

УДК 536.423

## ВЗРЫВНОЕ ВСКИПАНИЕ ПЕРЕГРЕТЫХ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ АЛКАНОВ<sup>1</sup>

© 2023 г. В. Г. Байдаков\*, А. М. Каверин, А. С. Панков

Институт теплофизики, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: baidakov@itpuran.ru

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Исследована кинетика спонтанного вскипания жидких алканов (метан, этан, пропан), насыщенных одним из следующих газов: гелий, водород, азот, метан. Методом среднего времени жизни определены температурная, барическая и концентрационная зависимости частоты зародышеобразования растворов в интервале  $(10^4\text{--}10^8)\text{ м}^{-3}\text{ с}^{-1}$ . Измерения проведены при давлениях 1–2 МПа и концентрациях летучего компонента до 6 мол. %. Результаты экспериментов сопоставлены с классической теорией зародышеобразования в макроскопическом приближении. В отличие от чистой жидкости и жидкости, насыщенной гелием или водородом, температуры достижимого перегрева растворов, в которых растворенным веществом являются азот или метан, превышают их теоретические значения. Обсуждаются причины такого рассогласования.

DOI: 10.31857/S0040364423040026

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих природных явлениях и технологических процессах фазовые превращения протекают в средах, содержащих растворенный газ, и сопровождаются метастабильностью одной из фаз. Фазовая метастабильность в газонасыщенных системах наблюдается при вскрытии газоконденсатных месторождений [1], в гейзерах [2], магме при вулканических извержениях [3], в химических реакциях [4].

Природный газ — многокомпонентная система, помимо метана (основной компонент), в его состав входят этан, пропан, другие алканы, а также в виде примесей водород, азот, гелий. При ожигении природного газа образуется газожидкостный раствор, протекание процессов тепломассопереноса в котором во многом определяется содержанием летучих компонентов. Сброс давления, локальные теплопритоки в системах хранения и транспорта сжиженного природного газа инициируют газовыделение. Центрами газовыделения обычно выступают плохо смачиваемые жидкостью стенки сосуда, газ в трещинах и порах стенок, твердые взвешенные частицы. Интенсификация в области фазового перехода жидкость—газ процессов, связанных с изменением термодинамического состояния раствора, сопровождается его перегревом. Распад сильно перегретой жидкой фазы

носит взрывной характер и может приводить к повреждению оборудования, нарушению технологических циклов. В литературе для выделения таких процессов часто используется специальный термин “BLEVE” — Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion [5].

Взрывное вскипание жидкой фазы, как правило, связано со спонтанным зародышеобразованием. Первые экспериментальные исследования зародышеобразования в нелетучей газированной жидкости (воде) выполнены Хеммингсеном [6]. В [7] методом всплывающих капель измерена температура достижимого перегрева жидких пропана и изобутана, насыщенных двуокисью углерода. Растворение двуокиси углерода (до 33 мол. %) приводило к понижению температуры спонтанного вскипания алкана. При исследовании перегревов раствора этиловый эфир—азот в [8] использовался метод изотермического понижения давления. Данные работ [7, 8] по температурам достижимого перегрева растворов в пределах погрешности эксперимента (1–2 К) совпали с предсказаниями классической теории зародышеобразования (КТЗ) [9].

Термодинамика зарождения пузырьков в слабых растворах газа в жидкости рассматривалась Уордом и др. [10], кинетика — Несисом и Френкелем [11], Дерягиным и Прохоровым [12], Куни и др. [13, 14]. В работах [11, 12] предполагался свободномолекулярный режим поступления газа в пузырьки, авторы [13, 14] постулировали диффузионный режим роста пузырька. Кинетика спонтанного вскипания газированной жидкости с учетом

<sup>1</sup> По материалам Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-8). Москва. 17–22 октября 2022 г.

вязких и инерционных сил, а также свободномолекулярного и диффузионного подвода молекул растворенного вещества и растворителя рассмотрена в работах [15, 16].

В [11–16] предполагалось, что в смеси, как и в однокомпонентной жидкости, поток зародышей идет через седловую точку активационного барьера. В работах [17–19] показано, что в растворе термодинамически оптимальный путь движения зародышей через седловую точку может смениться более выгодной с кинетической точки зрения траекторией, которая сдвинута от седловой точки в сторону одного из склонов активационного барьера. Для согласования с КТЗ аномально низких перегревов, полученных в экспериментах [20, 21], где пересыщения создавались с помощью химических реакций, в [20, 22] введено представление о появлении в растворе на стадии, предшествующей образованию критического пузырька, “уплотнений” из молекул растворенного газа (“кластеров” [22] или “блобов” [20]). Это позволило авторам [20, 22] в области реализуемых на опыте пересыщений понизить высоту активационного барьера до значения  $\sim 10^2 k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана), при котором в однокомпонентной жидкости наблюдается спонтанное зародышеобразование, и согласовать результаты КТЗ и эксперимента.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований кинетики спонтанного зародышеобразования в растворах, где жидкими растворителями являются алканы (метан, этан, пропан), а газонасыщающими компонентами выступают гелий, водород, азот, метан. Состав раствора определяется, главным образом, природой растворяемого вещества и при давлениях  $p \leq 2.0$  МПа не превышает 0.15 мол. % в случае гелия и 1.5 мол. % – азота. Исследования проведены методом измерения времени жизни метастабильной системы при фиксированных значениях температуры  $T$ , давления  $p$  и мольной доли  $x$  растворенного газа в жидкости. Здесь не дается описания экспериментальной установки и методики проведения опытов, так как они подробно изложены в публикациях по изучению достижимых перегревов чистых жидкостей [23–25] и растворов с полной растворимостью компонентов [16].

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Классическая теория зародышеобразования рассматривает распад метастабильной фазы как результат флуктуационного образования и последующего перехода фрагментов новой фазы (зародышей) через активационный барьер [26]. В стационарном случае конечный результат теории – выражение для числа закритических (жизнеспособных) зародышей, образующихся в единицу объема метастабильной системы за единицу времени (ча-

стоты зародышеобразования), может быть записано в виде [27]

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

Здесь  $\rho$  – числовая плотность метастабильной фазы;  $B$  – кинетический множитель, определяющий скорость перехода зародыша через критический размер;  $W_*$  – работа образования критического зародыша.

Активационный барьер представляет седловую поверхность в пространстве переменных зародыша: радиус пузырька  $R$ , давление  $p'$  и состав  $x'$  в пузырьке. Минимальная высота барьера – работа образования критического зародыша

$$W_* = \min \max W(T, x, R) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_*^3}{(p_*' - p)^2} = \frac{4\pi}{3} R_*^2 \gamma_*, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение на границе пузырек–раствор. Нижний индекс “звездочка” указывает, что величина относится к седловой точке активационного барьера. В качестве разделяющей поверхности принята поверхность натяжения.

Давление и состав в критическом пузырьке находятся из условий его механического и вещественного равновесия с раствором. Если жидкий раствор слабый и несжимаемый, а пузырек заполнен идеальной парогазовой смесью, то [28]

$$p_*' = p_{s0} (1 - x') \left( 1 - \frac{v_{10}}{v_{10}'} \frac{p_{s0} - p}{p_{s0}} \right) + k_H x' \left( 1 - \frac{v_2}{v_2'} \frac{p_s - p}{p_s} \right), \quad (3)$$

где  $p_{s0}$  – давление насыщенного пара чистого растворителя;  $v_{10}$ ,  $v_{10}'$  – удельные объемы растворителя в жидкой и паровой фазах;  $k_H$  – константа Генри;  $p_s$  – давление фазового равновесия смеси;  $v_2$ ,  $v_2'$  – удельные объемы растворенного газа в жидкой и паровой фазах раствора. Состав равновесной парогазовой смеси в пузырьке отличается от состава жидкой смеси большим содержанием летучего компонента.

Факторами, сдерживающими рост парогазового пузырька на стадии его зарождения, являются вязкость и инерционность раствора, скорость подвода тепла, а также скорость обмена молекулами между материнской фазой и пузырьком. Последняя определяется как чисто молекулярным обменом, так и диффузионным подводом растворенного газа к пузырьку.

Ввиду высокой теплопроводности и большой теплоемкости раствора можно считать, что пузырек и материнская фаза находятся при одинако-

вой температуре. Температура, давление и состав раствора считаются заданными. Инерционными эффектами в динамике пузырька пренебрегаем. Условие такого пренебрежения:  $\rho \gamma_* R_* / (8\eta^2) < 1$ , где  $\eta$  – вязкость раствора.

Эксперименты проводятся при положительных давлениях, когда  $\omega_i = (3\alpha_i \nu_{ii} \eta) / (2\gamma_*) > 1$ , где  $\alpha_i$ ,  $\nu_{ii}$  – коэффициент конденсации и средняя тепловая скорость движения молекул  $i$ -го компонента раствора, но не столь велико, чтобы начала сказываться инерционность жидкости. Для невязкой и неинерционной газонасыщенной жидкости определяющими механизмами роста пузырька являются свободномолекулярный обмен для растворителя и диффузионный подвод растворенного газа к пузырьку. В этом случае кинетический множитель  $B$  определяется выражением [15, 16]

$$B = \frac{1}{4} \frac{b}{3-b} \frac{R_* (k_B T \gamma_*)^{1/2}}{\eta} \times \left\{ -A + \left[ A^2 + 4 \frac{\omega_1 \omega_2}{\beta_2} \frac{3-b}{b} \right]^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

где

$$A = \omega_1 \left( \frac{3-b_2}{b_2} \right) + \frac{\omega_2}{\beta_2} \left( \frac{3-b_1}{b_1} \right), \quad b = \frac{2\gamma_*}{R_* p_*},$$

$$\beta_2 = \frac{\alpha_2 \nu_{i2} R_* H}{4k_B T D \rho}, \quad H = dP_* / dx,$$

$D$  – коэффициент диффузии.

В решении (4) можно выделить два предельных случая. Если  $\beta_2 \gg 1-3/b_1$ , то, пренебрегая величиной  $b/3$  по сравнению с единицей, выражение для кинетического множителя совпадает с полученным Каганом [29] для однокомпонентной жидкости, в которой отсутствуют тепловые эффекты на границе пузырек–жидкость. В противном случае, когда растворитель нелетуч, а растворенное вещество подводится к пузырьку только диффузией, имеем

$$B = \frac{D p x}{(b-1/3)} \left( \frac{k_B T}{\gamma_*} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Формулы (1)–(5) определяют температурную, барическую и концентрационную зависимости частоты зародышеобразования в разбавленном растворе. При фиксированной частоте зародышеобразования они позволяют рассчитать температуру достижимого перегрева раствора  $T_n$  для заданных значений давления и состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Газовая смесь определенного состава (чистота компонентов смеси не менее 99.8 об. %) конденсировалась в рабочую камеру установки при температуре, близкой к температуре нормального кипения основного компонента (растворителя), и давлении  $\sim 3.5$  МПа. Концентрация раствора  $x$  определялась и контролировалась по давлению насыщенных паров. Жидкость перегревалась в стеклянном капилляре ( $V \approx 88$  мм<sup>3</sup>), который термостатировался ( $\pm 0.005$  К) при температуре  $T$ . Перегрев осуществлялся сбросом давления в системе капилляр–камера до заданного значения  $p$ . В эксперименте измерялось время от момента перевода раствора в метастабильное состояние до его вскипания  $\tau$  (время жизни). При заданных  $T$ ,  $p$ ,  $x$  по результатам  $N = 40-80$  измерений  $\tau$  определялось среднее время жизни  $\bar{\tau} = \sum_i \tau_i / N$  и расчи-

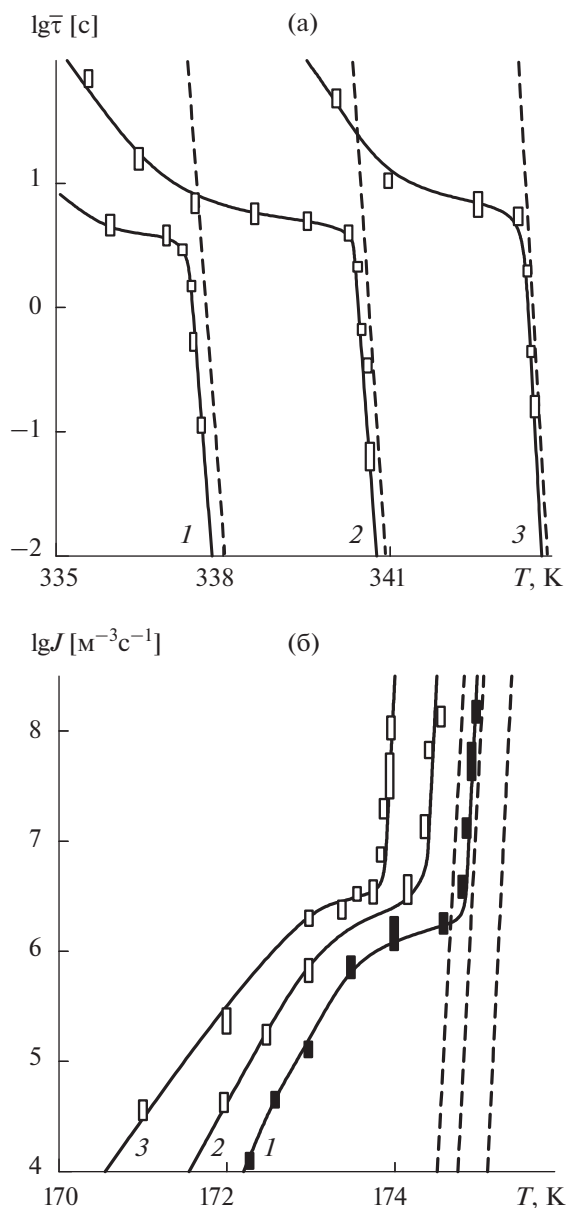
тывалась частота зародышеобразования  $J = (\bar{\tau} V)^{-1}$ . Погрешность измерения температуры –  $\pm 0.02$  К, давления –  $\pm 0.005$  МПа, времени –  $\pm 0.01$  с.

Эксперименты проводились вблизи границы спонтанного вскипания раствора. В зависимости от растворяемого вещества его содержание в растворе составляло от 0.05 до 6.0 мол. %. Минимальная растворимость характерна для систем, содержащих гелий, максимальная – для растворов алкан–алкан, где второй компонент являлся легколетучей добавкой.

Рис. 1 иллюстрирует температурные зависимости среднего времени жизни раствора пропан–водород при фиксированных значениях состава и частоты зародышеобразования метана и раствора метан–гелий при фиксированных значениях давления. На экспериментальных кривых можно выделить участки с резким возрастанием частоты зародышеобразования (уменьшением среднего времени жизни), которые сменяются более плавными температурными зависимостями  $J$  и  $\bar{\tau}$ . Как для раствора, так и для чистого растворителя этот загиб происходит примерно при одинаковых значениях  $J$ ,  $\bar{\tau}$ , слабо зависящих от давления и состава. Такой ход экспериментальных кривых характерен для всех исследованных растворов. Полагается, что на участках с резкой температурной зависимостью частоты зародышеобразования (среднего времени жизни) реализуется гомогенный механизм зародышеобразования. Загибы на экспериментальных кривых связаны с инициированным зародышеобразованием.

Иницирующими вскипание перегретой жидкости факторами выступают естественный радиационный фон, космическое излучение и другие воздействия [27].

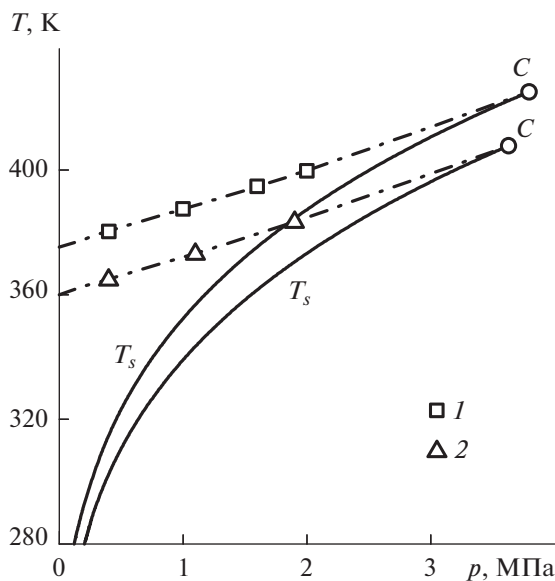
Для чистой жидкости ( $x = 0$ ) вид температурной зависимости среднего времени жизни (частоты зародышеобразования) при  $p = \text{const}$  аналогичен



**Рис. 1.** Температурные зависимости среднего времени жизни раствора пропан–водород ( $x = 0.08$  мол. %) при давлениях: 1 –  $p = 1.3$  МПа, 2 – 1.6, 3 – 1.9 (а); частоты зародышеобразования чистого метана (1 –  $x = 0$  мол. %; черные точки) и раствора метан–гелий (2 –  $x = 0.06$  мол. %, 3 – 0.10) при  $p = 2.0$  МПа (б); штриховые линии – КТЗ [16]; высота прямоугольников – погрешности определения среднего времени жизни в эксперименте.

изображенной на рис. 1. Температура  $T_n$ , отвечающая определенному значению частоты зародышеобразования  $J$  – температура достижимого перегрева жидкости, повышается с ростом давления.

В ряду алканов достижимый перегрев  $\Delta T_n = T_n - T_s$ , где  $T_s$  – температура насыщения при заданном давлении, возрастает по мере увеличения молекулярного веса алкана. На рис. 2 представле-



**Рис. 2.** Температура достижимого перегрева ( $J = 10^7 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )  $n$ -бутана (1) и изобутана (2);  $C$  – критическая точка, штрихпунктирные линии – интерполяция экспериментальных данных.

ны температуры достижимых перегревов  $n$ -бутана и изобутана [30]. При одном давлении перегрев  $n$ -бутана больше, чем изобутана. Это связано с более слабым межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе изобутана по сравнению с  $n$ -бутаном.

Растворение летучего компонента в жидких алканах приводит к понижению температуры достижимого перегрева. Во всем исследованном диапазоне давлений и составов зависимость  $T_n(x)$  близка к линейной как для самого растворимого в алканах из числа исследованных веществ – метана (рис. 3), так и наименее растворимого – гелия. При  $p = 1.0$  МПа и  $J = 10^7 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$  растворение 0.1 мол. % гелия в метане понижает температуру его достижимого перегрева на 1.2 К, а растворение водорода – на 0.24 К. Добавка к этану 0.1 мол. % азота ( $p = 1.0$  МПа) снижает температуру перегрева на 0.2 К, метана – на 0.1 К. Величина перегрева  $\Delta T_n = T_n - T_s$  при введении в жидкий алкан летучего компонента возрастает за счет понижения  $T_s$ .

## СОПОСТАВЛЕНИЕ С КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Расчет частоты зародышеобразования (температуры достижимого перегрева) по КТЗ предполагает знание комплекса термодинамических свойств раствора. Наиболее жесткие требования по точности предъявляются к поверхностному натяжению и давлению в критическом пузырьке, первое из которых входит в кубе, а второе в квадрате в показатель экспоненты в уравнении (1).

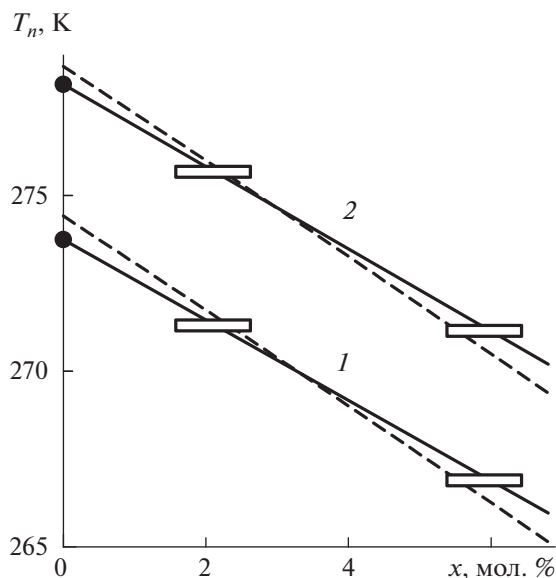


Рис. 3. Концентрационные зависимости температуры достижимого перегрева ( $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) раствора этан–метан при давлениях: 1 –  $p = 1.0$  МПа, 2 – 1.6; штриховые – КТЗ [16], черные точки – чистый этан [24]; длина прямоугольников – погрешности определения концентрации второго компонента.

Поверхностное натяжение критического пузырька в растворе есть функция температуры, состава и радиуса кривизны поверхности натяжения. В расчетах по КТЗ обычно принимается макроскопическое приближение, т.е.  $\sigma(T, x, R) = \sigma_{\infty}(T, x)$ , где  $\sigma_{\infty}$  – поверхностное натяжение на плоской межфазной границе жидкость–газ. Значения  $\sigma_{\infty}$  измерены для порций веществ из тех же партий, на которых проведены исследования кинетики зародышеобразования [31–33].

При определении давления в критическом пузырьке параметры фазового равновесия растворов, входящие в выражение (3), рассчитывались по уравнению состояния GERG-2008 [34]. Данное уравнение использовалось также для определения состава раствора в измерительной ячейке.

Результаты расчета частоты зародышеобразования и температуры достижимого перегрева ( $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) по (1)–(4) показаны на рис. 1, 3, 4 штриховыми линиями. При удовлетворительном согласии температурных зависимостей  $\lg J$  на крутых участках линий постоянного значения состава и давления (рис. 1) имеет место систематическое рассогласование в значениях температуры перегрева. Для чистых жидкостей при фиксированной частоте зародышеобразования достигнутые в эксперименте температуры перегрева  $T_n$  ниже их теоретических значений. В метане при давлениях  $p = 1.6$  и 2.0 МПа разница составляет примерно 0.5 К. Как показано в [16], это харак-

терно для всех простых жидкостей и связано с влиянием кривизны межфазной границы на поверхностное натяжение зародыша. При давлении  $p \approx 0.5p_c$ , где  $p_c$  – давление в критической точке, и частоте зародышеобразования  $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$  критический пузырек имеет радиус  $\approx 4.5$  нм и содержит около 800 молекул.

КТЗ дает более сильное снижение температуры достижимого перегрева алканов по мере растворения в них летучего компонента, чем эксперимент. Этот эффект слабо проявляется, если растворимыми веществами являются гелий или водород (рис. 4), и приводит к изменению знака рассогласования в  $T_n$  для таких систем, как этан–азот и этан–метан (рис. 3).

Обычно считается, что летучая примесь (малый размер молекул, малое поверхностное натяжение) концентрируется в поверхностном слое раствора, т.е. выступает как поверхностно-активная добавка, понижая поверхностное натяжение на границе пузырька. Это не всегда так. Здесь необходим учет молекулярной природы растворителя. Водород и гелий, имеющие близкие по величине размеры молекул и очень низкие значения критических параметров, по-разному влияют на поверхностное натяжение жидких углеводородов метанового ряда. Малые добавки этих веществ в метан снижают его поверхностное натяжение (поверхностно-активная примесь). В пропане и бутане водород – поверхностно-активная добав-

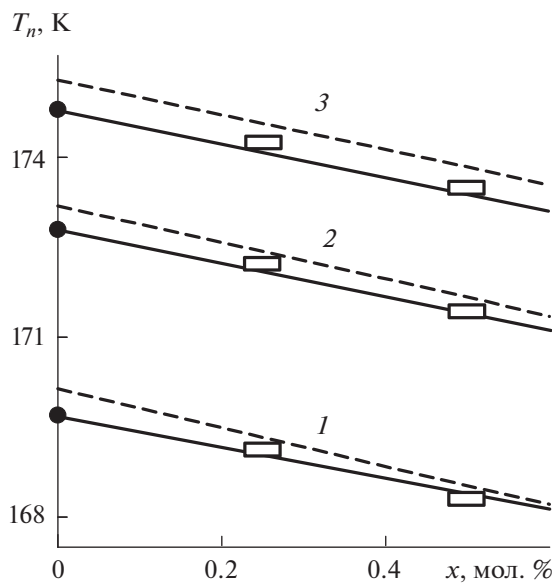


Рис. 4. Температура достижимого перегрева ( $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) раствора метан–водород как функция концентрации водорода при давлениях: 1 –  $p = 1.0$  МПа, 2 – 1.6, 3 – 2.0; штриховые линии – КТЗ [16], черные точки – чистый метан [23]; длина прямоугольников – погрешности определения концентрации второго компонента.

ка, а гелий — инактивная примесь [32], повышающая поверхностное натяжение указанных веществ в определенном температурном интервале. В растворах алканов с гелием и водородом в исследованном интервале концентраций летучего компонента ( $x < 0.5$  мол. %) за пределами погрешностей измерений проявления этого эффекта не регистрируются.

В системах “алкан, насыщенный более низкокипящим алканом” или другой низкокипящей жидкостью при достижении некоторого значения концентрации температура перегрева раствора начинает превышать свое теоретическое значение.

Если, как и в случае однокомпонентной системы, отнести это рассогласование к “размерному эффекту”, то последнее означает, что поверхностное натяжение критических пузырьков в растворе превышает его значение на плоской межфазной границе [35].

В растворе, помимо сил вязкости, инерции, теплового режима, летучести компонентов, на динамику роста пузырьков влияют диффузионные процессы. При малых концентрациях летучего компонента в жидкой фазе раствора, находящегося в двухфазном состоянии, в составе паровой фазы доминирует летучая примесь. Для обеспечения равновесного состава в пузырьке во время прохождения критической области активационного барьера на его внешней поверхности должно установиться стационарное поле концентрации. Проведенные оценки показывают, что для исследованных в данной работе систем характерное время диффузии летучего компонента к поверхности сферического пузырька составляет  $\sim 10^{-10}$  с, тогда как время прохождения пузырьком критической области активационного барьера  $\sim 10^{-12}$  с. Таким образом, активационный распад слабого раствора ( $x < 0.5$  мол. %) может протекать через образование и рост неравновесного зародыша [36].

Приведем некоторые оценки параметров критических зародышей вблизи границы их спонтанного вскипания в двух газонасыщенных растворах, отличающихся разной растворимостью летучего компонента. При  $p = 2$  МПа,  $T = 175.0$  К в растворе метан–гелий, содержащем  $x = 0.10$  мол. % гелия, в области с размером критического пузырька  $R_* = 4.7$  нм находится примерно 5 атомов гелия и 4720 молекул метана. После образования зародыша — 22 атома гелия и 755 молекул метана. Таким образом, в процессе зародышеобразования объем критического размера покидают преимущественно молекулы метана и требуется дополнительный приток недостающих 17 атомов гелия. В растворе этан–азот ( $p = 1.0$  МПа,  $T = 269.0$  К,  $x = 1.5$  мол. %) радиус критического пузырька  $R_* \approx 4.9$  нм. Концентрация азота в пузырьке — 13.7 мол. %. Он содержит 55 молекул азота и 349 мо-

лекул этана. До образования пузырька в растворе такого объема находилось 3990 молекул этана и 60 молекул азота. Диффузионный подвод молекул летучего компонента, по-видимому, не нужен, а изменение количества молекул азота может произойти за счет теплового движения.

Как свидетельствуют данные молекулярно-динамического моделирования зародышеобразования в системах типа метан–гелий, метан–водород [37, 38], спонтанному образованию пузырьков всегда предшествуют значительные флуктуации состава раствора. В результате таких флуктуаций в растворе появляются “сгустки” из частиц летучего компонента. Так как силы притяжения между частицами растворенного газа и растворителя существенно слабее, чем силы притяжения между частицами растворителя, то пузырек образуется, как правило, на таких “сгустках”. Это обеспечивает при формировании критического зародыша тот недостаток частиц летучего компонента, который имеет место в однородном растворе.

Сразу после появления пузырька в слабом однородном растворе состав паровой фазы в нем будет такой же, что и первоначальный состав жидкости. Слой жидкости, прилегающий к поверхности пузырька, обедняется летучим компонентом до состава, равновесного для состава пара. Если характерное время формирования пузырька меньше характерного времени диффузионного подвода к его границе дополнительного количества летучего компонента, то пузырек при заданной температуре находится в состоянии временного равновесия с окружением, но с другим составом. Равновесное давление в таком пузырьке определяется выражением (3), в котором давление  $p_*$ , равновесное для состава  $x$  жидкости вдали от пузырька, должно быть заменено давлением  $p'$ , равновесным для состава пара  $x'$ . В этом случае давление в жизнеспособном пузырьке минимального размера меньше  $p'_*$  и, соответственно, работа его образования больше  $W_*$ . Описанный сценарий при использовании работы образования такого “квазиравновесного” зародыша в КТЗ должен привести к повышению расчетных значений температуры достижимого перегрева газонасыщенных растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс образования зародышей парогазовой фазы в слабых растворах алканов: метан–гелий, метан–водород, пропан–гелий, пропан–водород, этан–азот, этан–метан. Максимальное значение концентрации раствора определялось давлением в перегреваемом объеме и не превышало 0.05 мол. % для наименее растворимого вещества — гелия, достигая 6 мол. % при растворении метана. Растворенный газ понижает температуру достижимого перегрева жидких ал-

канов и их предельное растяжение. При этом перегрев  $\Delta T_n = T_n - T_s$ , ввиду более значительного снижения температуры насыщения, растёт.

Для всех исследованных растворов при  $x < 0.3$  мол. % полученные в эксперименте температуры перегрева ( $J = 10^6 - 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) ниже рассчитанных по КТЗ в макроскопическом приближении. В растворах с высокой растворимостью летучего компонента этан–азот и этан–метан они превышают теоретические значения соответственно при  $x > 0.5$  и  $x > 3$  мол. %.

Одно из отличий раствора от однокомпонентной жидкости – наличие адсорбции растворённого вещества на межфазной границе. В зависимости от природы адсорбируемого компонента и растворителя поверхностное натяжение раствора может как понижаться, так и повышаться. Кроме того, характер размерной зависимости поверхностного натяжения пузырька в растворе отличается от таковой в однокомпонентной жидкости. Здесь поверхностное натяжение критического пузырька может превышать его значение на плоской межфазной границе.

Сопоставление КТЗ и эксперимента предполагает, что время прохождения зародышем критической области активационного барьера превышает время установления адсорбционного равновесия на границе пузырек–раствор. Это условие может нарушаться в газонасыщенной системе и должно приниматься во внимание при интерпретации результатов экспериментов по кинетике зародышеобразования в растворах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-19-00276, <https://rscf.ru/project/18-19-00276/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salla J., Demichela M., Casal J. BLEVE: A New Approach to the Superheat Limit Temperature // J. Loss Prev. Process Ind. 2006. V. 19. P. 690.
2. Pruess K., Narasimhan T.N. On Fluid Reserves and the Production of Superheated Steam from Fractured, Vapor-dominated Geothermal Reservoirs // J. Geophys. Research: Solid Earth. 1982. V. 87. P. 9329.
3. Sahagian D. Eruptive Shearing of Tube Pumice: Pure and Simple // Nature (London). 1999. V. 402. P. 589.
4. Rubin M.B., Noyes R.M. Thresholds for Nucleation of Bubbles of Nitrogen in Various Solvents // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 993.
5. Abbasi T., Abbasi S.A. The Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion (BLEVE): Mechanism, Consequence Assessment Management // J. Hazard. Mat. 2007. V. 141(3). P. 489.
6. Hemmingsen E.A. Supersaturation of Gases in Water: Absence of Cavitation on Decompression from High Pressure // Science. 1970. V. 167. P. 1493.
7. Mori Y., Hijikata K., Nagatani T. Effect of Dissolved Gas on Bubble Nucleation // Int. J. Heat Mass Transfer. 1976. V. 19. № 10. P. 1153.
8. Forest T.W., Ward C.A. Effect of a Dissolved Gas on the Homogeneous Nucleation Pressure of a Liquid // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 6. P. 2322.
9. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden–Leipzig, 1939.
10. Ward C.A., Balakrishnan A., Hooper F.C. On the Thermodynamics of Nucleation in Weak Gas-liquid Solutions // Trans. ASME. 1970. V. 92. № 4. P. 695.
11. Несис Е.И., Френкель Я.И. Вскипание газированной жидкости // ЖТФ. 1952. Т. 22. С. 1500.
12. Дерягин Б.В., Прохоров А.В. К теории вскипания газированной жидкости // Коллоидный журнал. 1982. Т. 44. № 5. С. 847.
13. Куни Ф.М., Огенько В.М., Ганюк Л.Н., Гречко Л.Г. Термодинамика распада пересыщенного газом раствора // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. № 2. С. 22.
14. Мелихов А.А., Трофимов Ю.В., Куни Ф.М. Теория преодоления активационного барьера при распаде пересыщенного газом раствора // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 2. С. 201.
15. Baidakov V.G. Nucleation in Superheated Gas-saturated Solutions: 1. Boiling-up Kinetics // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 3955.
16. Baidakov V.G. Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids. Weinheim: Wiley–VCH, 2007. 340 p.
17. Stauffer D. Kinetic Theory of Two-component (“Hetero-molecular”) Nucleation and Condensation // J. Aerosol Sci. 1976. V. 7. № 4. P. 319.
18. Trinkaus H. Theory of the Nucleation of Multicomponent Precipitates // Phys. Rev. B. 1988. V. 27. № 12. P. 7372.
19. Зицерман В.Ю., Бережковский А.М. Теория многокомпонентной нуклеации с обходом седловой точки // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 7. С. 1795.
20. Bowers P.G., Hofstetter C., Letter C.R., Toomey R.T. Supersaturation Limit for Homogeneous Nucleation of Oxygen Bubbles in Water at Elevated Pressure: “Super-Henry’s Law” // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 23. P. 9632.
21. Bowers P.G., Bar-Eli K., Noyes R.M. Unstable Supersaturated Solutions of Gas in Liquids and Nucleation Theory // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 16. P. 2843.
22. Kwak H., Panton R.L. Gas Bubble Formation in Non-equilibrium Water-gas Solutions // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 9. P. 5795.
23. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Скрипов В.П. Кинетика флуктуационного вскипания перегретого жидкого метана // Коллоидный журнал. 1980. Т. 42. № 2. С. 314.
24. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Сулла И.И. Достижимый перегрев жидкого этана // ТВТ. 1989. Т. 27. № 2. С. 410.
25. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Скрипов В.П. Кинетика флуктуационного вскипания перегретых пропана и изобутана // Журн. физ. хим. 1986. Т. 60. № 2. С. 444.
26. Зельдович Я.Б. Теория образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11/12. С. 525.
27. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
28. Байдаков В.Г. Спонтанное зародышеобразование в перегретых растворах гелия в метане // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 3. С. 281.

29. Каган Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. № 1. С. 92.
30. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Pankov A.S. Attainable Superheating of Liquid *n*-butane // Phys. Fluids. 2018. V. 30. P. 047102(5).
31. Baidakov V.G., Grishina K.A. Capillary Constant and Surface Tension of Methane–Helium Solutions // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 354. P. 245.
32. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Grishina K.A., Khotienkova M.N. Surface Tension of Alkanes Saturated with Helium or Hydrogen // Int. Phenomena Heat Transfer. 2018. V. 5. № 2. P. 97.
33. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Khotienkova M.N., Andbaeva V.N. Surface Tension of an Ethane–Nitrogen Solution: 1. Experiment and Thermodynamic Analysis of the Results // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 328. P. 13.
34. Kunz O., Wagner W. The GERG-2008 Wide-range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004 // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 11. P. 3032.
35. Baidakov V.G., Khotienkova M.N. Surface Tension of Methane–Nitrogen Solutions: 2. Description in the Framework of the van der Waals Gradient Theory // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 424. P. 402.
36. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Bryukhanov V.M. Relaxation Processes at Liquid–Gas Interfaces in One- and Two-component Lennard–Jones Systems: Molecular Dynamics Simulation // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 481. P. 1.
37. Protsenko S.P., Baidakov V.G., Teterin A.S., Zhdanov E.R. Computer Simulation of Nucleation in a Gas-saturated Liquid // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 9. P. 094502(14).
38. Bryukhanov V.M., Baidakov V.G. Phase Equilibria and Stability Boundaries in a Two-component Lennard–Jones Mixture // Fluid Phase Equilib. 2022. V. 557. P. 113413.