

УДК 536.4

## Достижимый перегрев растворов этан–метан\*

В.Г. Байдаков, А.С. Панков

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: baidakov@itp.uran.ru

Методами измерения времени жизни и непрерывного понижения давления исследована кинетика спонтанного вскипания перегретых растворов этан–метан. В опытах определены предельные перегревы растворов при двух значениях давления (1,0 и 1,6 МПа) и двух концентрациях метана (2,1 и 6,0 моль %) в интервале частот зародышеобразования  $J = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . При температурах 266,5; 270,0; 273,15 К измерены предельные растяжения исследуемых растворов. Результаты экспериментов сопоставлены с теорией гомогенной нуклеации. При частотах зародышеобразования  $J \geq 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  имеет место удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Расхождение по температуре достижимого перегрева  $T_n$  не превышает 0,8 К. Показано, что существенный недогрев раствора до теоретических значений  $T_n$  при  $J < 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  не может быть связан только с гетерогенным зародышеобразованием, а обусловлен и другими факторами.

**Ключевые слова:** раствор этан–метан, нуклеация, гомогенное зародышеобразование, гетерогенное зародышеобразование, достижимый перегрев.

### Введение

Жидкость при температуре выше температуры насыщения термодинамически неустойчива (метастабильна). Распад метастабильного состояния начинается с образования и последующего роста жизнеспособных зародышей паровой фазы. Зародыши могут образовываться как внутри объема жидкости в результате термических флуктуаций (гомогенное зародышеобразование), так и на твердых взвешенных частицах, стенках сосуда и т. п. (гетерогенное зародышеобразование).

В настоящей работе исследуется кинетика флуктуационного зародышеобразования в растворе этан–метан. Метан, этан — основные компоненты природного газа. Перегрев жидких углеводородов наблюдается при вскрытии газоконденсатных месторождений, при хранении, транспортировке и использовании сжиженного природного газа.

Температура достижимого перегрева жидкого этана при атмосферном давлении была измерена в работе [1] и в широком интервале давлений — в [2]. Предельные перегревы метана исследовались в работах [3, 4].

При положительных давлениях спонтанному вскипанию жидкого этана отвечают температуры  $T > 260 \text{ К}$ . При этих температурах метан находится в газообразном состоянии, а раствор этан–метан является разбавленным раствором. Содержание метана в растворе при давлениях порядка критического не превышает 22 моль % [5].

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-02-90413-Укр\_а и № 12-08-31261-мол\_а), пр-мы совместных научн. исс-ний УрО и ДВО РАН (проект № 12-С-2-1013).

### Эксперимент и результаты

Для исследования кинетики нуклеации в растворах этан–метан использованы методы измерения времени жизни перегретых растворов и непрерывного понижения давления. Экспериментальная установка и методика проведения опытов с растворами подробно описаны в работах [6, 7].

Жидкость перегревалась в стеклянной ячейке объемом  $V \approx 45 \text{ мм}^3$ . Заход в метастабильную область осуществлялся снижением давления на термостатируемую жидкость ниже давления фазового равновесия  $p_s(T)$ . В первом методе измерялось время  $\tau$  до вскипания жидкости после резкого сброса давления до заданного значения  $p$ . Во втором — давление понижалось со скоростью 10–100 кПа/с и фиксировалось в момент вскипания жидкости. Вскипание отождествлялось с появлением в жидкости первого жизнеспособного зародыша  $\bar{\tau} (\bar{\tau} \gg \tau_b)$ . Это предположение оправдано при малых объемах жидкости и достаточно больших ее перегревах, когда время ожидания вскипания  $\tau$  значительно больше времени самого вскипания  $\tau_b$ . Поскольку спонтанное возникновение зародыша является случайным событием, то физический смысл имеет среднее время ожидания зародыша. Частота зародышеобразования в этом случае  $J = (\bar{\tau}V)^{-1}$ . При непрерывном понижении давления имеем  $J = 2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  [2, 6].

Паспортная чистота используемых для приготовления растворов этана 99,75 моль %, метана 99,99 моль %. Основной примесью в этане является азот. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью  $\pm 0,02 \text{ К}$ , давление — пружинными манометрами и цифровым комплексом ИПДЦ с погрешностью  $\pm 0,005 \text{ МПа}$ . Погрешность определения времени ожидания вскипания составляла 0,01 сек.

Исследуемый раствор готовился непосредственно в измерительной ячейке. Содержание метана  $x$  в растворе определялось по давлению насыщенных паров до начала эксперимента и контролировалось в процессе измерений. Погрешность определения концентрации метана в растворе  $\pm 0,5$  моль %.

Времена жизни перегретых растворов этан–метан измерялись при давлениях  $p = 1,0, 1,6 \text{ МПа}$  и двух значениях концентрации на каждой изобаре и проводились в интервале температур, близких к границе спонтанного вскипания чистого этана. Прослежено изменение  $\bar{\tau}$  от 0,07 с до 30 мин, что соответствует интервалу частот нуклеации  $J = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . Результаты измерений в виде зависимостей  $\bar{\tau}(T)$ ,  $J(T)$  представлены на рис. 1, *a, b*. Как и для других жидкостей [6–8], на изобарах  $\bar{\tau}(T)$ ,  $J(T)$  при достижении

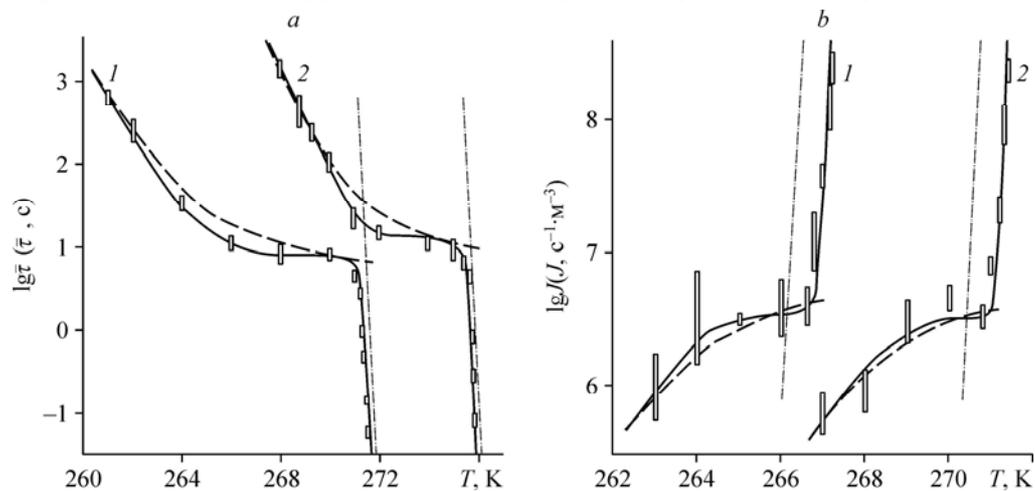
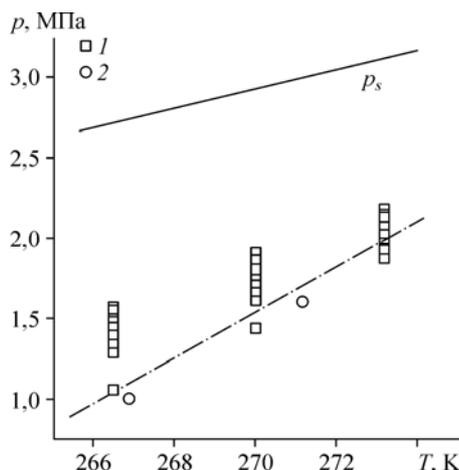


Рис. 1. Среднее время жизни (*a*) и частота зародышеобразования (*b*) в перегретых растворах этан–метан при концентрации метана  $x = 2,1$  (*a*) и  $6,0$  (*b*) моль %.

$p = 1$  (1),  $1,6$  (2) МПа; высота прямоугольников соответствует статистической ошибке определения  $J$  и  $\bar{\tau}$ ; линии: сплошные — аппроксимация экспериментальных данных, штрихпунктирные — расчет по классической теории гомогенной нуклеации (ур. (1)–(4), (6)), штриховые — теория гетерогенной нуклеации (ур. (9)).

Рис. 2. Предельные растяжения раствора этан–метан ( $x = 6,0$  моль %).

$p_s$  — давление насыщения; 1 — значения  $p_n$  в режиме непрерывного понижения давления, 2 — предельные перегревы в опытах по измерению времени жизни ( $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ ); штрихпунктирная линия — расчет по классической теории гомогенной нуклеации — ур. (1)–(4), (6) при  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ .



определенной температуры наблюдается характерный участок резкого уменьшения  $\bar{\tau}$  (возрастания  $J$ ).

Измерения давлений вскипания  $p_n$  в режиме непрерывного понижения давления для перегретого раствора с концентрацией метана  $x = 2,1$  моль % проведены при температурах  $T = 266,5$  и  $270,0$  К, для раствора с концентрацией  $x = 6,0$  моль % — при  $T = 266,5$ ,  $270,0$  и  $273,15$  К. Результаты измерений при  $x = 6,0$  моль % представлены на рис. 2. За предельное растяжение жидкости принимается разность  $\Delta p = p_s(T) - p_n$ . Видно, что максимальные значения  $\Delta p$  согласуются с результатами измерений времени жизни растворов.

### Теория гомогенной нуклеации в разбавленном растворе

В стационарной теории гомогенной нуклеации среднее число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема раствора в единицу времени, определяется выражением [8]:

$$J = N_v B \exp(-W_* / k_B T). \quad (1)$$

Здесь  $N_v$  — число молекул в единице объема жидкости,  $B$  — кинетический множитель,  $W_*$  — работа образования критического пузырька,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Для работы образования критического пузырька имеем [9]

$$W_* = \frac{4}{3} \pi R_*^2 \sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(p_*'' - p)^2}, \quad (2)$$

где  $R_*$  — радиус критического пузырька,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $p_*''$  — давление внутри критического пузырька,  $p$  — давление в метастабильной жидкости. В разбавленном растворе давление пара в критическом пузырьке можно определить из формулы, полученной для однокомпонентной жидкости [8]:

$$p_*'' - p \approx (p_s - p)(1 - \rho'' / \rho'), \quad (3)$$

в которой  $p_s$  — давление насыщенных паров на плоской межфазной границе, а  $\rho'$  и  $\rho''$  — ортобарические плотности жидкой и паровой фаз раствора. Состав пара в критическом пузырьке незначительно отличается от равновесного состава пара над плоской границей раздела, т. е.  $x_*'' \approx x_s''$ . Здесь и далее один штрих относится к жидкости, два — к пару.

Общее решение задачи о флуктуационном вскипании бинарных растворов дано в работе [6]. Для кинетического множителя получено

$$B = \rho_*'' \lambda_0 R_*^2 (k_B T / \sigma)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\lambda_0$  — параметр, который определяется динамикой роста пузырька вблизи критического размера.

Далее раствор будем считать разбавленным, невязким, летучим. Соотношение между свободномолекулярным и диффузионным подводом вещества к растущему пузырьку определяется параметром

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i v_i R_* p_*''}{4k_B T D_i \rho}, \quad (5)$$

где  $\alpha_i$  — коэффициент конденсации компонента  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $v_i$  — средняя тепловая скорость движения молекул,  $D_i$  — коэффициент диффузии. Нижние индексы  $i$  относятся к компонентам раствора:  $i = 1$  — к этану,  $i = 2$  — к метану.

Условие  $\gamma_i \gg 1$  гарантирует, что рост пузырька происходит в режиме диффузионного подвода к нему компонента  $i$ . В нашем случае  $\gamma_2 \approx 10$ ,  $\gamma_1 < 1$ , таким образом, для растворителя (этана) будет характерен свободномолекулярный режим, а для растворенного вещества (метана) — диффузионный.

При положительных давлениях, когда  $3/b \gg 1$ , где  $b = 2\sigma / (R_* p_*'')$ , раствор может рассматриваться как невязкий и неинерционный. При этих условиях алгебраическое уравнение четвертой степени (уравнение (4.44) работы [6]), определяющее параметр  $\lambda_*$ , переходит в квадратное

$$\left(\frac{3-b}{b}\right) \tilde{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{3-b_2}{b_2}\right) + \frac{1}{\gamma'} \left(\frac{3-b_1}{b_1}\right) \right] \tilde{\lambda} - \frac{1}{4} \gamma' = 0, \quad (6)$$

где  $\tilde{\lambda} = \lambda(2R_* / 3\alpha_1 v_i)$ ,  $b_i = 2\sigma / R_* p_*''$ ,  $\gamma' = \alpha_1 v_i R_* p_*'' / 4k_B T D_2 \rho x$ .

В решении уравнения (6) можно выделить два предельных случая. Если  $\gamma' \gg 1 - 3/b_1$ , то всё определяется тепловой скоростью, коэффициентом конденсации и парциальным давлением растворителя, и из уравнений (4), (6) следует

$$B_1 = \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 v_i}{(1-b/3)} \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

что, в пренебрежении величиной  $b/3$  по сравнению с единицей, решение совпадает с решением Кагана для однокомпонентной жидкости, в которой отсутствуют тепловые эффекты на паровой границе пузырек–жидкость [10]. В противном случае, когда растворитель нелетуч, а растворенное вещество подводится только диффузией, имеем

$$B_2 = \frac{D_2 \rho x}{(b-1/3)} \left( \frac{k_B T}{\sigma} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Формулы (1)–(8) определяют температурную, барическую и концентрационную зависимость частоты нуклеации в разбавленном растворе. При фиксированной частоте нуклеации они позволяют рассчитать температуру достижимого перегрева  $T_n$  раствора для заданного давления и концентрации.

### Обсуждение

Сопоставим полученные экспериментальные данные с теорией гомогенного зародышеобразования. При расчетах значений  $J$  и  $T_n$  использовались данные по поверхностному натяжению этана [11] и раствора этан–метан, полученные в лаборатории авторов.

Давление насыщенных паров и ортобарические плотности чистых этана и метана взяты из монографий [12, 13], коэффициент вязкости — из работы [14]. Параметры фазовых равновесий раствора определены по данным работ [5, 15–17]. Коэффициент диффузии  $D_2$  оценивался по формуле Стокса–Энштейна.

Результаты расчета температурной зависимости частоты зародышеобразования и среднего времени жизни жидкости по теории гомогенной нуклеации (ур. (1)–(4), (6)) при двух значениях давления и концентрации метана в растворе представлены на рис. 1, *a*, *b* штрихпунктирными линиями.

Как следует из рис. 1, *a*, *b*, экспериментальные данные качественно согласуются с предсказаниями теории гомогенной нуклеации как по величине температуры перегрева  $T_n$  (с точностью  $\pm 0,8$  К), так и по температурной зависимости частоты нуклеации при  $\bar{\tau} < 8,9$  с и  $J \geq 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . Однако в пределах  $\pm 0,8$  К расхождение теории и опыта по  $T_n$  имеет систематический характер. Для чистого этана [2] температура достижимого перегрева при всех давлениях на 0,5–0,7 К меньше теоретического значения. Растворение метана в этане приводит к изменению соотношения между теорией и опытом по величине  $T_n$ . При концентрации метана в растворе 6,0 моль % достигнутая в опыте температура перегрева примерно на 0,7 К превышает теоретическое значение.

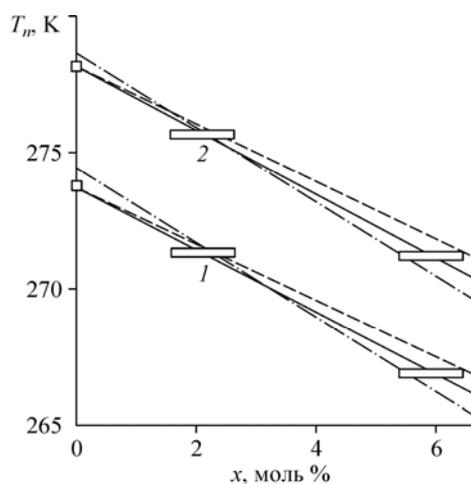
На рис. 3 показана температура достижимого перегрева чистого этана и растворов этан–метан при исследованных значениях давления и частоте нуклеации  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . Там же представлены значения  $T_n$ , рассчитанные по правилу аддитивности (штриховая линия) с привязкой к экспериментальным данным и по теории гомогенной нуклеации (штрихпунктирная линия).

Соотношение между экспериментальными и теоретическими значениями  $T_n$  в системе этан–метан не характерно для ранее исследованных нами газонасыщенных растворов криогенных жидкостей, в которых растворенным веществом был гелий [18–20]. В отличие от системы этан–метан, растворимость гелия в криогенных жидкостях (кислород, азот, аргон) не превышала 0,5 моль % и перегрева за теоретическое значение  $T_n$  в таких системах не наблюдалось. Уменьшение расхождения между теорией и экспериментом по  $T_n$  по мере приближения концентрации раствора к эквимольной ранее фиксировалось в системе аргон–криптон [7].

Как показано в наших предшествующих работах [6], систематический недогрев чистой жидкости до теоретических значений связан с размерной зависимостью поверхностного натяжения критического пузырька. При частоте нуклеации  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  поверхностное натяжение критического пузырька  $\sigma(R_*)$  для конденсированных инертных газов на 5–7 % меньше, чем используемое в теории гомогенной нуклеации поверхностное натяжение на плоской границе фаз  $\sigma$ .

Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры достижимого перегрева  $T_n$  раствора этан–метан при давлениях  $p = 1$  (1), 1,6 (2) МПа и частоте зародышеобразования  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . Значения  $T_n$  чистого этана по данным работы [2].

Линии: сплошные — аппроксимация экспериментальных данных, штрихпунктирные — расчет по классической теории гомогенной нуклеации (уравнения (1)–(4), (6)), штриховые — аддитивное приближение для температуры достижимого перегрева (по экспериментальным данным).



Численные расчеты  $\sigma(R_*)$  для раствора аргон–криптон в рамках теории капиллярности Ван–дер–Ваальса показали [7], что растворение как криптона в аргоне, так и аргона в криптоне приводит к нарушению монотонной зависимости  $\sigma(R_*)$ . На зависимости  $\sigma(R_*)$  в районе эквимолекулярного состава появляется максимум. Наличие такого максимума на функции  $\sigma(R_*)$  приводит к уменьшению расхождения между теорией и экспериментом  $T_n$ , если размерная зависимость  $\sigma$  учитывается в теории гомогенной нуклеации. Не исключено, что в системе этан–метан размерный эффект выражен более сильно, что может служить причиной перегрева раствора при  $x = 6,0$  моль % за теоретическое значение  $T_n$ .

Отход экспериментальных кривых от теоретических линий при  $J < 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  (см. рис. 1, *a, b*) свидетельствует о негомогенном характере нуклеации в этой области параметров состояния. Контакт жидкости со стенками измерительной ячейки является наиболее вероятным местом гетерогенного зародышеобразования. Считая стенку однородной и гладкой, для стационарной частоты гетерогенного зародышеобразования можно записать

$$J^{\text{het}} = N_s B^{\text{het}} \exp[-\Psi W_* / k_B T], \quad (9)$$

где  $N_s$  — общее число молекул жидкости на внутренней поверхности ячейки, отнесенных к ее объему,  $B^{\text{het}}$  — кинетический множитель при гетерогенном зарождении центров кипения, который ограничен сверху значением  $B$  для гомогенного зарождения  $B \geq B^{\text{het}}$ ,  $\Psi$  — поправочный множитель, учитывающий снижение работы образования критического зародыша на стенке по сравнению с работой  $W_*$  внутри жидкости.

Зародышеобразование у стенки будет конкурировать с зародышеобразованием в объеме жидкости, если  $J^{\text{het}} \geq J$ . Подставив в это неравенство выражения (1), (9) получаем

$$\Psi \leq 1 - (W_* / k_B T)^{-1} \ln(N_s B / N_s B^{\text{het}}). \quad (10)$$

Величину  $N_v / N_s$  будем определять как отношение объема перегреваемой жидкости к объему ее пристеночного слоя толщиной, равной диаметру критического зародыша. Для нашей ячейки  $N_v / N_s$  составляет  $3 \cdot 10^4$ . Достижимым перегревам, реализуемым в наших экспериментах для  $\bar{\tau} < 8,9$  с и  $J \geq 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ , соответствуют значения  $W_* / k_B T \approx 70$ . Полагая  $B^{\text{het}} = B$ , получаем, что неравенство  $J^{\text{het}} \geq J$  выполняется, если  $\Psi \leq 0,86$ . Величина  $\Psi$  зависит от микрорельефа стенки и равновесного краевого угла  $\theta$ . В случае твердой гладкой поверхности  $\Psi(\theta) = 1/4(1 + \cos \theta)^2(2 - \cos \theta)$ . Тогда  $\Psi \leq 0,86$  соответствует крайнему углу  $\theta \geq 58^\circ$  [8]. Исследуемые в настоящей работе растворы имеют равновесный крайовой угол смачивания стекла, близкий к нулю [21], поэтому вероятность спонтанного образования зародыша в объеме должна быть намного больше вероятности вскипания на гладкой стенке.

Реальная твердая поверхность является шероховатой, а не гладкой. На ней имеются «слабые места» — микровпадины с большой кривизной, плохо смачиваемые участки поверхности стенки и т. п. Полагая, что отход экспериментальных кривых от рассчитанных по теории гомогенной нуклеации обусловлен только гетерогенным зародышеобразованием, можно по экспериментальным данным оценить входящие в уравнение (9) фактор ослабления  $\Psi$  и предэкспоненциальный множитель  $N_s B^{\text{het}}$ . Аппроксимации экспериментальных данных уравнением (9) показаны на рис. 1, *a, b* штриховыми линиями. При всех исследованных давлениях и составах раствора предэкспоненциальный множитель в уравнении (9) равен  $(1-3) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ . Величина  $\Psi$  составляет 0,012–0,028, что в случае гладкой стенки соответствует крайнему углу  $\theta$ , равному 145–150°.

Как уже отмечалось, столь большие краевые углы не характерны для исследуемых растворов. При  $T = 264 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ МПа}$  и  $x = 6,0 \text{ моль \%}$  величина  $B$  в случае гомогенного зародышеобразования  $\sim 2,6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Для гетерогенного зародышеобразования, полагая  $B = B^{\text{het}}$ , из  $N_s B^{\text{het}} \approx 1,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  получаем  $N_s \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-3}$ . Последнее означает практическое отсутствие гетерогенных центров в измерительной ячейке. Даже если поверхность ячейки будет обладать невероятно плохой смачиваемостью, как при  $\theta \approx 150^\circ$ , гетерогенное зарождение на ней паровой фазы с частотой, наблюдаемой в эксперименте, маловероятно. Таким образом, изгибы экспериментальных кривых (см. рис. 1, *a, b*) скорее всего связаны не только с гетерогенным зародышеобразованием. В исследуемой системе должны действовать центры вскипания, инициированные каким-то другим фактором.

Как показано в [8], такими инициирующими вскипание факторами могут быть радиационный фон и космическое излучение. Косвенным подтверждением такого механизма инициирования могут служить опыты по перегреву жидкостей в поле  $\gamma$ -излучения, в которых установлено, что увеличение интенсивности радиационного фона приводит к снижению среднего времени жизни перегретой жидкости в области, прилегающей к границе спонтанного вскипания [8, 22, 6]. Тогда выход экспериментальных зависимостей  $\bar{\tau}(T)$ ,  $J(T)$  на «плато» с приближением к теоретическому значению температуры достижимого перегрева может быть связан с рождением закритических пузырьков на каждой из попадающей в ячейку частице высокой энергии. Отход от теоретических линий сопровождается повышением работы образования жизнеспособных зародышей. В таких условиях не все быстрые частицы способны их генерировать.

### Заключение

В настоящей работе исследовано флуктуационное зародышеобразование в растворах этан–метан. Опыты проведены при двух значениях давления и двух составах раствора. Сопоставление полученных данных с теорией гомогенного зародышеобразования показало, что при частотах нуклеации  $J \geq 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  имеет место удовлетворительное согласие теории и опыта. Здесь близки производные  $(\partial \lg J / \partial T)_{p, x}$ , характеризующие температурную зависимость частоты нуклеации, и расхождения в значениях температуры достижимого перегрева  $T_n$  не превышают  $\pm 0,8 \text{ K}$ . Для чистого этана характерен недогрев до теоретических значений, а для раствора с концентрацией 6,0 моль % метана — перегрев. Такой характер зависимости  $T_n$  от  $x$  может быть связан с размерной зависимостью поверхностного натяжения критических зародышей, которая не учитывается в теории.

Разительное рассогласование теории и опыта при  $J < 2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$  свидетельствует о негомогенном характере нуклеации в этом диапазоне параметров состояния. Отход экспериментальных кривых от теоретических линий здесь не может быть связан только с гетерогенной нуклеацией, так как для этого на стенках ячейки нет достаточного числа мест, на которых могли бы сформироваться центры вскипания, и, кроме того, даже при их наличии, они должны были бы обладать невероятно плохой смачиваемостью.

Другой, более вероятной причиной преждевременного, по сравнению с теорией гомогенного зародышеобразования, вскипания жидкости при малых перегревах является ионизирующее действие радиационного фона. Механизм и детали процесса инициирования пока недостаточно ясны для прямого расчета вероятности зародышеобразования по атомно-молекулярным характеристикам вещества и его теплофизическим свойствам.

Авторы благодарны А.М. Каверину за помощь в проведении экспериментов.

### Список литературы

1. **Porteous W., Blander M.** Limits of superheat and explosive boiling of light hydrocarbons, halocarbons, and hydrocarbon mixtures // *AIChE Journ.* 1975. Vol. 21, No. 3. P. 560–566.
2. **Байдаков В.Г., Каверин А.М., Сулла И.И.** Достижимый перегрев жидкого этана // *ТВТ.* 1989. Т. 27, № 2. С. 410–412.
3. **Байдаков В.Г., Каверин А.М., Скрипов В.П.** Кинетика флуктуационного вскипания перегретого жидкого метана // *Коллоидный журнал.* 1980. Т. 42, № 2. С. 314–317.
4. **Байдаков В.Г., Скрипов В.П.** Перегрев и поверхностное натяжение паровых зародышей азота, кислорода и метана // *Журнал физической химии.* 1982. Т. 56, № 4. С. 818–821.
5. **Gupta M.K., Gardner G.C., Hegarty M.J., Kidnay A.J.** Liquid–vapor equilibria for the  $N_2 + CH_4 + C_2H_6$  system from 260 to 280 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1980. Vol. 25, No. 4. P. 313–318.
6. **Baidakov V.G.** Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley–VCH, 2007. 340 p.
7. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.** Nucleation in superheated liquid argon–krypton solutions // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, No. 13. P. 5648–5657.
8. **Скрипов В.П.** Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
9. **Гиббс Д.В.** Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
10. **Каган Ю.М.** О кинетике кипения чистой жидкости // *Журнал физической химии.* 1960. Т. 34, № 1. С. 92–101.
11. **Байдаков В.Г., Сулла И.И.** Поверхностное натяжение этана // *Укр. физ. журн.* 1987. Т. 32, № 6. С. 885–887.
12. **Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.** Термодинамические свойства этана. М.: Изд. стандартов, 1982. 304 с.
13. **Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.** Термодинамические свойства метана. М.: Изд. стандартов, 1979. 82 с.
14. **Friend D.G., Ingham H., Ely J.F.** Thermophysical properties of ethane // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. Vol. 20, No. 2. P. 275–347.
15. **Ellington R.T., Eakin B.E., Parent J.D., Gami D.C., Biommer O.T.** Vapor–liquid phase equilibria in the binary systems of methane, ethane and nitrogen // *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids.* New York: McGraw-Hill, 1959. P. 180–194.
16. **Wei M.S.-W., Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D.** Vapor + liquid equilibria for the ternary system methane + ethane + carbon dioxide at 230 K and its constituent binaries at temperatures from 207 to 270 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. Vol. 40, No. 4. P. 726–731.
17. **Raabe G., Janisch J., Koehler J.** Experimental studies of phase equilibria in mixtures relevant for the description of natural gases // *Fluid Phase Equilib.* 2001. Vol. 185, No. 1–2. P. 199–208.
18. **Байдаков В.Г., Каверин А.М.** Достижимый перегрев жидких растворов гелий–кислород // *ТВТ.* 2000. Т. 38, № 6. С. 886–894.
19. **Байдаков В.Г.** Достижимый перегрев растворов азот–гелий // *Журнал физической химии.* 2009. Т. 83, № 10. С. 1936–1941.
20. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N.** Attainable superheat of argon–helium, argon–neon solutions // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112, No. 41. P. 12973–12975.
21. **Adamson A.W., Gast A.P.** Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley and Sons, 1997. 784 p.
22. **Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г.** Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.

*Статья поступила в редакцию 8 августа 2012 г.,  
после переработки 29 ноября 2012 г.*