

## КОНТАКТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ В СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧАХ

Проблемы надежного измерения температуры в рабочей среде стекловаренной печи общеизвестны. Прежде всего, это агрессивность рабочей среды, как самого стекла, так и газовой атмосферы над ним. Второй фактор – высокая температура от 1200 до 1600°C. В этом диапазоне ГОСТ 6616-94 /1/ предусматривает использование четырех типов термопар (см. табл.1).

*Таблица 1*

Тип термопары	Букв. обозн. НСХ	Химический состав термоэлектродов, мас.%		Пределы измеряемых температур, °С	
		«+»	«-»	Диапазон	Кратковременно
Платинородий-платиновая ТПП 10/0	S	Pt+10%Rh	Pt	0-1300	1600
Платинородий-платиновая ТПП 13/0	R	Pt+13%Rh	Pt	0-1300	1600
Платинородий-платинородиевая ТПР 30/6	B	Pt+30%Rh	Pt+6%Rh	600÷1700	–
Вольфрамрений-вольфрамрениевые ТВР 5/20	A-1	W+5%Re	W+20%Re	0÷2200	2500

К достоинствам платинородиевой термопары относятся хорошее сопротивление газовой коррозии при высоких температурах в окислительных средах, технологичность и воспроизводимость метрологических свойств. Платинородиевый сплав устойчив в аргоне и гелии, не растворяет азота и водорода и не образуют нитридов и гидридов, не взаимодействуют с СО и СО<sub>2</sub>. Малая чувствительность термопары ТПР в диапазоне 0÷100°C делает возможным применение ее с медными удлинительными проводами. /2, 3/

К недостаткам всех термопар из драгоценных металлов можно отнести невозможность их применения в восстановительных атмосферах, т.к. в этом случае происходит загрязнение платинородиевых сплавов элементами, восстановленными из защитной или изолирующей керамики. Их термоэлектроды вообще чувствительны (особенно чистая платина) к любым загрязнениям, появившимся при изготовлении, монтаже или эксплуатации термопар. Высоки их стоимость и расходы по организации учета и хранения драгоценных металлов.

В этих условиях заслуживает пристального внимания вольфрамрениевая термопара ТВР (далее ВР термопара). ВР термопары имеют самую высокую температуру применения, но могут использоваться только в инертной газовой и водородной среде или в вакууме, т.к. взаимодействие с кислородом воздуха начинается при температуре выше 300°C, а при 500-600°C термоэлектроды дымно «горят».

Основной недостаток – сравнительно низкая (по сравнению с платинородиевыми термопарами) воспроизводимость термоЭДС, обусловленная разбросом по содержанию рения в разных партиях проволоки и вынуждающая группировать термоэлектродные пары по группам с номинальными статическими характеристиками А-1, А-2, А-3 /4/. Но нужно отметить, что линейность номинальной статической характеристики этой термопары выше, чем у платинородиевых термопар, что важно для воспроизводства НСХ термопары в цифровых вторичных приборах. Кроме того, дифференциальная чувствительность ВР термопары до 1500°C на 50-30% выше, чем у платинородиевой термопары. Механическая же прочность проволоки выше в 10-15 раз. Допускаемые отклонения термоЭДС от НСХ вольфрамрениевой проволоки, ее термоэлектрическая неоднородность и стабильность вполне приемлемы для многих областей применений.

Для использования вольфрамрениевых термопреобразователей в окислительной среде необходима очень хорошая защита термоэлектродов от воздействия среды. Защитный чехол должен быть герметичным и заполнен сухим, чистым инертным газом. Герметичные ВР термопары можно предложить для замены термопар из драгоценных металлов, кроме случаев повышенных требований к точности измерения температуры. Стоимость этих термопреобразователей будет в 1,5 - 2 раза ниже, в зависимости от вида защитной арматуры. Отпадает необходимость в учете драгоценных металлов.

## Защита термопар в атмосфере стекловаренной печи

Защита вольфрамрениевой термопары от воздействия рабочей среды и наружного воздуха жизненно необходима. Однако и платинородиевая термопара в атмосфере печи, содержащей оксиды кремния, бора, свинца, натрия, калия, различные щелочи, также будет неработоспособна. Качество защитной арматуры имеет первостепенное значение. Часто стоимость защитной арматуры может превышать стоимость самой термопары из драгоценных металлов.

При выборе защитных чехлов термопар для особо агрессивных сред необходимо учитывать, что не существует универсальных материалов, одинаково работающих в разных средах. Даже одинаковое по исходному составу стекло, может обрабатываться различными соединениями (глушители, окислители, восстановители, ускорители варки и т.д.) на разных предприятиях /5, с.58/. Оксид свинца является одним из самых сильных окислителей в щелочной среде /6, с.131/. Только платинородиевые сплавы инертны к большинству агрессивных соединений, но очень дороги. Тем не менее, именно для платины в расплаве стекла существуют понятия силикатной и межкристаллитной коррозии /7, с.250/. Чем больше примесей в стекле, тем меньше время до разрушения платины. Поэтому для защитных чехлов обычно используют сплав платины с 10 или 20% родия, который химически еще более инертен и придает сплаву большую механическую прочность и твердость.

Атмосфера стекловаренной печи всегда содержит элементы, относящиеся к «платиновым ядам» /7, с.253/, мышьяк, бор, фосфор, сурьма, кремний, олово, цинк. При контакте данных элементов с поверхностью термоэлектродов происходит изменение термоЭДС термопары и выход ее метрологических характеристик за пределы допускаемых отклонений. Для увеличения срока службы термопары всегда лучше выбирать двойной чехол. Кроме того, как уже говорилось, вольфрамренивая термопара, как более устойчивая к загрязнению термоэлектродов, вполне приемлема для использования в стекловаренной печи. Главной задачей в этом случае является обеспечение герметичности защитного чехла до его химического разрушения. Необходимость укладки специальных компенсационных проводов для ВР термопары является необязательным условием, т.к. в головку термопреобразователя может быть установлен нормирующий токовый преобразователь (например, с выходным токовым сигналом 4...20мА).

Резкий градиент температуры по длине чехла может создать условия для конденсации агрессивных паров рабочей среды на поверхность более холодной части чехла внутри футеровки печи. В этом месте возможно резкое увеличение концентрации агрессивных соединений по сравнению с концентрацией их в атмосфере печи. В результате чехол разрушается в более холодной части, и термопара выходит из строя. Поэтому отверстия в футеровке печи после установки термопары, необходимо забивать теплозащитным материалом на возможно большую глубину.

Наружный чехол термопреобразователя может быть металлическим или керамическим. Для металлического чехла может использоваться молибден с защитным покрытием из дисилицида молибдена [3]. Однако лучшую стойкость в расплавах стекла демонстрируют чехлы из платинородиевого сплава. Только высокая стоимость ограничивает их применение. Наружный керамический чехол должен быть изготовлен из высококачественного корунда и сохранять герметичность в течение рабочего ресурса в широком диапазоне температур. Внутренний чехол термопреобразователя также керамический, газоплотный. Содержание оксида алюминия в керамике до 99%.

Обнинская термоэлектрическая компания применяет также защитные чехлы из монокристаллического оксида алюминия – лейкосапфира (рис.1). Этот материал обладает высокой устойчивостью к различным агрессивным средам (кроме галогенов), лучше других материалов защищает платинородиевую или вольфрамрениевую термопары. Однако монокристаллическая структура не позволяет чехлу выдерживать резкие термоудары, особенно при охлаждении. Высокая стоимость и штучное производство также ограничивают применение данных чехлов.



Рис.1 Герметичный вольфрамрениевый термопреобразователь в чехле из лейкосапфира.

В рамках проводимых НИОКР специалистами была разработана и запатентована конструкция герметичного вольфрамиевого термопреобразователя в лейкосапфировом чехле /8/. Общий вид преобразователя (рис.1) практически не отличается от общепромышленных термопреобразователей, представлен стандартным типоразмерным рядом исполнений.

Такие термопреобразователи хорошо зарекомендовали себя в газовой среде стекловаренной печи (бутылочное стекло) ООО «Кристаллит» (Дятьково, Брянской обл.). Особо агрессивная атмосфера печей ведет к сравнительно быстрому разрушению защитной арматуры термопреобразователя и выходу из строя термопары из платинородиевых сплавов. Причем очень часто разрушение защитной арматуры ведет к безвозвратной потере драгоценного металла в расплаве стекломассы. В этих условиях применение вольфрамиевого термопреобразователя вполне оправдано, т.к. его ресурс будет определяться только стойкостью защитной арматуры. А стоимость электродов ВР термопары в 15 раз меньше платинородиевой.

Два вольфрамиевых термопреобразователя в двойном защитном чехле, наружный из газоплотного корунда, внутренний из лейкосапфира, - были установлены на свод стекловаренной печи ФГУП «НПП Исток» (г.Фрязино). Стекломасса (борное стекло) находилась при температуре  $1570 \pm 1580^\circ\text{C}$ , режим работы непрерывный. Атмосфера печи представляла собой смесь паров борного ангидрида, соды кальцинированной, калиевой селитры и оксида кремния при избыточном давлении 2-3 м водяного столба. Оба термопреобразователя выдержали один месяц работы до полного разрушения защитной арматуры. На фотографиях рис.2 видны следы активной коррозии наружного корундового чехла, имеются трещины по поверхности. Рабочий конец чехла, по-видимому, полностью разрушился. Оксидная керамика имеет, конечно, ограниченную стойкость в атмосфере стекловаренной печи. Тем не менее, в течение одного месяца, в экстремальных условиях эксплуатации, термопреобразователи сохраняли свою работоспособность. В этих условиях платинородиевая термопара вышла бы строя за такой же срок, если не раньше, т.к. она более чувствительна к загрязнению металла термоэлектродов. При этом потеря части термоэлектродов была бы неизбежной.



Рис.2 Термопреобразователь ТП-А после 1 мес. испытаний в стекловаренной печи (борное стекло, температура  $1570-1580^\circ\text{C}$ )

Платинородиевые термопары в лейкосапфировом чехле, хорошо показали себя при измерении температуры стекломассы в питателях печи ООО «УРСА»(Серпухов), ОАО «Иристонстекло» (Владикавказ) (прозрачное тарное стекло). Если же лейкосапфировый чехол дополнительно поместить в чехол из платинородиевого сплава, то такая конструкция является наиболее надежной, но и самой дорогой.

Лейкосапфир, хотя и монокристалл, но все же оксид алюминия, при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  взаимодействует с гидроксидом натрия, оксидом калия, калиевой селитрой, борным ангидридом и особенно галогенами (хлориды, фториды, криолит) (см. рис.3).



Рис.3 Результат взаимодействия лейкосапфира с цветным бутылочным стеклом при  $1200^\circ\text{C}$ .

Вольфрамрениевые термопары могут быть использованы и для кратковременного измерения температуры расплавленного стекла. Термопреобразователь изготовлен в виде термозонда (рис.4) с автономным питанием +4,5В и цифровым индикатором температуры класса точности 0,25. Зонд имеет запас термоэлектродной проволоки на катушках для замены отработанного участка термоэлектродов. Погружная часть зонда изготовлена из муллитокремнеземной трубки с двумя отверстиями для термоэлектродов. Рабочий спай термопары открыт, но он остекловывается при первом же погружении в расплав, поэтому термоэлектроды выдерживают до 10 погружений в расплав на время до 1 минуты. Затем участок вольфрамрениевых термоэлектродов на длине 200-250 мм от рабочего спая, подвергшийся интенсивному окислению, удаляется. «Свежие» термоэлектроды вытягиваются из штанги термозонда, сматываясь с катушек, затем они изолируются новой муллитокремнеземной трубкой, на конце которой образуется новый рабочий спай скруткой двух проволок. Зонд опять готов к работе.

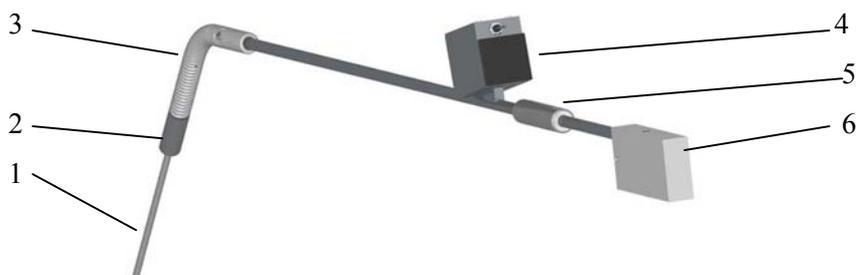


Рис.4 Термозонд с вольфрамрениевой термопарой  
для кратковременного измерения температуры расплава жидкого стекла

- |   |  |
|---|--|
| 1. – двухканальная трубка с термопарой;     | 4. – показывающий прибор;                        |
| 2. – центрирующая втулка;                   | 5. – ручка;                                      |
| 3. – металлическая штанга с теплоизоляцией; | 6. – коробка с катушками для запасной проволоки. |

Таким образом, контактная термометрия в стекловаренных печах требует, прежде всего, надежной защиты термоэлектродов термопар. Рабочий ресурс термопары будет определяться правильным подбором материалов защитного чехла, а также выбором места и способом монтажа термопары в футеровке печи. При заказе защитной арматуры термопреобразователя необходимо проанализировать примерный состав рабочей среды с учетом не только исходного сырья, но и соединений, применяемых при доработке расплава. Абсолютно надежных решений нет, но всегда можно найти самое оптимальное по соотношению «цена-качество», которое позволит иметь приемлемый рабочий ресурс. Чувствительным элементом термопреобразователя может служить не только традиционная платинородиевая термопара, но и термопара вольфрамрений 5/20.

#### **Список использованной литературы:**

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Минск, изд-во стандартов, 1998.
2. И.Л.Рогельберг, В.М.Бейлин. Сплавы для термопар. Справочник, М., Металлургия, 1983.
3. И.П.Куритнык, Г.С.Бурханов, Б.И.Стаднык. Материалы высокотемпературной термометрии. М., Металлургия, 1986.
4. СУО.021.142 ТУ. Проволока из сплава вольфрама с рением отожженная градуированная для термоэлектродов термопар. Технические условия.
5. Ю.А.Гуляян. Технология стекла и стеклоизделий. Изд-во «Транзит-Икс», Владимир, 2003 г.
6. Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева «Химические свойства неорганических веществ», М., Наука, 1997
7. Свойства элементов. Справочник под ред. М.Е.Дрица. М. Металлургия, 1997 г., кн.2.
8. А.А.Плохих, П.Н.Мартынов, А.А.Улановский. Термоэлектрический преобразователь. Патент на полезную модель №42311 от 27.11.2004 г.