M.L.* // Int. J. Thermophys. 2013. Vol. 34. P. 191.
48. *Sengers J.V., Perkins R.A., Huber M.L., Friend D.G.* // Int. J. Thermophys. 2009. Vol. 30. P. 374.
49. *Laesecke A., Muzny C.D.* // J. of Physical and Chemical Reference Data. 2017. Vol. 46. P. 013107.
50. *Burstyn H.C., Sengers J.V., Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A.* // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28. P. 1567.
51. *Paladin G., Peliti L.* // J. Phys. Lett. (Paris) 1982. Vol. 43. P. 15.
52. *Paladin G., Peliti L. J.* // J. Phys. Lett. (Paris) 1984. Vol. 45. P. 289.
53. *Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A., Basu R.S., Sengers J.V.* // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 24. P. 1469.
54. *Hao H., Ferrell R.A., Bhattacharjee J.K.* // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. P. 021201.
55. *Berg R.F., Moldover M.R., Zimmerli G.A.* // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 4079.
56. *Ferrell R.A.* // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 24. P. 1169.
57. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
58. *Tufeu R., Le Neindre B.* // Int. J. Thermophys. 1987. Vol. 8. P. 283.
59. *Nieuwoudt J.C., Le Neindre B., Tufeu R., Sengers J.V.* // J. Chem. Eng. Data. 1987. Vol. 32. P. 1.
60. *Mathias P.M., Parekh V.S., Miller E.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 989.
61. *Nicoll F., Albright P.C.* // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. P. 4576.
62. *Bervillier C.* // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 8141.
63. *Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A.* / In: Appl. Thermodyn. Fluids. Eds. A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters. IUPAC, 2010. Chap. 10. P. 321.
64. *Bagnuls C., Bervillier C.* // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 7209.
65. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1964. Vol. 5. P. 944.
66. *Иванов Д.Ю., Макаревич Л.А., Соколова О.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № 4. С. 272.
67. *Ivanov D.Yu.* Critical Behavior of Nonideal Systems. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
68. *Tufeu R., Letaief A., Garrabos Y., Le Neindre B.* Proceedings of the 8th symposium on thermal properties. Ed. J.V. Sengers. New York: A.S.M.E., 1982. P. 451.

69. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. Справочник по теплопроводности газов и жидкостей. М.: Энергоатомиздат, 1990.
70. Le Neindre B., Tufeu R. Measurement of the Transport Properties of Fluids. Experimental Thermodynamics. Vol. III. W.A. Wakeham, A. Nagashima & J.V. Sengers Eds. : Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1991. P. 111.
71. Иванов Д.Ю. // Вестник СИБГУТИ. 2009. № 3. С. 94.
72. Le Neindre B., Tufeu R., Bury P., Sengers J.V. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 262.
73. Le Neindre B., Garrabos Y., Gumerov F., Sabirzhanov A. // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54. P. 2678.
74. Le Neindre B., Lombardi G., Desmarest P., Kayser M., Bilalov T.R., Gumerov F.M., Garrabos Y. // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 481. P. 66.
75. Кафедра теоретических основ теплотехники (1934–2004). Под ред. Д.Г. Амирханова и Л.Г. Шевчук. Казань: Идел-Пресс, 2004. 360 с.
76. Levelt Sengers J.M.H. Supercritical fluids: fundamentals for application. NATO ASI. Ed. by E. Kiran and J.M.H. Levelt Sengers. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2000. P. 3.
77. Филиппов Л.П. // Приборы и техника эксперимента. 1957. № 3. С. 86.
78. Skripov P.V., Skripov A.P. // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31. No 4–5. P. 816.
79. Никитин Е.Д. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 2. С. 322.
80. Igolnikov A.A., Rutin S.B., Skripov P.V. // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2174. Paper 020104.
81. Рютин С.Б., Скрипов П.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8, № 1. С. 87.
82. Рютин С.Б., Ямпольский А.Д., Скрипов П.В. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 3. С. 481.
83. Rutin, S.B., Yampol'skiy, A.D., Skripov, P.V. Advanced applications of supercritical fluids in energy systems. Eds. L. Chen, & Y. Iwamoto. Hershey, PA: IGI Global, 2017. P. 271.
84. Дубровина Э.Н. Теплообмен сжатых газов с тонкими проволочками при естественной конвекции. Дисс. ... к.ф.-м.н. Свердловск, УПИ им. С.М. Кирова, 1971.
85. Герц И.Г., Филиппов Л.П. // ЖФХ. 1956. Т. 30. вып. 11. С. 2424.
86. Скрипов В.П., Семенченко В.К. // ЖФХ. 1955. Т. 29, вып. 1. С. 174.
87. Соболева Е.Б. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 62.
88. Skripov P.V., Rutin S.B. // Interfacial Phenom. Heat Transf. 2017. Vol. 5. No 3. P. 187.
89. Rutin S.B., Volosnikov D.V., Skripov P.V. // Int. J. Heat Mass Transf. 2015. Vol. 91. P. 1.
90. Rutin S.B., Skripov P.V. Proceedings of the 14th International conference on heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics (HEFAT2019). Ed. J. Meyer. Ireland :Wicklow, 2019. P. 773.
91. Rutin S.B., Igolnikov A.A., Skripov P.V. // J. Eng. Thermophys. 2020. Vol. 29(1). P. 67.
92. Rutin S.B., Skripov P.V. // J. Eng. Thermophys. 2016. Vol. 25, No. 2. P. 166.
93. Rutin S.B., Skripov P.V. // Thermochim. Acta. 2013. Vol. 562. P. 70
94. Филиппов Л.П., Кравчун С.Н. // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 11. С. 2753.
95. Багинский А.В., Волосников Д.В., Скрипов П.В., Смотрицкий А.А. // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15. № 3. С. 399.
96. Rutin S.B., Skripov P.V. // Int. J. Thermophys. 2016. Vol. 37. No 9. Paper 102.
97. Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Igolnikov A.A., Galkin D.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. Vol. 1105. Paper 012153.
98. Warriar P., Yuan Y., Beck M.P., Teja A.S. // AIChE Journal. 2010. Vol. 56 (12). P. 3243.
99. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
100. Gorbaty Y.E., Bondarenko G.V. // J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 14. P. 1.
101. Семенченко В.К. Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: МОПИ, 1956. Вып. 3. С. 51.
102. Семенченко В.К. // ЖФХ. 1947. Т. 21. С. 1461.
103. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. Вып. 5. С. 2111.
104. Борисов Ал.А., Борисов А.А., Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 619.

105. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 11. С. 1137.
106. Wang H., Leung L.K.H., Wang W., Bi Q. // Appl. Therm. Eng. 2018. Vol. 142. P. 573.
107. Шицман М.Е. // ТВТ. 1963. Т. 1. Вып. 2. С. 267.
108. Верясова Н.Н., Лажко А.Э., Исаев Д.Э., Гребеник Е.А., Тимашев П.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 20.
-
-

TERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF SUPERCRITICAL FLUIDS.

Part 2. REVIEW OF TRANSPORT PROPERTIES

^{1,2}I.M. Abdulagatov, ³P.V. Skripov

¹*Institute of Geothermy and Renewable Energy Sources, Joint Institute of High Temperatures,
Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, 367032 Russian Federation*

²*Dagestan State University, Dagestan, 367000 Russian Federation*

³*Institute of Thermal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg,
Russian Federation*

The experimental bases and some aspects of the theory and modeling of transport properties (thermal conductivity, viscosity, thermal diffusion coefficient) of fluids in the critical and supercritical regions are considered. Information on the critical thermal conductivity anomaly (theory and experiment) is analyzed in detail. A brief historical reference is given on the first experiments on thermal conductivity in the critical region, carried out mainly by Soviet researchers. The features of measuring the thermal conductivity in the critical region and various interpretations of its critical anomalies are considered. Various approaches to describing the critical anomaly in the transport properties of supercritical fluids, primarily the crossover approach, are discussed. The possibility of representing critical thermal conductivity anomalies described on the basis of the coupled modes theory of dynamic critical phenomena, in a simplified version with two critical amplitudes and with one «cutoff» parameter \bar{q}_D (boundary value of the wave number), characteristic of a particular fluid, is shown. A procedure for determining these specific parameters is developed on the basis of the corresponding states principle. This made it possible to develop a universal method for describing critical anomalies of transport properties of supercritical fluids. In a pulse experiment, conditions were found under which anomalies of properties did not manifest themselves.

Key words: thermal conductivity, critical amplitudes, critical point, supercritical fluid, crossover model, heat transfer coefficient.
