# ELECTRIC C ONDUCTIVITY OF WATER-SATURATED PORCELAIN MIXTURE

# Part II. Dependence of Electric Conductivity on Temperature and Concentration of Soluble Salts in the Mixture

# JIŘÍ HAVRDA, EVA GREGOROVÁ, FRANTIŠEK OUJIŘÍ

Department of Silicate Technology, Institute of Chemical Technology, Suchbátarova 5, 166 28 Prague 6

#### Received 23. 3. 1989

The effect of temperature on electric conductivity of a saturated porcelain mixture is expressed on the basis of measuring electric current and body temperature in an open and an isolated system. The effect of concentration on electric conductivity was studied on bedies with various contents of soluble salts. The experime ntally established relationships were used to express  $\sigma = \sigma(c)$  and  $\sigma = \sigma(c, T)$ .

# DETERMINING THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRIC CON DUCTIVITY OF PORCELAIN MIXTURE

In Part I, the effect of moisture content in a porcelain mixture on electric conductivity was established by a procedure based on measuring the time dependence of moisture, temperature and electric current passing through the body under constant voltage [1]. It was concluded (Part I, Fig. 4) that a change in electric conductivity not associated with the change in the moisture content takes place during the period of heating up the body. In this open system where a body with a length of  $L = 6 \times 10^{-2}$  m exchanges moisture with the environment and some of the heat is consumed by water evaporation, the time-dependent variables include moisture content, temperature gradient and electric current.

On the assumption that the change in electric conductivity of the body is related solely to a change in temperature, the results (Part I, Fig. 4) indicate a linear dependence of electric conductivity on temperature as shown in Fig. 1. This dependence was verified by the determination of I = I(t) and T = T(t, x, y, z)



Fig. 1. Electric conductivity of porcelain mixture vs. temperature determined in the open system for the voltage U = 34.5 V.

Silikáty Č. 4, 1989

J. Havrda, E. Gregorová, F. Oujiří:

in an isolated system, i.e. one provided with a moisture-proof barrier and thermal insulation, using the apparatus and procedure described in Part I. For a body  $4.9 \times 10^{-2}$  m in length, use was made of 22 V voltage. Measurement of the time development of the temperature profile in the body showed that the body was heated uniformly throughout its volume and was thus free of any temperature gradient. Typical experimental relationships I = I(t) and  $\overline{T} = \overline{T}(t)$  are plotted in Fig. 2 and the evaluated dependence  $\sigma = \sigma(T)$  in Fig. 3. The same relationships



Fig. 2. Time dependence of current — 1 and mena body temperature — 2 for U = 22V.



Fig. 3. The relationship  $\sigma = \sigma(T)$  in the isolated system tage U = 22 V.

were measured on isolated bodies  $6 \times 10^{-2}$  m in length at voltages of 16 V, 25 V and 34 V. A survey of  $\sigma$  values measured in the open and in the isolated system at various temperatures is given in Table I. A linear temperature dependence of the electric conductivity of the porcelain mixture in plastic state, with a very satisfactory agreement between the courses of the relationships, was found in both systems. The results further indicate that current density has no effect on electric conductivity of the porcelain mix.

On the basis of a very satisfactory mutual agreement of the established relationships  $\sigma = \sigma(\overline{T})$ , approximation by the least squares method was used to express the linear dependence of electric conductivity on temperature over the temperature range of  $T \in \langle 293 \text{ K}; 323 \text{ K} \rangle$  in the form

$$\sigma = (0.0050 T - 1.3209) \,\mathrm{Sm}^{-1}. \tag{1}$$

#### Table I

$\frac{T}{K}$	U = 34,5  V		Isolated system			
			U = 16  V		U = 22  V	
	$\frac{\sigma}{\rm S m^{-i}}$	$\frac{j}{A m^{-2}}$	$\frac{\sigma}{\mathrm{S}\ \mathrm{m}^{-1}}$	$\mathbf{j}$ A m <sup>-2</sup>	$\frac{\sigma}{\mathrm{S}\mathrm{m}^{-1}}$	$\frac{\mathbf{j}}{\mathbf{A} \mathbf{m}^{-1}}$
303	0.20	115.00	0.20 *	53.33	0.22	80.67
308	0.22	126.50	0.23	61.33	0.25	91.67
313	0.25	143.75	0.25	66.67	0.28	102.67
318	0.27	155.25	0.28	74.67	0.31	115.67
			U = 25  V		U = 34  V	
			$\frac{\sigma}{\mathrm{S}\mathrm{m}^{-1}}$	$\frac{\mathbf{j}}{\mathbf{A} \mathbf{m}^{-2}}$	$\frac{\sigma}{\mathrm{S}\mathrm{m}^{-1}}$	<b>j</b> <u>A m<sup>-2</sup></u>
303			0.20	83.33	0.21	119.00
308			0.23	95.83	0.23	130.33
313			0.25	104.17	0.25	141.67
318		<u> </u>	0.2%	116.67	0.28	158.67

Electric conductivity and electric current density of porcelain mixture

In all of the measurements in both the open and the isolated system, electric current increased simultaneously with the increase in temperature in terms of time. Whether the passage of electric current through the body has any effect on the electric conductivity of the mixture or not cannot be decided from the established independence of  $\sigma$  of current density. In order to determine this effect, the following experiment was performed: Moisture-proofed bodies were heated on a water bath to various temperatures over the temperature interval  $T \in \langle 293 \text{ K} \rangle$ ; 328 K). Following the connection of electrodes and application of thermal insulation, the starting current [1] was measured at a constant voltage of U = 34.5 V. For each temperature, the measurements were carried out on five bodies  $6 \times 10^{-2}$  m in length. The  $\sigma$  for the respective temperatures were calculated from the experimental values. The resulting relationship  $\sigma = \sigma(\overline{T})$  is plotted as curve 1 in Fig. 4 in comparison with the relationship established during the heating up of the bodies by passage of electric current (curve 2). In the given case the relationship  $\sigma = \sigma(\bar{T})$ (curve 1) was approximated over the temperature interval  $T \in \langle 293 \text{ K} \rangle$  328 K) by the exponential equation having the form

$$\sigma = (2.306 \ 10^{-3} \ \exp \ 0.0141 T/K) \ \mathrm{Sm^{-1}}.$$
 (2)

Silikáty č. 4, 1989

293

A comparison of the two relationships  $\sigma = \sigma(T)$  indicates that when the bodies were heated without passage of electric current, the values of  $\sigma$  were lower over the entire variable temperature interval than when the body was heated by passage of electric current.



Fig. 4. The relationship  $\sigma = \sigma(\mathbf{T})$  of porcelain mixture in plastic state; 1 — heating the body on a water bath, 2 — heating the body by electric current.

To explain the difference one can accept the assumption that during long-term duration of the electric field some of the energy is consumed for activating a larger number of water molecules or electrolyte, particularly those adsorbed in the clay minerals, for electric current transmission in contrast to the effect of temperature alone. Provided the hypothesis is valid, the net temperature dependence of electric conductivity of porcelain mixtures is given by equation (2). Equation (1) then specifies the dependence of electric conductivity on temperature, including the effect of electric current on the electrical properties of water-saturated porcelain mixture in plastic state.

# DETERMINING THE DEPENDENCE OF ELECTRIC CONDUCTIVITY OF PORCELAIN MIXTURES ON THE CONTENT OF SOLUBLE SALTS

The type of salts present in the mixture was determined in order to express the relationship  $\sigma = \sigma(c)$  where c is the concentration of soluble salts. Their solution was obtained by elutriating the porcelain mixture in distilled water, decanting and filtering. An analysis of the solution showed that sodium sulphate constituted 92 % of the soluble salts.

A porcelain mixture with a virtually zero content of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was obtained by five-fold elutriation, decantation and filtering with subsequent drying of the suspension. To determine the  $\sigma = \sigma(c)$  relationship, mixtures with sodium sulphate contents stepped up by 0.1 wt. % were prepared over the interval  $c \in \langle 0 \text{ wt. } \%$ ; 0.6 wt. %). Following the working in of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and maturing the mixture with an absolute moisture content of w = 25 %, bodies 30 mm  $\times$  30 mm in cross section and 60 mm in length were produced on a vacuum auger. The moisture-proofed bodies were kept for 48 hours in a 100 % r.h. medium to ensure homogeneous distribution of moisture or the electrolyte throughout the body volume. The electric conductivity for a given concentration and temperature was evaluated from the experimentally determined time dependence of electric current at a constant voltage U = 25 V and temperatures  $T \in \langle 293 \text{ K}; 323 \text{ K} \rangle$  using the apparatus described in Part I [1]. The resulting dependence of  $\sigma$  on temperature and moisture content indicated that the thermal insulation and moisture proofing ensured adequately the requirement of zero temperature and moisture content gradients in the body. The absence of an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration gradient in the body was verified experimentally by comparing the  $\sigma$  of bodies 60 mm in length with those 10 mm in length, obtained by cutting up the former. The  $\sigma$  values of the individual sections were found to be identical with those of the complete body. This verification was carried out for all the concentrations prepared. The typical relationships I = I(t) and T = T(t) for the concentration c = 0.6 wt. % are plotted in Fig. 5. The relationships  $\sigma = \sigma(T)$  were expressed also for the other concentrations c = 0 wt.  $\%_0$  0.1 wt.  $\%_0$  0.6 wt. % and are plotted in Fig. 6.



Fig. 5. The time dependence of electric current -1 and temperature -2 for a porcelain mixture with 0.6 wt. % of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fig. 6. Temperature dependence of electric conductivity of porcelain mixture with  $Na_2SO_4$  concentrations of 1 - 0 wt. %, 2 - 0.1 wt. %, 3 - 0.6 wt. %.

The relationships  $\sigma = \sigma(\bar{r})$  obtained for bodies with various Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations were used to express the relationship  $\sigma = \sigma(c)$  for various temperatures, as plotted in Fig. 7. The dependence  $\sigma = \sigma(c)$  at various temperatures was appro-

Silikáty č. 4, 1989

ximated by the following equation which describes the joint relationship  $\sigma = \sigma(c, T)$ :

$$\sigma = ((0.01678c + 0.0044) T - 4.21c - 1.109) \text{ Sm}^{-1}.$$
(3)



Fig. 7. Electric conductivity vs. concentration of soluble salts for various temperatures.

## CONCLUSION

The following conclusions can be drawn from the results of measuring electric conductivity of water-saturated porcelain mixtures and its dependence on moisture content, temperature and the content of soluble salts:

1. The methods employed allow the  $\sigma$  to be determined reliably under defined conditions and the effect of moisture content, temperature and the concentration of soluble salts on  $\sigma$  to be established.

2. In bodies with homogeneous distribution of temperature, soluble salt content and moisture, a constant gradient of electric potential is formed.

3. The electric conductivity of water-saturated porcelain mix:

a) does not depend on moisture content over the interval of absolute moisture content  $w \in \langle 18.2 \%; 26 \% \rangle$ .

b) shows a linear dependence on temperature according to the equation  $\sigma = (0.0050T - 1.3209)$  Sm<sup>-1</sup> when the body is heated by passage of electric current over the temperature interval  $T \in \langle 293 \text{ K} \rangle$ .

c) depends on the content of salts in the mixture over the soluble salt concentration interval  $c \in \langle 0 \text{ wt. } \rangle_0$ ; 0.6 wt.  $\rangle_0$ . The joint dependence of  $\sigma$  on c and T can be described by the equation

 $\sigma = ((0.01678c + 0.0044) T - 4.21c - 1.109) \text{ Sm}^{-1}.$ 

### ELEKTRICKÁ VODIVOST VODOU NASYCENÉ PORCELÁNOVÉ SMĚSI

Část II: Závislost specifické elektrické vodivosti na teplotě a koncentraci rozpustných solí ve směsi

Jiří Havrda, Eva Gregorová, František Oujiří

Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

V práci je studován vliv teploty a koncentrace rozpustných solí na specifickou elektrickou vodivost nasycené porcelánové směsi. Na základě měření časové závislosti proudu a teploty pro dané napětí je vyhodnocena elektrická vodivost směsi. Bylo zjištěno, že specifická elektrická vodivost směsi závisí na teplotě při vyhřívání tělesa průchodem elektrického proudu, a to podle vztahu

$$\sigma = (0,0050 \ T - 1,3209) \ Sm^{-1}$$

platného pro teplotní interval  $T \in \langle 293K; 323K \rangle$ .

Ze získaných závislostí  $\sigma = \sigma(T)$  pro tělesa s různou koncentrací Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byla vyjádřena závislost  $\sigma = \sigma(c)$  při různých teplotách, která byla aproximována vztahem vystihujícím společnou závislost specifické elektrické vodivosti nasycené keramické směsi na koncentraci a teplotě ve tvaru

$$\sigma = ((0,01678c + 0,0044) T - 4,21c - 1,109) Sm^{-1}.$$

Obr. 1. Závislost specifické elektrické vodivosti porcelánové směsi na teplotě stanovená v otevřeném systému pro napětí U = 34,5 V.

Obr. 2. Časová závislosť proudu — 1 a střední teploty tělesa — 2 pro U = 22 V.

Obr. 3. Závislost  $\sigma = \sigma(\mathbf{T})$  v izolovaném systému při napětí U = 22 V.

Obr. 4. Závislost  $\sigma = \sigma(\overline{T})$  porcelánové směsi v plastickém stavu;

1 — prohřev tělesa ve vodní lázni, 2 — prohřev tělesa průchodem elektrického proudu.

- Obr. 5. Závislost elektrického proudu 1 a teploty 2 na čase pro porcelánovou směs s 0,6 % hm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Obr. 6. Teplotní závislost specifické elektrické vodivosti porcelánové směsi s koncentrací  $Na_2SO_4$ 1 - 0% hm.; 2 - 0.1% hm.; 3 - 0.6% hm.
- Obr. 7. Závislost specifické elektrické vodivosti na koncentraci rozpustných solí pro různé teploty.

#### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАСЫЩЕННОЙ ВОДОЙ ФАРФОРОВОЙ СМЕСИ; II.

# Зависимость удельной электропроводности от температуры и концентрации растворенных в смеси солей

#### Иржи Гаврда, Эва Грегорова, Франтишек Оуиржи

#### Кафедра технологии силикатов Химико-технологического института, 166 28 Прага 6

В работе исследуется влияние температуры и концентрации растворимых солей на удельную электропроводность насыщенной фарфоровой смеси. На основании измерения временной зависимости тока и температуры для данного напряжения оценивается электропроводность смеси. Было установлено, что удельная электропроводность смеси зависит от температуры при прогреве тела протеканием электрического тока согласно отношению:

$$\sigma = (0,0050 T - 1,3209) \text{ Sm}^{-1}.$$

действующему при температурном интервалее  $T \in \langle 293 \text{ K}; 323 \text{ K} \rangle$ . На основании полученных зависимостей  $\sigma = \sigma(T)$  для тел с разной концентрацией Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> установили зависимость  $\sigma = \sigma(c)$  при разных температурах, которую апроксимировали отношением, отражающим обшую зависимость удельной электропроводности насыщенной керамической смеси от концентрации и температуры в виде:

$$\sigma = ((0,01678c + 0,0044) - T - 4,21c - 1,109) \text{ Sm}^{-1}.$$

Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности фарфоровой смеси от температуры, установленная в открытой системе для напряжения U = 34,5 V.

Silikáty č. 4, 1989

Рис. 2. Временная зависимость тока — 1 и средней температуры тела — 2 для U = 22 V.

Рис. 3. Зависимость  $\sigma = \sigma(T)$  в изолированной системе при напряжении U = 22 V.

- Рис. 4. Зависимость  $\sigma=\sigma(T)$  фарфоровой смеси в пластическом состоянии; 1- прогрев тела в водяной бане, 2 — прогрев тела протеканием электрического тока.
- Рис. 5. Зависимость электрического тока  $\hat{1}$  и температуры 2 от времени для
- фарфоровой смеси с 0,6 % по весу Na<sub>2</sub>SO4. Рис. 6. Температурная зависимость удельной электропроводности фарфоровой смеси с концентрацией Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1—0 % по весу, 2—0,1 % по весу 3—0,5 % по весу.
- Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности от концентрации растворимых солей для разных температур.

HANS SONNTAG, KLAUS STENGE: COAGULATION KINETICS AND STRUCTURE FORMATION (Koagulační kinetika a tvorba struktury) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1987, DDR, cena neudána.

Stabilita koloidních disperzí hraje velmi důležitou roli v přírodě i v průmyslu. Závisí, podobně jako mnohé jiné fyzikální vlatnosti, na interakcích mezi částicemi v disperzním prostředí, které může obsahovat povrchově aktivní nebo makromolekulární látky. Převládají-li přítažlivé síly, může docházet ke koagulaci, tj. ke vzniku kompaktních agregátů makroskopických, nebo k flokulaci – tvorbě volných otevřených struktur vloček, které mohou, ale nemusí být makroskopické.

Práce začíná předmluvou, obsahem, seznamem symbolů a úvodem. Vlastní náplň je rozvržena do 4 kapitol. Autorem prvních tří je H. Sonntag.

Prvá kapitola (s. 14—37) věnovaná interakci mezi koloidními částicemi obsahuje interakci elektrické dvojvrstvy, Van der Waalsovu interakční energií, sterickou interakci působenou adsorbovanými molekulami a superpozici mezičásticových sil.

Druhá část (s. 38-57) nese název difúze koloidních částic. Mluví se v ní o translační difúzi izolovaných koloidních částic, částic v interakci za různých podmínek i o přímém měření translačních difúzních koeficientů.

Třetí kapitola (s. 58—126) se zabývá koagulační kinetikou. Uvádí Smoluchovského teorii rychlé koagulace včetně korekce na polydisperznost a pomalou koagulaci, zavádí reverzibilitu do koagulační kinetiky, uvažuje se i vliv rychlosti přibližujících se koagulujících částic. Zajímavá je partie o metodách vyšetřování koagulační kinetiky, ultramikroskopií, Colterovým počítačem částic, měřením rozptylu světla a turbidity, elektrooptických jevů, zvl. u anizotropických částic, i laserovou fluktuační spektroskopií. Část věnovaná experimentům v oblasti koagulační kinetiky se týká rychlé i pomalé koagulace a kinetiky můstkové koagulace s polymerními flokulanty.

Čtvrtá část (s. 127–182), autor K. Strenge, nazvaná Tvorba struktury v dispezních soustavách se týká koncentrovanějších disperzí, kdy se vytvářejí tak velké koaguláty, že vzniká sediment. Je rozdělena na 4 dily. V prvém je pojednáno o tvorbě koegulační struktury působením přitažlivých sil při anizotropních i kulových částicích, o přímém modelování polystyrenovými kuličkami, o simulování vzniku vloček nebo sedimentu na počítači (např. metodou Monte Carlo) i o kinetice koagulačních struktur. Druhý je věnován "periodickým strukturám" vytvářeným odpudivými silami. Jsou to struktury, ve kterých jsou vzdálenosti mezi nejbližšími částicemi stejné alespoň ve 2 rozměrech. Třetí se týká vzniku struktur působením vnějších sil, tj. v elektrickém, magnetickém a mechanických polích (gravitačním, odstředivém, střihovém). Čtvrtý obsahuje stručné informace o reologickém chování strukturovaných disperzí, tj. o viskózním, pružném chování o kreepu a stlačování struktury, k němuž dochází v odstředivém poli.

V závěru knihy jsou literární odkazy seřazené podle 4 hlavních kapitol. Nejbohatěji je vybavena 4. kapitola; 207 referencí. Je zastoupena i sovětská literatura.

Kniha obsahuje 91 obrázků, většinou přehledných grafů a jednoduchých schémat i řadu tabulek. Je uzavřena věcným indexem. Lze ji doporučit všem zájemcům o koloidní disperze.

K. Špičák