

Тепловые процессы в технике. 2025. Т. 17. № 12. С. 544–549
Thermal processes in engineering, 2025, vol. 17, no. 12, pp. 544–549

Научная статья
УДК 536.423
URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=187093>
EDN: <https://www.elibrary.ru/BPFQCD>

Взрывное вскипание раствора гидроксида кальция в воде при импульсном электролизе

В.Е. Виноградов✉

ФГБУН Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация
vinve@mail.ru✉

Аннотация. Экспериментально исследовано вскипание раствора гидроксида кальция в воде при насыщении раствора кислородом в результате импульсного электролиза на аноде. Измерены осциллограммы тока электролиза в интервале температур от 25 до 100 °С. По осциллограммам рассчитаны концентрации кислорода на аноде в момент взрывного вскипания электролита. Получена температурная зависимость критической концентрации газа на аноде, вызывающая вскипание раствора. Экспериментальные результаты анализируются в рамках теории гомогенной нуклеации.

Ключевые слова: импульсный электролиз, взрывное вскипание, предельный перегрев, нуклеация, гидроксид кальция

Для цитирования. Виноградов В.Е. Взрывное вскипание раствора гидроксида кальция в воде при импульсном электролизе // Тепловые процессы в технике. 2025. Т. 17. № 12. С. 544–549. URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=187093>

Original article

Explosive boiling-up of a calcium hydroxide solution in water during pulsed electrolysis

V.E. Vinogradov✉

Institute of Thermophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation
vinve@mail.ru✉

Abstract. Pulse electrolysis is considered by one of the methods of producing oxygen and hydrogen. With high current densities of short current pulses it is possible to realize significant supersaturation of the electrolyte on the electrode surface with gaseous electrolysis products, followed by the explosive boiling of a liquid. Supersaturations comparable to those predicted by homogeneous nucleation theory have been obtained for potassium hydroxide (KOH) solution and solutions of the salts Na₂SO₄, NaCl, and KI. These studies were performed at atmospheric pressure and primarily at room temperature. In

this paper, the influence of temperature and pressure on the explosive boiling of a calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) solution in water during pulsed electrolysis has been investigated. A fluoroplastic cell of volume 15 cm^3 containing a 0,1 % calcium hydroxide solution in water was placed in a pressure chamber thermostatted to within $1 \text{ }^\circ\text{C}$. The pressure in the chamber varied from 0,1 to 2,0 MPa. A platinum wire with a diameter of $30 \text{ }\mu\text{m}$ and a length of 1 cm was used as the anode. A stainless steel plate with a thickness of 1 mm and a width of 6 mm served as the cathode. A rectangular pulse generator with an amplitude of up to 600 volts and a duration of up to $100 \text{ }\mu\text{s}$ allowed an electrolysis current density of up to 10^7 A/m^2 to be generated at the anode. Current oscillograms were recorded during the electrolysis process. Electrolyte boiling-up at the cathode was accompanied by a sharp drop in the electrolysis current. The nucleation rate observed in the experiments was calculated based on an analysis of the oscillograms in the region of the sharp current drop. It was found to be $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. The oxygen concentration at the anode during electrolysis was calculated from the current oscillograms. The temperature dependence of the oxygen concentration at the anode at the moment of electrolyte boiling-up was obtained in the temperature range from 25 to $100 \text{ }^\circ\text{C}$ at constant pressure. The results obtained have been analyzed within the framework of homogeneous nucleation theory. For this purpose, oxygen concentrations in water causing the solution boiling-up with the nucleation rate observed in experiments have been calculated using formulas of homogeneous nucleation theory. The results are consistent within the experimental error and the data on oxygen diffusion in water and the Henry constant used in the calculations. It has been concluded that electrolyte boiling-up occurs predominantly at fluctuation boiling sites. The dependence of the oxygen concentration at the anode at the moment of explosive boiling of the solution on pressure has been obtained in the pressure range from 0,4 to (308)2,0 MPa at a constant temperature ($\sim 87 \text{ }^\circ\text{C}$). The results obtained are compared with calculations based on formulas of homogeneous nucleation theory. A significant discrepancy between the experimental and the calculated results is observed. While the calculations based on formulas of homogeneous nucleation theory yields a weak dependence of concentration on pressure, the experiment, on the contrary, shows a significant increase in concentration with pressure. The reasons for this discrepancy may be both a possible unaccounted error or a lack of data on the pressure dependence of the diffusion coefficient and the Henry's constant. In any case, the results on the pressure dependence of explosive boiling of the electrolyte during pulsed electrolysis require further experimental verification.

Keywords: pulse electrolysis, explosive boiling-up, extreme superheating, nucleation, calcium hydroxide

For citation. Vinogradov V.E. Explosive boiling-up of a calcium hydroxide solution in water during pulsed electrolysis. *Thermal processes in engineering*. 2025, vol. 17, no. 12, pp. 544–549. (In Russ.). URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=187093>

Введение

Импульсный электролиз рассматривается одним из способов получения кислорода и водорода [1, 2]. При быстром нарастании тока электролиза возможно высокое пресыщение электролита газообразными продуктами электролиза и затем взрывное вскипание раствора. Ранее на примере слабого раствора гидроксида калия (KOH) в воде было показано, что пресыщения, вызывающие взрывное вскипание электролита, могут достигать величин, предсказываемых теорией гомогенной нуклеации [3]. Сопоставимые результаты получены в работах [4, 5] с растворами солей Na_2SO_4 , NaCl и KI . Предыдущие исследования выполнены при атмосферном давлении

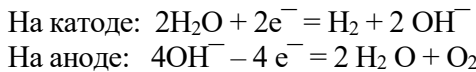
и в основном при комнатной температуре. В данной работе исследовано влияние температуры и давления на взрывное вскипание раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при импульсном электролизе.

Экспериментальная установка и методика проведения опытов

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Электролизером служила фторопластовая ячейка объемом 15 cm^3 (3). В качестве анода использовалась платиновая проволока диаметром $30 \text{ }\mu\text{m}$ длиной 1 см (1). Катод (2) – пластина из нержавеющей стали длиной 2 см и шириной 4 мм. Пластина установлена параллельно проволоки на расстоянии 3 мм.

Ячейка с раствором электролита помещалась в термостатируемую камеру из нержавеющей стали (4), которая с помощью крана соединялась с системой создания и измерения давления. Температура в камере поддерживалась с точностью не хуже 1 К, и могла изменяться в пределах от 20 до 150 °С. Одиночные прямоугольные импульсы тока амплитудой до 600 В и длительностью от 20 до 100 мкс создавались генератором импульсов электролиза. Плотность тока на аноде достигала 10^7 А/м². Осциллограммы тока электролиза записывались в память осциллографа.

Опыты проводились с насыщенным раствором гидроксида кальция (Ca(OH)₂) в воде. Концентрация гидроксида кальция составляла 0,1 г на 100 мл раствора. В процессе электролиза на электродах происходят следующие реакции:



Согласно закону Фарадея, плотность потока легкокипящего продукта электролиза в момент времени t можно рассчитать по формуле [6].

$$j(t) = \left(\frac{I(t)}{FS} \right) \frac{\mu}{n}, \quad (1)$$

где $I(t)$ – сила электрического тока, S – площадь электрода, t – время протекания тока электролиза, F – постоянная Фарадея, μ – молекулярный вес газа, n – количество электронов, задействованных в реакции. На рис. 2 показана осциллограмма плотности тока на аноде (платиновая проволоочка) для двух температур при длительности импульса электролиза 100 мкс.

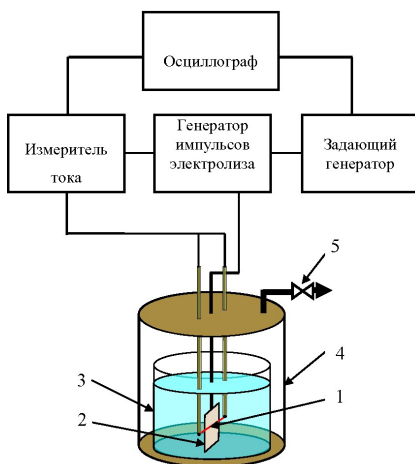


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – платиновая проволоочка, 2 – нержавеющая пластина, 3 – фторопластовая ячейка, 4 – камера из нержавеющей стали, 5 – кран, соединяющий камеру с системой создания и измерения давления

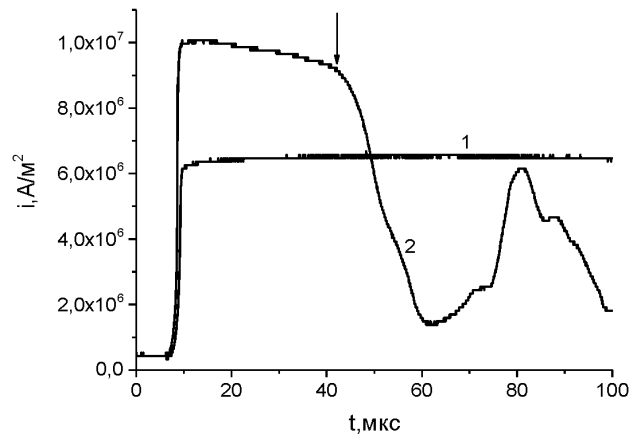


Рис. 2. Осциллограммы плотности тока на аноде при импульсном электролизе раствора Ca(OH)₂ в воде. 1 – $T = 22$ °С, 2 – $T = 55$ °С. Стрелкой обозначен момент вскипания раствора

Резкое падение тока электролиза вызвано осушением анода в результате взрывного вскипания насыщенного кислородом раствора электролита [3]. Анализ осциллограмм на участке резкого падения тока позволяет оценить частоту нуклеации, реализуемую в опытах [3]. Плотность тока при вскипании жидкости на поверхности электрода определяется выражением

$$i(t) = i_0 - \delta i(t), \quad (2)$$

где i_0 – плотность тока перед началом вскипания, $\delta i(t)$ – падение тока электролиза в результате осушения электрода [7].

$$\delta i = i_0 \delta S(t) = i_0 \{1 - \exp[-S_0(t)]\}. \quad (3)$$

Здесь: $S_0(t)$ – площадь пара на проволоочке,

$$S_0(t) = \int_0^t J r_K s(t-t') dt', \quad (4)$$

где J – частота нуклеации, r_K – радиус критического пузырька.

$$r_K = 2\sigma / (p_s - p')(1 - \rho'' / \rho'), \quad (5)$$

$s(t)$ – площадь, экранируемая отдельным пузырьком, растущим по закон Рэлея [8].

$$s(t) = 2\pi(p_s - p')t^2 / 3\rho, \quad (6)$$

где p_s – давление газа в пузырьке, p' – давление в жидкости, ρ' – плотность жидкости, ρ'' – плотность пара.

Для оценки частоты нуклеации в опытах при вскипании раствора гидроксида кальция в воде построены кривые $i(t)$ для нескольких значений J и экспериментальная осциллограмма (рис. 3). Из рисунка следует, что реализуемая в экспериментах с раствором частота нуклеации $J = 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

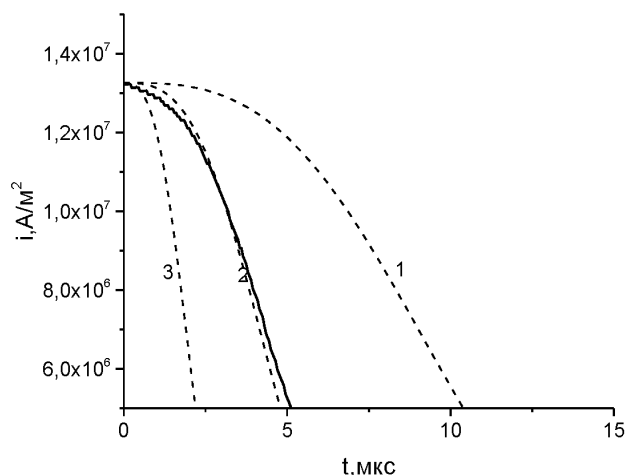


Рис. 3. Сигнал вскипания раствора гидроксида кальция на аноде. Сплошная линия – эксперимент, штриховые линии – расчет по формулам (2–6)

Равновесное давление газа в насыщенном растворе вблизи электрода в зависимости от концентрации $c(x, t)$ определяется законом Генри [9].

$$p_S(x, t) \approx Hc(x, t). \quad (7)$$

Концентрация газа на поверхности электрода определяется уравнением диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t, x) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(t, x). \quad (8)$$

С граничными условиями:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial c(t, x)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -j(t); \\ c(t, \infty) &= 0, \\ c(0, x) &= 0. \end{aligned}$$

Решение уравнения (3) для поверхности электрода имеет вид [10]:

$$c(0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{j(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau. \quad (9)$$

Результаты опытов и их обсуждение

Были получены осциллограммы зависимости тока электролиза на аноде от времени в интервале температур от 25 до 100 °С и давлений от атмосферного до 2 МПа. По формулам (1, 9) рассчитаны концентрации кислорода, при которых происходило взрывное вскипание раствора на аноде.

На рисунке 4 точками показана температурная зависимость концентрации кислорода на аноде, вызывающая вскипание раствора. Проведено сравнение экспериментальных результатов с расчетами по формулам теории гомогенной нуклеации [11].

Согласно теории гомогенной нуклеации теоретическая частота зародышеобразования рассчитывается по формуле [11]:

$$J(x, t) = Nc(x, t)B \exp\left(-\frac{W_K}{kT}\right), \quad (10)$$

где N – число молекул в единице объема электролита, B – кинетический коэффициент, определяющий скорость роста околокритического пузырька, W_K – работа образования критического пузырька, k – постоянная Больцмана, T – температура опыта.

$$W_K = \frac{4}{3} \pi \sigma r_K^2. \quad (11)$$

Штриховая линия на рисунке – расчет концентрации кислорода в воде по формулам (5, 7, 10, 11)

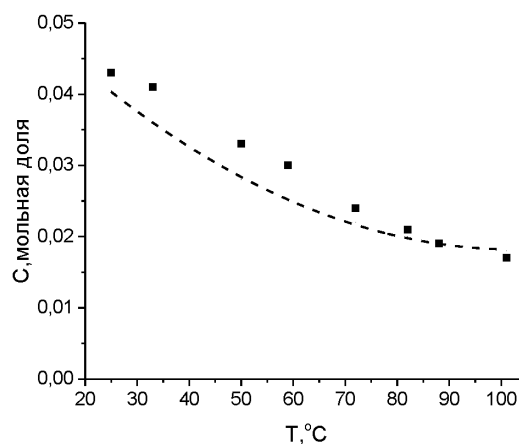


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации кислорода на аноде в момент взрывного вскипания электролита. Точки – эксперимент. Штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации для частоты $J = 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$

Наблюдается, в пределах погрешности экспериментально измеренных величин и заложенных в расчеты данных по коэффициенту диффузии кислорода в воде [12] и константы Генри [13], согласие расчета и эксперимента. Это позволяет предположить, что вскипание электролита происходит преимущественно на флуктуационных центрах кипения газонасыщенной жидкости.

Получена зависимость от давления концентрации кислорода при взрывном вскипании электролита на аноде (рис. 5). В этом случае наблюдается значительное расхождение экспериментальных данных от расчетов по теории гомогенной нуклеации.

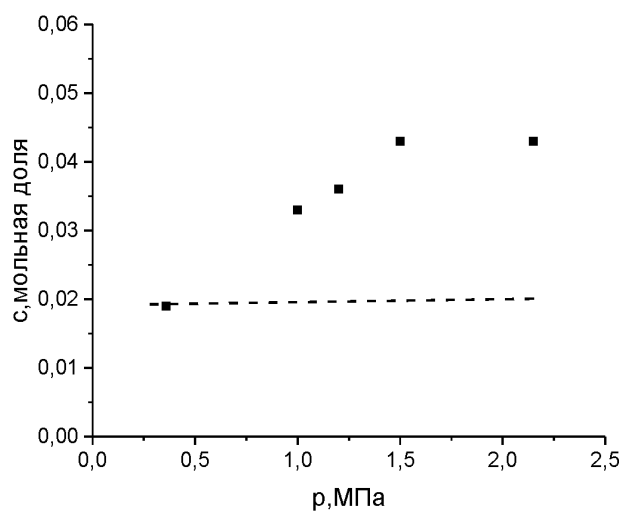


Рис. 5. Зависимость концентрации кислорода на аноде от давления в растворе в момент взрывного вскипания электролита. Точки – эксперимент. Штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации для частоты $J = 10^{20} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$

Заключение

Получены экспериментальные данные по взрывному вскипанию раствора гидроксида кальция в воде в результате импульсного электролиза на платиновом аноде. Исследовано влияние температуры и давления на вскипание раствора при электролизе. Показано, что температурная зависимость предельного пресыщения раствора кислородом на аноде согласуется с расчетами в рамках теории гомогенной нуклеации. Результаты по влиянию давления на взрывное вскипание раствора при импульсном электролизе требуют дополнительного исследования для выяснения причин расхождения теории и эксперимента.

Список источников

1. Naohiro Shimizu, Souzaburo Hotta, Takayuki Sekiya et al. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006. Vol. 36. pp. 419–423. DOI: 10.1007/s10800-005-9090-y
2. Счастливец АИ, Дуников ДО, Борзенко В.И. и др. Водородно-кислородные установки для энергетики // *Теплофизика высоких температур*. 2020. Т. 58. № 5. С. 809–822. DOI: 10.31857/S0040364420050087
3. Виноградов В.Е., Павлов П.А. Фазовый переход в условиях быстрого электролиза // *Теплофизика высоких температур*. 2024. Т. 62. №. 2. С. 229–235. DOI: 10.31857/S0040364424020109
4. Svetovoy V.B., Sanders R.G.P., Lammerink T.S.J. et al. Combustion of hydrogen-oxygen mixture in electrochemically generated nanobubbles // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. DOI: 10.1103/PhysRevE.84.035302
5. Svetovoy V.B., Sanders R.G.P., Elwenspoek M.C. Transient nanobubbles in short-time electrolysis // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25. DOI: 10.1088/0953-8984/25/18/184002
6. Сухомотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
7. Митрофанов С.М., Павлов П.А. Геометрические характеристики нестационарного кризиса кипения // *Теплофизика высоких температур*. 2006. Т. 44. № 5. С. 726–733. DOI: https://doi.org/10.1007/s10740-006-0087-y
8. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1988. 244 с.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
10. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 487 с.
11. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
12. Verhallen P.T.H.M, Oomen L.J.P., Elsen A.J.J.M.v.d. et al. The diffusion coefficients of Helium, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen in Water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-steady state. *Chemical Engineering science*. 1984. Vol. 39. № 11. pp.1535–1541.
13. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: Справочное пособие. М.: Недра, 1991. 167 с.

References

1. Naohiro Shimizu, Souzaburo Hotta, Takayuki Sekiya et al. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36:419.
2. Schastlivtsev AI, Dunikov DO, Borzenko VI et al. Hydrogen-oxygen units for power engineering. *High Temperature*. 2020;58(5):733–743. DOI: 10.1134/S0018151X20050077

3. Vinogradov VE, Pavlov PA. Phase transition under fast electrolysis conditions. *High Temperature*. 2024;62(2): 193–198.
4. Svetovoy VB, Sanders RGP, Lammerink TSJ et al. Combustion of hydrogen-oxygen mixture in electrochemically generated nanobubbles. *Phys. Rev. E*. 2011;84. DOI: 10.1103/PhysRevE.84.035302
5. Svetovoy VB, Sanders RGP, Elwenspoek MC. Transient nanobubbles in short-time electrolysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013;25. DOI: 10.1088/0953-8984/25/18/184002
6. Sukhotin A.M. Handbook of Electrochemistry. Leningrad: Chemistry; 1981. 488 p.
7. Mitrofanov SM, Pavlov PA. Geometrical characteristics of non-stationary boiling crisis. *High Temperature*. 2006;44(5):720–728. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10740-006-0087-y>
8. Pavlov PA. *Dynamics of boiling of highly superheated liquids*. Sverdlovsk: Ufa Scientific Center of the USSR Academy of Sciences; 1988. 244 p.
9. Reed R, Prausnitz J, Sherwood T. *Properties of gases and liquids: A reference manual*: Chemistry; 1982. 592 p.
10. Carslaw G, Eger D. Thermal conductivity of solids. Moscow: Nauka; 1964. 487 p.
11. Skripov VP. Metastable liquid. Moscow: Nauka; 1972. 312 p.
12. Verhallen PTHM, Oomen LJP, Elsen AJJMvd et al. The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen, and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-steady state. *Chemical Engineering Science*. 1984;39(11):1535–1541.
13. Namiot AYu. *Solubility of gases in water: A reference manual*. Moscow: Nedra; 1991. 167 p.