

УДК 544.31

*А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н. ШАБАНОВА, С. В. ЛЕВАДНАЯ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ
CaO – CoO – Al₂O₃**

Розраховані вихідні термодинамічні константи (ентальпія, ентропія, коефіцієнти рівняння теплоємності) і сформована термодинамічна база даних алюмокобальтової шпінелі CoAl_2O_4 і потрійної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, які базуються в трикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Встановлено термодинамічну перевагу утворення потрійної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в трикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. За результатами проведених розрахунків в системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ потрійна сполука $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ буде утворюватися тільки після утворення бінарних сполук CaAl_2O_4 і $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ у присутності оксиду кобальту, що буде негативно позначатися на міцності глиноземних цементів, одержуваних на основі кобальтвмісних відходів.

Ключові слова: глиноземний цемент, кобальтвмісні відходи, термодинамічні константи, алюмокобальтова шпінель, потрійна сполука, вільна енергія Гіббса, ймовірність утворення.

Расчитаны исходные термодинамические константы (энтальпия, энтропия, коэффициенты уравнения теплоемкости) и сформирована термодинамическая база данных алюмокобальтовой шпинели CoAl_2O_4 и тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, базирующихся в трехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Установлена термодинамическая предпочтительность образования тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в трехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. По результатам проведенных расчетов в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ тройное соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ будет образовываться только после образования бинарных соединений CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ в присутствии оксида кобальта, что будет негативно сказываться на прочностных характеристиках глиноземистых цементов, получаемых на основе кобальтсодержащих отходов.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, кобальтсодержащие отходы, термодинамические константы, алюмокобальтовая шпинель, тройное соединение, свободная энергия Гиббса, вероятность образования.

The possibility of using a cobalt-containing catalyst in the raw meal for alumina cement with a content of 80 wt. % Al_2O_3 and 20 wt. % CoO . From this point of view, it is expedient to study in detail the structure of the three-component $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system, which is the physicochemical basis for the development of alumina cement compositions based on the submitted waste. The initial thermodynamic constants (enthalpy, entropy, heat capacity equation coefficients) are calculated and the thermodynamic database of alumina&cobalt spinel CoAl_2O_4 and triple compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, which are based in the three-component $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system, is formed. The thermodynamic preference for the formation of the triple compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ in the three-component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ is established. Based on the results of the calculations performed in the $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system, the ternary compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ will be formed only after the formation of the binary compounds CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ in the presence of cobalt oxide, which will negatively affect the strength characteristics of the alumina cements obtained from cobalt-containing waste. The data obtained can be used in the study of multicomponent systems containing the test compound.

Keywords: alumina cement, cobalt-containing waste, thermodynamic constants, alumina-cobalt spinel, triple compound, Gibbs free energy, probability of formation.

Введение. В настоящее время растет потребность в цементах, обладающих высокой прочностью и быстрым ее набором при твердении, а бетоны на их основе имеют высокие показатели по плотности, стойкости в агрессивных средах, жаростойкости, могут работать в агрегатах при повышенных температурах и давлении.

К таким вяжущим относится глиноземистый цемент. Применение глиноземистого цемента ограничено его высокой стоимостью.

Весомой задачей, стоящей перед промышленностью Украины, в том числе и цементной, является разработка ресурсоэнергосберегающих технологий производства строительных материалов.

Для решения указанных задач могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов отходы различных производств.

Учитывая, что многие отходы по своему химическому составу и техническим свойствам близки к природному сырью, применение в производстве строи-

тельных материалов промышленных отходов позволит снизить материальные затраты на производство готовой продукции.

Анализ состояния вопроса. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глиноземистого цемента отработанного кобальтсодержащего катализатора с содержанием 80 масс. % Al_2O_3 и 20 масс. % CoO . С этой точки зрения целесообразным является детальное изучение строения трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, которая является физико-химической основой разработки составов глиноземистых цементов на основе представленных отходов.

Субсолидусное строение системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, было изучено в [1], где на основании проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований было установлено наличие в исследуемой системе трехкомпонентного соединения состава $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$.

Поэтому целью настоящего исследования является термодинамическая оценка вероятности образования состава $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$.

Экспериментальная часть. По данным [1 – 2] соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ характеризуется ромбической кристаллической решеткой с параметрами ячейки: $a = 0,514$ нм; $b = 1,677$ нм; $c = 1,071$ нм, пространственная группа $\text{Pbc}2_1$. Температура плавления трехкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в соответствии с данными авторов [2] составляет 1530 К.

Для проведения термодинамической оценки вероятности образования соединения необходимы следующие исходные данные: ΔH^0_{298} – изменение энтальпии образования соединения при 298 К; S^0_{298} – энтропия вещества при 298 К; ΔG^0_{298} – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры.

В работе [2] расчетным путем установлены стандартные термодинамические характеристики для соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$:

$$\Delta H^0_{298,15} = -5525,2 \pm 5,8 \text{ кДж/моль}$$

и

$$S^0_{298,15} = -321,4 \pm 3,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Поскольку для трёхкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ отсутствуют литературные данные относительно коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры, необходимо было произвести соответствующие расчеты.

Также в литературе отсутствуют данные относительно коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединения CoAl_2O_4 .

Для расчета коэффициентов уравнения зависимости $C_p = f(T)$ использовали метод Н.А. Ландия [3].

В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. В результате расчетов, были выведены уравнения зависимости теплоемкости от температуры, имеющее вид:

- для CoAl_2O_4

$$C_p = 154,71 + 22,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - 36,91 \cdot 10^{-5} \cdot T^2,$$

- для $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$

$$C_p = 399,28 + 67,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 45,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры для соединений представлена на рисунке 1.

Как видно из полученных результатов, кривые зависимости теплоемкости для CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ при температурах выше 600 К имеют практически линейный характер, что указывает на малое влияние температурных параметров при образовании соединений.

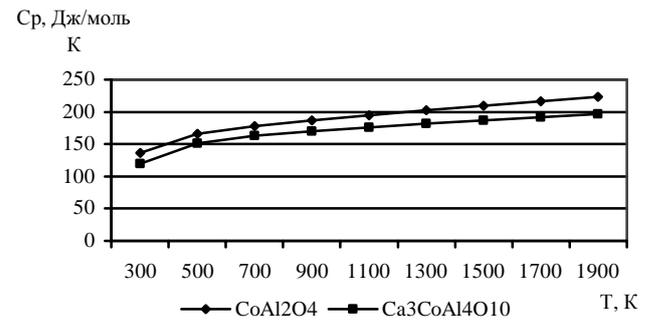


Рис. 1 – Зависимость теплоемкости соединений CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ от температуры

Наличие изгиба в интервале температур 298 – 600 К, по-видимому, связано с интенсивным взаимодействием между исходными компонентами сырьевой смеси при образовании соединений.

Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются в первом приближении. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимо проведение калориметрических измерений.

Результаты и обсуждение. Для определения вероятности образования тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ были проведены термодинамические расчеты зависимости свободной энергии Гиббса в температурном интервале 800 – 2000 К.

Исходные данные для проведения термодинамического расчёта представлены в таблице 1.

Расчет проводился по методикам, приведенным в работе [4]. Рассмотрены реакции образования трехкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из исходных сырьевых материалов: чистых оксидов кальция, алюминия и кобальта. Также была рассчитана вероятность образования $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из бинарных соединений $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaAl_2O_4 и оксида кобальта, поскольку соединение локализуется в соответствующем треугольнике системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$:



Результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для анализируемых реакций, представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Исходные термодинамические данные

| Соединение | $-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К | | | Источник |
|---|-----------------------------------|----------------------------|--|----------------|-----------------|----------|
| | | | a | $b \cdot 10^3$ | $-c \cdot 10^5$ | |
| CaO | 635,55 | 39,75 | 48,83 | 4,52 | 6,53 | [4] |
| CoO | 238,9 | 52,97 | 48,28 | 8,535 | -1,67 | [5] |
| Al ₂ O ₃ | 1675,61 | 50,92 | 114,77 | 12,803 | 35,44 | [4] |
| Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | 19414,43 | 1044,74 | 1263,4 | 274,05 | 231,28 | [4] |
| CaAl ₂ O ₄ | 2327,06 | 114,22 | 150,67 | 41,76 | 33,3 | [4] |
| Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ | 5525,2 | 321,4 | 154,716* | 22,343* | 36,905* | [2] |

(*) – расчетные значения

Таблица 2 – Изменение величины свободной энергии Гиббса для реакций (1) и (2)

| T, К | ΔG , кДж/моль, для реакции | |
|------|------------------------------------|---------|
| | (1) | (2) |
| 800 | -57,51 | -175,56 |
| 1000 | -59,53 | -176,01 |
| 1200 | -61,17 | -176,54 |
| 1400 | -62,67 | -177,15 |
| 1600 | -64,19 | -177,81 |
| 1800 | -65,84 | -178,51 |
| 2000 | -67,71 | -179,24 |

Анализ расчетов показал термодинамическую предпочтительность образования тройного соединения из бинарных соединений по сравнению с его образованием из исходных веществ. Таким образом, в системе CaO – CoO – Al₂O₃ тройное соединение Ca₃CoAl₄O₁₀ будет образовываться только после образования бинарных соединений CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в присутствии оксида кобальта, что будет негативно сказываться на прочностных характеристиках глинозёмистых цементов, получаемых на основе отходов.

Из этого следует, что для выбора оптимальной области необходимо дополнительное исследование субсолидусного строения системы CaO – CoO – Al₂O₃ в присутствии и отсутствии тройного соединения.

Заключение.

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных тройного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀ трехкомпонентной системы CaO – CoO – Al₂O₃, что позволит использовать полученные данные при изучении мно-

гокомпонентных систем, содержащих исследуемое соединение.

Список литературы

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. *Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and the Crystal Structure of Novel Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Solid State Chem., 2002, Vol. 166, No 1, pp. 191 – 196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. *Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and Gibbs Energy of Formation of Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Phase Equilibria and Diffusion, 2009, Vol. 30, No 1, pp. 2 – 11.
- Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н. А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
- Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с
- Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

References (transliterated)

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. *Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and the Crystal Structure of Novel Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Solid State Chem., 2002, Vol. 166, No 1, pp. 191 – 196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. *Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and Gibbs Energy of Formation of Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Phase Equilibria and Diffusion, 2009, Vol. 30, No 1, pp. 2 – 11.
- Landija N. A. *Raschet vysokotemperaturnykh teploemkostej tverdykh neorganicheskikh veshchestv po standartnoj jentropii* [Calculation of high-temperature heats of solid inorganic substances by standard entropy]. Tbilisi, AN GruzSSR Publ., 1962, 223 p.
- Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosjan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Strojizdat Publ., 1986, 408 p.
- Tret'jakov Ju. D. *Tverdogfaznye reakcii* [Solid-phase reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 360 p.

Поступила (received) 25.09.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічні константи деяких сполук системи CaO – CoO – Al₂O₃ / А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова, С. В. Левадна, Т. В. Школьнікова // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 98 – 101. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамические константы некоторых соединений системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова, С. В. Левадная, Т. В. Школьниковна // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 98 – 101. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic constants of some compounds of the $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / A. N. Korohodska, G. N. Shabanova, S. V. Levadnaya, T. V. Shkolnikova // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 98 – 101. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Корогодська Алла Миколаївна – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Корогодская Алла Николаевна – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Korohodska Alla Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Senior Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Шабанова Галина Николаевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Shabanova Galina Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Professor, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Левадна Світлана Вікторівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Левадная Светлана Викторовна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Levadnaya Svetlana Viktorovna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Graduate Student, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Школьниковна Тетяна Василівна – кандидат технічних наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

Школьниковна Татьяна Васильевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры общей и неорганической химии; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

Shkolnikova Tatiana Vasilevna – Candidate of Technical Sciences (PhD.), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Department of General and Inorganic Chemistry; tel.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net