

## ОКОЛОКРИТИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА — НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В МЕХАНИКЕ СПЛОШНЫХ СРЕД

В.И. Полежаев, Е.Б. Соболева

*Вадим Иванович Полежаев, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель лаборатории Института проблем механики РАН. Руководитель проекта 00-01-00401.*

*Елена Борисовна Соболева, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института.*

*На земле и в небесах есть такие  
чудеса, Горацио, что и не снились нашим  
мудрецам.*

*Шекспир. «Гамлет»*

Философские категории «часть» и «целое» волнуют умы мыслителей еще с античности, начиная с Платона и Аристотеля. В сложноорганизованных системах «целое» несводимо к сумме «частей» и характеризуется новыми качествами, возникающими в результате их взаимодействия. Летящий по небу журавлиный клин имеет организованную структуру, формирующуюся при объединении в стаю отдельных особей. В большой группе людей, например на стадионе во время матча, при взаимном эмоциональном «заражении» возникает состояние общей радости. Экосистемы представляют собой сложный организм с взаимосвязью всех составляющих — еще В.И. Вернадский, развивая учение о биосфере и ноосфере, использовал понятие «организованность» как важнейшее свойство различных частей живой и неживой природы.

Подобные эффекты широко распространены и в физике. Они называются кооперативными и связаны с согласованным взаимодействием большого числа частиц. Яркий пример кооперативных эффектов — образование в подвижных (динамических) системах регулярных (диссипативных) структур, которые исследуются направлением в науке, названным синергетикой. Такую структуру, к примеру, можно обнаружить в нагреваемом снизу слое жидкости, в котором устанавливается периодическое вихревое движение, напоминающее по форме соты (конвекция Рэлея—Бенара).

Кооперативную природу имеют и критические явления, происходящие вблизи разнообразных критических точек жидкостей и твердых тел. Для описания таких явлений используются специальные теории: теория перколяции (или протекания), которая применяется, например, к электрическим свойствам аморфных проводников, теория фазовых переходов второго рода, объясняющая возникновение сверхтекучести в гелии, сверхпроводимости у металлов, а также критические свойства жидкостей [1—3].

В природе и технике мы повсеместно сталкиваемся с текучими веществами, которые всюду вокруг нас и внутри нас. Такие вещества находятся в постоянном движении (достаточно вспомнить циркуляцию воздуха в атмосфере, волны в морях и океанах, кровообращение в живых организмах). При определенных условиях, которые называются критическими, свойства известных нам сред становятся необычными, а новые физические свойства порождают новые законы движения. Однако до недавнего времени критические явления в жидкостях рассматривались без учета их течения, в то время как динамика сплошных сред была развита для обыкновенных жидкостей и газов. Сейчас происходит объединение этих направлений: формируются представления о динамике жидкостей, находящихся в околокритическом состоянии.

Новая область исследований имеет большие перспективы как фундаментального, так и прикладного характера. Пытаясь реализовать эти перспективы, вступая в диалог с природой, стоит вспомнить слова нобелевского лауреата И. Пригожина (одного из создателей синергетики) и И. Стенгерс из книги «Порядок из хаоса»: «Природу невозможно заставить говорить то, что нам хотелось бы услышать. Научное исследование не монолог. Задавая вопрос природе, исследователь рискует потерпеть неудачу, но именно риск делает эту игру столь увлекательной».

### ***Физические свойства околокритических жидкостей***

Из школьного курса физики известно, что газ состоит из молекул, которые хаотически движутся в пустоте, сталкиваются, разлетаются. Ансамбль молекул (т.е. их большое количество) можно описать макроскопическими характеристиками — температурой  $T$ , плотностью  $\rho$  и давлением  $P$ , взаимосвязь которых называется уравнением состояния и представляется в графическом виде фазовой диаграммой.

Проведем мысленный опыт. Пусть имеется разреженный газ, в котором молекулы взаимодействуют только при столкновениях. Начинаем газ медленно сжимать так, чтобы температура не менялась. Что же будет происходить? Что бы ответить на этот вопрос, рассмотрим фа-

зовую диаграмму на рис.1. Возможны три пути эволюции. Если начальная температура была невысокой (кривая 1), то, уменьшив объем до определенной величины, можно наблюдать превращение газа в жидкость (участок а—b), которое называется фазовым

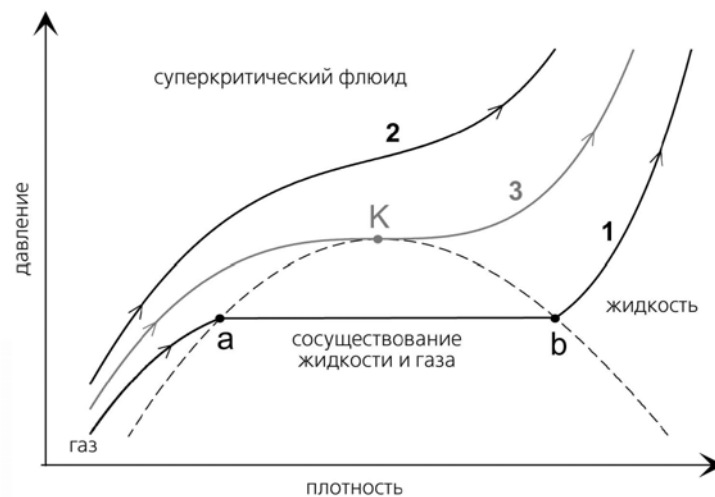


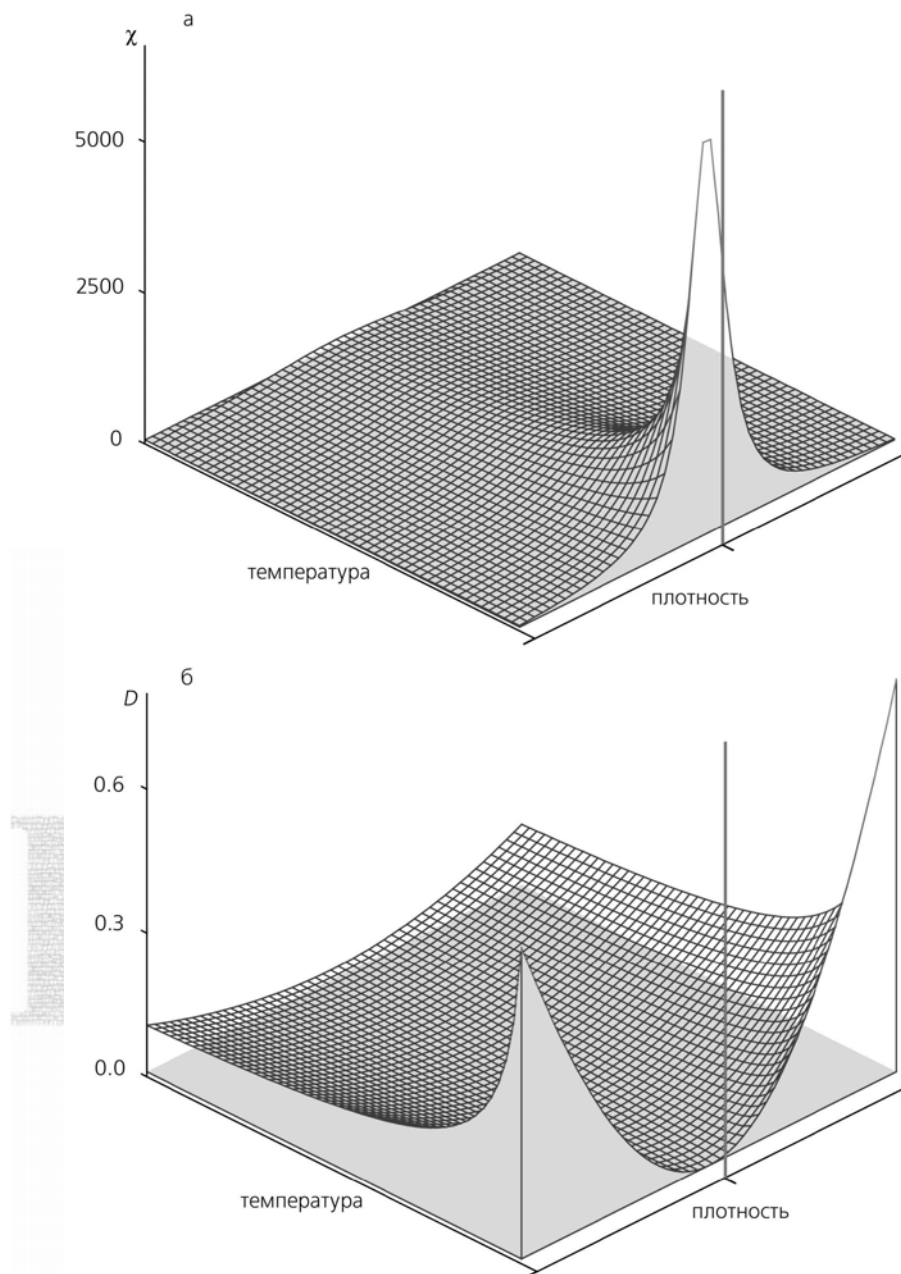
Рис.1. Фазовая диаграмма. В окрестности точки *K* среда приобретает свойства околосверхзвуковой жидкости.

переходом первого рода. При этом давление не меняется, а плотность быстро возрастает, что говорит об образовании капель жидкости в газообразной среде. Кинетическая энергия движения молекул уменьшается и выделяется в виде тепла. Если же газ был сильно нагрет (кривая 2) и, следовательно, молекулы имели большую скорость движения, то никакое сжатие не заставит их образовать жидкость — среду с определенной структурой и меньшим расстоянием между молекулами, — они по-прежнему будут хаотически двигаться, хотя и сильно мешать друг другу. Для вещества в таком состоянии иногда используется термин «суперкритический флюид», поскольку ни жидкостью, ни газом в привычном понимании его считать нельзя. Третий путь (кривая 3) реализуется лишь при определенной температуре и оказывается наиболее интересным с точки зрения изменения физических свойств. При движении из состояния разреженного газа в область больших плотностей кривая 3 в одной точке, которая называется критической (точка *K*), имеет горизонтальную касательную. В этой точке фазовый переход носит предельный характер: взаимного существования жидкости и газа уже не наблюдается — эти фазы становятся тождественными, — но происходят внутренние изменения при нулевом выделении тепла. Такое превращение родственно большой группе физических процессов в веществах, растворах, материалах, которые связаны с преобразованием структуры или, как

говорят, с изменением симметрии и которые классифицируются как фазовый переход второго рода.

Будем называть околокритической жидкостью среду, которая имеет температуру, плотность и давление, близкие к этим параметрам в критической точке, хотя, конечно, на традиционную жидкость она не похожа. На математическом языке критическая точка определяется как точка перегиба кривой, т.е. при приближении к ней первая и вторая производные стремятся к нулю ( $\partial P/\partial \rho \rightarrow 0$  и  $\partial^2 P/\partial \rho^2 \rightarrow 0$ ) и соответственно обратные производные — к бесконечности ( $\partial \rho/\partial P \rightarrow \infty$  и  $\partial^2 \rho/\partial P^2 \rightarrow \infty$ ). Какие же физические свойства следуют из этой математической особенности? Рассмотрим наиболее наглядные. Во всех средах в обычных земных условиях наблюдается уплотнение к низу. В столбе газа вверху плотность меньше, а внизу больше, поскольку верхние слои давят на нижние и сжимают их. Такое явление называется гидростатической сжимаемостью. В околокритической жидкости малейшие приращения давления вызывают большие изменения плотности, что следует из условия  $\partial \rho/\partial P \rightarrow \infty$ , и сжимаемость многократно увеличивается, превращаясь в гиперсжимаемость. Простой пример, основанный на экспериментах Й. Штрауба 1965 г. (J. Straube, Технический университет, Мюнхен), показывает, что в ампуле высотой 20 мм с околокритической окисью азота  $N_2O$  (температура на 0,03 К превосходит критическую) изменение плотности под действием силы тяжести составляет 10%. Чтобы зарегистрировать такую величину в обычной атмосфере, нужно подняться на высоту в 1 км, т.е. вблизи критической точки сжимаемость в 50 000 раз больше!

Появляется также и гиперчувствительность к температурному фактору, поскольку выполняется другое предельное условие:  $\partial \rho/\partial T \rightarrow \infty$ . На языке физики связь температуры и плотности описывается коэффициентом теплового расширения  $\chi$ , который пропорционален производной  $\partial \rho/\partial T$  и тоже стремится к бесконечности. Коэффициент  $\chi$  определяет, насколько расширяется тело при нагревании (больше  $\chi$  — больше расширение). Если воздух нагреть на один градус, то его объем возрастет всего на 0,3%. А если увеличить на один градус температуру среды с околокритическими параметрами, то ее объем может удвоиться! На рис.2,*a* показана величина  $\chi$ , полученная методом компьютерного моделирования. Чем ближе к критической точке, тем больше становится эта величина; пик на графике соответствует параметрам, наиболее близким к критическим.



*Рис.2. Вблизи критической точки коэффициент теплового расширения  $\chi$  стремится к бесконечности (а), а коэффициент тепловой диффузии  $D$  — к нулю (б). Критические значения плотности и температуры отмечены вертикальной линией.*

Имеются особенности и в динамических процессах (т.е. связанных с переносом массы, тепла): в частности, рассасывание (релаксация) температурных неоднородностей, обусловленное механизмом теплопроводности, происходит крайне медленно. Если изменить температуру околокритической жидкости хотя бы на сотые доли градуса, то на установление прежних условий потребуется много часов, а может, и несколько суток. Скорость выравнивания температуры характеризуется коэффициентом тепловой диффузии  $D$ : чем меньше коэффициент,

тем медленнее происходит релаксация. На рис.2,б показана величина  $D$ , которая, как видно, в окрестности критической точки имеет провал почти до нуля.

### ***Структура и модели околокритических жидкостей***

Свойства вещества определяются его внутренней структурой. При сжатии газа вблизи критической точки его уже нельзя считать ансамблем частиц, действующих друг на друга только при столкновениях. Молекулы начинают взаимодействовать на расстоянии (поскольку сильно сближаются), что приводит к образованию «сгустков» вещества — флуктуаций плотности, которые увеличиваются в размерах по мере приближения к критической точке и тоже взаимодействуют друг с другом. В системе возникает структура, которая похожа на «газ» капель; она определяется уже свойствами всей совокупности частиц, а не индивидуальными свойствами отдельных составляющих, т.е. носит кооперативный характер. Если в любом месте такого вещества произойдет какое-то изменение, то все его части почувствуют это. Ансамбль молекул превращается в слаженный дружный «коллектив», где каждый элемент зависит от каждого. В результате взаимодействия (корреляций) всех частей и появляются свойства, присущие системе как единому целому и приводящие к резкому возрастанию одних физических характеристик и стремлению к нулю других, — названные критическими.

В зависимости от подхода могут возникать различные образы околокритической жидкости как объекта исследований. Изучая этот объект при самом большом увеличении, мы обнаружим набор молекул, которые в некоторых местах образуют скопления. Если смотреть на вещество при меньшем увеличении, то различить отдельные молекулы уже невозможно, а скопления молекул кажутся сгустками, образующими так называемый «газ» капель. Но невооруженным глазом и сгустки разглядеть невозможно — они очень маленькие, — и интересующий нас объект будет выглядеть, как обычная жидкость. Но только выглядеть. На самом деле влияние структуры и кооперативных взаимодействий сказывается очень сильно, меняя свойства среды как целого. Получается, что с микроскопической точки зрения околокритическая жидкость представляется ансамблем молекул или «газом» капель, с макроскопической — сплошной средой с однородными (хотя и отличными от обычных) свойствами.

Три рассмотренных довольно упрощенных образа по сути являются тремя различными моделями вещества в околокритическом состоянии (молекулярной, флуктуационной и гидродинамической), применимыми на разных пространственных масштабах. Возникает вопрос: какую модель выбрать? Чтобы дать ответ, нужно знать задачи и цели исследования. В лаборатории математического и физического моделирования в гидродинамике Института проблем механики РАН изучаются заметные глазу (крупномасштабные) движения в емкостях порядка

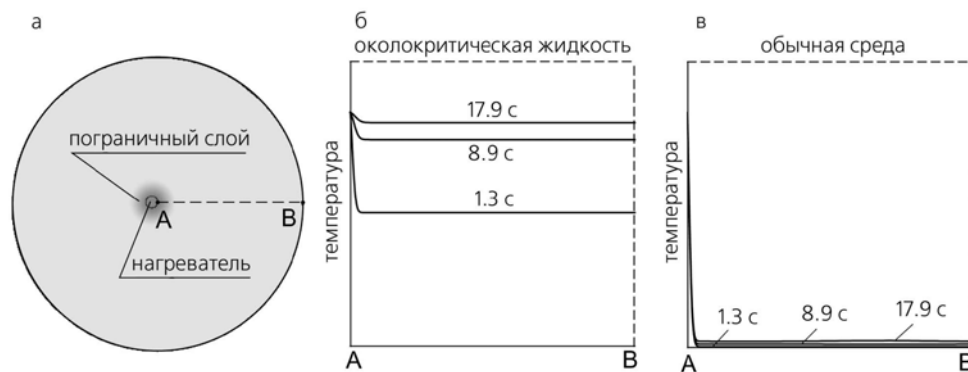
нескольких кубических сантиметров. Интересно, сколько молекул или «скоплений» молекул содержится в таких объемах? Очень много, так много, что никакой современный компьютер не позволит рассчитать движение каждого из них по отдельности. Совсем другое дело, если использовать гидродинамическую модель, в которой влияние флуктуаций усредняется и учитывается «в среднем». Здесь нужно лишь правильно задать новые свойства среды, возникающие в результате кооперативных эффектов, — и можно приступить к вычислениям, используя богатейший опыт исследований в механике жидкостей и газов.

### ***Гидродинамические эффекты в критических явлениях***

Итак, наш выбор — гидродинамическая модель как образ околокритической жидкости, наша задача — компьютерное моделирование динамических процессов в такой среде. Первые работы в этой области появились недавно, в начале 90-х годов [4, 5]. Тем не менее сейчас можно говорить о новом направлении в механике сплошных сред — динамике околокритических жидкостей, или околокритической гидродинамике (из-за новизны термины еще не общеприняты). Рождение этого направления уже состоялось: сформулировано математическое описание, т.е. выбраны базовые уравнения, определены способы их решения, получены первые фундаментальные результаты. Но полностью сформировавшимся это направление считать пока нельзя — математическая модель еще требует уточнений, да и границы ее применимости очерчены недостаточно ясно. Сейчас околокритическая гидродинамика находится в состоянии интенсивного развития.

Чтобы продемонстрировать возможности нового направления, приведем только два примера, хотя полученные результаты намного обширней. Гидродинамические эффекты, о которых пойдет речь, не проявляются в обычных средах. История первого началась с парадокса. В 70—80х годах была проведена серия экспериментов на орбитальной станции «Мир» по исследованию распространения тепла от источника внутри ячейки с околокритической жидкостью (рис.3). Было обнаружено, что после кратковременного выделения теплом источником температура жидкости во всей ячейке начинает быстро повышаться. Причем рост температуры происходит за секунды — намного быстрее, чем в обычных средах. Но как такое может быть? Мы ведь знаем, что температурные неоднородности в околокритических условиях рассасываются очень медленно. Объяснение этой парадоксальной ситуации одно — начал работать неизвестный ранее механизм прогрева. Новое явление, которое названо поршневым эффектом, связано, как оказалось, с механизмом расширения—сжатия и заключается в следующем. Сначала прогревается узкий слой жидкости, прилегающий к источнику (пограничный слой), который из-за гиперчувствительности к температуре при нагревании сильно рас-

ширится — намного сильнее, чем в обычных средах. Расширившийся пограничный слой, как поршень, толкает внутренние, пока холодные слои, которые сжимаются и при сжатии нагреваются. Новый эффект был сначала объяснен теоретически [6], а затем исследователи Франции [7], Японии [8] и России [9] получили его при компьютерном моделировании, полностью подтвердив теоретический вывод.



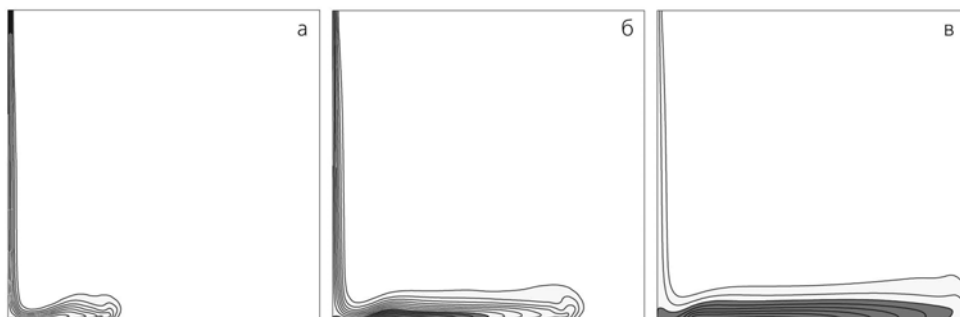
*Рис.3. Упрощенная схема эксперимента по исследованию переноса тепла (а). Рост температуры по радиусу вдоль линии А—В в околоскритической жидкости происходит очень быстро (б), намного быстрее, чем в обычной среде (в).*

Обнаруженный механизм прогрева очень важен, поскольку работает каждый раз, когда температура околоскритической жидкости оказывается неодинаковой по объему (например, из-за источников тепла). Поршневой эффект очень быстро выравнивает заметные перепады температуры, оставляя лишь малые температурные неоднородности. Поэтому во многих случаях только малые (остаточные) неоднородности температуры могут существовать длительное время, медленно рассасываясь за счет теплопроводности.

Другой пример представляет особенности конвективного течения [10]. Рассматривается закрытый сосуд с околоскритической жидкостью в земных условиях, которая в начальный момент неподвижна. Затем одна из стенок сосуда (левая) немного охлаждается — всего на сотые доли градуса, — и этого оказывается достаточно, чтобы возникло движение. Что же будет? Около стенки жидкость тоже станет чуть-чуть холоднее и заметно сожмется благодаря гиперчувствительности к температуре. Сжавшаяся жидкость более плотная и тяжелая, поэтому она начнет опускаться — около левой стенки образуется движущаяся вниз конвективная струя (так она называется). На рис.4 показано, как эта струя распространяется со временем. Пока ничего необычного нет, конвективные струи возникают и в привычных нам жидкостях, достаточно понаблюдать за течениями в горячем чае около стенок стакана. Необычно то, что струя переохлаждается, т.е. в некоторой области температура оказывается ниже температуры охла-



жденной стенки. В обыкновенных жидкостях ничего подобного не происходит, разве может температура остывающего чая стать меньше комнатной? А в около критических — может, да еще переохлажденная область со временем увеличивается в размерах.



*Рис.4. При охлаждении левой стенки сосуда около нее формируется опускающаяся конвективная струя, которая показана в различные моменты времени. Внутри конвективной струи образуется область переохлаждения (выделена серым цветом), температура которой ниже температуры охлажденной стенки.*

Эти примеры еще раз показывают, как разнообразен мир критических явлений, и демонстрируют большие возможности околокритической гидродинамики как инструмента исследований.

### **Новые технологии и перспективы их развития**

Английский химик Томас Эндрюс, проводивший опыты по сжатию газов, в 1869 г. пришел к выводу о существовании критического состояния и критической точки. Вряд ли он задумывался тогда о промышленном внедрении своего открытия. Да и сейчас, выполняя фундаментальные исследования околокритических жидкостей, мы еще не до конца представляем масштабность и широту их применения в прикладных областях.

Тем не менее перспективы уже видны. И в первую очередь — это новые химические технологии, использующие околокритические жидкости в качестве реактивных сред. Одна из них — метод сверхкритического водного окисления (СКВО), направленный на переработку разнообразных токсичных веществ, уничтожение химического оружия, взрывчатых веществ и отходов ракетных топлив. Процесс СКВО состоит в обработке водных смесей вредных органических и неорганических соединений в проточном режиме водой при температурах и давлениях, превышающих критические значения (сверхкритической водой), в результате чего получаются экологически безвредные вещества. Схема процесса СКВО приведена на рис.5. Такой метод по сравнению со стандартными технологиями сжигания имеет ряд преимуществ

(более низкую температуру и высокую скорость процесса, его одностадийность и устойчивость, локализацию конечных продуктов) и может претендовать на наиболее высокую экологическую и экономическую эффективность. В Японии с 1997 г. действует опытный завод по переработке 2 т токсичных органических отходов в сутки, построенный корпорацией ORGANO близ Токио.

Околокритические жидкости используются также в материаловедении при формировании частиц, волокон, тонких пленок. Из сверхкритического флюида, например, можно получать микрогранулы одинакового размера (точнее с очень малым разбросом по размерам). Среда приводится в сверхкритическое состояние и в технологиях разделения веществ, в частности при химической переработке и ректификации нефти.

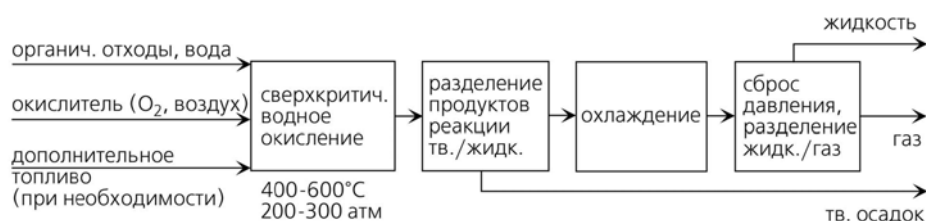


Рис.5. Схема процесса сверхкритического водного окисления (СКВО)\*.

В технологических процессах, основанных на критических явлениях, в настоящее время эксплуатируются особые физические свойства среды без привлечения эффектов, возникающих благодаря ее движению. Однако при дальнейшем совершенствовании методов следует учитывать и гидродинамические особенности (как, например, описанные выше поршневой эффект и эффект переохлаждения в конвективной струе), которые позволят получить дополнительный технологический и экономический выигрыш.

Сейчас в нашей лаборатории ведутся обширные исследования по околокритической гидродинамике; подробные сведения можно найти в Интернете на сайтах [www.ipmnet.ru/~polesh](http://www.ipmnet.ru/~polesh) и [www.ipmnet.ru/~soboleva](http://www.ipmnet.ru/~soboleva). Мы сотрудничаем также с другими научными группами и надеемся, что результатом кооперативных эффектов среди

\*ecology.iem.ac.ru/scwodet.htm

исследователей будет новое знание об этих удивительных, необычных и очень интересных жидкостях.

Авторы благодарят А. Калиничева (Институт экспериментальной минералогии РАН) за информацию о методе СКВО. В статье использованы данные сайта [ecology.iem.ac.ru](http://ecology.iem.ac.ru)

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973.
- 2 Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
- 3 Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1975.
- 4 Zappoli B., Bailly D., Garrabos Y., Le Neindre B., Guenoun P., Beysens D. Anomalous heat transport by the piston effect in supercritical fluids under zero gravity // *Phys. Rev. A*. 1990. V.41. №4. P.2264—2267.
- 5 Boukari H., Shaumeyer J.N., Briggs M.E., Gammon R.W. // *Phys. Rev. A*. 1990. V.41. №4. P.2260—2263.
- 6 Onuki A., Hao H., Ferrell R.A. Fast adiabatic equilibration in a singlecomponent fluid near the liquidvapor critical point // *Phys. Rev. A*. 1990. V.41. №4. P.2256—2259.
- 7 Zappoli B., DurandDaubin A. Heat and mass transport in a near supercritical fluid // *Phys. Fluids*. 1994. V.6. №5. P.1929—1936.
- 8 Azuma H., Yoshihara S., Onishi M., Ishii K., Masuda S., Maekava T. Natural convection driven in CO<sub>2</sub> near its critical point under terrestrial gravity conditions // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1998. V.42. №4. P.771—774.
- 9 Полежаев В.И., Соболева Е.Б. Тепловая гравитационная конвекция околокритической жидкости в замкнутой области с боковым подогревом // *Изв. РАН. МЖГ*. 2001. №3. С.143—154.
- 10 Полежаев В.И., Соболева Е.Б. Нестационарные эффекты тепловой гравитационной конвекции околокритической жидкости при боковом нагреве и охлаждении // *Известия Академии Наук. МЖГ*. 2002. № 1. С. 8193.