

С. О. Налчаджян

О механизме коррозии железных и угольных электродов электрических печей варки стекла

Из всех видов электрических печей варки стекла оправдали себя и нашли широкое применение в промышленности печи прямого сопротивления, где тепловая энергия выделяется за счет джоулевского эффекта в расплавленном стекле. Ввиду того, что в таких печах электрический ток подводится к стекломассе с помощью погруженных в нее электродов, важное значение имеет вопрос о взаимодействии материала электродов с расплавленным стеклом, могущем сильно повлиять на качество стекла.

Несмотря на это, в литературе отсутствуют исследования по механизму коррозии электродов электрических печей варки стекла. И. Пейшес [1] считает, что разъедание электродов происходит вследствие перегрева стекломассы вблизи электрода, приводящего к искрению на его поверхности. Горовиц придает важное значение взаимодействию щелочных окислов, присутствующих в стекломассе, с материалом электродов [2].

Особенностью разъедания электродов электрических печей варки стекла является то, что оно происходит в условиях прохождения переменного тока через поверхность электрод/стекломасса. В связи с этим перед нами была поставлена задача изучения явлений, сопровождающих прохождение переменного тока через поверхность электрод/стекломасса. Опыты проводились на угольных и железных электродах.

Электрохимия переменного тока в основном изучена в водных растворах; известно, что он может вызвать электролиз [3—8]; при этом может происходить как растворение, так и осаждение на электродах.

Расплавленные силикаты являются электролитами. Как показали работы О. А. Есина, Л. К. Гаврилова, Дж. О. М. Богриса и др. [9], расплавленным силикатам свойственны все характерные для других электролитов явления.

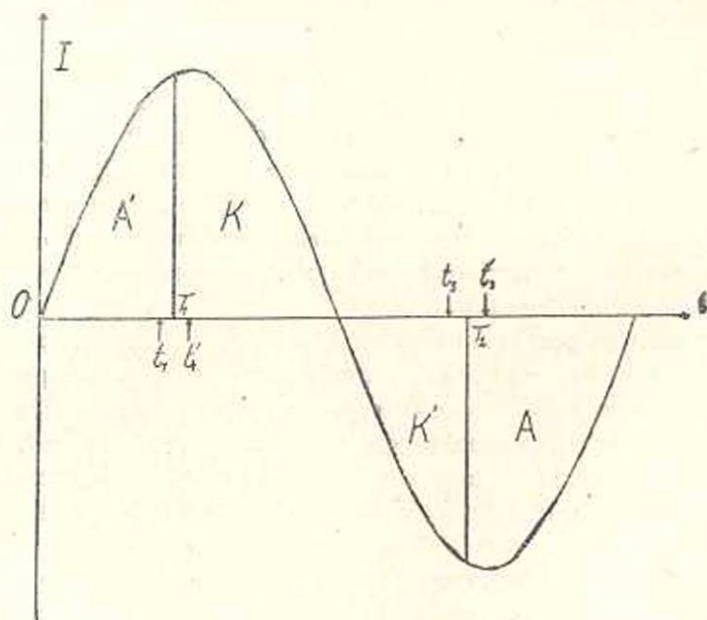
В связи с этим было интересно выяснить—имеет ли место электролиз переменным током в условиях работы электродов электрических печей варки стекла?

Само явление электролиза переменным током и его закономерности большинство авторов объясняет особенностями изучаемых им реакций.

Выходы по току при электролизе переменным током бывают значительно меньше единицы. По всем описываемым в литературе исследованиям он возрастает при повышении температуры и плотности тока и уменьшении частоты. При увеличении истинной поверхности электродов выход по току уменьшается. Эти закономерности объясняются инерцией электродных реакций. Какой-нибудь математически оформленной теории не дается.

Нами была сделана попытка дать более рациональное объяснение явлениям электролиза переменным током и дать математическое толкование общим закономерностям по электролизу переменным током.

Если в цепи электрической ячейки имеется бесконечно большое сопротивление, ток по форме кривой и фазе совпадает с приложенным напряжением. Если имеется синусоидальное напряжение, ток также будет иметь форму синусоида (фиг. 1).



Фиг. 1.

Предположим, что при электролизе имеет место катодная реакция



и анодная реакция



В начале катодного полуцикла, когда ток меняет свое направление ($t=t_0$), у поверхности электрода имеется продукт анодного полу-

цикла — Д. Если анодная реакция в какой-то степени обратима, тогда в начале катодного полуцикла должна протекать реакция



до тех пор, пока с уменьшением количества продукта „Д“ и повышением перенапряжения реакции (2') наступит реакция (1) — ($t=t_1$).

В начальной стадии реакции (1) (до $t=t'_1$) продолжает существовать вещество Д. Частично может продолжаться реакция (2'). Может происходить также взаимодействие продуктов „Д“ и „В“. В остальной части катодного полуцикла имеет место реакция (1).

Таким же образом в анодном полуцикле сначала имеет место реакция



и впоследствии реакция (2).

Мы имеем следующую картину: в каждом цикле переменного тока продукт „А“ образуется в количестве „К“ и от него превращается обратно в продукт „В“ в количестве „К'“ (фиг. 1)¹.

В случае, когда

$$|K| = |K'|,$$

тогда, несмотря на то, что имеет место электролиз постоянным током, электролиз переменным током не имеет места.

Но если за время пребывания вещества „В“ вблизи поверхности электрода часть из него путем тепловой диффузии уходит на такое расстояние от нее, что не может участвовать в обратной реакции (1'), мы имеем случай электролиза переменным током. В этом случае, очевидно, имеем:

$$|K| \gg |K'|. \quad (3)$$

Величина

$$\Delta K = |K| - |K'| \quad (4)$$

показывает количество вещества „В“, которое не участвует в реакции (1).

То же самое относится к анодному продукту Д. Он выделяется в количестве

$$\Delta A = |A| - |A'|. \quad (4')$$

Как видно, основным в электролизе переменным током является тепловое рассеивание продуктов, образующихся при электролизе постоянным током в полупериодах переменного тока.

Очевидно, когда имеются идентичные электроды и в ячейке не происходит выпрямление переменного тока, мы имеем:

$$\Delta A = \Delta K, \quad (5)$$

¹ Если по первому приближению пренебречь емкостным током и количества вещества выразить в единицах заряда, тогда К, К', А, А' можно представить соответствующими поверхностями, показанными на фиг. 1.

иначе на электродах имело бы место бесконечное накопление зарядов. Это означает, что электролиз переменным током равносильен разложению электролита на одном электроде.

Из вышесказанного представления об электролизе переменным током вытекает, что изменение выхода по току с частотой и плотностью тока (а также других параметров условия электролиза) является следствием соответствующего изменения степени рассеяния продуктов электрохимических реакций.

Предположим, что образующееся катодное вещество—газ¹, и он адсорбируется на поверхности электрода. По уравнению Ленгмюра давление газа над адсорбированным слоем выражается формулой

$$P = k_1 \frac{N}{N_{\infty} - N}, \quad (6)$$

где N — количество адсорбированного газа, N_{∞} — максимальное количество газа, которое может адсорбироваться на данной поверхности, образуя одноатомный слой, и k_1 — константа, зависящая от температуры.

Скорость диффузии газа от поверхности электрода принимаем пропорциональной давлению (P):

$$\frac{dN'}{dt} = K_2 P, \quad (7)$$

где N' — количество газа, уходящего от поверхности электрода и K_2 — коэффициент диффузии газа в электролите. Тогда имеем:

$$\frac{dN'}{dt} = K_1 \cdot K_2 \frac{N}{N_{\infty} - N}. \quad (8)$$

В приближенном расчете — при небольших значениях выхода по току за начало и конец существования катодного продукта принимаем $t_1 \approx \frac{1}{4f}$ и $t_2 \approx \frac{3}{4f}$.

Количество заряда, проходящего через поверхности электрода за время $t_1 - t$, выражается формулой:

$$Q_t = -\frac{I}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t, \quad (9)$$

а количество образующегося за это же время катодного вещества в единицах заряда — N_t , выражается формулой

$$N_t = -\frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}, \quad (10)$$

где $\bar{q}$ — средняя величина заряда приэлектродного двойного слоя.

¹ В большинстве встречающихся в практике случаев одним из продуктов электролиза является газообразное вещество.

При небольшой величине N' , при первом приближении можно принять

$$N = N_t^*$$

Подставляя выражение для N в уравнение (8), получаем

$$\frac{dN'}{dt} = k_1 \cdot k_2 \frac{-\frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}}{N_\infty + \frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}} \quad (11)$$

Интегрируя это уравнение, имеем:

$$N' = \frac{k_1 \cdot k_2}{f} \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (12)$$

где

$$b = \frac{4f(N_\infty + \bar{q})}{I} \quad (13)$$

и

$$\alpha = \frac{\bar{q}}{N_\infty + \bar{q}} \quad (14)$$

Выход по току α , будет

$$\alpha = \frac{N'}{I \cdot \frac{1}{2f}}$$

$$\alpha = \frac{2k_1 \cdot k_2}{I} \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (15)$$

или подставляя $\bar{I}$ из (13),

$$\alpha = \frac{k_1 \cdot k_2}{2f(N_\infty + \bar{q})} b \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (15')$$

На фиг. 2 и 3 показаны кривые зависимости α от $\bar{I}$ и $\bar{I}$ по формулам (15) и (15'). Вторая кривая имеет S-образную форму: α растет при повышении $\bar{I}$. По второй кривой при повышении $\bar{I}$, α уменьшается и равняется нулю при определенном значении $\bar{I}$.

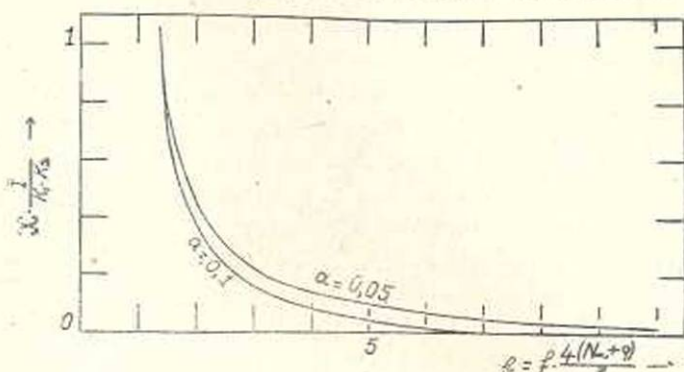
Производное α по N_∞ отрицательно; при повышении N_∞ , характеризующей величину истинной поверхности электрода, выход по току уменьшается.

Температурные градиенты константов, K_1 и K_2 , обе положительны. Следовательно, по формулам (15) и (15') α должна возрастать при повышении температуры.

Изложенное относится к абстрактному случаю электролиза переменным током. Практически такие величины, как N_∞ , $\bar{q}$ или K_1

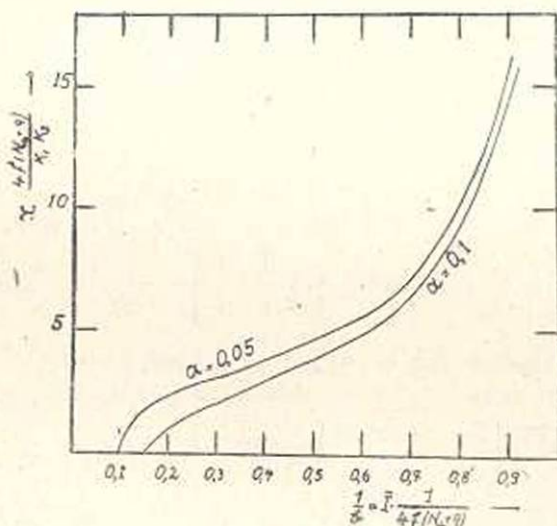
* $N = N_t - N_t^*$; $N_t \gg N_t^*$.

и K_2 , могут быть переменными и иметь какую-то зависимость как от плотности тока, так и от продолжительности электролиза. Не было



Фиг. 2.

учтено влияние инерции электродных реакций. Их погрешность значительная для низких значений b вследствие примененных математических



Фиг. 3.

приближений в выводах. В некоторых случаях могут быть факторы, кроме диффузии, содействующие электролизу переменным током; например, когда продукты электролиза реагируют с электролитом. В этом случае K_2 приобретает приведенное повышенное значение.

Тем не менее, формулы (15) и (15'), как математическое оформление вышеприведенной схемы электролиза переменным током, с одной

стороны, позволяют нам проверить ее сравнением с экспериментальными данными и, с другой стороны, могут быть полезными при обсуждении конкретных случаев электролиза переменным током.

По мнению Леблана [3] и некоторых других авторов [6—8] зависимость выхода по току от частоты обусловлена величиной скорости электродных реакций; постепенное снижение η с повышением частоты ими объясняется приближением скорости перемены направления тока к скорости электродных реакций. Они считают, что скорость электродных реакций равняется скорости перемены направления тока, при которой η равняется нулю. По нашему мнению, здесь более важную роль играют как изменение рассеиваемости продуктов элек-

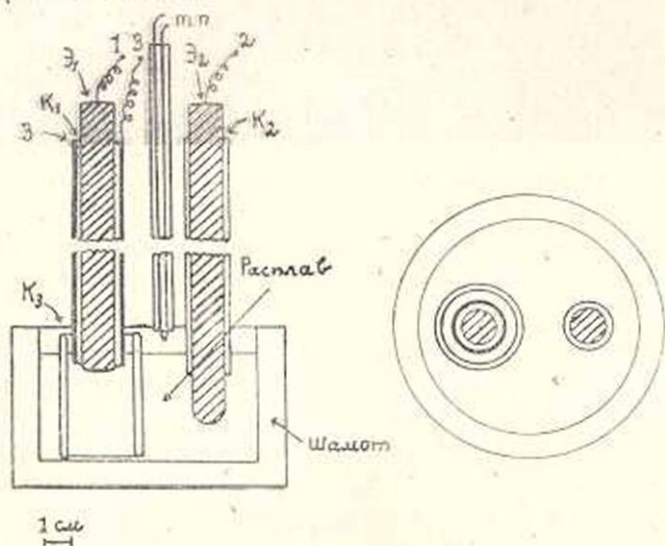
тролиза с частотой, так и величина приэлектродной емкости. Инерция электродных реакций может только несколько расширить пределы существования емкостного тока, при котором не имеет места электролиз.

Общие закономерности, вытекающие из экспериментальных данных, приведенных в литературе, хорошо согласуются с формулами (15) и (15').

Для изучения явлений электролиза переменным током в стекле была использована электрическая схема, описанная Сельверманом и Ремик [5]. Нами была разработана конструкция ячейки (фиг. 4), пригодная для измерений при высоких температурах в расплавленном стекле, и электрическая схема для ее градуировки [10] (определение перепада напряжения между зондом — 3 и электродом Э₁).

Применялось бариевое электроламповое стекло. Опыты проводились при температуре 1100—1120°C.

Испытывались угольные (Днепропетровского завода) и стальные электроды (марки Армко).



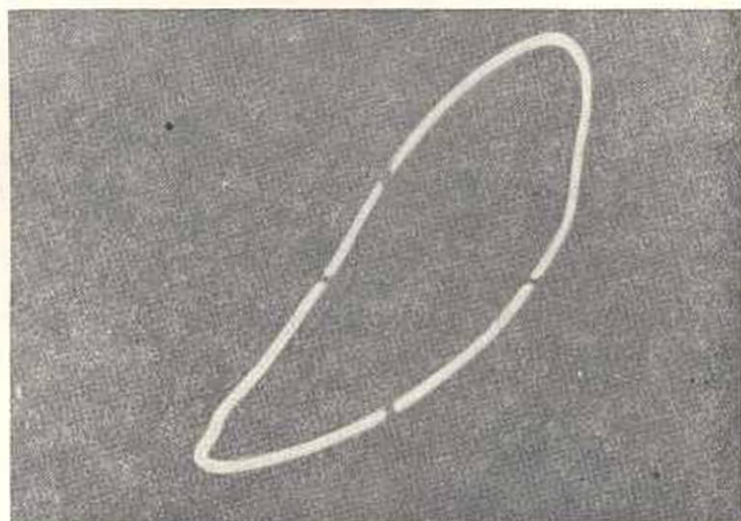
Фиг. 4. Э₁, Э₂ — электроды из испытуемого материала, К₁, К₂ — кварцевые трубки, 3 — зонд; т. п. — платина-платинородиевая термопара.

На фиг. 5 показана осциллограмма, полученная при угольном электроде. На ней видны следы ниток, протянутых на экране осциллографа и дающих возможность определить направление координат. Отклонение луча по вертикали соответствует разнице потенциала между зондом — 3, и электродом Э₁, а по горизонтали — силе тока.

По конструкции осциллографа и применяемой нами электрической схеме луч на осциллограммах вращается в направлении, противоположном направлению вращения часовой стрелки. Два перегиба, начинающиеся с резким повышением напряжения, указывают на наличие

электролиза переменным током, и соответствуют началам катодных (нижний, левый) и анодных (верхний, правый) реакций.¹

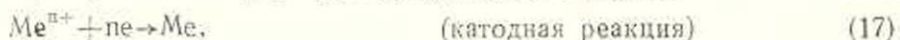
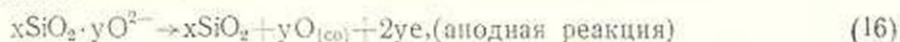
В случае стальных электродов кривые были сняты в смещенном на экране осциллографа виде. При таком увеличении, чтобы осциллограммы были разборчивыми, они не поместились на экране.



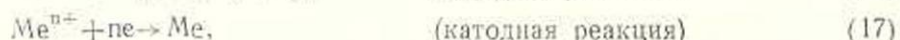
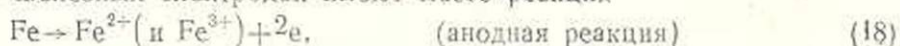
Фиг. 5.

При этом также видны перегибы, указывающие на наличие электролиза переменным током. Осциллограммы здесь не приводятся по техническим причинам (недостаточно ярки для клише).

На основе литературных данных по электролизу постоянным током [11—14] можно сказать, что вследствие электролиза переменным током на угольном электроде образуются СО (ΔA) и в эквивалентном количестве металлы, присутствующие в стекломассе, по следующим реакциям:



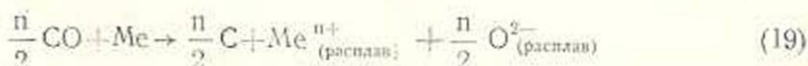
а на железных электродах имеют место реакции



Fe^{2+} и Me также образуются в эквивалентных количествах.

Выделяющиеся металлы в первую очередь реагируют с присутствующими в стекломассе легко восстанавливающимися компонентами— O_2 , CO_2 , SO_3 и т. д. Сульфаты образуют сульфиды.

Имеет место реакция



В присутствии железа могут образоваться сплавы $\text{Fe} - \text{Si} - \text{Al}$.

Насколько больше выделяющиеся металлы реагируют с расплавом, настолько больше CO и Fe^{2+} , образующиеся при электролизе переменным током, остаются невосстановленными.

Все факторы, обуславливающие электролиз переменным током — потенциал разложения расплава, летучесть щелочных и щелочно-земельных металлов, диффузия и т. д., при повышении температуры изменяются в сторону интенсификации электролиза переменным током. Следовательно, при температуре работы электрических печей варки стекла также происходит электролиз переменным током на указанных электродах.

Ввиду того, что опыты проводились как на металлическом, так и на неметаллическом (уголь) электроде, нужно полагать, что электролиз переменным током имеет место при всех электродах.

Из вышеизложенного вытекает, что электролиз переменным током — основной фактор, вызывающий коррозию электродов электрических стекловаренных печей. Для составления более полной картины механизма коррозии электродов необходимо произвести более разносторонние исследования.

В ы в о д ы

На основе полярограмм, снятых при прохождении переменного тока через поверхность электрод/стекломасса, показано, что основным фактором, вызывающим коррозию стальных и угольных электродов электрических печей варки стекла, является электролиз переменным током.

По предложенной теории, электролиз переменным током является следствием диффузии продуктов электрохимических реакций, образующихся в двух полупериодах переменного тока в электролите. Выведена приближенная формула, показывающая зависимость выхода по току от разных параметров условий электролиза переменным током (плотность тока, частота, температура, величина истинной поверхности электрода и т. д.).

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 11 X 1956

Ս. Է. Նալչաճյան

ԱՊԱԿՈՒ ՀԱԼՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐԻ ԵՐԿԱԹԵ ԵՎ ԱԾԻԵ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Էլեկտրոդ-նալված ապակի մակերեսով փոփոխական հոսանքի անցման պայմաններում նալված են պոլիարոգրամներ: Նրանց հիման վրա ցույց է տրված, որ ապակու նալման էլեկտրական վառարանների երկաթե

և ամեն էլեկտրոդների կոռոզիայի հիմնական ազդակը փոփոխական հոսանքով էլեկտրոլիզն է:

Առաջարկվում է տեսություն, ըստ որի փոփոխական հոսանքով էլեկտրոլիզը հեռանք է փոփոխական հոսանքի երկու կիսապարբերություններում հաստատուն հոսանքի էլեկտրոլիզով առաջացած նյութերի գիֆուզիայի՝ գեղի էլեկտրոլիտի խորքը: Արտածված է բանաձև, որը ջուլյո է տալիս էլեկտրոլիզի կախումը փոփոխական հոսանքի էլեկտրոլիզի պայմաններից (հոսանքի խտությունից, հաճախականությունից, ջերմաստիճանից, էլեկտրոդի մակերեսի իսկական մեծությունից և այլն):

ЛИТЕРАТУРА

1. *Peuches J. J. Soc. Glass Tech.* **149**, 399—424 (1949).
2. *Horowitz I. The Glass Industry* **34**, 65, 132, 304.
3. *Leblanc M., Schick. Z. Phys. Chem.* 1903, 46, 213; 1910, 16, 25.
4. *Shaw M., Remick A. E. I. Electrochem. Soc.* **97**, 324 (1950).
5. *Silverman I., Remick A. E. I. Electrochem. Soc.* **97**, 335 (1950).
6. *Agarwal H. P. Proc. Ind. Acad. Sci.* **82A** 416—20 (1952).
7. *Kappana A. N., Iashi K. M. I. Ind. Chem. Soc.* **29**, 211—16 (1952).
8. *Kappana A. N., Ioshi K. M. I. Ind. Chem. Soc.* 69—76 (1952).
9. *Есип О. А. ЖФХ.* т. XXX, стр. 3.
10. *Налчаджян, Костянян, Мелик-Ахназаров.* Стекло и керамика, 1956, № 3.
11. *Bockris I. O'M., Kitchener I. A. & Davies A. E. Trans. Faraday Soc.* **48**, стр. 536 (1952).
12. Японские патенты. Japan 822 (18 Feb.) и 968 (25 Feb.) 1954.
13. *Rindone G. E., Marboe E. C., Weyl N. A. I. Am. Cer. Soc.* **30**, 314—19 (1947).
14. *Andrieux I. L. Collog. Intern. centre natl. recherche Sci.* **39**, Electrolyse, 7—10, 15—17, (1962).