

Министерство образования и науки Республики Казахстан

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 669.168:661.2+661.8  
МРНТИ 53.31  
№ госрегистрации 0112РК02876  
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Проректор КГИУ по учебной работе,  
к.т.н., доцент  
\_\_\_\_\_ Г.Ш. Жаксыбаева  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

О Т Ч Е Т  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:  
РАЗВИТИЕ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ, ПРИНЦИПОВ И МЕТОДОВ  
ПРОВЕДЕНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ  
(заключительный)

Фундаментальные исследования в области естественных наук  
по бюджетной программе:  
055 «Научная и/или научно-техническая деятельность»  
по приоритету:  
«Интеллектуальный потенциал страны»

Руководитель темы:  
д-р техн. наук, проф.

\_\_\_\_\_

А.Х. Нурумғалиев

Темиртау 2014

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: д.т.н., проф	_____	А.Х. Нурумгалиев (введение, разделы 1-4, заключение)
Отв. исполнитель, канд.техн.наук	_____	А.С. Байсанов(введение, разделы 1-4, заключение)
с.н.с	_____	В.И. Романов (раздел 1, 2, заключение)
Инженер	_____	М.Ш. Омаров (раздел 1, 2, заключение)
Инженер	_____	А.И. Идрисов (раздел 1, 2, заключение)
Инженер	_____	Е.Н. Махамбетов (раздел 1, 2, заключение)
Инженер	_____	С.Е. Ожанов (раздел 1, 2, заключение)
Инженер	_____	А.З. Танатар (раздел 1, 2, заключение)

## РЕФЕРАТ

Отчет 58с., 4 разд., 25 рис., 12 табл., 20 источ.

ДЕРИВАТОГРАФ, ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, АНАЛОГОВЫЙ СИГНАЛ, МОНТАЖ ЭЛЕКТРОННОГО МОДУЛЯ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

**Объект исследования** – модернизация дериватографов системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей и изучение фазовых превращений в шихтовых материалах при выплавке традиционных и новых комплексных ферросплавов, в органических и неорганических отечественных сырьевых материалах цветной и черной металлургии

**Целью проекта** является сборка и монтаж электронного модуля по перекодировке аналогового сигнала в цифровой на дериватографах системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей.

**Результаты работы.** Исследованы фазовые превращения в органических и неорганических отечественных сырьевых материалах цветной и черной металлургии с целью оптимизации технологических процессов.

Исследованы фазовые превращения в шихтовых материалах при выплавке традиционных и новых комплексных ферросплавов.

Восстановлена работаспособность дериватографов МОМ Q-1500 и Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Для изучения динамики нагревания, разности температур между температурой печи и внутри изучаемых материалов, в рамках проводимых исследований, было усовершенствовано имеющееся оборудование, с использованием программ и экспериментальной установки состоящей из измерительного модуля МВА8, двух приборов ТРМ101, модуля сбора данных МСД200, преобразователя интерфейсов АС-4 и ПК.

## АҢДАТПА

Есеп 58 бет, 4 бөлім, 25 сурет, 12 кесте, 20 әдебиет көзі.

ДЕРИВАТОГРАФ, ТЕРМИЯЛЫҚ АНАЛИЗ, АНАЛОГТІК БЕЛГІ, ЭЛЕКТРОНДЫ МОДУЛЬДІҢ МОНТАЖЫ, ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАР

**Зерттеудің нысаны** - Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей жүйелерінің дериватографтарының модернизациясы және дәстүрлі және жаңа комплексті феррокорытпаларды балқытудағы шихталы материалдарында жүретін, органикалық және бейорганикалық отандық шикі материалдардағы түсті және қара металлургиядағы фазалық ауысуларды талдау болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты** Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей жүйелерінің цифрлік дериватографтарда аналогтік белгіні қайтакодтау арқылы электронды модульдің жинақталуы және монтажи болып табылады.

**Жұмыстың нәтижелері.**

Технологиялық процестерді оптимизациялау мақсатында органикалық және бейорганикалық отандық шикі материалдардағы түсті және қара металлургияның фазалық ауысулары зерттелді.

Дәстүрлі және жаңа комплексті ферроқорытпаларды балқытудағы шихталы материалдарында жүретін фазалық ауысулары зерттелді.

Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей жүйелерінің МОМ Q-1500 және Q-1000 дериватографтарының жұмыс істеу қабілеті жандандырылды. Жүргізілген зерттеулер аймағында қыздыру динамикасын, пеш температурасы мен ішінді зерттелетін материалдардың температурасының арасындағы айырымды зерттеу үшін өлшегіш модульден МВА8, ТРМ101 екі жабдығынан, МСД200 мәндерді жинақтау модулінен, АС-4 және ПК ауысу интерфейстерінен тұратын эксперименталды қондырғыны және программаны қолдану арқылы бар қондырғылардың жақсартылуы жүргізілді.

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
1 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЦВЕТНОЙ И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ	8
1.1 Определение кинетических параметров фазовых превращений протекающих в марганцевых, железомарганцевых и марганцевых рудах методами неизотермической кинетики	8
1.2 Проведение кинетических расчетов окислительно-восстановительных процессов протекающих в марганцевых, железомарганцевых и железных рудах в смеси с Шубаркольским углем	20
2 РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ПО ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИФРОВОГО СИГНАЛА И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ	27
3 СБОРКА И МОНТАЖ ЭЛЕКТРОННОГО МОДУЛЯ ПО ПЕРЕКОДИРОВКЕ АНАЛОГОВОГО СИГНАЛА НА ЦИФРОВОЙ НА ИМЕЮЩИХСЯ ДЕРИВАТОГРАФАХ СИСТЕМЫ Ф. ПАУЛИК, И. ПАУЛИК, Л. ЭРДЕЙ	31
3.1 Общее описание и назначение приборов- Дериватографов MOM Q-1500 И Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей 2	31
4 ОПУБЛИКОВАНИЕ МОНОГРАФИИ	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	54
ПРИЛОЖЕНИЕ А	56
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	57

## ВВЕДЕНИЕ

За последние годы все более совершенствуются методы термического анализа, которые становятся не только основными методами вещественно-фазового анализа и термической характеристики, но и весьма чувствительными, объективными методами для новых областей исследования веществ. Термический анализ объективный и чувствительный метод физико-химических исследований, несомненно, позволит глубоко проникнуть в сущность ряда явлений, которые иными методами не могли быть изучены. В настоящее время при помощи термического анализа можно с успехом изучать процессы старения сплавов, определять теплоту фазовых превращений, давление диссоциации твердых и жидких веществ, теплопроводность твердых и жидких фаз и т. д.

Несмотря на то, что термография применяется уже свыше 100 лет, до сих пор руководств по методике термографических исследований было издано крайне недостаточно. Накопленный материал не систематизирован, а некоторые результаты и выводы различных исследователей носят противоречивый характер. Имеет место и необъективность при оценке полученных результатов термического анализа, а иногда и явно ошибочные гипотезы. Причиной этого являются методологические трудности и отсутствие строгой теории термического анализа.

Термический анализ - это не только определение качественной фазовой характеристики различных шихтовых материалов, но и получение современных данных в новых областях исследований, таких, как определение теплот фазовых превращений, исследование теплопроводности, теплоемкости, изучение зависимости температур диссоциации от давления, кинетики процессов и др.

Перспективность исследований заключается в необходимости развивать методы термического анализа и расширять сферу их применения в различных отраслях промышленности РК.

Благодаря своим широким возможностям термический анализ можно использовать во многих областях науки и техники: в физической, неорганической и органической химии, в геологии, почвоведении, агрономии, гидротехнике, металлургии, в цементной, керамической, абразивной, пищевой, фармацевтической, текстильной промышленности и т.д.

Объектами исследования могут быть самые разнообразные вещества: минералы, соли, почвы, металлы, сплавы, цементы, керамика, строительные материалы, полимеры, масла, жиры, угли, битумы, взрывчатые вещества и др.

Не смотря на это, в Республике Казахстан уделяется очень малое внимание к применению термического анализа в различных отраслях промышленности и науки, например: металлургии, химии, геологии и др.

Для решения этих задач требуется применять термический анализ в массовом масштабе. Поэтому современные требования к термическому анализу сводятся главным образом к ускорению самого процесса анализа, уменьшению количества вещества, необходимого для анализа, повышению чувствительности метода. Все эти задачи должны быть взаимосвязаны и обеспечивать получение удобочитаемых и легко сравнимых результатов в виде термограмм, объединенных в атласы.

Усовершенствование оборудования состоит в установке современного цифрового модуля, монтируемого на дериватографсистемы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей, который позволяет при меньших затратах и вовлечении отечественных специалистов увеличить точность получаемых результатов термического анализа и уменьшить трудоемкость научно-исследовательских работ.

# 1 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЦВЕТНОЙ И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

## 1.1 Определение кинетических параметров фазовых превращений протекающих в марганцевых, железомарганцевых и марганцевых рудах методами неизотермической кинетики

Потребности практики требуют знания закономерностей, определяющих протекание процессов во времени. Это необходимо для разработки методов интенсификации процессов в промышленных агрегатах, а также для способов их автоматизации. Так, например, установление математических зависимостей, описывающих скорость восстановления оксидов железа в присутствии оксидов марганца, диссоциации карбонатов и горения топлива существенно для решения задачи автоматического управления громоздкими вращающимися обжигowymi печами. Знание кинетических характеристик реакций и процессов необходимо также для расчета параметров металлургических обжигowych агрегатов.

Следует отметить, что процессы, протекающие в реальных твердых телах (например, в обжигаемой руде), обычно не достигают состояния равновесия. Поэтому часто при термодинамической возможности образования различных продуктов в действительности в преобладающей степени образуются вещества, которые получаются при наиболее быстро протекающих реакциях. Этим объясняется необходимость определения кинетических характеристик, таких как энергия активации, константа скорости и порядок реакции.

Одним из методов исследования обжигowych процессов, получивших широкое распространение, является метод термического анализа [1, 2]. Поэтому в представленном разделе проведены расчеты по определению методом неизотермической кинетики кажущейся энергии активации фазовых превращений, протекающих в железомарганцевых рудах при нагреве. Проверена возможность определения энергии активации тремя параллельными путями по кривым нагрева ДТА, ДТГ и ТГ дериватограмм. Рассмотрены последовательно, протекающие в железомарганцевых рудах физико-химические превращения в окислительной среде.

Дифференциально-термический анализ проводили в окислительной атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдей. Данное оборудование позволяет фиксировать изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG) образца, а



также разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцами при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Дериватограммы марганцевых, железомарганцевых и железных руд показали наличие ряда эндо- и экзотермических эффектов диссоциации и окисления марганцевых и железистых минералов. Данные термические эффекты и, связанные с ними физико-химические превращения, стали предметом исследования. Запись температурной и дифференциальной кривой велась с применением платина-платинородиевой термопары. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Чувствительность DTA дериватографа составляла 1/10. Образцы помещались в корундовый тигель диаметром 10 и высотой 12 мм в порошкообразном виде. Длительность экспериментов составляла 100 минут [3].

Проведение исследований методом дифференциально-термического анализа зачастую ограничиваются получением только качественных параметров: идентификация термических эффектов, их интенсивности и температурного интервала протекания. Это объясняется неотработанностью методик расчета количественных параметров применительно к сложным системам, состоящим из нескольких материалов и как следствие сложностью протекаемых процессов, включающих ряд последовательных и параллельных реакций. Хотя применение метода дифференциально-термического анализа имеет преимущества при исследовании таких сложных процессов как восстановительные обжиговые процессы.

Основными преимуществами неизотермического метода (в сравнении с изотермическим методом) является, что для расчета кинетических параметров необходимо гораздо меньше экспериментальных данных и кинетические параметры можно рассчитывать непосредственно для всего температурного интервала. Одним из недостатков неизотермического метода является сложность аппаратного оформления, а также расчета кинетических параметров процесса.

Преимуществом методов неизотермической кинетики является то, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы;  $E$ ,  $A$  и  $n$ . Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температуры) требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль. Поэтому необходимо параллельно использовать различные методы расчета для получения сравнительной оценки корректности рассчитанных величин.

В настоящее время получили развитие методы исследования в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью с непрерывными измерениями изменений их массы (термогравиметрический анализ). Существуют дифференциальные и

интегральные методы оценки кинетических параметров [4, 5]. Во всех методах используется основное уравнение неизотермической кинетики:

$$d\alpha/dT = (A/b) * [f^{\wedge}(\alpha)] \exp[-E/(RT)], \quad f^{\wedge}(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

Уравнение получено из формально-кинетического уравнения, температурной зависимости константы скорости и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева:

$$T = T_0 + b\tau; \quad dT/d\tau = b$$

где  $\alpha$  - степень превращения;  $n$  - показатель степени;  $E$  - энергия активации;  $A$  - предэкспоненциальный множитель;  $b$  - скорость нагрева.

В разностно-дифференциальном методе основное кинетическое уравнение используют в логарифмической форме при нескольких температурах. Разность левых и правых частей уравнений позволяет линеаризовать экспериментальные данные в

координатах  $\frac{\Delta \ln(b \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1-\alpha)} - \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ . Наклон отрезка пропорционален  $E$ , а его пересечение с осью ординат дает значение  $n$ . Метод не требует предварительного определения функции  $f^{\wedge}(\alpha)$  и очень удобен для практических целей.

С учетом выше сказанного с целью получения сопоставимых данных были проведены расчеты кинетических характеристик дифференциально-разностным методом. Использованная методика включала определение количественных данных потери массы (кривая ТГ) через заданный интервал времени. Интервал времени выбирается в зависимости от характера процесса и скорости нагрева при выполнении опыта. Обычно его величина находится в пределах 30-300 с. В нашем случае интервал составлял 150 с. Обработку количественных данных дериватограммы проводилась в следующем порядке:

1. Определяли изменение массы опытного образца по кривой ТГ по ходу эксперимента за каждый интервал времени  $\Delta\tau$ :

$$\Delta m_n = m_{n-1} - m_n \quad (2)$$

где  $\Delta m_n$  - изменение массы образца в промежутке времени от  $\tau_{n-1}$  до  $\tau_n$ .

2. Вычисляли суммарную потерю массы образца к концу  $n$ -го интервала времени:

$$\sum \Delta m_i = \sum \Delta m_{n-1} + \Delta m_n \quad (3)$$

3. Рассчитывали степень диссоциации к текущему моменту опыта  $\alpha$ :

$$\alpha_n = (\sum \Delta m_i) / \Delta M \quad (4)$$

где  $\Delta M$  - расчетное изменение массы исследуемого образца при его полной диссоциации.

4. Определяли скорость диссоциации на каждом интервале опыта

$$v_i = (\Delta m_i) / (\Delta \tau) \quad (5)$$

Кинетические константы рассчитывались разностно-дифференциальным методом и методом прямого использования дифференциального уравнения (1). Для определения кинетических констант экспериментальные данные представлялись на графике в

координатах  $\frac{\Delta \ln(b \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1-\alpha)} - \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ . По наклону отрезка определялась  $E$ , а значение  $n$  определялось по пересечению отрезка с осью ординат. Полученное значение  $n$

использовалось для нахождения величин  $E_{\text{акт}}$  из графика зависимости  $\ln \frac{d\alpha/dT}{f'(\alpha)}$  от  $1/T$ . Для примера приведен расчет определения кинетических характеристик диссоциации  $\alpha$ -курнакитового твердого раствора и пиролюзита марганцевой руды месторождения Мынарал пробы № 1 (таблицы 1.1 и 1.2).

Таблица 1.1 – Расчет энергии активации разностно-дифференциальный методом диссоциации  $\alpha$ -курнакитового твердого раствора

Температура, °С	400	425	450	475	500
Температура, К	673	698	723	748	773
$\alpha$	0,1818	0,409091	0,636364	0,863636	1
$\Delta \alpha$	0,1818	0,227273	0,227273	0,227273	0,136364
$\ln(b^* \Delta \alpha / \Delta T)$	-2,621	-2,397895	-2,3979	-2,397895	-2,908721
$\Delta \ln(b^* \Delta \alpha / \Delta T)$	-2,621	0,223144	0	0	-0,510826

$\ln(1-\alpha)$	-0,201	-0,526093	-1,0116	-1,99243	0
$\Delta \ln(1-\alpha)$	-0,201	-0,325422	-0,48551	-0,980829	0
$1/T$	0,0015	0,001433	0,001383	0,001337	0,001294
$\Delta(1/T)$	0,0015	-0,00005	-4,95E-05	-4,62E-05	-4,32E-05

Таблица 1.2 - Расчет энергии активации разностно-дифференциальный методом диссоциации пиролюзита

Температура, °C	625	650	675	700	725
Температура, К	898	923	948	973	998
$\alpha$	0,1395	0,348837	0,627907	0,813953	1
$\Delta \alpha$	0,1395	0,209302	0,27907	0,186047	0,186047
$\ln(b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-2,886	-2,480266	-2,19258	-2,598049	-2,598049
$\Delta \ln(b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-2,886	0,405465	0,287682	-0,405465	0
$\ln(1-\alpha)$	-0,15	-0,428996	-0,98861	-1,681759	0
$\Delta \ln(1-\alpha)$	-0,15	-0,278713	-0,55962	-0,693147	0
$1/T$	0,0011	0,001083	0,001055	0,001028	0,001002
$\Delta(1/T)$	0,0011	-3,02E-05	-2,9E-05	-2,71E-05	-2,6E-05

Таблица 1.3 - Результаты расчетов по определению кажущейся энергии активации и порядка реакции процессов диссоциации и дегидратации, полученных обработкой данных дериватограмм марганцевых и железомарганцевых руд различных месторождений

Наименование материала	Метод расчета	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R
Мынарал проба №1	Разност.-диффер.	300	9,34	0,45	0,96	465	15,97	0,04	0,98	675	28,82	0,29	0,99	810	32,04	0,29	0,94	980	56,83	0,46	0,97
	Подст-ка n	300	12,44	0,45	0,99	465	17,53	0,04	0,99	675	28,36	0,29	0,99	810	30,92	0,29	0,99	980	87,15	0,46	0,79
Мынарал проба №2	Разност.-диффер.	300	9,55	0,16	0,95	420	17,49	0,46	0,96	660	30,23	0,62	0,97	820	29,31	0,59	0,99	980	62,12	0,89	1,0
	Подст-ка n	300	11,25	0,16	0,92	420	17,53	0,46	0,99	660	32,91	0,62	0,99	820	28,45	0,59	0,93	980	57,13	0,89	0,72
Мынарал проба №3	Разност.-диффер.	285	9,28	0,18	0,95	450	15,09	0,74	0,93	660	22,23	0,82	0,99	825	28,91	0,38	0,98	-	-	-	-
	Подст-ка n	285	12,96	0,18	0,99	450	16,50	0,74	0,98	660	32,04	0,82	0,99	825	33,16	0,38	0,99	-	-	-	-
Наименование материала	Метод расчета	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R	T, К	E <sub>акт.</sub>	n	R
Керегетас проба №1	Разност.-диффер.	550	23,53	0,4	0,97	600	34,56	0,71	0,95	650	45,05	0,41	0,93	720	44,38	0,15	0,91	810	38,03	0,37	0,92
	Подст-ка n	550	29,54	0,4	1,0	600	31,65	0,71	0,98	650	39,81	0,41	0,99	720	25,61	0,15	0,99	810	34,91	0,37	0,99
Керегетас проба №2	Разност.-диффер.	540	33,28	0,66	0,94	600	31,24	0,38	0,93	660	45,03	0,31	0,99	730	34,49	0,68	0,92	870	25,89	0,79	1,0
	Подст-ка n	540	29,77	0,66	0,99	600	25,67	0,38	0,99	660	25,35	0,31	0,99	730	33,14	0,68	0,99	870	21,52	0,79	0,79
Керегетас проба №3	Разност.-диффер.	550	18,46	0,23	0,99	610	34,53	0,97	0,99	660	50,76	1,07	0,99	740	37,26	0,24	0,96	-	-	-	-
	Подст-ка n	550	22,27	0,23	0,98	610	22,34	0,97	0,99	660	25,41	1,07	0,99	740	29,67	0,24	0,99	-	-	-	-
Примечание: T – температура термического эффекта																					

Полученные значения энергии активации, рассчитанных по дериватограммам марганцевых руд Мынарал и железомарганцевых руд Керегетас разностно-дифференциальным методом сведены в таблице 1.3.

В разностно-дифференциальном методе основное кинетическое уравнение используют в логарифмической форме при нескольких температурах. Метод не требует предварительного определения функции  $f'(\alpha)$  и очень удобен для практических целей.

Возможно прямое использование дифференциального уравнения. Если функция  $f'(\alpha)$  известна, то величины  $E$  (энергия активации) и  $A$  (предэкспоненциальный фактор) можно

определить из графика зависимости  $\ln \frac{d\alpha/dT}{f'(\alpha)}$  от  $1/T$  при этом главный источник ошибок

содержится в члене  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{b} \frac{d\alpha}{d\tau}$ . Преимущество этого метода состоит в том, что при правильно выбранном значении  $n$  графики имеют линейный характер, тогда как в противоположном случае наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости.

С целью отработки методики и получения сопоставимых данных были проведены расчеты кинетических характеристик фазовых превращений в интервале температур до  $1000^\circ\text{C}$  подстановкой порядка реакции в дифференциальное уравнение. Порядок реакции  $n$ , рассчитанный разностно-дифференциальным методом, использовался для нахождения

величин  $E$  и  $A$  из графика зависимости  $\ln \frac{d\alpha/dT}{f'(\alpha)}$  от  $1/T$ . Исползованная методика включала

определение количественных данных потери массы (кривая ТГ) через заданный интервал времени. Вычисленные значения кажущейся энергии активации термической диссоциации карбонатов, оксидов и гидроксидов марганца и железа по дериватограммам марганцевых и железных руд, а также марганецсодержащих рудах месторождений Мынарал и Керегетас удовлетворительно совпадают с рассчитанными по разностно-дифференциальному методу при коэффициенте корреляции 0,95-0,98 (таблица 1.3).

Одной из сложных задач химической кинетики является расчет энергии активации. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для этих целей начинают все шире применять косвенные методы. В частности для исследования кинетики восстановления используют термогравиметрический метод, осуществляемый в неизотермических условиях.

В представленном разделе приведены результаты определения кажущейся энергии активации фазовых превращений, протекающих в железомарганцевой руде при обжиге, методом неизотермической кинетики. Для определения кажущейся энергии активации процессов диссоциации применялась методика, предложенная Г.О. Пилюном [6]. Проверена

возможность определения энергии активации тремя параллельными путями по кривым нагрева ДТА, ДТГ и ТГ дериватограмм. Термографические кривые были сняты на дериватографе системы Ф. Паулик, Д. Паулик, Л. Эрдей. В атмосфере воздуха.

В качестве исследуемых материалов были взяты железомарганцевый концентрат (проба №7) и руда (проба №9) месторождения Жомарт и первичная марганцевая руда с высоким содержанием железа месторождения Ушкатын III (проба №8) следующего химического состава 13,1% Mn; 19,6% Fe; 12,5% SiO<sub>2</sub>; 11,8% CaO и 18,1% п.п.п.

Рассматриваемые процессы диссоциации, протекающие в железомарганцевых рудах относятся, к реакциям типа  $A_{\text{ТВ}} = B_{\text{ТВ}} + C_{\text{газ}}$ . Подобные реакции с достаточной точностью могут быть описаны известным кинетическим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_0 * e^{-E/RT} * (1-\alpha)^n, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – степень превращения исходного вещества;

$n$  – порядок реакции;

$E$  – энергия активации.

Принимая, что в первом приближении  $\Delta t \approx \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau}$  после логарифмирования, для значений  $\alpha < 0,5$  уравнение (6) имеет вид:

$$\ln \Delta t = C - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

где  $\Delta t$  – отклонение кривой ДТА от базисной кривой, измеряется непосредственно по кривой ДТА в единицах длины (мм);

$S$  – площадь термического эффекта.

Для определения энергии активации по данным термогравиметрического анализа (ТГ) Г.О. Пилюном предложена следующая схема расчета. Интегрирование уравнения (1) при  $dT = b \cdot dt$  (где  $b$  – скорость нагрева), дает:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{A_0}{b} * \int_0^T e^{-A/RT} dT. \quad (8)$$

Разложение уравнения (7) в асимптотический ряд при условии  $E \gg RT$  и  $n \neq 1$  дает формулу:

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)_n} = \frac{A_0 RT}{Eb} e^{-E/RT} \quad (9)$$

Для реакций первого порядка в интервале  $0 < \alpha < 0,5$  уравнение (9) после логарифмирования принимает вид:

$$\ln \alpha - 2 \ln T = A - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

Для рассматриваемого интервала уравнение (10) в первом приближении применимо и для реакций с  $n \neq 1$ .

В практических расчетах по термогравиметрическим кривым  $\ln \alpha$  может быть заменена на  $\ln m$ , где  $m$  – потеря массы образца. Тогда расчетная формула будет иметь вид:

$$\ln m - 2 \ln T = A_0 - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

Дифференцируя уравнение (10) по  $dT$ , получим:

$$\ln V_m = B - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

где  $B$  – постоянная. Величина  $V_m$  – отклонение кривой ДТГ от базисной линии.

Для получения точных результатов по применяемой методике необходимо соблюдение следующих условий.

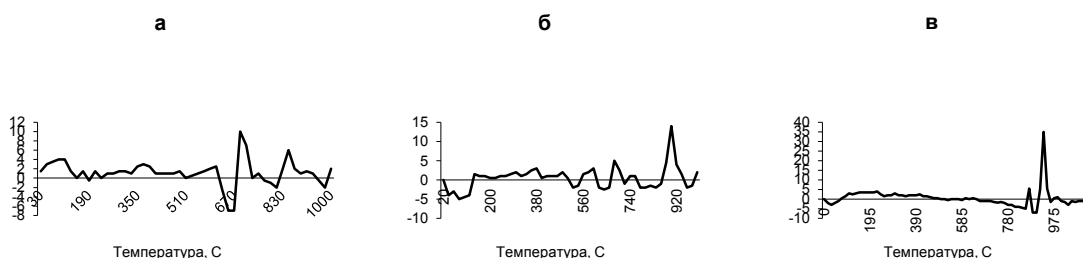
1. Кривые ДТА и ДТГ после рассматриваемого эффекта должны выходить на базисную линию. Поэтому необходимо точно определять температуры начала и завершения термических эффектов.

2. Недопустимо наложение на рассчитываемый эффект других эффектов.

3. Расчет для эндотермических эффектов необходимо проводить по начальной ветви эффекта на участке, отвечающем  $\alpha < 0,4-0,5$ .



Для получения точных результатов по применяемой методике необходимо, чтобы кривые ДТА и ДТГ после рассматриваемого эффекта выходили на базисную линию. Поэтому необходимо точно определять температуры начала и завершения термических эффектов. Первая производная, взятая от кривой ДТА, значительно усиливает небольшие изменения в наклоне кривой ДТА, давая тем самым возможность более точно установить положение базисной линии, а также начало и завершение фазовых превращений. С этой целью определялась первая производная, взятая от кривой ДТА, значительно усиливающая небольшие изменения в наклоне кривой ДТА, тем самым, позволив более точно установить положение базисной линии, а также начало и завершение фазовых превращений. Первые производные от кривой ДТА: а – проба № 7; б – проба № 9; в – проба № 8.



В качестве примера приведен порядок расчета  $E_{акт}$  процесса диссоциации пероксида марганца (пиролюзита) в железомарганцевой руде месторождения Жомарт (проба №11) при температуре  $660^{\circ}\text{C}$  (таблица 1.4). Для расчета были использованы уравнения (7), (11) и (12).

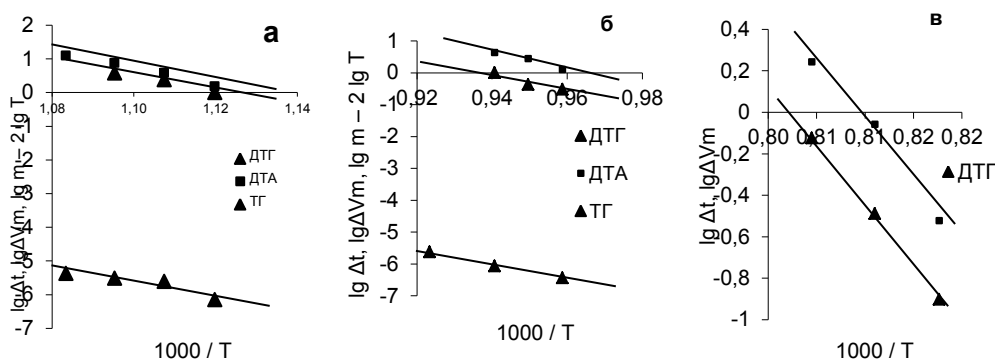
Таблица 1.4 - Расчет энергии активации процесса диссоциации пиролюзита в железомарганцевой руде месторождения Жомарт

Точки на кривой	1	2	3	4	5	6
t, °C	610	620	630	640	650	660
T, K	883	893	903	913	923	933
1000 / T	1,13	1,12	1,11	1,10	1,08	1,07
$\left. \begin{array}{l} \Delta t \\ \text{ДТА} \\ \lg \Delta t \end{array} \right\}$	0	1,5	3,75	7,5	12,25	16,75
	-	0,176	0,574	0,875	1,088	1,224
$\left. \begin{array}{l} \Delta V_m \\ \text{ДТГ} \\ \lg \Delta V_m \end{array} \right\}$	0	1	2,375	3,75	4,5	3,375
	-	0	0,376	0,574	0,653	0,528
$\left. \begin{array}{l} \text{ТГ} \\ \left\{ \begin{array}{l} m \\ \lg m \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} 2 \lg T \\ \lg m - 2 \lg T \end{array} \right. \end{array} \right\}$	0	0,56	2	2,56	3,6	-
	-	-0,25	0,301	0,408	0,556	-
	5,89	5,901	5,911	5,921	5,93	
	-	-6,15	-5,61	-5,51	-5,37	

По данным таблицы были построены графики в координатах:  $\lg \Delta t$ ,  $\lg V_m$  и  $\lg m - 2 \lg T$  – ось ординат,  $1000 / T$  – ось абсцисс (рисунки 1.1, 1.2 и 1.3). По тангенсу угла наклона зависимостей  $\lg (\Delta t, V_m) = f(1/T)$  и  $[\lg m - 2 \lg T] = f(1/T)$  определяется энергия активации  $E_{\text{акт}}$  (таблица 1.5) [7].

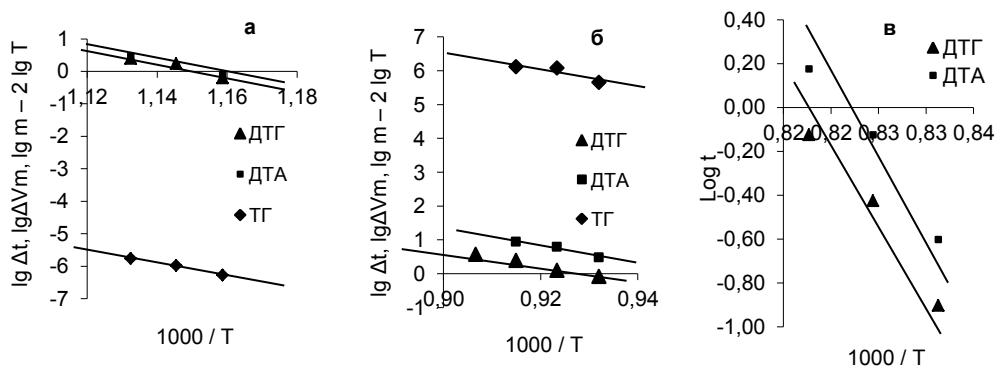
Результаты определения кажущейся энергии активации эндотермических реакций по дериватографическим данным для всех использованных материалов сведены в таблицу 1.5.

Вычисленные из данных дифференциально-термического анализа кажущиеся энергии активации реакции диссоциации пероксида марганца и карбоната кальция удовлетворительно согласуются с литературными данными.



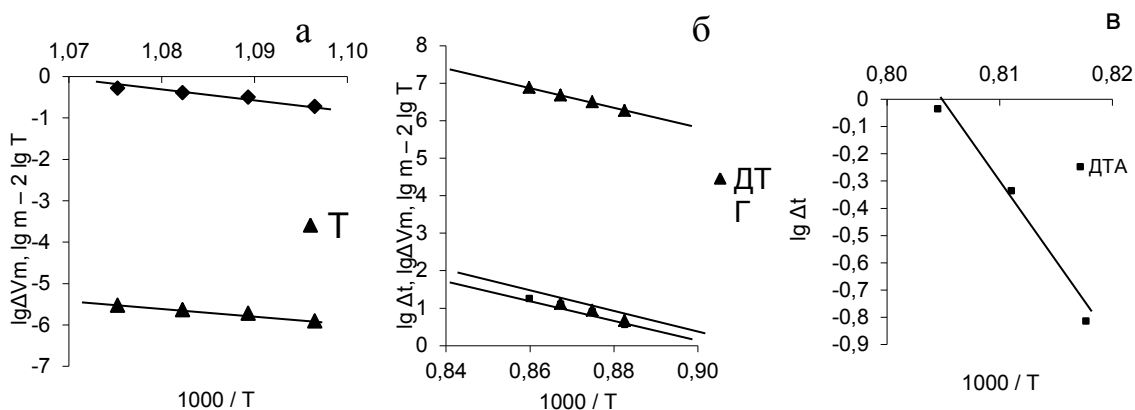
а – диссоциация пиролюзита (660°C); б – диссоциация карбоната кальция (800°C); в - диссоциация браунита (980°C)

Рисунок 1.1 - Графики расчета энергии активации для пробы № 9



а – диссоциация пиролюзита (645°C); б – диссоциация карбоната кальция (855°C); в - диссоциация браунита (980°C)

Рисунок 1.2 - Графики расчета энергии активации для пробы № 7



а – диссоциация пиролюзита (620°С); б – диссоциация карбоната кальция (890°С);  
в - диссоциация браунита (980°С)

Рисунок 1.3 - Графики расчета энергии активации для пробы № 3

Таблица 1.5 - Результаты определения кажущейся энергии активации эндотермических реакций по дериватографическим данным (ккал/моль)

Исследуемые материалы	t, °С	По ДТА	По ДТГ	По ТГ	По литературе [29]	Природа эффекта, диссоциация
Руда Жомарт	660	43,99	41,13	35,37	36,3	пиролюзита
	800	51,76	50,81	40,24	48,7	кальцита
	980	102,2	103,8	-	-	β-курнакита
Концентрат Жомарт	530	24,4	20,59	-	-	сидерита
	645	38,38	35,6	34,23	36,3	пиролюзита
	700	49,51				псиломелана
	855	48,16	47,24	47,8	48,7	кальцита
	980	100,5	100,7	-	-	β-курнакита
Ушкатын	570	-	19,45	18,83	-	сидерита
	660	-	35,57	30,15	36,3	пиролюзита
	900	52,64	51,3	46,76	48,7	кальцита
	980	103,9	-	-	-	β-курнакита

Некоторые расхождения в значениях энергии активации объясняется главным образом влиянием экспериментальных факторов на процесс термического распада (таких как скорость нагревания, величина навески, чувствительность в цепи дифференциальной термопары, форма и материал тигля, плотность набивки вещества в тигле, атмосфера печного пространства, степень истирания образца и др.).

К свойствам вещества, влияющим на характер термограмм, относятся его состав, структура и степень ее совершенства, кристалличность, дисперсность, изоморфные замещения, а также теплоемкость и теплопроводность.

Проведенный кинетический анализ может служить исходными данными для оптимизации технологических параметров обжига железомарганцевых руд и экспресс методом расчета кажущейся энергии активации процесса.

Таким образом, в результате проведения расчетов была отработана методика определения основных кинетических параметров методами неизотермической кинетики, позволяющая в дальнейшем использовать ее для изучения окислительно-восстановительных реакции протекающих в железомарганцевых рудах.

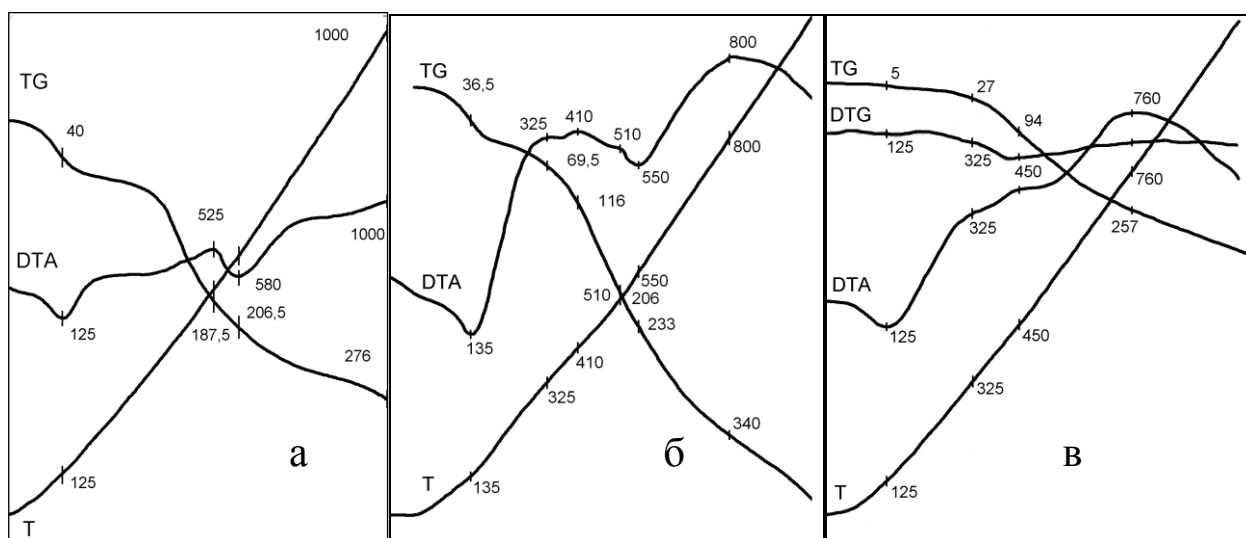
1.2 Проведение кинетических расчетов окислительно-восстановительных процессов протекающих в марганцевых, железомарганцевых и железных рудах в смеси с шубаркольским углем

Согласно календарному плану были получены и обработаны дериватограммы низкочольных и высокочольных шубаркольских углей. Термические исследования шубаркольских углей проводились на дериватографе Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Запись температурной и дифференциальной кривой велась с применением платина-платино-родиевой термопары. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Чувствительность ДТА дериватографа составляла 500mV.

Дифференциально-термическому анализу в инертной атмосфере аргона был подвергнут низкочольный шубаркольский уголь следующего технического состава:  $A^d$  - 2,85%;  $V^{daf}$  - 39,0%;  $S_t^d$  - 0,5%;  $W_t^r$  - 4,8%. Навеска угля составляла 600 мг, суммарная потеря массы в инертной атмосфере 276 мг (46%). На полученной дериватограмме газового угля в интервале 20-200°C ДТА-кривой зафиксирован эндотермический пик с максимумом при 125°C, соответствующий удалению гигроскопической влаги (рисунок 1.4). Далее кривая ДТА до 375°C имеет слабо экзотермический характер с плавной потерей массы (кривая TG). Нагрев от 375 до 550°C приводит к активному распаду органической массы угля, включающему физические, физико-химические и чисто химические процессы. В данном интервале фиксируется экзотермический эффект с максимумом при температуре 525°C и резким увеличением потерь массы. Выше 550°C экзотермический характер кривой резко сменяется эндотермическим эффектом с максимумом при 580°C. При дальнейшем нагревании до 1000°C кривая ДТА имеет плавно возрастающий экзотермический характер без ярко выраженных экзотермических пиков. Максимальная скорость потерь массы

наблюдается при 415-435°C. На рисунке 1.4 также приведены дериватограммы низкозольного и высокозольного шубаркольских углей.

Подобные термические эффекты зарегистрированы на дериватограммах шубаркольских углей в атмосфере воздуха, с тем лишь отличием, что экзотермические эффекты удаления и горения летучих компонентов при 400°C более ярко выражены. Навески низкозольного и высокозольного углей составили 500 и 570мг соответственно, суммарные потери 292мг (58,4%) и 330мг (57,89%). По полученным дериватограммам разностно-дифференциальным методом и методом подстановки порядка реакции были рассчитаны значения кажущейся энергии активации процессов деструкции и окисления (таблица 1.6). Рассчитанные методом неізотермической кинетики в интервале температур 600-900°C значения кажущейся энергии активации хорошо согласуются с полученным в изотермических условиях (19,5ккал/моль). Данные по убыли массы при изотермической выдержке (при температурах 600, 650, 700, 750 и 800°C) обрабатывались по модели Хрущева.



а - низкозольного шубаркольского угля в аргоне; б - низкозольного шубаркольского угля в воздухе; б - высокозольного угля

Рисунок 1.4 – Дериватограммы шубаркольского угля

Таблица 1.6 - Кинетические параметры фазовых превращений протекающих в шубаркольском угле

Температурный интервал, °С	Параметры	150-300		300-600		600-900	
		I	II	I	II	I	II
Шубаркольский уголь в аргоне	$E_{акт}$ , (ккал/моль)	9,47	11,93	39,51	31,08	18,88	26,65
	R	0,99	0,51	0,85	0,97	0,97	0,60
	n	0,71	0,71	0,14	0,14	0,98	1,4

Продолжение таблицы 1.6

Низкозольный уголь в воздухе	$E_{\text{акт.}}$ (ккал/моль)	16,70	18,41	34,02	37,20	20,97	27,05
	R	0,99	0,72	0,76	0,98	0,95	0,83
	n	-1,5	-1,52	0,76	0,76	1,26	1,2
Высокозольный уголь в воздухе	$E_{\text{акт.}}$ (ккал/моль)	15,09	18,21	24,36	28,17	21,61	27,19
	R	0,98	0,66	0,46	0,84	0,94	0,79
	n	0,14	0,14	0,31	0,31	1,43	1,5
Примечание - Результаты разностно-дифференциального метода (I) и подстановки порядка реакции (II)							

Дифференциально-термическому анализу также были подвергнуты оолитовые железные руды Лисаковского месторождения. Данные руды содержат главным образом гидрогетит, стильпносидерит, кварц, реже гетит, гидрогоматит, кальцит [8]. В оолитовых железных рудах главная рудообразующая роль принадлежит гидрогетиту. Навеска смеси состояла из 1143,1 мг лисаковской руды и 156,9 мг газового угля. Суммарные потери массы составили 274 мг, что на 17,2 мг выше аддитивных потерь полученных, путем сложения потерь массы чистых шубаркольского угля и лисаковской руды [9].

Изучена динамика потери массы железной руды Лисаковского месторождения, лисаковского гравитационно-магнитного концентрата, фактической и аддитивной смесей лисаковской руды с шубаркольским углем при непрерывном нагреве с заданной скоростью (10°C/мин) в атмосфере воздуха. Сопоставлены кривые скоростей потерь массы руды лисаковского месторождения, шубаркольского угля и их смеси (полученных путем обработки кривых TG). Сравнение этих кривых между собой показывает, что максимальные скорости потерь массы у рудно-угольной смеси и пробы железной руды фиксируются в интервале температур 250-400°C. В этом интервале температур скорости потерь массы соизмеримы и отличаются на незначительную величину. Это свидетельствует, что в данном интервале преобладающим процессом является дегидратация и в меньшей степени восстановительные реакции. Увеличение скорости потерь массы у рудно-угольной смеси, связанной с протеканием окислительно-восстановительных процессов, смешено в интервал температур 400-650°C. Интервал температур 20-200°C характеризуется превышением аддитивной кривой над фактической, что согласно теории автокаталитического взаимодействия объясняется адсорбцией восстановительных газов, выделяющихся в результате пиролиза шубаркольского угля, оксидами железа лисаковской руды. О вкладе адсорбционного взаимодействия в механизм восстановительных реакции свидетельствует и ингибирующее действие небольших количеств H<sub>2</sub>O в восстановительной атмосфере. Вследствие значительной поляризуемости молекул H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> они блокируют активные центры на поверхности, приводя к уменьшению скорости реакции вплоть до нуля, несмотря на то, что состав газовой атмосферы может быть далек от равновесного [10-12]. Возможно

ингибирующим действием гидратной воды, постепенно выделяющейся до достижения температур 1000-1100°C объясняется то, что при температурах свыше 650°C фактические и аддитивные кривые незначительно отличаются друг от друга [13].

В качестве примера приведен порядок расчета  $E_{\text{акт}}$  и порядка реакции окислительно-восстановительных процессов протекающих в железомарганцевой руде месторождения Жомарт (проба № 9) в интервале температур 375-525°C (таблицы 1.7 и 1.8) и 550-700°C (таблицы 1.9 и 1.10). Полученные значения энергии активации порядка реакции, рассчитанные по дериватограммам (рисунки 1.5 и 1.6) разностно-дифференциальным методом и подстановкой порядка реакции сведены в таблицу 1.11.

Процесс восстановления железомарганцевой руды шубаркольским углем носит более сложный характер, чем процессы восстановления железа и марганца чистыми CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и твердым углеродом, изученных в ранее проведенных работах. Это связано со сложным химическим составом шубаркольского угля, состоящего на 40-50% из твердого углерода и 38-42% из летучих компонентов. Последние содержат до 30% H<sub>2</sub>, 15% CO и 30% CH<sub>4</sub>. Следовательно процесс восстановления железомарганцевой руды шубаркольским углем состоит из множества параллельных (конкурирующих) и последовательных элементарных стадий восстановления железа и марганца из оксидов твердым углеродом, H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>, а также CO, образующегося за счет реакции газификации при температурах выше 750°C. На основе обработки дериватограмм смесей железомарганцевых руд с шубаркольским углем в токе аргона можно сделать выводы, что чем выше содержание марганца в железомарганцевой руде, тем ниже температура начала первого экзотермического пика косвенного восстановления пиролюзита, браунита и гематита.

Таблица 1.7 - Примеры расчета разностно-дифференциальным методом окислительно-восстановительных процессов, протекающих в интервале температур 375-525°C

Температура, °C	325	350	375	400	425	450	475	500
Температура, К	598	623	648	673	698	723	748	773
$\alpha$	0,07	0,15	0,26	0,41	0,68	0,88	0,93	1,00
$\Delta \alpha$	0,067	0,079	0,113	0,152	0,271	0,192	0,055	0,0677
$\ln (b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-3,60	-3,45	-3,09	-2,79	-2,22	-2,56	-3,80	-3,60
$\Delta \ln (b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-3,60	0,15	0,35	0,30	0,57	-0,34	-1,24	0,20
$\ln (1-\alpha)$	-0,070	-0,159	-0,301	-0,532	-1,153	-2,093	-2,69	-36,736
$\Delta \ln (1-\alpha)$	-0,070	-0,088	-0,142	-0,231	-0,620	-0,939	-0,597	-34,046
1/T	0,00167	0,00160	0,00154	0,00148	0,00143	0,00138	0,00133	0,00129
$\Delta(1/T)$	0,001672	-6,7E-05	-6,2E-05	-5,7E-05	-5,3E-05	-5E-05	-4,6E-05	-4,3E-05

Таблица 1.8 – Пример расчета методом подстановки порядка реакции окислительно-восстановительных процессов, протекающих в интервале температур 375-525°С

Температура, К	598	623	648	673	698	723	748	773
$\Delta\alpha/\Delta T$	0,0027	0,0031	0,0045	0,0061	0,0108	0,0076	0,0022	0,0027
$(1-\alpha)^n$	1,056	1,132	1,265	1,515	2,459	5,121	8,166	2,82E+12
$\ln [(\Delta\alpha/\Delta T)/(1-\alpha)^n]$	-5,963	-5,878	-5,633	-5,513	-5,422	-6,501	-8,210	-34,579
$1/T$	0,00167	0,00160	0,00154	0,00148	0,00143	0,00138	0,00134	0,00129

Следовательно, для железомарганцевых руд с повышенным содержанием марганца температуру восстановительного обжига можно понижать без ущерба для скорости протекания реакций косвенного восстановления.

В этом случае часть выделяющегося тепла от реакций косвенного восстановления идет на нагрев системы и поддержания температуры обжига. Для сохранения скорости восстановительных процессов при понижении температуры обжига необходимо уменьшить крупность обжигаемой руды до оптимальных размеров с учетом типа применяемого обжигового агрегата, а также добиваться высокого восстановительного потенциала газовой атмосферы за счет увеличения расхода восстановителя.

В случае высокого содержания железа в железомарганцевых рудах восстановление идет также с выделением тепла, но при этом температуры начала восстановления несколько выше. В данном случае необходимо увеличивать температуру обжига, но при этом уменьшить вероятность образования вюститита и сложных твердых

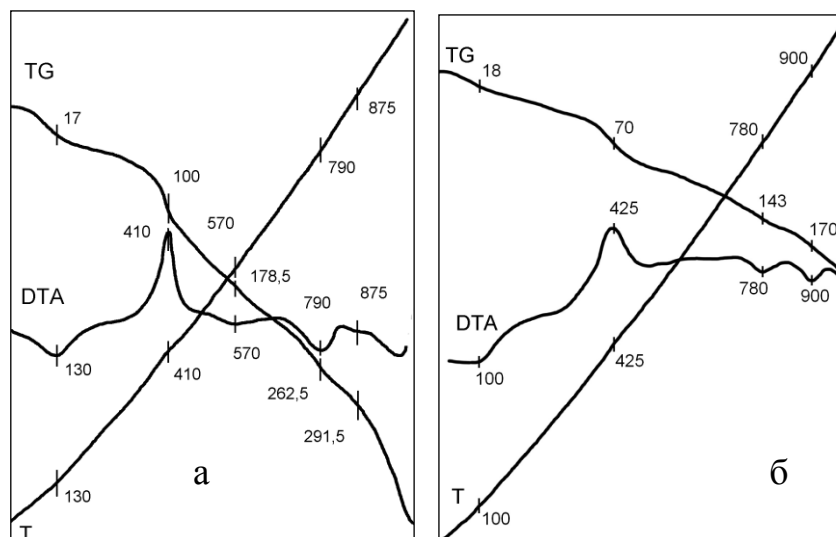
Таблица 1.9 - Пример расчета разностно-дифференциальным методом окислительно-восстановительных процессов в интервале температур 550-700°С

Температура, К	723	748	773	798	823	848	873	898	923
$\alpha$	0,281	0,362	0,461	0,551	0,657	0,765	0,864	0,932	1
$\Delta \alpha$	0,2813	0,081	0,099	0,090	0,105	0,108	0,099	0,067	0,067
$\ln(b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-2,184	-3,427	-3,226	-3,322	-3,166	-3,139	-3,226	-3,609	-3,609
$\Delta \ln(b*\Delta\alpha/\Delta T)$	-2,184	-1,242	0,200	-0,095	0,155	0,026	-0,087	-0,382	0
$\ln(1-\alpha)$	-0,330	-0,450	-0,619	-0,802	-1,070	-1,450	-2,00	-2,693	-
$\Delta \ln(1-\alpha)$	-0,330	-0,119	-0,169	-0,183	-0,268	-0,379	-0,550	-0,693	-
$1/T$	0,0013	0,00133	0,00129	0,00125	0,00121	0,00117	0,00114	0,00111	0,00108
$\Delta(1/T)$	0,0013	-4,6E-05	-4,3E-05	-4,1E-05	-3,8E-05	-3,6E-05	-3,4E-05	-3,2E-05	-3E-05



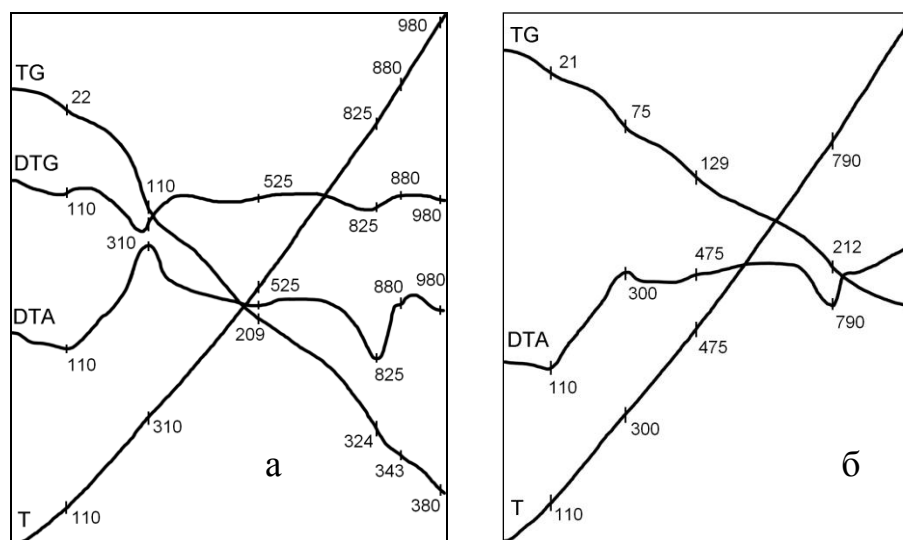
Таблица 1.10 - Пример расчета методом подстановки порядка реакции окислительно-восстановительных процессов в интервале температур 550-700°С

Температура, К	723	748	773	798	823	848	873	898	923
$\Delta\alpha / \Delta T$	0,0112	0,0032	0,0039	0,0036	0,0042	0,0043	0,0039	0,0027	0,0027
$(1-\alpha)^n$	0,729	0,650	0,553	0,464	0,359	0,250	0,148	0,0764	0
$\ln [(\Delta\alpha/\Delta T)/(1-\alpha)^n]$	-4,171	-5,30	-4,938	-4,858	-4,446	-4,057	-3,619	-3,34	-
$1 / T$	0,00138	0,00133	0,00129	0,00125	0,00121	0,00117	0,00114	0,00111	0,00108



*a* - с расходом 23,05% шубаркольского угля; *б* - с расходом 8,94% шубаркольского угля

Рисунок 1.5 - Дериватограммы смесей железомарганцевой руды месторождения Жомарт



*a* - с расходом 8,94% шубаркольского угля; *б* - с расходом 23,05% шубаркольского угля

Рисунок 1.6 - Дериватограммы смесей железомарганцевого концентрата месторождения Жомарт

Таблица 1.11 – Кинетические параметры окислительно-восстановительных процессов в железомарганцевых рудах при различных расходах шубаркольского угля

№ №	Расход, %	Метод	E <sub>акт</sub>			n			R			E <sub>акт</sub>			n			R		
			E <sub>акт</sub>	n	R	E <sub>акт</sub>	n	R	E <sub>акт</sub>	n	R	E <sub>акт</sub>	n	R	E <sub>акт</sub>	n	R			
t, °C			200-350			375-525			550-700			725-850			875-1000					
1	10	I	18,6	0,97	0,99	35,48	0,16	0,97	22,65	0,63	0,99	31,71	0,3	0,99	37,59	0,4	0,99			
		II	18,31	0,97	0,71	35,76	0,16	0,99	31,04	0,63	0,90	29,16	0,3	0,92	37,56	0,4	0,73			
	30	I	18,02	0,65	0,99	20,38	0,1	0,99	25,74	0,17	0,99	29,73	0,2	0,99	30,87	0,89	0,99			
		II	19,27	0,65	0,78	26,62	0,1	0,79	26,20	0,17	0,69	25,91	0,2	0,89	35,71	0,89	0,69			
t, °C			250-450			475-675			700-850			875-1000								
2	10	I	22,56	0,78	0,99	112,68		0,95		0,96		31,94	0,2	0,99	33,03	0,3	1,00			
		II	24,94	0,78	0,97	104,3		0,89		0,99		35,23	0,2	0,89	34,66	0,3	0,96			
	30	I	22,82	0,50	0,99	99,06		0,91		0,78		31,89	0,6	0,99	29,51	0,12	1,00			
		II	22,57	0,6	0,79	106,89		0,91		0,99		30,67	0,6	0,94	30,91	0,12	0,98			
Примечание - Результаты разностно-дифференциального метода (I) и подстановки порядка реакции (II). Железомарганцевый концентрат (7) и руда (9) Жомарт.																				

растворов на основе оксидов марганца и железа (скорость образования которых увеличивается с ростом температуры).

Рассчитанные разностно-дифференциальным методом значения энергий активации и кинетических порядков процессов, протекающих при восстановительном обжиге в интервале температур 20-1000°C указывают, что восстановительные процессы в железомарганцевых руд в смеси с шубаркольским углем протекают с высокой скоростью в области температур 400-500°C с образованием магнетита и металлического железа при 750-1000°C. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для восстановительных процессов (18,3-20,4ккал/моль), протекающих в железомарганцевых рудах в интервале температур 250-500°C, свидетельствуют, что для железомарганцевых руд с повышенным содержанием марганца механизм процессов восстановления имеет диффузионный характер и увеличение температуры выше 500°C незначительно повышает скорость восстановления. Следовательно, скорость и степень восстановления при температурах магнетизирующего обжига ниже 550-600°C для упомянутых железомарганцевых руд, в основном, определяются крупностью руды. Для железомарганцевых с повышенным содержанием железа температуру обжига необходимо повышать в связи с высокими значениями энергии активации (99,1-104,3ккал/моль) в интервале температур 400-600°C. К этому необходимо добавить, что максимальные потери массы и скорости взаимодействия фиксируются в высокотемпературных областях 750-1000°C (в которых энергия активации равна 19,5-34,6ккал/моль) [14, 15].

## 2 РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ПО ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИФРОВОГО СИГНАЛА И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Усовершенствование имеющегося оборудования, с использованием программного комплекса OWEN PROCESS MANAGER OPM v. 1. и экспериментальной установки. SCADA система OWEN PROCESSMANAGER (OPM) используется для создания схемы технологических процессов на мониторе ПК и сохранения этой схемы на диске для последующего использования и позволяет:

- а) вести постоянный контроль работы приборов;
- б) регистрировать на ПК, через заданные промежутки времени данных с выбранных пользователем каналов прибора;
- в) отображать текущие показания прибора в цифровом или графическом виде на экране ПК;
- г) сообщать о выходе контролируемых величин за заданные границы;
- д) просматривать архив измерений за любой промежуток времени в табличном и графическом виде (рисунок 2.1) с помощью подсистемы OWENREPORTVIEWER (ORV) v.1.

Настройка OPM для регистрации измерений дериватографа происходит в следующем порядке:

- составляется процесс СОМ-порт – АС-4 – МВА8;
- устанавливается тип прибора - МВА8 и параметры связи (СОМ-порт, базовый адрес прибора, скорость обмена, число бит, четность). В окне настроек «изменение ссылки» вносятся – МВА8 и номер канала, в «описание» - название измерений канала. В окне «протокол и график» - время протоколирования данных, отображение минимального и максимального значений, шкалу времени и отображение графика относительно текста.

OWEN PROCESS MANAGER OPM v.1 Основные функции: OPM v.1 используется для создания схемы технологических процессов на мониторе ПК и сохранения этой схемы на диске для последующего использования. Процесс сбора данных предусматривает опрос всех приборов с периодичностью, отдельно задаваемой для каждого прибора, отображение результатов этого опроса, а также сохранение указанных пользователем значений в файлы протокола.

Организация интерфейса связи приборов с ПК:

Для запуска OPM тестирует рабочий компьютер и автоматически определяет свободные СОМ-порты, к которым через адаптер интерфейса могут быть подключены

приборы ОВЕН. Информация о COM- портах выводится на экран ПК в главном окне программы.

Выбор адаптера интерфейса зависит от типа интерфейса подключаемых приборов. К одному COM-порту возможно подключить только один адаптер интерфейса. При необходимости увеличения количества отображаемых каналов на ПК необходимо установить дополнительные COM –порты. Максимальное количество COM –портов определяется характеристиками ПК.

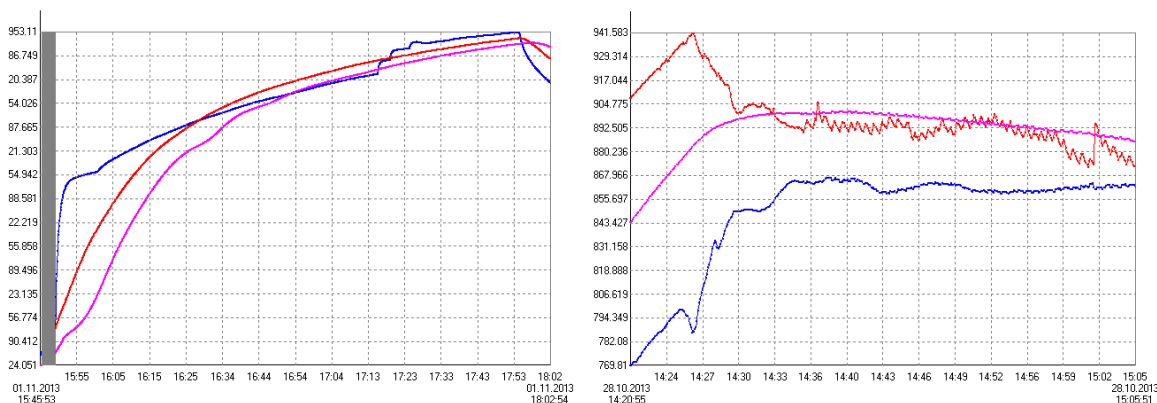


Рисунок 2.1 – Графический вид измерения температуры с помощью OWENREPORTVIEWER

Требования к ПК:

Процессор	не ниже Pentium 200
Тактовая частота	не ниже 200 МГц
Оперативная память	не ниже 16 Мбайт
Операционная система	Windows 98SE/NT/2000/XP

Подключение приборов с интерфейсом RS-485

Для подключения к компьютеру приборов с интерфейсом RS-485 используются:

- ОВЕН АС3-М- автоматический преобразователь RS-232/RS-485;
- ОВЕН АС3 – полуавтоматический преобразователь RS-232/RS-485;
- ОВЕН АС4 – автоматический преобразователь USB/RS-485

Возможно также использование преобразователей интерфейсов сторонних производителей.

Максимальное количество каналов отображения для одного порта составляет 256. Без использования средств усиления сигнала к преобразователю АС3-М, АС3 или АС4 можно подсоединять до 32 приборов, с использованием усилителя- до 256.

Подключение приборов с интерфейсом «токовая петля»:

Для подключения к ПК приборов с интерфейсом «токовая петля» используются:

- ОВЕН АС2 – адаптер интерфейса «токовая петля» / RS-232;
- ОВЕН АС2-М – преобразователь интерфейса «токовая петля» / RS-485;

Через адаптер АС2 прибор подключается к компьютеру напрямую. К АС2 можно подключить до восьми приборов ОВЕН типа ТРМ1-РiС, ТРМ38/. Максимальное количество каналов отображения для одного порта (при использовании восьми канальных приборов тип УКТ38 или ТРМ38) равно 64.

Через преобразователь АС2-М прибор подключается к сети RS-485, которая, в свою очередь, через адаптер АС3-М, АС3 или АС4 может быть подключена к ПК. К каждому преобразователю АС2-М подключается один прибор типа ТРМ1-РiС, ТРМ38, МПР51 и т. п. Максимальное количество каналов отображения для одного порта (при использовании восьмиканальных приборов типа УКТ38 или ТРМ38) равно 256.

SCADA- система OWEN PROCESS MANAGER (OPM) – программное обеспечение, предназначенное для осуществления связи ПК с приборами ОВЕН, подключенными через преобразователи интерфейсов ОВЕН АС2, АС2-М, АС3-М, АС3, АС4

Моделирование сети, состоящей из одной или нескольких адаптеров и подключенных к ним приборов ОВЕН, а так же схемы технологического процесса на мониторе ПК.

- Ведение постоянного контроля приборов
- Регистрация на ПК через заданные промежутки времени данных с выбранных пользователем каналов приборов.
- Отображение текущих показаний приборов в цифровом или графическом виде на экране ПК
- Сообщение на выходе контролируемых величин за заданные границы.
- Возможность просмотра архива измерений за любой промежуток времени в табличном и графическом виде с помощью подсистемы OWEN REPORT VIEWER (ORV) v.1.

\*SCADA- Supervisory, Control and Data Acquisition – наблюдение, управление и сбор данных.

Настройка программы OPM v.1:

При запуске ОРМ v.1 на экране появляется главное окно программы, в котором пользователь создает схему технологического процесса. Это окно содержит панель управления и меню.

При нажатии правой кнопки мыши всплывает меню настройки, в котором необходимо задать:

- Тип подключаемого адаптера интерфейса (Добавить интерфейс)
- Подключаемые к адаптеру интерфейса приборы ОВЕН (Добавить прибор)
- Параметры опроса приборов компьютером (Добавить прибор\Параметрыопроса\частота опроса).

При работе с адаптером интерфейса АС2 необходимо указать канал адаптера, к которому подключен прибор ОВЕН, и указать тип этого прибора, выбрав его из предлагаемого программный списка.

Для приборов, подключаемых через преобразователь интерфейса RS-232/ RS-485 или USB/RS-485, необходимо указать сетевой адрес подключенного прибора ОВЕН, который, предварительно вводится в прибор при его программирование.

При задании параметров опроса возможно либо задать частоту опроса прибора, либо задать постоянный опрос. В случае постоянного опроса прибор опрашивается с максимально возможной для данной системы «компьютер-интерфейс-приборы» частотой. Эта частота опроса зависит от мощности компьютера, количества приборов в сети, наличия помех в линиях и т.п.

После записи конфигурации в файл необходимо запустить процесс. Это возможно сделать либо из меню программы, либо кнопкой на панели инструментов. На экране главного окна будут отображаться все текущие значения измеряемых величин.

Процесс, запущенный на исполнение, может быть в любой момент завершен или временно приостановлен. Изменения в схему возможно сохранить под прежним или новым именем.

Архивация и регистрация данных ОРВ v.1:

Система ОРМ v.1 позволяет архивировать данные только тех каналов подключенных приборов, которые указаны пользователем. Для этого в 5-ти дополнительных окнах программы создаются ссылки на выбранные каналы (в каждом окне можно создать несколько ссылок).

Выбрать из 5-ти окон можно кнопками 1...5 на панели инструментов.

Значения, регистрируемые по заданным ссылкам, заносятся в файл архива.

Частота архивации данных определяется пользователем для каждой ссылки отдельно.

Просмотр файла архива осуществляется с помощью программы OWEN Report Viewer (PRV) v.1 ORV v.1 позволяет открывать и просматривать файлы архива либо в табличном, либо в графическом виде (рисунок 2.1) и конфигурировать отображение событий с тем, чтобы более подробно рассматривать отдельные эпизоды технологического процесса.

Для последующей обработки данных из архива возможно их сохранение в форматах Access, FoxPrO, DBase или Excel.

#### Система «алармов»

Программа позволяет следить за нахождением измеряемого параметра в заданном диапазоне значений. Для этого пользователь в созданных ссылках (см. выше) определяет верхнюю и нижнюю границы диапазона контроля.

При выходе измеряемого параметра за указанные границы программа выдает предупреждение («аларм»). «Алармы» выводятся в специализированных окнах, цвет которых меняется в зависимости от типа сообщения.

### 3 СБОРКА И МОНТАЖ ЭЛЕКТРОННОГО МОДУЛЯ ПО ПЕРЕКОДИРОВКЕ АНАЛОГОВОГО СИГНАЛА НА ЦИФРОВОЙ НА ИМЕЮЩИХСЯ ДЕРИВАТОГРАФАХ СИСТЕМЫ Ф. ПАУЛИК, И. ПАУЛИК, Л. ЭРДЕЙ

#### 3.1 Общее описание и назначение приборов- Дериватографов MOM Q-1500 И Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей 2

Дериватографы - как известно - внутри одной и той же пробы, измеряют температуру (Т), изменение веса (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и изменение содержания тепла (ДТА) исследуемого вещества в зависимости от времени [16-18].

Применяя дилатационный адаптер, можно измерять термодилатационное изменение длины (ТД) и скорость термодилатационного изменения длины (ДТД).

Дериватограф Q-I500 D с одной стороны применим для измерения вышеуказанных изменений, т.е. с его помощью можно проводить обычные дериватографические измерения до 1500°C, а с другой стороны прибор пригоден для квази-изотермических квази-изобарных ТГ исследований до 1000° С. Квазиизотермическое и квазиизобарное измерение ТГ обеспечивает значительно большую селективность по сравнению с традиционным измерением, кроме того, полученный результат не зависит от большого количества условий исследования, которые при обычных термоаналитических исследованиях значительно влияют на температуру ступени.

Шестиканальный универсальный регистратор мкВ, присоединенный к дериватографу, обеспечивает возможность регистрации результатов в зависимости от времени или температуры.

Термический анализ (термография) служит для изучения свойств вещества и процессов, происходящих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе; он производится с помощью специальной аппаратуры, и основным его техническим результатом являются термические кривые - термограммы (кривые нагревания), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта.

Наиболее распространенным видом термографии является дифференциальный термический анализ (ДТА). Метод ДТА может использоваться при исследовании термических процессов (физических и химических); для идентификации и определения веществ; как качественный и количественный фазовый анализ; для определения термических констант (удельной теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности); при изучении кинетики и теплот фазовых превращений и химических реакций; для исследования-реакции, происходящих в твердых фазах.

Благодаря своим широким возможностям термография используется во многих областях науки и техники: в физической, неорганической и органической химии, в геологии, почвоведении, агрономии, гидротехнике, металлургии, в цементной, керамической, абразивной, пищевой, фармацевтической, текстильной промышленности и т. д. Объектами исследования служат самые разнообразные вещества: минералы, соли, почвы, металлы и сплавы, цементы, керамика, строительные материалы, полимеры, масла, жиры, угли, битумы, взрывчатые вещества и др. С особым успехом термография применяется при минералогическо-петрографических исследованиях для диагностирования минералов и установления особенностей их конституции, а также при изучении вещественного состава горных пород и многих видов полезных ископаемых. Большим достоинством метода является возможность определения состава тонкодисперсных полиминеральных природных смесей без разделения их на мономинеральные фракции.

Термический анализ - весьма перспективный метод для решения ряда геологических задач. Например, связь между температурой начала экзотермического эффекта органических веществ и графита (окисление и выгорание) и степенью их метаморфизма позволяет с геологических позиций интерпретировать кривые ДТА и создать новое направление - термографию природных органических веществ и графитов.

Родина термического анализа - Франция. В 1886-1887 гг. кривые нагревания для известняков и минералов глин были визуально зарегистрированы А. Ле-Шателье. Основоположником рассматриваемого метода в России был академик Н.С. Курнаков.



Созданный им в 1904 г. пирометр (прибор для автоматической фоторегистрации кривых нагревания и охлаждения) сразу же стал широко применяться для научных и производственных целей.

Большой вклад в развитие этой науки на территории бывшего СССР внесли замечательные ученые и академики: Н.С. Курнаков, Г.Г. Уразов, Д.С. Белянкин и их ученики и последователи В.В. Черных, Л.Г. Берга[19], А.В. Николаев, Е.Я. Роде, Т.В. Роде, А.С. Гинзбург, Х.С. Никогосян, Э.К. Келлер, Ф.В. Сыромятников, А.М. Цветков, В.П. Иванова[1], И.Л. Дилакторской, Е.П. Вальяшихина, К.М. Феодотьев, Н.И. Горбунов, Ф.Я. Биндуля, Г.О. Пилюян [6], Н.Д. Топор[20]. Они создали советскую школу по изучению природных минеральных образований с помощью термографии и практическому использованию результатов исследования.

За рубежом развитию метода, особенно в области минералогии, во многом способствовали работы Р.С. Маккензи, Ж. Орсея, С.Кайер, Г. Сабатье, Р.Е. Грима, Р.Е. Керра, С.С. Росса, Р.В. Гримшоу, У.Л. Кульпа, В.И. Смозерса, М.С. ЯоЧанга, В.В. Вендландта, Т. Судо, К.В. Бэка, Р. Барта, П.Л. Аренса, М. Фельд-вари-Фогль, Л. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика, Г.Д. Вейдемана, И. Бардоши, Т.Л. Вэба, Б. Клибурски, В. С. Рамачандрана, С.П. Гарга, Г.Т. Фауста, А. Лангер-Кушнияровой и других.

Монография Л. Г. Берга [19] является основным руководством по этому методу; в ней приведена исчерпывающая литература по термическому анализу со времени его зарождения.

Приборы фирм «Ригаку», «Шимадзу», «Сатерам», прибор «Деривато-граф» и др. дают возможность одновременно измерять и регистрировать не только тепловые свойства вещества в процессе его нагревания или охлаждения, но и изменение массы, объема, состава и количества выделяющихся газов, электропроводности, магнитной восприимчивости и т. д. Изучение каждого из перечисленных свойств имеет свои методические особенности и свое наименование: термовесовой, дилатометрический, хроматографический и другие анализы. Комплексное изучение свойств вещества при его нагревании дает несколько физических характеристик образца и позволяет детальнее и глубже исследовать природу всех протекающих в нем превращений.

Увеличение диапазона температур при записи термограмм (от -200 до +1700° С) улучшает разрешающую способность метода и позволяет подвергать термическому анализу не только минералы глин, карбонатов, галоидов, гидроокислов, основные эффекты которых регистрируются в интервале 20-1000°С, но и большую группу так называемых высокотемпературных минералов с термическими эффектами выше 1100-1200° С, к которым относятся амфиболы, эпидоты, везувианы, гранаты и др.

В настоящее время методом дифференциального термического анализа можно диагностировать более 700 минеральных видов, включая группу тонкодисперсных, коллоидных и метамиктных. В сочетании с методом ТГ метод ДТА получил широкое применение при определении количественного фазового состава многих типов измененных горных пород и связанных с ними полезных ископаемых. Термография используется также для решения многих геологических задач: опробования и разведки различных месторождений и рудопроявлений (бокситы, алуниты, хризотил-асбесты, амфибол-асбесты, соляные, железорудные месторождения и др.); определения степени гидротермального изменения ультраосновных и основных пород (серпентинизация, лиственитизация, оталькование и т. п.); установления состава продуктов раскristализации кислых и основных вулканических стекол (палагониты), стекловатых пород (перлиты, обсидианы). Благодаря разработке авторами ряда новых термографических методик для определения разных типов органических веществ (битумы, угли, графиты и т. д.) метод кривых ДТА используется при "определении формы нахождения рассеянного органического вещества (ОВ) в породах; при структурной и стратиграфической корреляции; для установления типа метаморфизма (прогрессивно региональный, регрессивный или контактовый); для определения уровня (фаций) метаморфизма пород, содержащих рассеянное ОВ[2, 4, 5].

Для решения многих перечисленных вопросов требуется применять термический анализ в массовом масштабе. Поэтому современные требования к ДТА сводятся главным образом к ускорению самого процесса анализа, уменьшению количества вещества, необходимого для анализа, повышению чувствительности метода. Все эти факторы должны быть взаимосвязаны и обеспечивать получение удобочитаемых и сравнимых термограмм.

Одно из главных назначений термического анализа в материаловедении - фазовый анализ природных объектов, а он невозможен без атласа термограмм для всех пород - и рудообразующих минералов.

Современное развитие цифровых технологий и их доступность позволяет заменить устаревшие- аналоговые схемы для регистрации и регулирования с целью улучшения технических характеристик дериватографа, а это- высокая скорость опроса и записи необходимые для регистрации быстротекучих процессов, регистрация данных в Excel.

Для регистрации на ПК, производимых на дериватографе аналоговых измерений, необходимо преобразовать их в дискретные.

В качестве такого преобразователя можно использовать прибор МВА8, который имеет следующие технические характеристики и возможности:

- восемь универсальных входов для подключения широкого спектра датчиков – температуры, давления, влажности, расхода уровня и других физических величин;

- минимальное время опроса одного входа - 0,3 сек;
- минимальное время опроса восьми входов – 2 сек;
- разрешающая способность - 1°С;
- предел основной приведенной погрешности - 0,5%;
- цифровая фильтрация и коррекция входных сигналов;
- масштабирование показаний датчиков с унифицированным выходным сигналом;
- передача измеренных значений по интерфейсу RS-485;
- поддержка распространенных протоколов Modbus (ASCII, RTU), DCON, OVEN.

Для улучшения технических характеристик дериватографа также представляет интерес рассмотреть целесообразность замены электромеханической схемы программного регулятора температуры на микропроцессорный программный регулятор ТРМ151 или ТРМ251 (рисунок 3.1).

Включенные в схему дериватографа программный ПИД регулятор- ТРМ-151 или ТРМ251 позволят производить линейный нагрев и охлаждение для точного определения фазовых переходов.

Программой, оператор задает шаги перехода по времени роста нагрева, выдержки и охлаждения, прибор имеет автоматическую настройку ПИД регулятора.



Рисунок 3.1 - Общий вид программного регулятора ТРМ-251

ПИД-регулятор (пропорционально- интегрально- дифференциальный регулятор) выдает аналоговое значение выходного сигнала, направленное на уменьшение отклонения текущего значения контролируемой величины от уставки. Настройка ПИД - регуляторов процесс достаточно сложный, но имеющаяся в приборе ТРМ- 251 «Автоматическая настройка» упрощает этот процесс, контрольными (настроичными) включениями и отключениями определяет инерционность объекта, вычисляет и закладывает необходимые для регулирования параметры.

Известно, что дериватограф Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей позволяет измерять - температуру (Т), изменение веса (TG), скорость изменения веса (DTG) и изменение теплоемкости (DTA) образца исследуемого материала в зависимости от времени в интервале температур до 1000°С.

Изучая части документации и конструкцию дериватографов, представляющие интерес для оцифровки, было выявлено:

1) Выходные сигналы измерений с дериватографа подаются на четырехканальный микровольтный регистратор, в диапазоне 0-500 мкВ;

- далее выходные сигналы усиливаются четырьмя предварительными усилителями, затем подаются по соответствующим каналам на переключатели установки пределов измерения У-1;

- переключатели-делители устанавливают в одном из семи пределов измерения: 50 мкВ; 100 мкВ; 250 мкВ; 500 мкВ; 1 мВ; 2,5 мВ и 5 мВ, а дополнительный - Т, в канале «температура», соединен с 500 мкВ;

- расчет делителей напряжения в схеме пересчета У1 (ЭДС с термопар) показывает соответствие  $U_1$  термо ЭДС в градуировочной таблице для Pt-PtRh термоэлементов, во всем диапазоне.

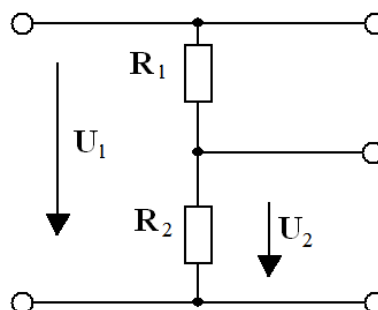


Схема делителя напряжения.

$$\text{Формула } U_2 = U_1 * R_2 / (R_2 + R_1), \text{ (где } U_2 - 500 \text{ мкВ при } 1000^\circ\text{C)}$$

Следовательно, схема предназначена для пересчета термоЭДС (с верхней границей диапазона температур) в выход 0-500 мкВ. Пример: при термоЭДС 9,585 мВ (1000°С) = 500 мкВ, а так, как отношения термоЭДС к температуре не пропорциональны (не линейны) истинное значение температуры находят с помощью градуировочной линейки.

2) Рассмотренные нами дериватографы отличались конструкцией термопар. В первом случае термопары состояли из одного термоэлемента, и выводились отдельно, а во втором из трех термоэлементов, плюсовые электроды которых были объединены (рисунок 3.2).

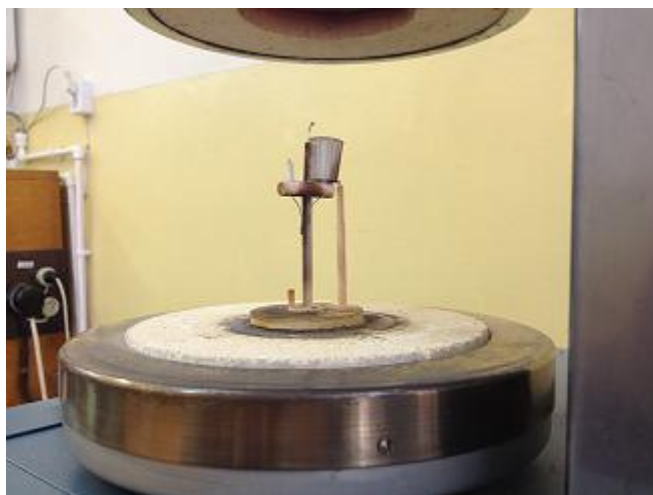
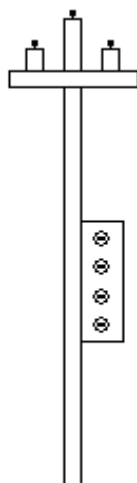


Рисунок 3.2 - Общий вид подвижной термопары с тремя термоэлементами и общим плюсовым выводом

Это обстоятельство, и то, что используемые для оцифровки приборы имеют общий минус, привело к необходимости в разработке двух схем, отличающихся числом используемых приборов (варианты 2 и 3).

3) отводы с клеммы подвижных термопар выполнены медными проводами, т. е. отсутствуют компенсационные провода. Поправки на окружающую температуру вводились по ртутному термометру, установленному в этой же секции дериватографа.

Для регистрации на ПК, производимых на дериватографе аналоговых измерений, необходимо преобразовать их в дискретные.

В качестве такого преобразователя можно использовать прибор МВА8 (рисунок 3.3), который имеет следующие технические характеристики и возможности:

- восемь универсальных входов для подключения широкого спектра датчиков – температуры, давления, влажности, расхода уровня и других физических величин;
- минимальное время опроса одного входа - 0,3 сек;
- минимальное время опроса восьми входов – 2 сек;
- входное сопротивление напряжению – 100 кОм;
- сигнал напряжения - 50...+ 50 мВ, 0...1В, диапазон 100%, погрешность 0,25%;
- Термопары по ГОСТ Р 8.585-2001:
  - ТПП(S)- 0- +1600°C;
  - ТПП(R)- 0- +1600°C;
  - ТПР(В)- +200 +1800°C;
  - ТВР(А1)- 0- +2500°C;
  - ТВР(А2)- 0- +1800°C;

- ТВР(А3)- 0- +1600°С.



Рисунок 3.3 – Общий вид восьмиканального универсального измерительного модуля МВА8

- разрешающая способность - 1°С;
  - предел основной приведенной погрешности - 0,5%;
  - цифровая фильтрация и коррекция входных сигналов;
  - масштабирование показаний датчиков с унифицированным выходным сигналом;
  - передача измеренных значений по интерфейсу RS-485;
  - поддержка распространенных протоколов Modbus (ASCII, RTU), DCON, OВЕН.
- Были рассмотрены три варианта подключения:

**Вариант 1.** (рисунок 3.4) - представление измерений в оригинале.

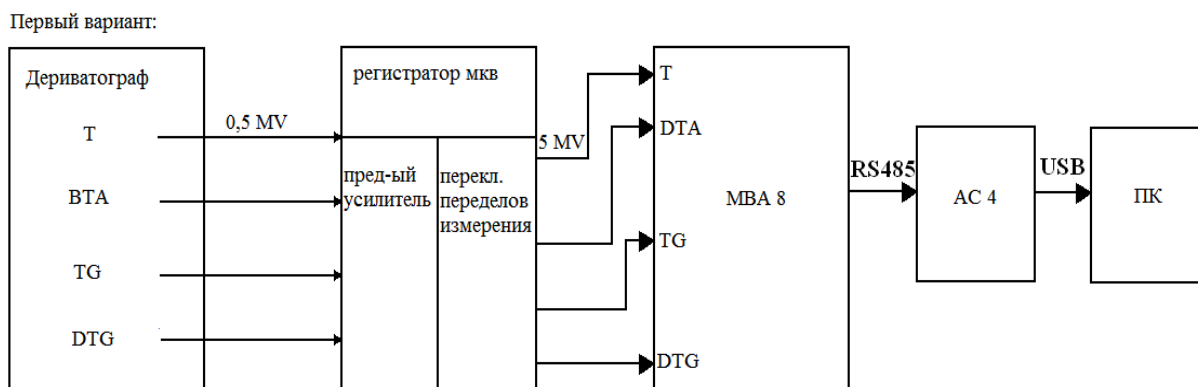


Рисунок 3.4 – Вариант подключения с сохранением измерительной части заводской схемы

Если сохранить измерительную часть заводской схемы, то из-за низкого уровня сигналов дериватографа (0-500 мкВ) подключение МВА8 возможно через подходящие для этой цели линейные дифференциальные усилители постоянного тока, либо через предварительные усилители регистратора.

Входы МВА8 установить -50...50 мВ, с соответствующим масштабированием. В этом случае регистрация измерений на ПК будет производиться в мV, (также, как и на самописце) и потребует дальнейшей корректировки измерений (Т) и (ДТА) по градуировочной таблице (линейки).

**Вариант 2.** (рисунок 3.5) - представление измерений в реальных единицах, (конструкция термопар дериватографа с отдельными выводами).

Этот вариант предполагает непосредственное подключение входов МВА8 (настройка входов Pt-PtRh) к концам термоэлементов S1, S2, I).

Температура испытываемого и инертного материала (Т1) и (Т2) измеряется отдельно, а ДТА вычисляется путем вычитания.

Имеющий восемь каналов измерения прибор МВА8 позволяет подключить для одновременной регистрации все три термоэлемента, один из которых может быть использован для измерения и регистрации температуры в печи.

Измерения регистрируются непосредственно в градусах. Для измерения и регистрации убыли и прибыли веса в реальных единицах (мг) в программируемом параметре «масштабирование», прибора МВА8, вносится начальный вес.

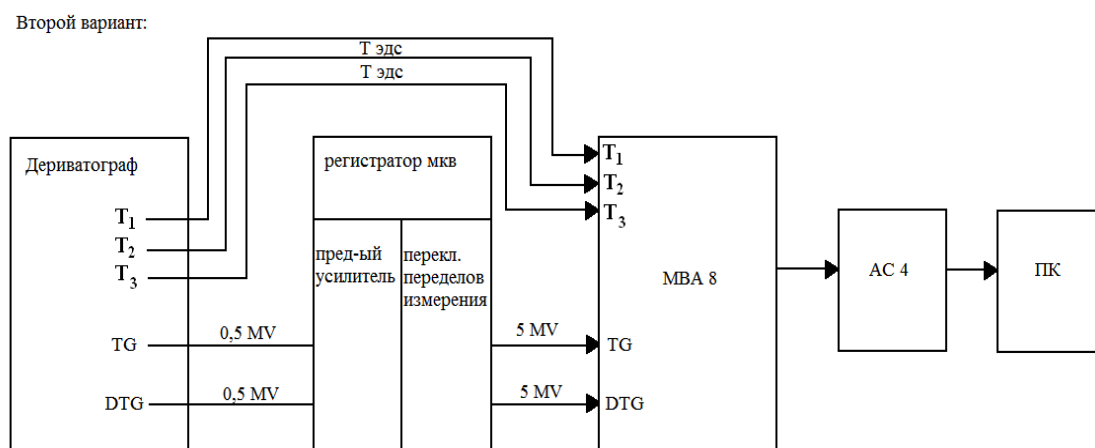


Рисунок 3.5 – Вариант подключения с представлением измерений, в реальных единицах (конструкция термопар с отдельными выводами)

**Вариант 3.**(конструкция термопар с общим плюсом).

Входы приборов МВА-8 и ТРМ 101 (рисунок 3.6) имеют гальваническую развязку с клеммами линии передачи данных RS485. Это позволяет дополнительно добавив два прибора ТРМ101, собрать схему (рисунок 3.7) для дериватографа, у которого конструкция термопар выполнена с объединенными плюсовыми электродами.



Рисунок 3.6 – Общий вид измерителей-регуляторов ОВЕН ТРМ101

### Вариант 3

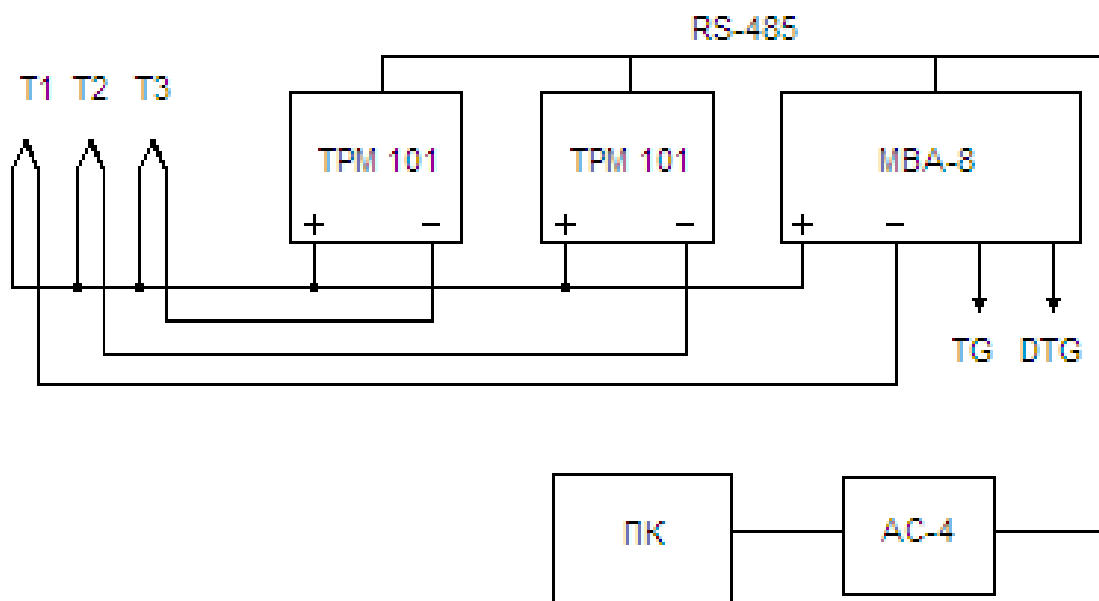


Рисунок 3.7 – Схема с использованием дополнительных приборов ТРМ-101.(конструкция термопар с общим плюсом)

Измерители-регуляторы микропроцессорные ТРМ-101 предназначены для измерения и автоматического регулирования температуры (при использовании в качестве первичных



преобразователей термометров сопротивления или термоэлектрических преобразователей), а также других физических параметров, с первичных преобразователей тока или напряжения. Информация о любом из измеренных физических параметров может отображаться в цифровом виде на встроенном индикаторе.

Прибор может выполнять следующие функции:

- измерение температуры или другой физической величины;
- регулирование измеряемой величины по ПИД-закону путем импульсного или аналогового управления или по двухпозиционному закону;
- автонастройка ПИД-регулятора на установленном объекте;
- ручное управление выходной мощностью ПИД- регулятора;
- определение аварийной ситуации при выходе измеряемого параметра за заданные границы и при обрыве в контуре регулирования;
- обнаружение ошибок работы и определение причины неисправности;
- работа в сети, организованной по стандарту RS-485, что позволяет задавать необходимые режимы работы прибора и осуществлять контроль;
- дистанционное управление запуском и остановкой регулирования.

Термометры сопротивления:

Cu 50 -50...+200°C;

50M -180...+200°C;

Pt 50 -200...+750 °C;

50П -200...+750°C;

Cu 100-50...+200°C;

100M -180...+200 °C;

Pt 100 -200...+750°C;

100П -200...+750°C;

Термоэлектрические преобразователи:

ТХК (L) -200...+800°C;

ТЖК (J) -200...+1200°C;

ТХА (K) -200...+1300°C;

ТПП (R) 0...+1750°C;

ТПР (В) +200 +1800°C;

ТВР (А1) 0...+2500°C;

ТВР (А2) 0...+1800°C;

ТВР (А3) 0...+1600°C.

Унифицированные сигналы постоянного напряжения и тока по ГОСТ 26.011-80

Ток 0...5 мА            0...100%

Ток 0...20 мА            0...100%

Ток 4...20 мА            0...100%

Напряжение 0...1В    0...100%

Сигнал постоянного напряжения:

- 50...+50 мВ            0...100%

В качестве дополнительного оборудования применить: Преобразователь интерфейсов АС-4 (рисунок 3.8), который предназначен для взаимного преобразования сигналов интерфейсов USB и RS-485, а также создания виртуального СОМ-порта при подключении прибора к ПК, что позволяет без дополнительной адаптации использовать информационные системы (SCADA, конфигураторы), работающие с аппаратным СОМ-портом.



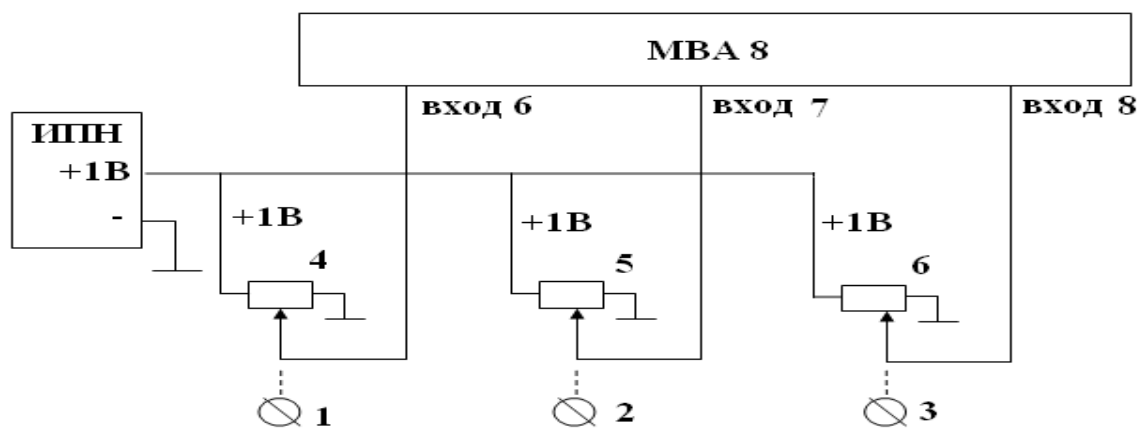
Рисунок 3.8 – Общий вид преобразователя интерфейсов АС-4

2.ПК с установленными на нем программами:

- драйвер АС-4, для связи приборов МВА8 и ТРМ-101 с ПК;

- конфигуратор МВА8 - предназначенный для настройки прибора, в который вносятся по входам: тип датчика, время опроса, параметры коррекции и масштабирования; а также сетевые параметры: базовый адрес прибора, скорость обмена, число бит, четность, длина слова, протокол обмена.

К выше изложенному можно добавить, что имеющиеся свободные входы прибора МВА8 можно использовать для регистрации положения настроечных переключателей дериватографа (рисунок 3.9). С этой целью необходимо связать механически оси переключателей и дополнительно установленных переменных резисторов. Настроить соответствующие входы прибора МВА8 на сигнал постоянного напряжения 0...1 В. Подключить к ним подвижные контакты резисторов, а на неподвижные подать постоянное стабилизированное напряжение 1 В.



1, 2, 3 – переключатели; 4, 5, 6 – переменные регистры; ИПН – источник постоянного напряжения

Рисунок 3.9 – Схема использования дополнительных входов МВА 8 для регистрации положения переключателей дериватографа

Теперь с изменением положения переключателя будет изменяться напряжение на соответствующем входе МВА8. Эта информация будет отражаться на ПК виде линии на графике и цифрами в таблице (в произвольно заданных единицах).

Прибор МВА8 можно заменить восьмиканальным измерителем-регулятором ТРМ-138 (рисунок 3.10), однако прибор ТРМ-138 имеет несколько большее время опроса каналов и цену.



Рисунок 3.10 - Общий вид восьмиканального измерителя-регулятора ТРМ-138

На данном этапе была разработана и собрана схема установки (рисунок 3.11), в которую, в процессе испытания, вносили дополнения.

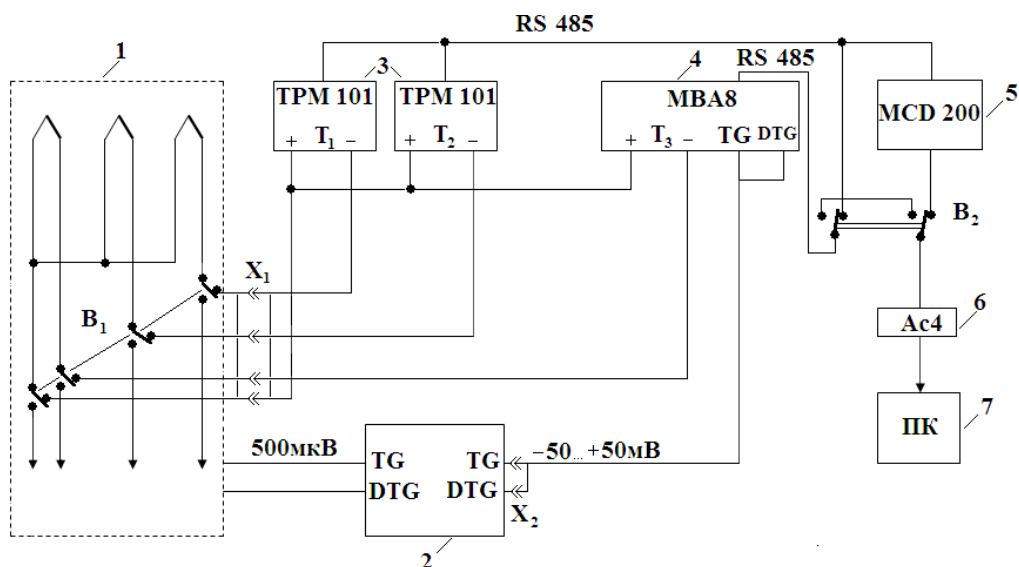


Рисунок 3.11 - Схема установки

Схема состоит из:

1. Дериватограф, с конструкцией термопары - общий плюсовой вывод,
2. Регистратор. Используются два предварительных дифференциальных усилителя, для преобразования TG иDTG сигналов – 500мкВ в -50...+50мВ.
3. Приборы TPM-101 (рисунок 3.6). Предназначены в схеме для измерения температуры T-1 и T-2, ипередачи значений в цифровом формате.
4. Прибор MBA-8 (рисунок 3.3). Предназначен для измерения температуры T<sub>3</sub>, преобразования сигналовTG иDTG, передачи значений в цифровом формате.
5. Модуль сбора данных ОВЕН МСД 200 применяется для опроса иархивирования данных, считанных с приборов TPM-101 и MBA-8. Он также может быть использован для опроса-прослушивания модулей ввода, контроллеров имеющих возможность передавать данные в сеть RS-485. Производит архивирование данных полученных с 64 точек измерения на карту памяти SD. Каждая из 64-х точек может опрашиваться по одному из протоколов передачи данных: ОВЕН, Modbus RTU, Modbus ASCII.
6. Преобразователь интерфейсов AC-4,который предназначен для связи с ПК (взаимного преобразования сигналов интерфейсов USBи RS-485).
7. ПК (ноутбук). Предназначен для конфигурации (настройки) прибора MBA-8, конфигурации прибора МСД 200 и контроля за показаниями архивируемых данных.
8. Переключатель В-1. Предназначен для перевода концов термопар в работу с микровольтным регистратором или с цифровыми приборами.

9. Переключатель В-2. Предназначен для подсоединения приборов при работе с конфигураторами МВА-8 или МСД-200.

Схему собирали следующим образом:

Установили переключатель В-1 в схему дериватографа и через разъем Х-1 подсоединили измерительные входы приборов 3 и 4.

Выхода предварительных усилителей ТGiDTG регистратора через разъем Х-2 подсоединили к соответствующим измерительным входам прибора МВА-8.

Подсоединили согласно схеме линию RS-485 (МВА-8,МСД-200,АС-4 через переключатель В-2).

Подсоединили ПК к АС-4 через USB кабель. Предварительно установив на ПК драйвер АС-4, конфигураторы МВА-8 и МСД-200

Запитали приборы.

С лицевой панели приборов ТРМ-101, кнопками управления настроили входы(тип датчика ТПП(R)). Произвели настройки обмена данных, в сети RS-485, присвоили индивидуальные адреса приборов.

Открыли программу конфигуратор МВА-8, установили переключатель В-2 в соответствующее положение. Произвели настройки обмена данных в сети RS-485, присвоили индивидуальный адрес прибора и установили связь. Настроили входы МВА8.(тип датчика ТПП(R), для термопары; тип датчика - сигнал напряжения - 50...+ 50 мВ для ТGiDTG, масштабировали сигналы в реальные единицы).

Открыли программу конфигуратор МСД-200, установили переключатель В-2 в соответствующее положение. Произвели настройки обмена данных в сети RS-485, задали время архивации, присвоили индивидуальный адрес приборов и установили связь.

Подключенные приборы (с включенной компенсацией температуры свободных концов) показывали завышенные температуры окружающей среды с большим разбросом, поскольку отображали температуру собственных клемм. Причина- отсутствие соответствующих компенсационных проводов.

От замены медных проводов компенсационными отказались по причине их высокой цены.

В поисках решения проблемы компенсации, рассмотрели таблицу термо ЭДС термопар ТПП(R) , в диапазоне 0-1000°С.

Температура	-50	0	50	100	200	500	750	1000
ДСТУ	-0,226	0	0,296	0,647	1,469	4,471	7,34	10,506

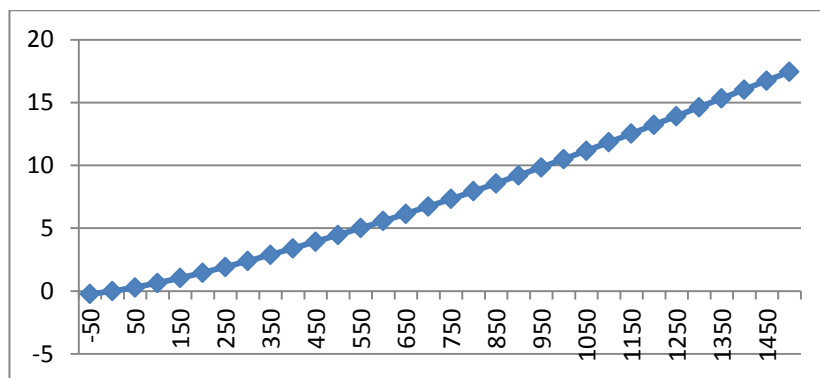


График зависимости величины термо ЭДС термопары ТПП(R) от температуры.

Было выявлено, что при отключенной ( в настройках приборов) компенсации, а так же со “сдвигом характеристики датчика “ на 25 и без, при температурах 25; 500; 1000°C, из-за нелинейности термопар, приборы будут отображать следующие показания:

Реальная температура		показания приборов	
без сдвига	со сдвигом		
25 °C	0 °C	25 °C	
500 °C	485 °C	510 °C	
1000 °C	990 °C	1015 °C	

Из чего стало понятно, что для высокой точности показаний приборов во всем диапазоне необходимо компенсировать термо ЭДС холодного спая с помощью схемы вольтодобавки.

Разработали и собрали простейший вариант схемы (рисунок 3.12, в дополнение к рисунку 3.11).

Здесь, включенная последовательно с общим, положительным выводом дополнительная термопара генерирует ЭДС добавки, в зависимости от тепла, полученного с проволочного резистора. Величина ЭДС задается в начале эксперимента при комнатной температуре, путем выравнивания (регулятором ИПР – источник питания регулируемый) показаний приборов с показанием ртутного термометра дериватографа.

Достоинства этой схемы - простота, гальваническая развязка от источника питания (исключает влияние помех и наводок), малое внутреннее сопротивление (не допускает взаимного влияния измерительных частей приборов). Недостаток- процесс выравнивания показаний занимает время 15-20 минут, когда стабилизируется теплоотдача резистора.

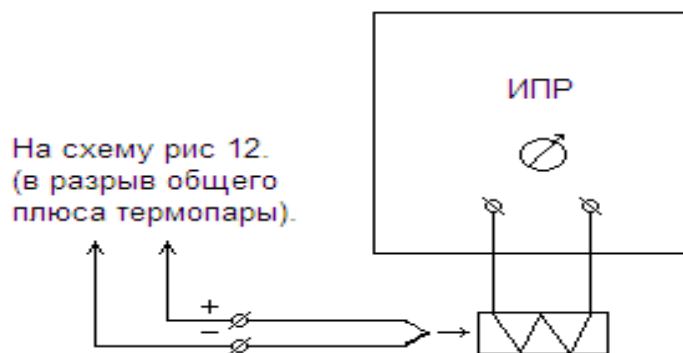


Рисунок 3.12 - Схема вольтодобавки для компенсации температуры свободных концов. ИПР- источник питания регулируемый

Проведение эксперимента.

Для подавления помех в настройках приборов «экспоненциальный цифровой фильтр» установили значение 10.

Считывание с приборов производилось модулем сбора данных ОВЕН МСД 200 (рисунок 3.13).

Целью первого эксперимента ставилась работа с эталонным материалом для сравнительного анализа полученных данных с табличными. В результате чего был выявлен большой разброс в показаниях температур. Предполагаемая причина- влияние электромагнитных помех (шумов) на измерительную часть приборов.

Это могло быть следствием того, что проводки (перемычки) для подвижной термопары имеют большое сопротивление. Измеренное значение которых при длине 10 см составляло примерно 500 Ом.



Рисунок 3.13 - Общий вид модуля сбора данных МСД 200

Для проверки этого предположения собрали схему имитирующую схему дериватографа (рисунок 3.14).

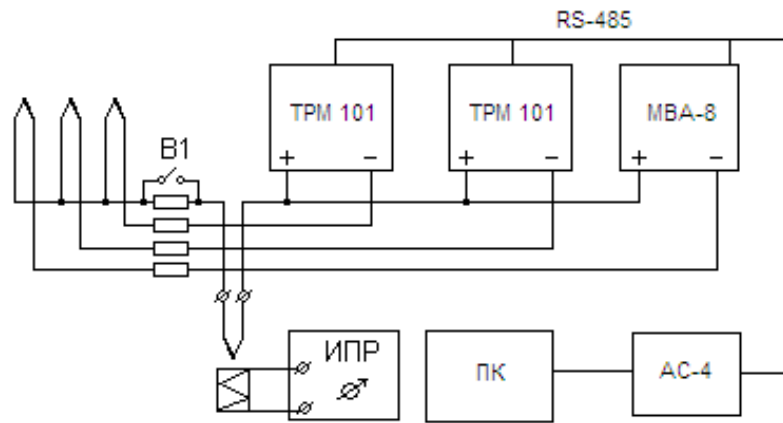


Рисунок 3.14. Схема для проверки влияния сопротивления в измерительной части на помехоустойчивость приборов.

Здесь, последовательно к выводам термопар подсоединили сопротивления. Параллельно сопротивлению, включенному в цепь положительного (общего) вывода термопар подсоединили тумблер В1. Включили установку. Отключили в приборах цифровые фильтры. Источником питания регулируемым, разогрели термопару вольтодобавки, до показаний на приборах  $75^{\circ}\text{C}$ . Произвели запись показаний приборов с включенным тумблером (т.е. если бы сопротивление перемычки на подвижной термопаре было мало) с интервалом 6 секунд, в течении 20 минут, затем с выключенным тумблером. Из записанных данных получили графический рисунок, отображающий влияние сопротивления перемычки на помехоустойчивость приборов (рисунок 3.15).

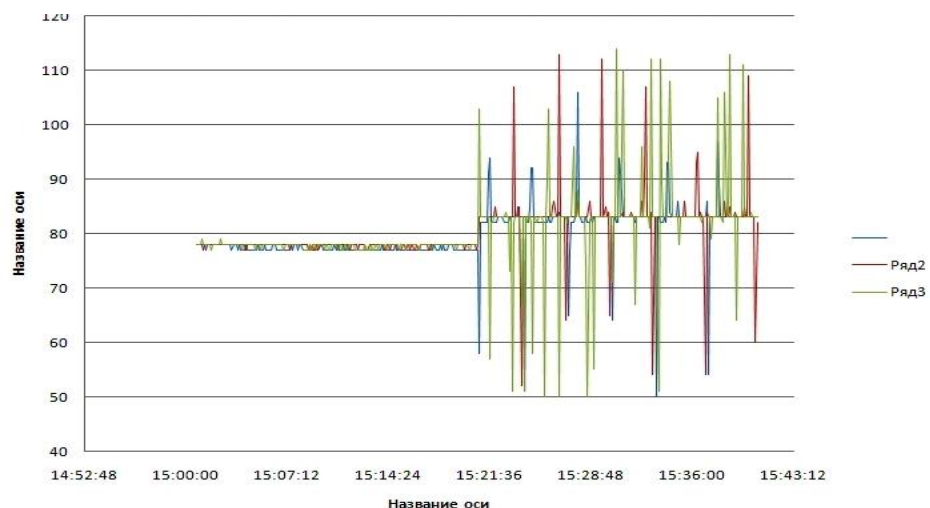


Рисунок 3.15 - График, отображающий влияние помех на приборы при малом сопротивлении перемычки и с сопротивлением 50 Ом.



График наглядно показывает, что сопротивление перемычки 50 Ом смещает показания температуры, а высокий шумовой фон не может быть эффективно подавлен цифровыми фильтрами приборов.

Эту проблему решили путем замены проводника- перемычки (50 Ом), на медный, эмалированный диаметром 0,05мм (сопротивление около 1 Ом).

Для проверки износостойкости провода собрали установку (рисунок 3.16), которая состоит из 1- источник питания постоянного тока 24В; 2 - электромагнитное реле; 3 – резистор; 4 – конденсатор; 5 – счетчик импульсов; 6 – испытуемый провод.

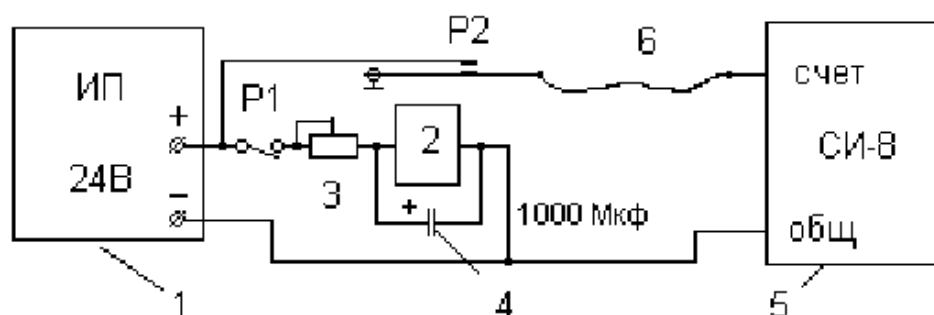


Рисунок 3.16 - Установка для проверки износостойкости проводника – перемычки

Схема работает следующим образом: От источника питания 24В через резистор и контакт P1 (нормально замкнутый) подается напряжение на обмотку реле, параллельно которой включен конденсатор. Конденсатор начнет заряжаться, а когда напряжение достигнет значения срабатывания реле - втянется якорь. При этом разорвется контакт P1, напряжение на схему перестанет поступать, якорь реле будет некоторое время удерживаться за счет накопленного конденсатором заряда. Конденсатор разрядится, реле отпустит якорь и процесс повторится. Частота колебаний зависит от емкости конденсатора, сопротивлений резистора и обмотки реле. Для проверки износостойкости провода к подвижному контакту реле P2 припаяли отвод, имитирующий отвод с термопары. На второй контакт P2 подали напряжение. Исследуемый провод составляет цепь, через которую проходят импульсы на вход счетчика. Обрыв провода приводит к остановке счета. В данном эксперименте проверяли провод ПЭЛ 0,05. Амплитуда колебаний составляла 6мм, частота 2Гц (0,5 сек) провисание провода 10мм. Провод выдерживал от 9000 до 15000 циклов.

Определив число перемещений подвижной термопары от настройки до полного проведения эксперимента можно приблизительно судить о возможном числе проводимых на дериватографе экспериментов, с использованием данного пролвода.

В результате проводимых работ по усовершенствованию имеющегося оборудования разработана схема установки, имеющая такие положительные характеристики, какне

сложная в повторении, приемлемая цена составляющих элементов, цифровая регистрация измерений в реальных единицах. Дополнительное, одновременное измерение и регистрацию температуры в печи.

Применение модуля МСД-200 упрощает процесс подготовки и проведения экспериментов, поскольку настроенная один раз установка позволяет производить опыты без повторного проведения настроек и применения ПК. Встроенные в модуле часы реального времени, и удобно построенная схема архивации на съемную карту памяти SD не требует специальных знаний и подготовки для использования установки персоналом. Для проведения очередного опыта и его анализа достаточно убедиться в наличии карты в модуле и включить установку, а по завершении отключить и снять карту для последующей обработки полученных данных на ПК.

В перспективе разработка и применение дифференциальных усилителей для регистрации измерений сигналов TG и DTG позволят отказаться от применения в экспериментах регистратора мкВдериватографа, а использование микропроцессорного программного регулятора от программного блока.

Таким образом, для изучения динамики нагревания, разности температур между температурой печи и внутри изучаемых материалов, в рамках проводимых исследований, было усовершенствовано имеющееся оборудование, с использованием программ и экспериментальной установки состоящей из измерительного модуля МВА8, двух приборов ТРМ101, модуля сбора данных МСД200, преобразователя интерфейсов АС-4 и ПК.

Дополнение.

Приборы ТРМ-101, при работе с термопарами Pt-PtRhмогуг измерять температуры с отрицательными значениями до -50град С. Эта особенность дает возможность подключить их вход к дифференциальной термопаре для наблюдения и регистрации ДТА непосредственно в процессе проведения эксперимента (рисунок 3.17).

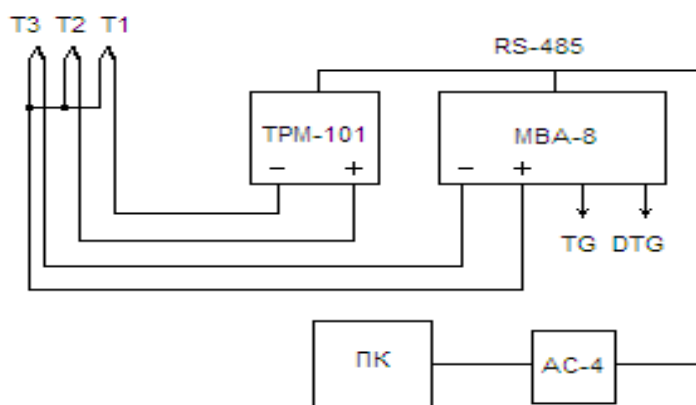


Рисунок 1.17 - Схема включения дифференциальной термопары

Здесь дифференциальная термопара 1 и 2, (два термоэлемента, для инертного и испытуемого материалов, подключенные встречно, с общим плюсом) будет выдавать термо ЭДС разности температур, экзо и эндо термических реакций. Третий термоэлемент - для измерения температуры в печи.

#### 4 ОПУБЛИКОВАНИЕ МОНОГРАФИИ

В рамках проводимой работы было запущено новое оборудование - «Thermoscan-2» (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 - «Thermoscan-2» (USB, ТГА модификация)

Установка для дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) предназначена для определения температуры и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образца в процессе нагрева. Таким образом, она может использоваться для исследования процессов стеклования, кристаллизации, полиморфных переходов, плавления, испарения, разложения, а также для определения температуры воспламенения и теплоты горения.

Установка рекомендована для оснащения научно-исследовательских и заводских и экспертных лабораторий (таблица 4.1). Принцип работы: изменение теплосодержания вещества при изменении температуры регистрируется на основе измерения разницы температур в исследуемом образце и в эталоне, в котором в исследуемом интервале

температур не происходит превращений. Изменение веса образца при изменении температуры определяется с помощью электронной системы непрерывного взвешивания.

Таблица 4.1 - Технические характеристики «Thermoscan-2» (USB, ТГА модификация)

Температурный диапазон измерений	25 ÷ 800 (1000) °С
Режим нагрева	Дискретный со скоростями нагрева: 0.5; 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10; 20 град/мин *
Сосудики для образцов	Кварцевые, объемом 0.5 см <sup>3</sup> *
Погрешность определения температур	±1 град
Точность определения величины тепловых эффектов	~3 Дж/г
Точность определения изменения веса образца	0.02 г
Сопряжение с компьютером	USB разъем
Подъем и опускание нагревательного элемента	Автоматическое
Управление температурным режимом, сбор данных и их обработка	С помощью специальной программы Thermoscan ® (требования к операционной системе: Windows XP, Vista, 7)
Питание прибора	220 В(±10%) 50 Гц
Максимальная потребляемая мощность	1000 Вт
Габариты прибора	430×180×740 мм
Вес прибора	~10 кг

По результатам работы подготовлено учебное пособие по проведению термического анализа для студентов, бакалавров и магистрантов.

Методическое пособие включает следующие разделы:

- Подготовка пробы для термического анализа;
- Получение и обработка дериватограмм;
- Расчет энергии активации процессов по методу Пилояна;
- Расчет теплового эффекта реакции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения динамики нагревания, разности температур между температурой печи и внутри изучаемых материалов, в рамках проводимых исследований, была восстановлена работаспособность дериватографов MOM Q-1500 и Q-1000 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей и усовершенствовано имеющееся оборудование, с использованием программ и экспериментальной установки состоящей из измерительного модуля МВА8, двух приборов ТРМ101, модуля сбора данных МСД200, преобразователя интерфейсов АС-4 и ПК.

В результате проводимых работ по усовершенствованию имеющегося оборудования разработана схема установки, имеющая такие положительные характеристики, как не сложная в повторении, приемлемая цена составляющих элементов, цифровая регистрация измерений в реальных единицах. Дополнительное, одновременное измерение и регистрацию температуры в печи.

Применение модуля МСД-200 упрощает процесс подготовки и проведения экспериментов, поскольку настроенная один раз установка позволяет производить опыты без повторного проведения настроек и применения ПК. Встроенные в модуле часы реального времени, и удобно построенная схема архивации на съемную карту памяти SD не требует специальных знаний и подготовки для использования установки персоналом. Для проведения очередного опыта и его анализа достаточно убедиться в наличии карты в модуле и включить установку, а по завершении отключить и снять карту для последующей обработки полученных данных на ПК.

Для изучения динамики нагревания, разности температур между температурой печи и температурой изучаемых материалов, было усовершенствовано имеющееся оборудование с использованием программного комплекса и экспериментальной установки, состоящей из измерителя-регулятора универсального восьмиканального, преобразователя интерфейса и конфигуратора. Собранный таким образом схема имеет такие характеристики, как высокая скорость опроса и записи, регистрация в Excel.

Таким образом, с помощью программного комплекса «Астра-4» выявлены и установлены основные конденсированные и газообразные фазы, существующие при выплавке комплексных ферросплавов. Данные расчеты находятся в согласии с данными дифференциально-термического анализа и могут в полной мере охарактеризовать все физико-химические процессы, проходящие при нагревании в шихтовых материалах.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. - 399 с.
- 2 Горшков В.С. Термография строительных материалов.- Москва, 1968. - 240 с.
- 3 Байсанов А.С., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж., Корсукова И.Я., Шайсултанов Е.С. Определение величины энергии активации фазовых превращений в железомарганцевых рудах //Тез. докл. межд. научно-практич. конф. «Академик Е.А. Букетов–ученый, педагог, мыслитель», посв.80-летию Е.А.Букетова. - Караганда, 23-24 марта 2005. - Т.3. - С. 76-81.
- 4 Шестак Я. Теория термического анализа //Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ.– М.: Мир, 1987. – 456 с.
- 5 Фиалко М.В. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1981. – 110 с.
- 6 Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: Наука, 1961. – С. 294.
- 7 Сванидзе Л.К., Сигуа Т.И., Загю Т.Н., Мосия Д.В. К вопросу определения кажущейся энергии активации термического разложения марганцевых минералов // Металлургия марганца: Тезисы докл. II Всес. совещ. - Тбилиси, 1977. – С. 22-23.
- 8 Оолитовые железные руды Лисаковского месторождения Кустанайской области и пути их использования. – М.: АН СССР, 1962. – 234 с.
- 9 Байсанов А.С., Кайралапов Е.Т., Санкай А.Н. и др. Исследование железных руд Лисаковского месторождения методом дифференциально-термического анализа //Материалы междунар. научно-практ. конф. «Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика», посв. 70-летию Ж.Н. Абишева. – Караганда, 2006. – С. 685-689.
- 10 Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. - Свердловск: ГНТИ, 1962. - т. 1. - 671 с.
- 11 Чуфаров Г.И., Авербух Б.Д., Татиевская Е.П., Антонов В.К. Замедляющее влияние газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов железа водородом и окисью углерода //Журн. физ. химия, 1954. - т. 28. - вып. 3. - С. 490-497.
- 12 Захаров А.Г., Вейшедель В.О., Лагутин С.В. Адсорбция и взаимодействия газов с металлургическими шихтами.– Алма-Ата: Наука, 1986. – 152 с.
- 13 Баймурзина Г.М. Исследование кинетики разложения гидратной влаги железных руд и концентратов //Повышение эффективности способов получения металлов и сплавов, создание новых материалов, технологий и машин, улучшение качества металлопродукции: Тез. 8-ой научн.-техн.конф. УПИ. – Свердловск, 1988. - С. 29.

14 Байсанов А.С., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж. и др. Изучение процесса восстановления оксидов железа и марганца в железомарганцевых рудах методом неизотермической кинетики //Технология производства металлов и вторичных материалов.- Темиртау: КарМетИ, 2005. - №1. - С 53-59.

15 Байсанов А.С., Рустембеков К.Т., Наурызбаева В.А., Самуратов Е.К. Темірлі-марганец кендеріндегі темір және марганецтің тотықсыздану процестерінің изотермиялық емес кинетика әдісімен зерттеу //Материалы междунар. научно-практ. конф. «Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика», посв. 70-летию Ж.Н. Абишева. – Караганда, 2006. – С. 690-693.

16 Паулик Ф., Паулик И., Эрдей Л. Дериwатограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Теоретические основы. Венгерский Оптический завод. Будапешт. 1974. 146с. с ил.

17 Четырехканальный микровольтовый регистратор. Инструкция по эксплуатации. Венгерский Оптический завод. Будапешт. 1974. 70с. с ил.

18 ДериwатографQ-1000. Правила применения. Венгерский Оптический завод. Будапешт. 1974. 130с. с ил.

19 Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: АН СССР, 1961. – 368 с.

20 Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. – М.: Недра, 1964. - 159с.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

1. Е.В. Корсукова, А.С. Байсанов. Изучение особенностей фазовых материалов выплавки традиционных и новых комплексных ферросплавов // Мат-лы междунаучно-практич. конф. «Наука и образование в Центральном Казахстане». - Караганда, 3 августа 2013 г. - С.133-137.
2. Кобабаев А. С., Байсанов А.С., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О., Нурумғалиев А.Х. Шихтовые материалы для выплавки комплексного сплава КАМС // Труды II Междунаучно-практич. конф. «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург, 2013.- С.212-214.
3. Кобабаев А. С., Байсанов А.С., Нурумғалиев А.Х., Торговец А.К., Самуратов Е.К. Дифференциально-термические исследования марганцевых шлаков и высокозольных углей // VII Междунаучно-практич. конф. «Научно – технический прогресс в металлургии». Темиртау, 2013. (в печати).
4. Кобабаев А.С., Байсанов А.С., Нурумғалиев А.Х., Торговец А.К., Самуратов Е.К. Дифференциально-термические исследования марганцевых шлаков и высокозольных углей //Труды научн.-практич. конф. «Инновационные технологии и проекты в горно-металлургическом комплексе, их научное и кадровое сопровождение. – Алматы, 2014. – С. 495-498.
5. Самуратов Е.К., Кобабаев А.С., Байсанов А.С., Толымбеков М.Ж., Нурумғалиев А.Х., Торговец А.К. Исследование электрофизических свойств высокоглиноземистых марганцевых шлаков выплавки ферросиликомарганца и ферромарганца //Материалы Республ. науч. журнала «Вестник Карагандинского государственного индустриального университета». – Темиртау, 2014. – С. 34-36.
6. Kobaev A.S., Baisanov A.S., Baisanov S.O., Nurumgaliev A.H., Torgovech A.K., Abilberikov A.A. Complete thermodynamic modeling of the system Al-Si-Ca-Mn-O-C on software complex "ASTRA-4". (в печати).



## КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН РАБОТ

По договору № 257 от 04 02 2014 года

### РГП на ПХВ «Карагандинский государственный индустриальный университет» МОН РК

**1.1 По приоритету:** Интеллектуальный потенциал страны.

**1.2 По подприоритету:** Фундаментальные исследования в области естественных наук.

**1.3 По теме:** Развитие и усовершенствование оборудования, принципов и методов проведения и обработки результатов термического анализа применительно к пиromеталлургическим процессам.

**1.4 Сумма проекта** 5000000 (пять миллионов) тенге.

### **2. Характеристика научно-технической продукции по квалификационным признакам и экономические показатели**

**2.1 Направление работы:** Разработка теоретических основ обработки результатов термического анализа применительно к пиromеталлургическим процессам.

**2.2 Область применения:** металлургия.

**2.3 Конечный конкретный результат:** новый метод обработки результатов термического анализа с одновременным получением кинетических и тепловых параметров различных физико-химических процессов, усовершенствование имеющегося оборудования.

**2.4 Патентоспособность:** будут поданы заявки на получение инновационного патента РК.

**2.5 Научно-технический уровень (новизна):** Будет установлен современный цифровой модуль, монтируемого на дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдей, который позволит при меньших затратах и вовлечении отечественных специалистов увеличить точность получаемых результатов термического анализа и уменьшить трудоемкость научно-исследовательских работ.

**2.6 Использование научно-технической продукции осуществляется:** исполнителем.

**2.7 Вид использования результата научной и (или) научно-технической деятельности:** разработка рекомендаций для дальнейшего экспериментального исследования и внедрения в производство.

Шифр задания, этапа	Наименование работ по Договору и основные этапы его выполнения	Срок выполнения		Ожидаемый результат
		начало	окончание	
1	Разработка метода исследования окислительно-восстановительных реакций, протекающих в различных металлургических процессах цветной и черной металлургии, методом термического анализа при непрерывном повышении температуры.	в течение года	в течение года	Будет разработана методика исследования и анализа термических эффектов различных металлургических процессов с одновременным получением кинетических данных при неизотермических условиях
2	Разработка программного комплекса по трансформации цифрового сигнала и математической обработке полученных данных	в течение года	в течение года	Будет разработана программа для трансформации цифрового сигнала и дальнейшей его математической обработке
3	Сборка и монтаж электронного модуля по перекодировке аналогового сигнала на цифровой на имеющихся дериватографах системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л. Эрдей	в течение года	в течение года	Будет собран и смонтирован электронный модуль по перекодировке аналогового сигнала в цифровой на дериватографе MOM Q-1500 и Q-1000 системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л. Эрдей
4	Опубликование монографии.	в течение года	в течение года	Будут обобщены ранее полученные и новые материалы по термограммам различных материалов в виде монографии.

От Заказчика:  
 Заместитель председателя  
 ГУ «Комитет науки Министерства  
 образования и науки РК»  
  
 Тулешов А.К.  
 м.п. 

От исполнителя:  
 Ректор РГП на ПХВ «Карагандинский  
 государственный индустриальный  
 университет» МОН РК  
  
 Ибатов М.К.  
 м.п. 