

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Г. МАНВЕЛЯН, А. Ф. МЕЛИК-АХНАЗАРЯН, К. А. КОСТЯНИН,  
 С. О. НАЛЧАДЖЯН

О ПРИЭЛЕКТРОДНОМ СЛОЕ СТЕКЛА В СТЕКЛОВАРЕННЫХ  
 ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

В некоторых работах по электрическим печам варки стекла с охлаждаемыми металлическими электродами указывается о существовании так называемого „гарниссажа“ — „пленки... сравнительно холодной стекломассы“, которая является — „дополнительным поглотителем напряжения“ [1], „холодной, вязкой стекломассы, как бы коркой, покрывающей электроды“ [2], „пленки приотставшей стекломассы“, в котором имеет место дополнительное падение напряжения, составляющего 30%, от общего напряжения [2, 3].

Определение понятия „гарниссажа“ по вышеприведенным литературным источникам не дает ясного представления о природе указанного слоя. С целью изучения состояния приэлектродного слоя стекла, нами в двух полупромышленных печах электроварки стекла Химического института АН Арм. ССР были произведены электрические, температурные и тепловые замеры, связанные с работой электрода.

Размеры электрода показаны на рис. 1. Через электрод пропускаться ток порядка 600А. С наружной стороны электрод охлаждался воздухом и имел температуру  $\approx 860^\circ\text{C}$  при средней толщине головки электрода 8,5 см. Температура стекломассы на расстоянии 1—2 см от рабочей поверхности электрода составляет  $1210^\circ\text{C}$ , а на расстоянии 10 см от электрода —  $1270^\circ\text{C}$ . Потери от электрода через охлаждающий воздух и излучение, по произведенным замерам составляет 7800 ккал/час. Это количество энергии передается от горячей стекломассы через слой стали средней толщиной 8,5 см и поверхностью  $40 \times 20 = 800 \text{ см}^2$ .

По формуле теплопередачи

$$t_1 = \frac{Q}{\lambda} \frac{l}{S} + t_2$$

где  $S$  — среднее сечение теплового потока,  $l$  — среднее расстояние

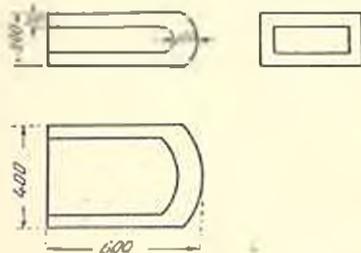


Рис. 1. Схема электродов.

между рабочей поверхностью и охлаждаемой поверхностью электрода,  $t_1$  — температура рабочей поверхности электрода,  $t_2$  — температура охлаждаемой поверхности электрода,  $\lambda$  — теплопроводность жаростойкой стали, равная, при температурах  $\sim 1200^\circ\text{C}$   $\lambda = 0,24$  ккал/см $\cdot$ С час,  $Q$  — потери тепла в ккал.

$$t_1 = \frac{7800}{0,24} \times \frac{8,5}{8,0} + 860 = 1206^\circ\text{C}.$$

При толщине головки стального электрода 20 см (как это имеет место в электропечах Ереванского стеклотарного завода и завода резинотехнических изделий), при тех же потерях и той же температуре рабочей поверхности электрода ( $1206^\circ\text{C}$ ), температура на охлаждаемой поверхности электрода будет

$$t_2 = 1206 - \frac{7800}{0,30} \cdot \frac{20}{800} = 556^\circ\text{C}.$$

Из изложенного видно, что температура на рабочей поверхности электрода, рассчитанная по данным теплотерь, и действительная температура стекломассы на расстоянии 1—2 см от электрода, в пределах ошибки опыта, совпадают.

Как известно, удельное сопротивление стекла является функцией температуры и состава и, следовательно, существование приотсыхающего стекла — «гарниссажа» на поверхности электрода резко отразилось бы на кривой падения напряжения приэлектродного слоя.

Для изучения падения напряжения в приэлектродном слое нами был сконструирован прибор, схема которого показана на рис. 2. Прибор состоит из зонда, укрепленного на оси барабана «б», который вращался в соответствии с движением зонда, и круглого потенциометра «р», укрепленного на оси барабана. Пружина «м» через рычаг «к» плотно прижимает конец зонда «з» к поверхности электрода. Прибор приводится в действие с помощью нити, намотанной на барабан и закрепленной одним концом к рычагу «к» зонда, а другим — к грузу. Пружина «м» держит нить всегда натянутой. При опускании груза барабан вращается, зонд поворачивается вокруг оси 0—0 при этом его конец отходит от электрода.

На магнитоэлектрическом осциллографе записывается напряжение между зондом и электродом и одновременно напряжение потен-

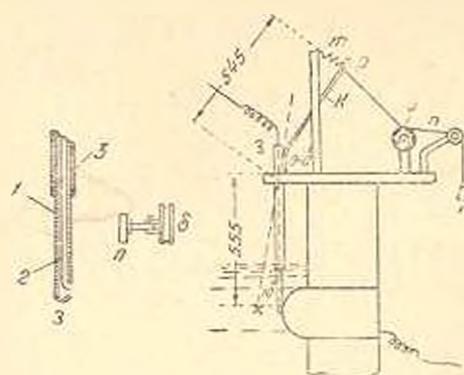


Рис. 2. Схема прибора для измерения падения напряжения в приэлектродном слое. 1—кварцевая трубка; 2—зонд; 3—стальной чехол.

диометра, пропорциональное повороту барабана и величине перемещения конца зонда от электрода.

Электрическая схема показана на рис. 3. Напряжение, измеряемое вибратором —  $V$  является функцией от  $R_1$ ,  $R_2$  и  $V_0$  и выражается формулой:

$$V = V_0 \frac{R_1 R_2}{R_1 R_2 - R_i + R_2 R_0} \quad (1)$$

Во время опыта  $R_2$ ,  $R_0$  и  $V_0$  являются постоянными величинами ( $R_2 = 10000$  ом,  $R_0 = 39500$  ом,  $V_0 = 34,7$  в);

$$V = 34,7 \frac{R_1}{\frac{R_1}{39500} (10.000 - R_1) + 10.000}; \quad (2)$$

$R_1$  пропорционален углу вращения барабана, на котором укреплен потенциометр, а следовательно, величине перемещения зонда. Если через  $S$  обозначить расстояние зонда от электрода, то:

$$R_1 = \frac{10000}{106,2} S. \quad (3)$$

Подставляя значения  $R_1$  в формулу, получим:

$$V = 34,7 \frac{S}{0,253 S (1 - S) + 106,2} \quad (4)$$

Как показала градуировка осциллографа, между амплитудой луча и напряжением  $V$  существует следующая зависимость:

$$V = 1,21 I. \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) имеем

$$S = 53,1 \left[ \left( 1 - \frac{112,5}{I} \right) + \sqrt{\left( 1 - \frac{112,5}{I} \right)^2 + 15,8} \right]. \quad (6)$$

Формула (6) показывает зависимость между расстоянием зонда от электрода и амплитудой луча на осциллограмме.

Напряжение на зонде определяется по осциллограмме и соответствующей градуировочной кривой.

Перед измерением конец зонда плотно прижимается к электроду, а потенциометр приводится к нулевому положению. Осциллограмма снимается при быстром движении зонда. Конец зонда движется по окружности, но так как он вращается на угол не более (рис. 2):

$$\alpha = \frac{10}{2\pi \times 55,5} \times 360 = 10,4^\circ,$$

его траекторию можно считать прямой линией.

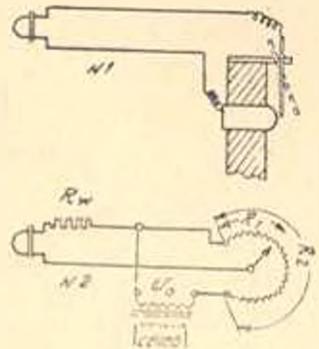


Рис. 3. Схема присоединения к осциллографу. № 1 вибратор для измерения прикладного напряжения; № 2 — вибратор для определения расстояния зонда электрода.  $R_w$  — сопротивление 30000 ом.

На рис. 4 и 5 показаны кривые, полученные обработкой осциллограмм при температуре охлаждаемой поверхности электрода  $850^{\circ}\text{C}$  и при  $1020^{\circ}\text{C}$ , соответствующей прекращению искусственного охлаждения электродов.

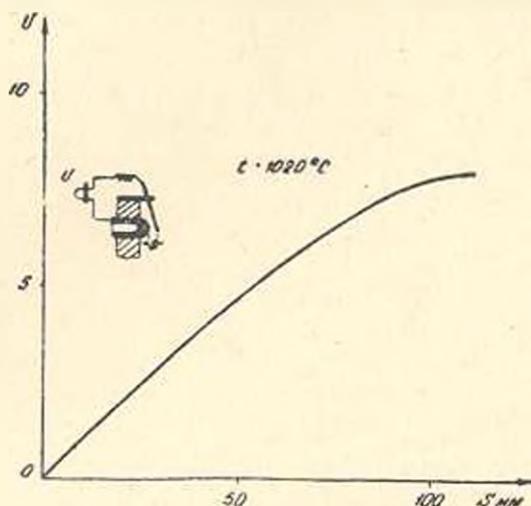


Рис. 4. Результаты обработки осциллограмм при температуре наружной части электродов  $1020^{\circ}\text{C}$ .

но из рис. 4 и 5, резких изменений крутизны кривой, указывающих на наличие „гарниссажа“, не имеется.

Повышение градиента напряжения в сторону электрода, имеющего поверхность меньшего сечения ванны, является следствием не только понижения температуры стекломассы около электрода, а, в основном, сгущением линий тока около электрода.

Для выяснения роли каждого из этих факторов в повышении градиента напряжения в приэлектродном слое рассмотрим ход падения напряжения вблизи электрода если принять, что удельное сопротивление стекла остается постоянным.

Применяемые нами электроды имеют неправильную геометрическую форму. Выступающая их часть по форме эллипсоид, а базис — прямоугольной формы.

В приближенных расчетах было принято, что электрод является эллипсоидом с поверхностью равной величине его истинной поверх-

ности. Кроме того, при  $T_{\text{н}} = 1020^{\circ}\text{C}$  снята кривая падения напряжения под углом  $30^{\circ}$  от продольной оси печи (рис. 6).

Во всех случаях градиент напряжения в сторону электрода возрастает. При  $T_{\text{н}} = 850^{\circ}\text{C}$  напряжение на рабочей поверхности электрода более резко падает, чем при  $T_{\text{н}} = 1020^{\circ}\text{C}$ , что является следствием несколько более низкой температуры приэлектродного слоя стекла. Однако, как вид-

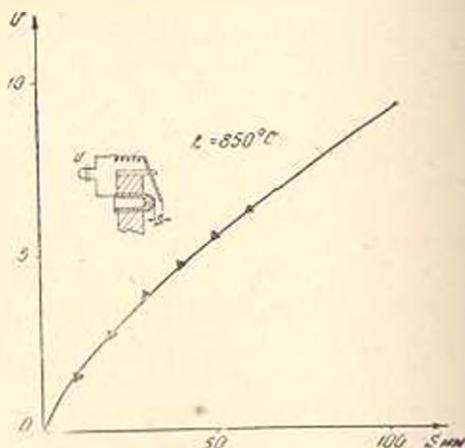


Рис. 5. Результаты обработки осциллограмм при температуре наружной части электродов  $850^{\circ}\text{C}$ . Треугольниками показаны результаты расчета.

ности, с эксцентриситетом соответствующий его ширине равной 40 см и высоте 20 см. В связи с тем, что удельное сопротивление стекла в  $10^6$  раз превышает удельное сопротивление электрода, его поверхность можно считать эквипотенциальной поверхностью.

Сопротивление между эллипсоидальным электродом и эллипсоидом на расстоянии по оси  $Y$  равной  $S$  выражается формулой:

$$R = \frac{3\rho}{2\pi} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{3-\varepsilon^2} \cdot \frac{S}{b_1(b_1+S)} \quad (7)$$

где  $R$  — сопротивление стекломассы между электродом и эллипсоидом.

$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$  — эксцентриситет эллипсоидов,  $\rho$  — удельное сопротивление стекла,  $b$  — малая ось электрода. Напряжение на расстоянии  $S$  от электрода будет:

$$V = IR \quad (8)$$

или

$$V = \frac{3I\rho}{2\pi} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{3-\varepsilon^2} \cdot \frac{S}{b(b+S)} \quad (9)$$

Поверхность эллипсоида определяется по формуле

$$P = b^2\pi \left( 1 + \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon\sqrt{1-\varepsilon^2}} \right) \quad (10)$$

При эксцентриситете электрода соответствующему соотношению его истинной высоты к ширине мы имеем

$$P = 10,77 \cdot b^2.$$

Поверхность электрода по непосредственному измерению после остановки печи равна  $1470 \text{ см}^2$  откуда  $b = 11,7 \text{ см}$ . Таким образом электрод принятый в основу расчета, имеет более плоскую форму, чем в действительности. Это приближение также приводит к менее резкому изменению градиента напряжения, в ущерб нашему заключению, что основной причиной увеличения градиента напряжения вблизи электрода является сгущение токовых линий.

По кривой (рис. 4) напряжение на расстоянии 5 см от рабочей поверхности электрода равно 5,6 вольт.

Принимая, что до электрода  $\rho$  остается постоянной, построим кривую падения по формуле (8) между эллипсоидом, имеющим по-

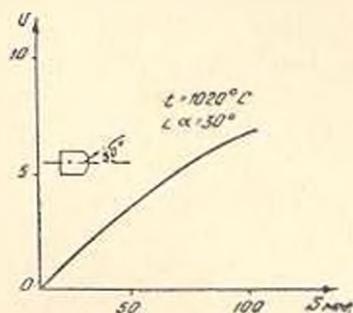


Рис. 6. Результаты обработки осциллограмм при измерении падения напряжения приэлектродного слоя под углом  $30^\circ$ . Температура наружной части электродов —  $1020^\circ\text{C}$ .

верхность, равную поверхности электрода, и между эллипсоидом, находящимся на расстоянии  $S = 5$  см от него. С этой целью находим следующее значение  $I_p$  для  $S = 5$  см,  $b = 11,7$  см:

$$I_p = 32034,5.$$

Подставляя это значение в (8), получим:

$$V = 18,6 \frac{S}{11,7 + S}. \quad (11)$$

Как видно из рис. 5, точки рассчитанные по этой формуле, лежат близко к экспериментальной кривой. Это показывает, что при описываемых условиях работы электрода резких изменений удельного сопротивления стекломассы на расстоянии 5 см от электрода не имеется.

Необходимо отметить, что охлаждение электродов указанного типа в большей степени неэкономично, так как потери мощности на охлаждение электрода—7800 ккал/час (9,00 квт) уже составляют 20—25% от передаваемой мощности, при рабочем напряжении 120—130 вольт. Описанные в литературе металлические электроды на действующих промышленных печах работают в таких же условиях.

Увеличение охлаждения электрода, с точки зрения их защиты от разъедания, нельзя считать рациональным. Безусловно, что искусственным охлаждением электродов достигается некоторое снижение температуры на рабочей поверхности электрода и повышение вязкости стекломассы приэлектродного слоя, но одновременно с этим увеличение градиента температур вызывает усиление конвекционных потоков, что в свою очередь способствует разъеданию электрода.

Таким образом из вышесказанного следует, что гарниссаж как таковой при электрорварке стекла на рабочей поверхности электрода не образуется. Отсутствие гарниссажа подтверждают и другие факты.

Как указано выше, между температурой рабочей поверхности электрода и температурой варившейся стекломассы, на расстоянии 10 см от электрода, существует небольшая разница (50—70°С). Это означает, что перепад температуры, как и следовало ожидать, происходит плавно, без перегиба кривой. Ближе к рабочей поверхности электрода и даже на рабочей поверхности температура стекломассы высокая (порядка 1200°С и выше), что значительно отличается от температуры размягчения варившегося стекла (550—650°С). При 1200°С приэлектродные слои имеют большую подвижность и через конвекционные потоки легко перемешиваются с стекломассой бассейна.

Отсутствием гарниссажа объясняется тот факт, что движение потоков стекломассы сообщается со электрода и на его поверхности вызывает образование различной величины вертикальных борозд. Эти потоки имеют определенную скорость движения, что приводит к равномерному распределению материала электрода в стекломассе.

Пробы, взятые с поверхности электрода, в приэлектродных слоях и в основной массе стекла, показали, что концентрация  $Fe_2O_3$  во всех этих слоях находится в пределах 0,3—0,42%. В случае малоподвижного, вязкого слоя концентрация  $Fe_2O_3$  в приэлектродных слоях и в варившейся стекломассе должна была значительно отличаться. Об этом же свидетельствует тот факт, что содержание  $Fe_2O_3$  в стекломассе при полном охлаждении электрода очень мало отличается от содержания его при работе электрода без охлаждения [4]. Необходимо отметить, что во всей кампании двух полупромышленных печей (№ 2 и № 3) совершенно не наблюдалось увеличения содержания  $Fe_2O_3$  в приэлектродных слоях стекломассы (что могло иметь место при наличии гарниссажа—приотставшего слоя стекла).

Разъедание огнеупора вокруг электрода и равномерное распределение продуктов разъедания стеклоприпаса также свидетельствуют об отсутствии „очень вязкого“, „малоподвижного“ слоя стекломассы около электрода.

Усиленное охлаждение электродов, связанное с большими теплопотерями, не является эффективной мерой для защиты их от коррозии стекломассой. Целесообразно применение электродов из жароупорных и химически стойких по отношению к расплавленному стеклу материалов, которые могут работать без искусственного охлаждения.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 3 II 1955

Մ. Գ. ՄԻԿԵԼՅԱՆ, Ա. Ֆ. ՄԵԼԻՔ-ՉԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ,  
Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ ԵՎ Ա. Հ. ՆԱԶՉԱՅԱՆ

**ԱՊԱԿՈՒ ԷԼԵԿՏՐՈԴԱՎԱՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐՈՒ ՄԵՐՁԷԼԵԿՏՐՈԴԱՅԻՆ  
ՇԵՐՏԻ ՄԱՍԻՆ**

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Գրականություն մեջ և շատ մասնագետների մոտ տարածված է այն կարծիքը, թե սառեցման մեթոդով էլեկտրոդների գործող մակերևույթի վրա առաջ է գալիս սառած ապակու շերտ (գարնիսս), որը պաշտպանում է էլեկտրոդը արագ շտաշայումից և առաջ է բերում լարվածությունների առկայությունը էլեկտրոդի մոտակայքում:

Հայկական ՍՍՍ ԴԱ Գիտական ինտիտուտի սպակու էլեկտրահալման վառարաններում կատարված ջերմային և էլեկտրական հատուկ չափումները ցույց են տվել, որ էլեկտրոդների այնպիսի սառեցման դեպքում, որը տեղի ունի արտադրական վառարաններում, մերձէլեկտրոդային շերտի ջերմաստիճանը չի կարող  $1200^{\circ}\text{C}$ -ից ցած լինել: Փորձերը կատարված են մազնիսաէլեկտրական օպերացրաֆի օդնությունում, որի մի շերտից ցույց էր տալիս լարվածությունների առկայությունը և էլեկտրոդի միջև իսկ մյուս շերտ

Քր ցույց էր տալիս զոնդի և էլեկտրոդի միջև եղած հեռավորությունը, Ջոնզի սխեման բերված է նկ. 2-ում, իսկ նկ. 3-ում բերված է  $P^{\circ}$  պոտենցիալների (տես. նկ. 2) միացման սխեման օսցիլոգրաֆին, որի օգնությամբ որոշվում է զոնդի հեռավորությունը էլեկտրոդից:

Նկ. 4, 5 և 6-ում բերված են ստացված կորերը, որոնք ցույց են տալիս լարվածության անկումը մերձէլեկտրոդային շերտում: Այդ կորերը ցույց են տալիս, որ մերձէլեկտրոդային շերտում զոնդի վրա չունի դարձնիստ, քանի որ այդ կորերի վրա չկան լարվածություն կտրուկ փոփոխությունը ցույց տվող կետեր:

Լարվածության լրացացիչ անկումը, որն ըստ իր մեծության համեմատաբար փոքր է և կազմում է ընդամենը մի քանի մսլա, արդյունք է էլեկտրոդի մոտ հոսանքի ուժի դժերի խտություն մեծացման:

Հոգվածում զարնիստի ստեղծությունը ժխտող այլ փաստեր էլ են բերված ( $Fe_2O_3$ -ի կոնցենտրացիան էլեկտրոդի մոտ և ապակու մասնայում, էլեկտրոդի մակերևույթի վիճակը աշխատանքից հետո և այլն):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ա. Բաբաձյանյան, Сборник научных работ по стеклу, М., 1950, стр. 76—84.
2. Մ. Ա. Բաբաձյանյան, В. С. Минасян և Մ. В. Ильинский, Керамика и стекло, № 6, 1938.
3. Փ. С. Энтелис, Сборник научных работ по стеклу, М., 1950, стр. 84—108.
4. Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Փ. Մելիկ-Ախնազարյան, Կ. Ա. Կոստյան, Ս. Օ. Սալադյան, Изв. АН Арм. ССР, т. VIII, 1955 (серия ФМЕТ наук), стр. 65.