

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОВАРКИ СТЕКЛА

К. А. КОСТАНЯН

Показано значение величины и температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол для технологии электростекловарки. Показано, что для стекол качественным показателем саморазрегулирующей способности может служить также и производная $\frac{d\rho}{dT}$. Предложены уравнения для расчета $\frac{d\rho}{dT}$ стекол.

Обычные промышленные стекла при температурах их варки и освещения (в среднем 1350—1450°C) обладают удельной электропроводностью около 0,1—0,5 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое значение удельной электропроводности расплавленных стекол, как отмечает Пейшес [1], сыграло немаловажную роль в ускорении внедрения электростекловарки в производство стекла, т. к. создается возможность с помощью обычных промышленных трансформаторов подавать в ванну печи необходимое для процесса варки количество электроэнергии с применением напряжения порядка 127—220 вольт*.

При проектировании стекловаренных электрических печей удельная электропроводность расплавленного стекла является одним из важнейших параметров. Она входит в формулу для определения межэлектродного сопротивления. Последнее связано с удельной электропроводностью среды (расплавленного стекла) следующей формулой

$$R_0 = \frac{C}{z} \quad \text{или} \quad R_0 = \rho \cdot C. \quad (1)$$

Эта формула является универсальной и применяется для определения сопротивления электролитов вообще. Если печь рассматривать как некоторый сосуд, наполненный электролитом и снабженный электродами, то „C”—постоянная (при измерении удельной электропроводности—постоянная ячейки) зависит только от геометрии печи (ячейки)—от формы, величины и расположения электродов, и не зависит от свойств электролита и силы тока. Формула (1) дает не только форму зависимости между сопротивлением печи и удельным сопротивлением (удельной электропроводностью) стекломассы, но и устанавливает зависимость точности расчета сопротивления печи от точности определения удельного сопротивления. Чем точнее определено удельное сопротивление расплавленного стекла — ρ , тем точнее расчетное значение межэлектродного сопротивления. Однако в определении межэлектродного сопротивления печи участие удельного сопротивления не ограничивается вышеотмеченным. Во многих случаях удельная электропроводность расплавленного стекла служит для оп-

* В практике электростекловарки в настоящее время иногда приходится иметь дело с гораздо большими напряжениями (до 600 в.), что диктуется значением удельной электропроводности варящегося стекла и конструктивными особенностями самой печи.

ределения постоянной печи σ_c . Дело в том, что аналитические методы определения σ_c , исходя из геометрических размеров печи, известны лишь для простейших случаев. Так, например, для ванны прямоугольной формы с пристенными электродами σ_c можно определить по формуле Степаненко—Лурье:

$$\sigma_c = 0,6 \left[\frac{L}{2r_n} + \frac{1}{d_n} \left(L_0 + \sum_{k=1}^n L_k \right) \right], \quad (2)$$

где L , L_0 и L_k учитывают форму электродов, расстояние электродов от дна печи, поверхности стекломассы, влияние соседних стен и электродов [2]. В случае одной пары стержневых электродов σ_c можно определить по формуле Бореля-младшего [3]

$$\sigma_c = \frac{\ln \frac{d_p - r_c}{r_c} + \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 + \left[\frac{d_p}{2(h_r + r_c + h_1)} \right]^2 \right\}}{l_p \left[\arctg \frac{2(2h_r + r_c + h_1)}{d_p} + \arctg \frac{2(h_1 + r_c)}{d_p} \right]}. \quad (3)$$

Формула (3) справедлива только для определенных соотношений между отдельными конструктивными элементами печи. Для более сложных случаев конфигурации печи и расположения электродов нет соответствующих формул для расчета σ_c , и трудно представить существование формул для расчета σ_c при любой геометрии печи и электродов. Ввиду этого для определения σ_c для сравнительно сложного случая геометрии печи возникает необходимость моделирования печи. Одним из основных параметров физического подобия при электрическом моделировании с целью определения межэлектродного сопротивления является отношение удельных электропроводностей электролита модели и расплавленной стекломассы $\frac{\sigma_{\text{мод.}}}{\sigma_{\text{р. ст.}}}$.

Немногочисленные работы по моделированию стекловаренных электрических печей с целью определения межэлектродных сопротивлений сведены к моделированию электрического поля в предполагаемой конструкции печи с помощью холодного электролита, без учета наличия температурного градиента в стекломассе печи [4]. Так как величина этого градиента в электрических печах, в особенности между электродами, небольшая, то при таком моделировании с удовлетворительной для практики точностью можно получить действительное значение межэлектродного сопротивления в электропечах.

Большой практический интерес представляет контроль температуры стекломассы по межэлектродному сопротивлению при эксплуатации стекловаренных электрических печей. Этот способ контроля температуры с успехом был применен при эксплуатации почти всех опытных и опытно-промышленных печей, испытанных в ЕрНИИХИМе и на Ереванском электроламповом заводе (ЕЭЛЗ) [3].

Сочетанием полученных моделированием печи данных по межэлектродному сопротивлению и кривой температурной зависимости удельной электропроводности расплавленного стекла можно определить температуру во многих частях печи, где непосредственное измерение ее связано с затруднениями. Этот способ контроля температуры, предложенный Мелик-Ахназаряном [4], особенно важен при работе с глубинными печами. Опыт работы печи № 5 ЕрНИИХИМа [3] показал, что с помощью моделирования электропечей с холодными электролитами можно с точностью до 5% определить межэлектродное сопротивление [4].

Однако значение удельной электропроводности расплавленных стекол для технологии электроварки не ограничивается вышеотмеченным. Одним из важных факторов при выборе электрооборудования, типа конструкции печи, а также при эксплуатации электропечи

является температурная зависимость электропроводности стекла, определяющая его так называемую саморазрегулирующую способность. Последняя выражается в нарастающем повышении (или понижении) мощности печи при заданном межэлектродном напряжении вследствие снижения (или повышения) сопротивления стекломассы, если подаваемая в печь первоначальная мощность на некоторую величину отличается от номинальной мощности. Для иллюстрации влияния температурного хода проводимости стекломассы на изменение мощности печи рассмотрим электрическую стекловаренную печь при холостом ходе, т. е. при прекращении выработки и загрузки новых порций шихты. При таком режиме электрическая мощность печи — W_0 расходуется на покрытие теплотерь — $\frac{dQ}{d\tau}$, т. е.

$$-\frac{dQ}{d\tau} = W_0 = \frac{V_0^2}{R_s}, \quad (4)$$

где V_0 — межэлектродное напряжение и R_s — сопротивление при нормальном режиме печи. Рассмотрим случай, когда по какой нибудь причине (отключение, авария или отклонение от нормального режима) нарушено равновесие (4). При этом происходит некоторое охлаждение стекломассы (принимая, что в рассматриваемом случае $\frac{dQ}{d\tau} = \text{const}$). При восстановлении первоначального значения межэлектродного напряжения V_0 мощность печи будет отличаться от нормальной вследствие повышения сопротивления стекломассы

$$W = \frac{V_0^2}{R'_s} < W_0, \quad (5)$$

где R'_s — межэлектродное сопротивление. Разность $W_0 - W$ с течением времени будет изменяться в зависимости от температурной функции межэлектродного сопротивления. Учитывая уравнение (1), можно написать

$$W = \frac{V_0^2}{C^a} x. \quad (6)$$

Уравнение (6) говорит о непосредственной связи между проводимостью стекломассы и мощностью печи, или

$$\frac{dW}{dT} = \frac{V_0^2}{C^a} \frac{dx}{dT}. \quad (7)$$

Уравнение (7) более наглядно показывает связь между саморазрегулирующей способностью расплава и температурной зависимостью его электропроводности. Для полноты и ясности рассмотрим три случая температурной зависимости электропроводности расплава и влияние

этой зависимости на мощность печи: в первом $\frac{dx}{dT} < 0$, во втором

$\frac{dx}{dT} = 0$ и в третьем $\frac{dx}{dT} > 0$. В первом случае снижение темпера-

туры печи приводит к увеличению проводимости, что согласно уравнению (6) приводит к увеличению мощности печи — W . Увеличение мощности в свою очередь вызовет повышение температуры и, следовательно, снижение электропроводности и этот процесс будет происходить до установления равновесия, когда $W = W_0 = -\frac{dQ}{dx}$. Таким

образом, расплав, характеризующийся отрицательным коэффициентом $\frac{dx}{dT} < 0$, будет оказывать саморегулирующее влияние на мощность печи.

Нетрудно заметить, что во втором случае, когда температурный коэффициент электропроводности равен нулю, снижение температуры не будет вызывать изменения мощности печи.

В третьем случае ($\frac{dx}{dT} > 0$) снижение температуры ведет к снижению проводимости стекломассы и, следовательно, согласно (6)—понижению мощности печи W . Так как в рассматриваемом нами случае теплотери приняты постоянными и равными первоначальной мощности печи при холостом ходе, то разность $W_0 - W$ будет положительной и будет носить нарастающий характер. Скорость увеличения этой разности, т. е. скорость снижения мощности печи, при прочих постоянных условиях будет зависеть от величины $\frac{dx}{dT}$: чем она больше, тем быстрее происходит снижение мощности печи. Таким образом, расплав, характеризующийся положительным температурным коэффициентом, оказывает саморегулирующее влияние на мощность печи.

Критерием саморегулирующей способности стекол по Борелю служит угол между осью абсцисс и касательной к кривой температура — удельное сопротивление, проведенной при данной температуре — α_{cr} [5]. Графический способ определения α_{cr} , предложенный Борелем, требует обязательного соблюдения определенного масштаба кривой температура—удельное сопротивление. Более рациональным следует признать аналитический способ определения α_{cr} , зная, что

$$\alpha_{cr} = \arctg \frac{d\rho}{dT} \quad (8)$$

Величину $\frac{d\rho}{dT}$ можно определить исходя из температурной зависимости удельного сопротивления расплавленного стекла, которая,

как известно, дается рядом уравнений [6], [7]. Если исходить из уравнения простой экспоненты

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

или (9)

$$\rho = \frac{1}{A'} e^{\frac{B'}{T}},$$

где

$$B = B' \lg e \quad \text{и} \quad A' = 10^4,$$

то

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{B'}{A'} \frac{1}{T^2} e^{\frac{B'}{T}} \quad (10)$$

или

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{2,3B}{T^2} \rho. \quad (11)$$

Для нахождения $\frac{d\rho}{dT}$ можно исходить и из других формул температурной зависимости электропроводности. Например, если исходить из формулы Евстропьева

$$\lg x = a - \frac{b}{T}, \quad (12)$$

то тогда

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{4,6b}{T^2} \rho. \quad (13)$$

Следует отметить, что принятый Борелем „критерий“ саморазрегулирующей способности— $\alpha_{ст}$ является чисто качественным. С этой точки зрения более удобным необходимо признать не $\alpha_{ст}$, а $\frac{d\rho}{dT}$, которая также характеризует саморазрегулирующую способность стекла. В последнем случае также можно исходить из отношения $\frac{d\rho}{dT} \Big| \frac{d\rho_{ст}}{dT}$, как это предлагает Борель для углов $\alpha_{ст}$ и $\alpha_{ст}$, т. е. $\frac{\alpha_{ст}}{\alpha_{ст}}$.

Нетрудно заметить, что в случае применения уравнения (11) отношение $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$ будет

$$\frac{d\rho}{d\rho_{ст}} = \frac{B}{B_{ст}} \frac{\rho}{\rho_{ст}}, \quad (14)$$

где B , $B_{ст}$, ρ и $\rho_{ст}$ — соответственно коэффициенты уравнения (9) и значения удельных сопротивлений исследуемого и эталонного стекол.

Если в уравнение (14) подставить значение $B_{\text{ст}}$, определенное исходя из данных Бореля по температурной зависимости удельного сопротивления эталонного стекла, то получим

$$\frac{d\rho}{d\rho_{\text{ст}}} = \frac{B}{2889,7} \frac{\rho}{\rho_{\text{ст}}} \quad (15)$$

$\rho_{\text{ст}}$ можно определить из уравнения

$$\lg \rho_{\text{ст}} = -1,207 + \frac{2889,7}{T} \quad (16)$$

Значения постоянных этого уравнения рассчитаны нами на основании данных Бореля.

Недавно Андрусечко [8] предложил „новый критерий“ саморазрегулирующей способности стекол

$$\frac{d\rho}{\rho dT} \quad \text{или} \quad \frac{\rho'}{\rho}$$

Проверку этого критерия лучше всего производить с помощью стекол, характеристику электроварки которых мы имеем. В таблице приведены значения $\frac{d\rho}{dT}$, $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{ст}}}$, $\frac{\rho'}{\rho}$, $\frac{d\rho}{d\rho_{\text{ст}}}$ для трех стекол С89-1

Таблица

Стекла	R ₂ O		Р ₁₃₀₀ Ом·см	$-\frac{d\rho}{dT}$	$\frac{\alpha}{\alpha_{\text{ст}}}$	$\frac{d\rho}{d\rho_{\text{ст}}}$	$-\frac{\rho'}{\rho}$
	Na ₂ O	K ₂ O					
С89-1	16,1	1,0	3,9	0,012	1,0	1,0	0,0030
С49-1	8,7	—	14,2	0,040	3,5	3,3	0,0028
Бесщелочное	0,5	—	15,2	1,050	69,0	86,2	0,0069
Эталонное	15,0	—	4,3	0,012	1,0	1,0	0,0028

(электроколбочное стекло № 2), С49-1 (3С—5Na) и бесщелочного стекла. Исходя из опыта их варки на протяжении ряда лет в ЕрНИИХИМ, эти стекла по саморазрегулирующей способности можно качественно характеризовать следующим образом: стекло С89-1—нормальная, стекло С49-1—значительная, стекло бесщелочное—очень сильная. Такую характеристику можно дать этим стеклам, исходя из кривых температурной зависимости их удельного сопротивления, приведенных на рисунке. Из данных таблицы видно, что показатели $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{ст}}}$ и $\frac{d\rho}{d\rho_{\text{ст}}}$ по своим величинам качественно правильно характеризуют саморазрегулирующую способность стекол. Одновременно, как это видно из данных таблицы, показатель $\frac{\rho'}{\rho}$ не дает качественного соответствия с саморазрегулирующей способностью стекол. Так,

например, исходя из полученных данных (см. таблицу) по $\frac{\rho'}{\rho}$ стекла С88-1 и С49-1 должны иметь одинаковую саморазрегулирующую способность, что не соответствует наблюдаемому на практике.

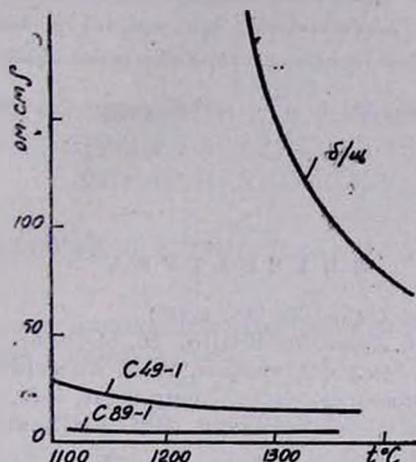


Рис. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол С89-1, С49-1 и бесщелочного алюмоборосиликатного.

Таким образом, вышеизложенное показывает, что выдвигаемый нами показатель $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$ качественно соответствует предлагаемому Борелем соотношению $\frac{\alpha}{\alpha_{ст}}$; при этом дается уравнение для аналитического определения величины $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$, исходя из температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол.

Ереванский научно-исследовательский институт химии Министерства химической промышленности СССР

Поступило 26 I 1967

ՀԱՎԱՍՏ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ԱՊԱԿՈՒ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Է Մ

Հարված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը որոշիչ դեր է կատարում էլեկտրահաղման վառարանների նախաքծման և շահագործման ժա-

մանակ: Ապակիների $\frac{d\alpha}{dT}$ ֆակտորը դրական է և այդ հանգամանքը պայմանավորում է նրանց «ինքնապակարգավորումը»: Վերջինս կայանում է վառարանի հզորության հարաճուն փոփոխությունում, երբ տրված էլեկտրական հզորությունն անվանական հզորությունից տարբեր է: Ճույց է տրված, որ որպես «ինքնապակարգավորման» որակական ցուցանիշ α -ի հետ մեկտեղ կարելի է ոգտագործել և $\frac{d\varphi}{dT}$ ածանցյալը: Վերջինի համար արտածված է բանաձև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Peysnes, J. Soc. Glass. Techn., 32, 399, (1948).
2. М. Г. Степаненко, В. М. Лурье, Тр. ВНИИС, 36, 51 (1956).
3. М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. А. Костянян, С. О. Налчаджян, Е. А. Ерзнкян, Электроварка стекла, Армгосиздат, 1962, Ереван.
4. А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. М. Татевосян, Изв. АН АрмССР (техн. науки), 12, 47 (1959).
5. E. Borel, J. Soc. Glass. Techn., 34, 238 (1950).
6. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1956, Москва.
7. К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 471 (1966).
8. A. Andrusieczko, Szkio i ceramika, 16, 209 (1965).