

ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 669.168

Т.И. Адам^{1*}, В.М. Шевко¹, Б.А. Лавров²

¹магистрант, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

¹д.т.н., профессор, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

²к.т.н., профессор, СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

*Автор для корреспонденции: imstarr@mail.ru

ДИАГРАММЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ СИСТЕМЫ СА-О-С

Аннотация

В работе представлены результаты термодинамического анализа системы Са–О–С, проведенного с использованием диаграмм парциальных давлений, процесса получения карбида кальция из фосфатно-кремнистого сырья. Применительно к химическим равновесиям между конденсированной (Са, СаО, СаС₂) и газовой (СО и СО₂) фазами в температурном интервале 1600–2100°С. Построены плоскостные и объёмные диаграммы парциальных давлений, отражающие условия образования карбида кальция как напрямую из СаО, так и через стадию образования металлического кальция. Найдена точка и линия инвариантного равновесия, описывающая взаимодействие трёх конденсированных и двух газообразных фаз. Установлено, что на область устойчивости карбида кальция влияет температура и отношение парциальных давлений СО₂/СО. Так увеличение значения $\lg P_{\text{CO}}$ уменьшает $\lg P_{\text{CO}_2}/\lg P_{\text{CO}}$, что приводит к образованию СаО. При уменьшении отрицательного значения $\lg P_{\text{CO}}$, отношение $\lg P_{\text{CO}_2}/\lg P_{\text{CO}}$ увеличивается, что способствует образованию СаС₂. Получено уравнение, описывающее влияние отношения парциальных давлений на температуру инвариантного равновесия. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия высокотемпературного синтеза карбида кальция и расширяют теоретические основы термической переработки кальцийсодержащего (в том числе фосфатного) сырья.

Ключевые слова: диаграмма парциальных давлений, температура, оксид кальция, карбид кальция, кальций, оксиды углерода.

Введение

Для переработки рядового и некондиционного фосфатного сырья разработан безшлаковый электротермический способ переработки с получением ферросилиция, карбида кальция и фозгонкой фосфора [1-3]. Процесс получения карбида кальция из фосфоритов фосфатно-кремнистых пород и фосфатизированных кремнией представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий ряд химических реакций, протекающих при высоких температурах, и происходит по реакции:



которая, с термодинамической точки зрения возможна при температуре $>1600^\circ\text{C}$ [3].

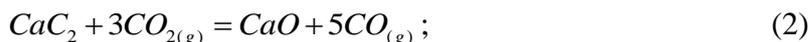
Для лучшего понимания механизма образования карбида кальция при его получении была построена диаграмма парциальных давлений (далее ДПД) системы Са-О-С с учетом конденсированных (Са, СаО, СаС₂ и газообразных – СО и СО₂) фаз. В системе Са-О-С также существует соединение СаСО₃. Однако из-за того, что процесс получения карбида кальция характеризуется высокими температурами, а карбонат кальция разлагается уже при температуре 900°С [4], при построении ДПД присутствие СаСО₃ не учитывалось.

Экспериментальная часть

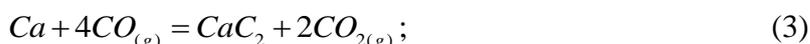
Диаграмма парциальных давлений была построена в плоскостном варианте в координатах $\lg p_{CO}-\lg p_{CO_2}$ и в объемном в координатах $\lg p_{CO_2}-\lg p_{CO}-T$. При построении ДПД использовался модуль Trp-Diagrams программы HSC-10.0 [5]. Алгоритм построения диаграмм парциальных давлений приведен в [6, 7].

На рис. 1 показаны ДПД системы Ca-O-C в координатах $\lg p_{CO_2} - \lg p_{CO}$ для 1600, 1700, 1800, 1900, 2000 и 2100°C. На диаграммах плоскость разделена тремя линиями моновариантного равновесия и точкой "a" инвариантного равновесия.

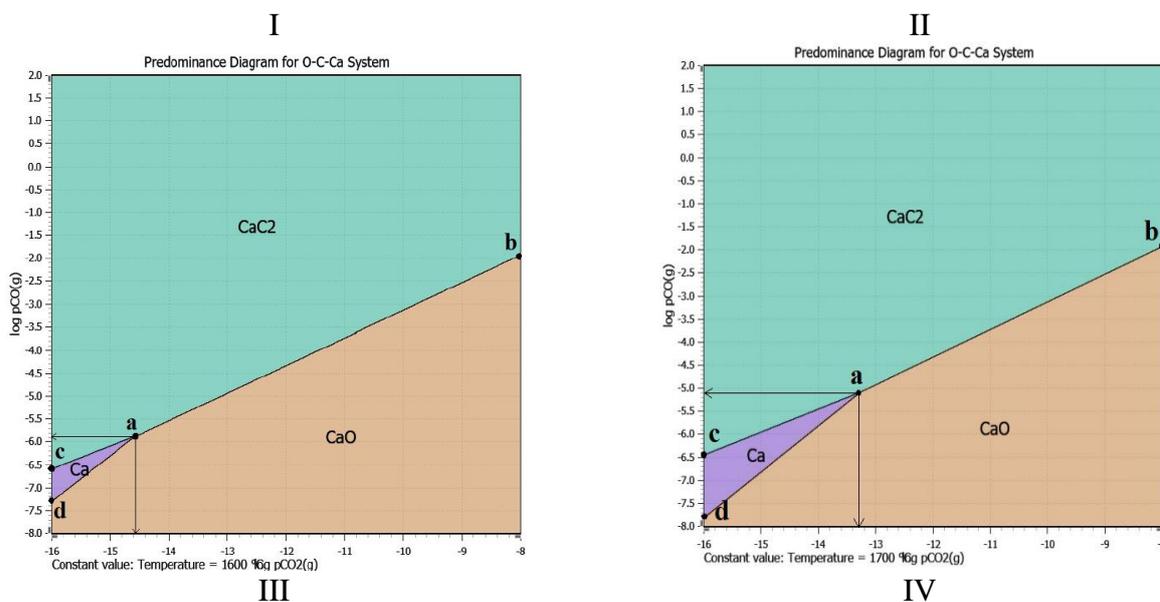
Линия ab характеризуется моновариантным равновесием с участием двух конденсированных фаз: CaO и CaC₂. Взаимодействие по этой линии происходит по реакции:



по линиям ac – происходит взаимодействие по реакциям:



а по линии ad – по реакции:



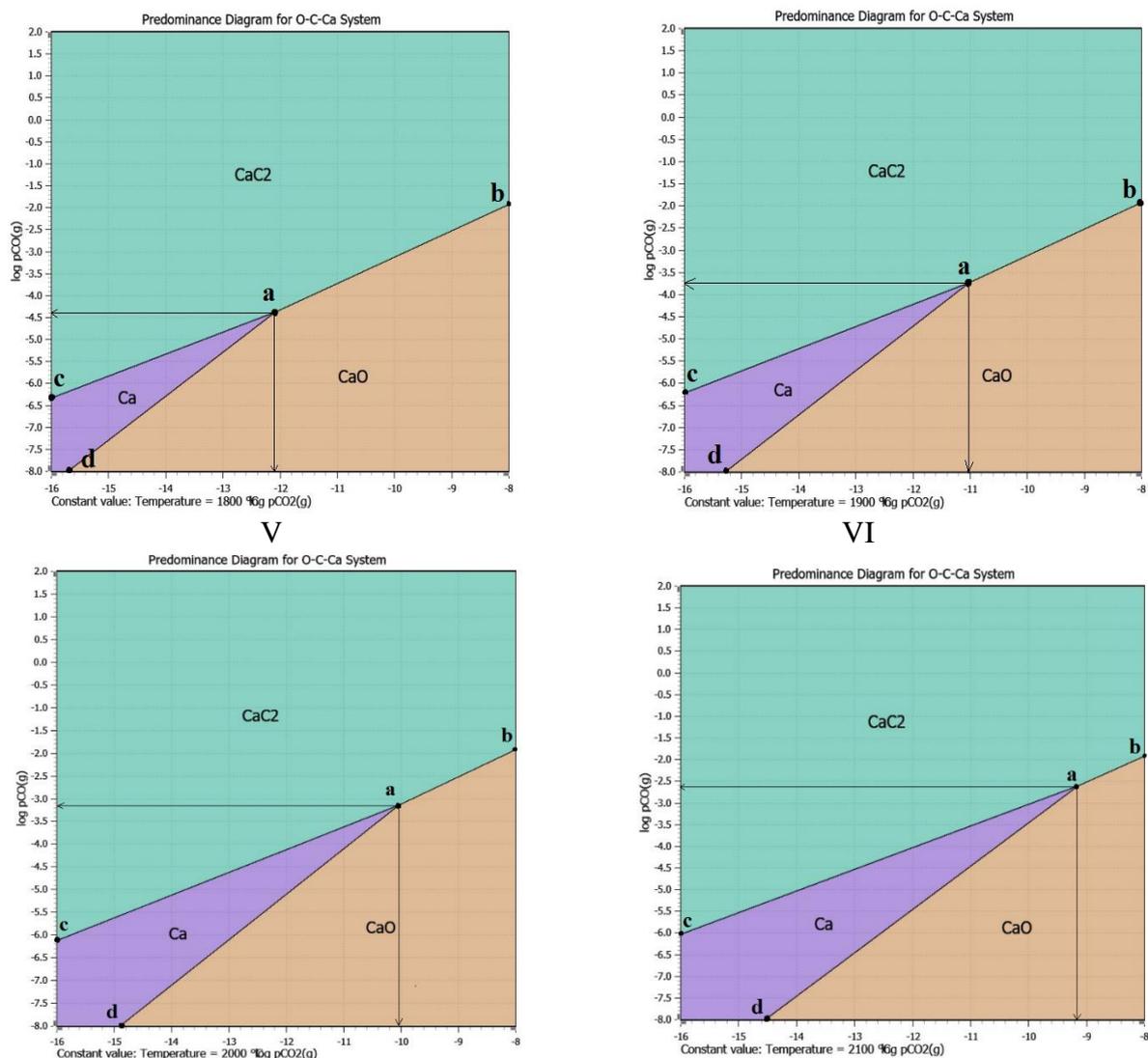


Рис. 1 - Диаграмма парциальных давлений системы Ca – O – C в координатах $\lg P_{CO_2}$ – $\lg P_{CO}$ при 1600°C (I), 1700°C (II), 1800°C (III), 1900°C (IV), 2000°C (V), 2100°C (VI).

В таблицах 1-3 показаны термодинамические параметры реакций 2-4, рассчитанные с использованием модуля Trp-Diagrams комплекса HSC-10 [5].

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакции $CaC_2 + 3CO_{2(g)} = CaO + 5CO_{(g)}$.

T, °C	ΔH , kJ	ΔS , J	ΔG , kJ	K	Log K
1600	20,119	284,987	-513,703	2,120E+014	14,326
1700	17,701	283,729	-542,139	2,255E+014	14,353
1800	15,257	282,521	-570,451	2,367E+014	14,374
1900	12,782	281,355	-598,644	2,457E+014	14,390
2000	10,269	280,224	-626,723	2,527E+014	14,403
2100	7,708	279,122	-654,690	2,579E+014	14,411

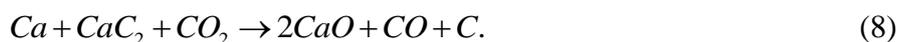
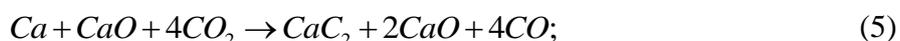
Таблица 2 – Термодинамические параметры реакции $Ca + 4CO_{(g)} = CaC_2 + 2CO_{2(g)}$.

T, °C	ΔH, kJ	ΔS, J	ΔG, kJ	K	Log K
1600	-385,913	-313,825	201,928	2,336E-006	-5,631
1700	-383,838	-312,746	233,257	6,676E-007	-6,175
1800	-381,687	-311,683	264,478	2,166E-007	-6,664
1900	-379,456	-310,632	295,594	7,841E-008	-7,106
2000	-377,138	-309,589	326,605	3,121E-008	-7,506
2100	-374,730	-308,553	357,512	1,350E-008	-7,870

Таблица 3 – Термодинамические параметры реакции $Ca + CO_2(g) = CaO + CO(g)$.

T, °C	ΔH, kJ	ΔS, J	ΔG, kJ	K	Log K
1600	-365,794	-28,839	-311,775	4,953E+008	8,695
1700	-366,137	-29,017	-308,882	1,505E+008	8,178
1800	-366,430	-29,162	-305,973	5,127E+007	7,710
1900	-366,674	-29,277	-303,050	1,927E+007	7,285
2000	-366,870	-29,365	-300,118	7,888E+006	6,897
2100	-367,021	-29,431	-297,178	3,481E+006	6,542

На рис. 1 показана точка «а» отражающая инвариантное равновесие, при котором взаимодействие происходит между тремя конденсированными веществами (Ca, CaO, CaC₂) и двумя газообразными (CO₂, CO). В точке инвариантного равновесия независимо от температуры взаимодействие описывается несколькими уравнениями химических реакций, например:



Из рис. 1 видно, что карбид кальция возможно получить двумя вариантами:

- 1) напрямую из CaO: $CaO \rightarrow CaC_2$;
- 2) из CaO через стадию образования Ca: $CaO \rightarrow Ca \rightarrow CaC_2$.

Граничные условия образования CaC₂ по первому варианту определяются координатами точки инвариантного равновесия, то есть точки «а».

В таблице 4 и рис. 2 показаны координаты точки «а» рис. 1, $\lg P_{CO_2}$ и $\lg P_{CO}$ и их отношения в зависимости от температуры.

Таблица 4 – Влияние температуры на парциальные давления CO₂ и CO, и их отношения в точке инвариантного равновесия.

Параметр	Температура, °С					
	1600	1700	1800	1900	2000	2100
$\lg P_{CO}$	-5,9	-5,2	-4,5	-3,7	-3,15	-2,7
$\lg P_{CO_2}$	-14,6	-13,3	-12,1	-11	-10,1	-9,1
$\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}$	2,475	2,557	2,688	2,973	3,2	3,37

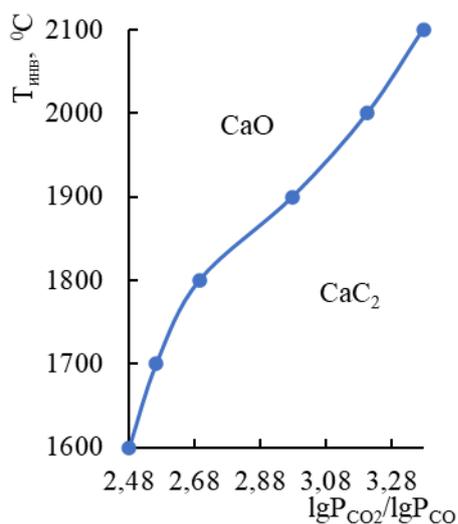


Рис. 2 – Влияние температуры на отношение $\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}$ в точке инвариантного равновесия.

$$T_{инв} = -32726 + 34334 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}) - 1439 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO})^2 + 1281,1 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO})^3 \quad (9)$$

Эта линия делит плоскость на две области: область существования CaO и область существования CaC₂. В точке «а» при постоянной температуре и $\lg P_{CO_2}$ увеличение значения $\lg P_{CO}$ уменьшает $\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}$, что приводит к образованию CaO. При уменьшении отрицательного значения $\lg P_{CO}$, отношение $\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}$ увеличивается, что способствует образованию CaC₂.

На рис. 3 показана объемная диаграмма парциальных давлений в координатах $\lg P_{CO_2}$ - $\lg P_{CO}$ - T.

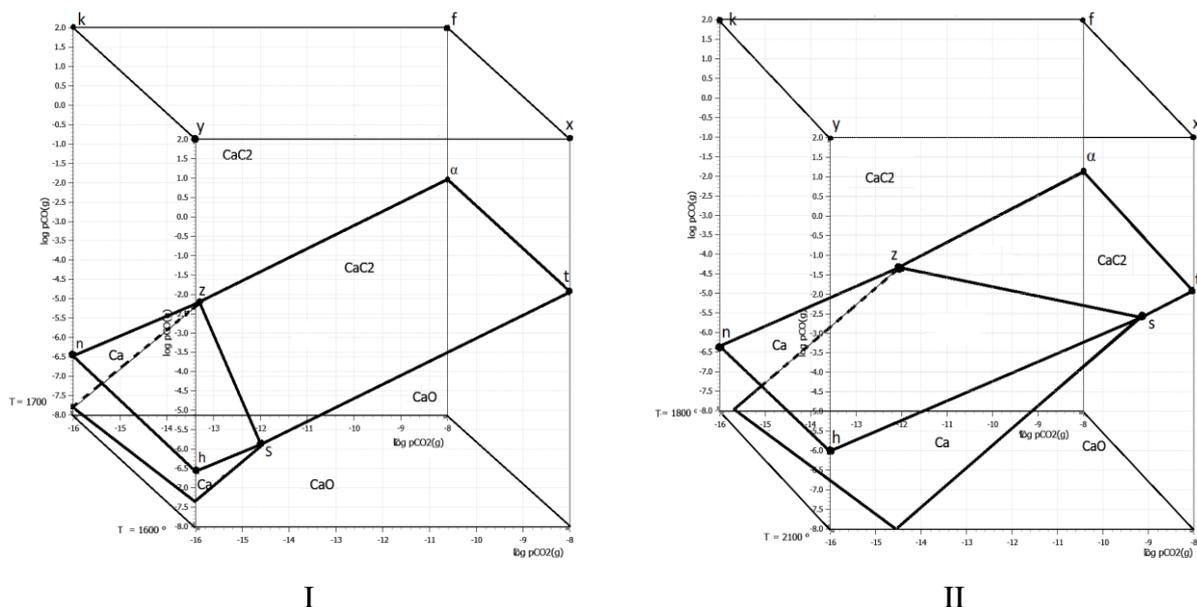


Рис. 3 – Объемная диаграмма парциальных давлений в координатах $\lg P_{CO_2}$ – $\lg P_{CO}$ – T в температурном интервале 1600-1700⁰C (I) и 1800-2100⁰C (II).

На диаграмме фазы Ca, CaO, CaC₂ представляются объемами различной конфигурации. Например, в температурном интервале 1800-2100⁰C фаза CaC₂ представлена объемной фигурой kfxunzotsh. При этом инвариантное равновесие представляется линией zs.

Выводы

- на области существования карбида кальция в системе, состоящей из CaO, CaC₂, Ca, CO и CO₂, влияет отношение парциальных давлений CO₂/CO и температура;
- найдены условия моновариантных равновесий между Ca и CaC₂, Ca и CaO, CaO и CaC₂ и инвариантного равновесия между Ca, CaC₂, CaO в присутствии CO и CO₂ в температурной области 1600-2100⁰C;
- установлено уравнение влияния отношения парциального давления CO₂ к CO на температуру инвариантного равновесия:

$$T_{инв} = -32726 + 34334 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}) - 1439 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO})^2 + 1281,1 \cdot (\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO})^3 \quad (R^2 = 0.9985);$$

- при постоянной температуре в системе CaO-CaC₂-CO-CO₂ найдено значение $\lg P_{CO_2} / \lg P_{CO}$ превышение которого позволяет получить CaC₂, а уменьшение – CaO.

Список литературы

1. Шевко В.М., Утеева Р.А., Бадикова А.Д., Каратаева Г.Е. Комплексная электротермическая переработка фосфоритов с получением ферросплава, карбида кальция и возгонкой фосфора: (монография). - Шымкент: ЮКУ им.М.Ауэзова, 2024. -200 с.
2. Патент на полезную модель №8853 KZ Способ переработки рядового фосфорита электроплавкой /Шевко В. М., Утеева Р.А., Бадикова А. Д., Айткулов Д.К., Лавров Б.А. опубл. 16.02.2024
3. V. Shevko, T. Adam, A. Badikova, M. Iskandirov. Theoretical and Experimental Substantiation for the Production of Siliceous Ferroalloy and Calcium Carbide from High-Silica Phosphorites. Mathematical Modelling of Engineering Problems. - 2025. - №2. - pp. 709-718.
4. Табунщиков Н.П. Производство извести. - М.: Химия, 1974. - 240 с.
5. Roine A. HSC Chemistry Software, Metso Outotec, Pori 2021. Доступно на: www.mogroup.com/hsc (дата обращения: 12.02.2024)

6. А. С. Пашинкин, М. М. Спивак, А. С. Малкова. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии / — Москва: Металлургия, 1984. — 159 с.
7. Шевко В.М., Айткулов Д.К., Синельников И.П. Использование метода диаграмм парциальных давлений в металлургии / Учебное пособие, -Шымкент: Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова, 2023. – 128 с.

References

1. Shevko V.M., Uteeva R.A., Badikova A.D., Karataeva G.E. Kompleksnaja jelektrotermicheskaia pererabotka fosforitov s polucheniem ferrosplava, karbida kal'cija i vozgonkoj fosfora: (monografija). - Shymkent: JuKU im.M.Aujezova, 2024. -200 s.
2. Patent na poleznuju model' №8853 KZ Sposob pererabotki rjadovogo fosforita jelektroplavkoj /Shevko V. M., Uteeva R.A., Badikova A. D., Ajtkulov D.K., Lavrov B.A. opubl. 16.02.2024
3. V. Shevko, T. Adam, A. Badikova, M. Iskandirov. Theoretical and Experimental Substantiation for the Production of Siliceous Ferroalloy and Calcium Carbide from High-Silica Phosphorites. Mathematical Modelling of Engineering Problems. - 2025. - №2. - pp. 709-718.
4. Tabunshnikov N.P. Proizvodstvo izvesti. - M.: Himija, 1974. - 240 s.
5. Roine A. HSC Chemistry Software, Metso Outotec, Pori 2021. Dostupno na: www.mogroup.com/hsc (data obrashhenija: 12.02.2024)
- A. S. Pashinkin, M. M. Spivak, A. S. Malkova. Primenenie diagramm parcial'nyh davlenij v metallurgii / — Moskva: Metallurgija, 1984. — 159 s.
6. Shevko V.M., Ajtkulov D.K., Sinel'nikov I.P. Ispol'zovanie metoda diagramm parcial'nyh davlenij v metallurgii / Uchebnoe posobie, -Shymkent: Juzhno-Kazahstanskij universitet im. M.Aujezova, 2023. – 128 s.

Т.И. Адам^{1*}, В.М. Шевко¹, Б.А. Лавров²

¹магистрант, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

¹д.т.н., профессор, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

²к.т.н., профессор, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Ресей

*Корреспондент авторы: imstarr@mail.ru

СА-О-С ЖҮЙЕСІНІҢ ІШНАРА ҚЫСЫМ ДИАГРАММАЛАРЫ

Түйін

Бұл мақалада фосфат-кремнийлі шикізаттан кальций карбидін алу процесіне арналған Са–О–С жүйесінің термодинамикалық талдауының нәтижелері ұсынылған. Талдау 1600–2100 °С температура аралығындағы конденсацияланған (Са, СаО, СаС₂) және газ тәріздес (СО және СО₂) фазалар арасындағы химиялық тепе-теңдіктерді қамтиды. Кальций карбидінің СаО-дан тікелей немесе алдымен металл кальций түзе отырып алыну шарттарын сипаттайтын жазықтықты және кеңістіктік парциалдық қысым диаграммалары тұрғызылды. Үш конденсацияланған және екі газ тәріздес фазалар арасындағы әрекеттесуді сипаттайтын инвариантты тепе-теңдік нүктесі мен сызығы анықталды. Кальций карбидінің тұрақтылық аймағына температура мен СО₂/СО парциалдық қысымдарының арақатынасы әсер ететіні анықталды. lgPCO мәні артқанда lgPCO₂/lgPCO қатынасы азайып, СаО түзілуі күшейеді; ал lgPCO мәні азайғанда бұл қатынас артып, СаС₂ түзілуіне қолайлы жағдай туады. Инвариантты тепе-теңдік температурасына парциалдық қысымдар қатынасының әсерін сипаттайтын теңдеу алынды. Алынған нәтижелер кальций карбидін жоғары температурада синтездеу жағдайларын оңтайландыруға және кальций құрамды (соның ішінде фосфатты) шикізатты термиялық өңдеудің теориялық негіздерін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Кілттік сөздер: парциалды қысым диаграммасы, температура, кальций оксиді, кальций карбиді, кальций, көміртегі оксидтері.

T.I. Adam^{1*}, V.M. Shevko¹, B.A. Lavrov²

¹Master's Student, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan

¹Dr.Tech.Sci., Professor, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan

²Cand.Tech.Sci., Professor, St. Petersburg State Technical University(TU), Saint Petersburg, Russia

*Corresponding author's email: imstarr@mail.ru

PARTIAL PRESSURE DIAGRAMS OF THE CA-O-C SYSTEM

Abstract

This paper presents the results of a thermodynamic analysis of the Ca–O–C system carried out using partial pressure diagrams in the context of calcium carbide production from phosphate–siliceous raw materials. The analysis focuses on chemical equilibria between condensed phases (Ca, CaO, CaC₂) and gaseous phases (CO and CO₂) within the temperature range of 1600–2100 °C. Both planar and volumetric partial pressure diagrams were constructed to reflect the conditions for calcium carbide formation, either directly from CaO or via the intermediate formation of metallic calcium. An invariant point and line were identified, describing the interaction of three condensed and two gaseous phases. It was established that the stability region of calcium carbide is influenced by temperature and the partial pressure ratio CO₂/CO. An increase in lgPCO reduces the lgPCO₂/lgPCO ratio, favoring CaO formation; conversely, a decrease in lgPCO increases the ratio, promoting CaC₂ formation. An equation was derived to describe the relationship between the partial pressure ratio and the temperature of invariant equilibrium. The obtained results allow for optimization of high-temperature calcium carbide synthesis and expand the theoretical foundation of thermal processing for calcium-containing (including phosphate) raw materials.

Keywords: partial pressure diagram, temperature, calcium oxide, calcium carbide, calcium, carbon oxides.