рой магнетоплюмбия $MFe_{12}O_{19}$ (M = Pb, Sr, Ba), а также ферритов бария // ЖНХ. –1992. - Т.66, вып.7. – С. 2578-2581. **6.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 350 с. **7.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И.* Термодинамическая оценка образования ферритов бария // Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье». – Харьков: ХГПУ. - 1998. – Вып.6, ч. 3. – С.35-40. **8.** *Глушко В.П.* Термические константы веществ. - М.: Изд. АН СССР. –1979. – Вып. 9. – 574с. **9.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с. **10.** *Пащенко В.П., Капустин Н.П., Литвинова О.Г.* Кинетика и механизм образования гексаферрита бария. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. –1980. – Т.16, № 1.–С.138-141. **11.** *Ахметов Т.Г.* Химия и технология соединений бария.- М.: Химия, 1974.–132 с. **12.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В.* Термодинамика твердофазовых реакций в системы $BaO – Fe_2O_3$ // Тезисы докл. VII Междунар. конф. «Высокотемпературная химия силикатов и окислов». – СПб. – 1998. – С.153.

Поступила в редколлегию 11.10.06.

УДК 544.344.3, 544.971

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***Е.В. ХРИСТИЧ***,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук, ***Ф.А. ВАСЮТИН***, канд. техн. наук,
Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, ***Е.М. ПРОСКУРНЯ***, канд. техн. наук,
В.В. ЛЕДЕНЕВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ SrO – BaO – TiO_2

У статті за допомогою різних методик розраховано вихідні термодинамічні константи: ентальпія ΔH^o_{298}, ентропія S^o_{298}, рівняння залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$, для деяких сполук системи SrO – BaO – TiO_2, що необхідно для проведення термодинамічного аналізу фазових рівноваг у зазначеній системі.

In article there were calculated output thermodynamic data: enthalpy ΔH^o_{298}, entropy S^o_{298}, dependence formula of heating capacity from temperature Cp = f(T) for some combinations of system SrO – BaO – TiO_2 by different methods. This is important for carrying out thermodynamic analysis of phase equilibriums in this system.

К настоящему времени накоплен значительный объем данных по конденсаторным сегнетокерамическим материалам на основе титаната бария, однако,

не позволяющий считать возможности этих материалов исчерпанными. Есть еще много резервных возможностей, как и нерешенных проблем по материалам в системе SrO – BaO – TiO_2, которые требуют решения и научного обоснования.

Для целенаправленного синтеза, прогнозирования свойств и процессов фазообразования сегнетокерамических материалов на основе системы SrO – BaO – TiO_2 требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений: ΔH°_{298} – изменение энтальпии образования соединений из элементов при 298 K; S°_{298} – энтропия соединения при 298 K; уравнение зависимости теплоемкости в температурном интервале существования соединения $C_p = f(T)$. В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для некоторых соединений этой системы, нами рассчитаны исходные термодинамические константы для титанатов бария и стронция.

В сечении $SrTiO_3$ – $BaTiO_3$ установлена возможность образования непрерывных перовскитовых твердых растворов [1]. Температуры плавления соединений системы определены для Ba_2TiO_4 – 1820°C, $BaTiO_3$ – 1610 °C (плавятся конгруэнтно); $BaTi_2O_5$ – 1315 °C, $BaTi_4O_9$ – 1465 °C (плавятся инконгруэнтно). Титанат бария имеет 3 полиморфные модификации: тетрагональную, стабильную при комнатной температуре, которая в ходе фазового перехода при 120°C превращается в кубическую форму, стабильную до 1460 °C, после чего последняя переходит в гексагональную модификацию, стабильную до температуры плавления. Тетратитанат бария $BaTi_4O_9$ был впервые получен Сканави [1]. Ортосиликат стронция Sr_2TiO_4, плавящийся при 1860 ± 20°C, существует в двух полиморфных модификациях с точкой фазового перехода при температуре 1600 °C. Соединение $Sr_3Ti_2O_7$ устойчиво только до 1640 °C и при более высокой температуре разлагается на Sr_2TiO_4 и $SrTiO_3$, плавится конгруэнтно при 2040 ± 20 °C.

Термодинамические константы соединений Ba_2TiO_4, $SrTiO_3$ известны, их свойства изучены достаточно [2, 3]. В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для соединений: $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$, $Sr_3Ti_2O_7$; а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединений Sr_2TiO_4 и $BaTiO_3$.

В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования

ΔH^{o}_{298} титанатов бария и стронция определялись двумя способами. Первый способ – расчеты в соответствии методикой, предложенной в работе Морачевского А.Г. и Сладкого И.Б. [4]. Этот метод основан на допущении, что соединение можно представить в виде сложного оксида. Расчеты по второму способу проводились в соответствие с методикой С.Е. Лагздиня [5].

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых соединений системы $SrO – BaO – TiO_2$

Соединение	$-\Delta H^{o}_{298}$, кДж/моль		Среднее значение
	1 метод	2 метод	
$BaTi_2O_5$	2750,65	2573,54	2662,095
$BaTi_4O_9$	4943,19	4560,73	4751,96
$Sr_3Ti_2O_7$	3734,68	3818,19	3776,44

Расхождения полученных величин незначительны, что позволяет, в связи с отсутствием справочных данных по этим соединениям, использовать их в первом приближении для дальнейших расчетов.

Проведены расчеты стандартных энтропий для соединений $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$, $Sr_3Ti_2O_7$ согласно полуэмпирическим формулам Истмена и Яцимирского. Возможность использования таких методик для данного типа соединений указывается в работе Бережного А.С. [6]. Кроме того, были проведены расчеты стандартных энтропий соединений по формулам Вуда и Фрейзера [7], согласно которым энтропию соединения можно оценивать по совокупности значений энтропий, слагающих минерал оксидов, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты этих расчетов приведены в таблице 2.

Согласно методу разработанному Ландия Н.А. [8], были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$, приведенных в таблице 2. Необходимым условием для расчета принято наличие связи между теплоемкостями твердых соединений и их энтропиями. Расчет проводился по схеме, согласно которой соединения $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$, Sr_3Ti_2O не имеют полиморфных превращений, являются сложными кислородными соединениями, состоящими из твердых оксидов и плавящиеся инконгруентно (с разложением). Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 2

Стандартные энтропии некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO_2.

Соединение	S^o_{298}, Дж/моль·К					$T_{пл}$, К
	по Истмену	по Яцимирскому	по Вуду	по Фрейзеру	среднее	
$BaTi_2O_5$	184,724	173,5	168,01	168,99	173,55	1593
$BaTi_4O_9$	274,595	273,45	267,63	268,9	271,14	1713
$Sr_3Ti_2O_7$	266,73	266,312	266,44	267,57	266,76	1853

Таблица 3

Константы уравнений теплоемкости некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO_2

Соединение	C_p= f(T), Дж/моль·К			Интервал Температур,К
	a	$b \cdot 10^3$	$- c \cdot 10^{-5}$	
$BaTi_2O_5$	189,2	83,68	34,396	298-1593
$BaTi_4O_9$	291,75	68,62	64,14	298-2133
$Sr_3Ti_2O_7$	243,7	68,62	279,07	298-1853

Для соединений Sr_2TiO_4 и $BaTiO_3$, расчет уравнений зависимости теплоемкости от температуры производился по приведенной в работе [8] схеме (XII), как для соединений имеющих полиморфные превращения. Уравнения составлялись отдельно для низкотемпературной ветви (298 – $T_п$) и для высокотемпературной ветви ($T_п$ – $T_{пл}$), и имеют вид (Дж/моль· К):

для Sr_2TiO_4 $C_p = 360,87 – 64,43T$ (н) (298-1898 К)

$C_p = 298,86 – 31,78T$ (в) (1898-2133 К);

для $BaTiO_3$ $C_p = 85,5 + 44,35T$ (н) (298-1833 К)

$C_p = 391,46 – 123,43T$ (в) (1833-1889 К).

($T_п$ – температура первого полиморфного превращения).

Все термодинамические константы, полученные в данной работе расчетным путем, дают приближенные результаты из-за погрешностей соответствующих методик. По этим результатам можно составить представление о качественной стороне протекания процессов, более точные результаты могут дать расчеты термических констант, определенные в дальнейших исследованиях непосредственно в результате экспериментальных измерений.

Таким образом, в результате произведенных расчетов нами установлены исходные термодинамические константы для некоторых соединений системы

$SrO – BaO – TiO_2$, отсутствующие в справочной литературе и необходимые для проведения термодинамического анализа фазовых равновесий в отмеченной системе при создании новых материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами.

Список литературы: **1.** *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем // М.- Л.: «Наука». 1965. – 546с. **2.** *Глушко В.П.* Термические константы веществ // М.: Изд. АНСССР, Вып. IX, 1979 – 574 с. **3.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов // М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. **4.** *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии // М.: Металлургия, 1985.- 136 с. **5.** *Лагздиня С. Седмалис У., Вайвадс Д., Портман И.* Метод расчета термодинамических констант (ΔH^o_{298}, ΔG^o_{298}) // Изв. АН Латв.ССР: Серия химическая.- 1978. - № 3. – С.304-306. **6.** *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов // К.: Наукова думка, 1970.- 541 с. **7.** *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов // М.: Мир, 1981. – 180 с. **8.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии // Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962.–223с.

Поступила в редколлегию 15.10.06

УДК 541.678.686.01

В.В. ОЛІЙНИК, канд. техн. наук, УЦЗУ, м. Харків

ВТРАТИ НАФТОПРОДУКТІВ ПРИ ВИПАРІ ЇХ В НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ З РЕЗЕРВУАРІВ ЗІ СТАЦІОНАРНОЮ ПОКРІВЛЕЮ

Досліджені основні регламентовані втрати нафтопродукту при випарі їх в навколишнє середовище з резервуарів зі стаціонарною покрівлею. Запропоновані емпіричні залежності, які дозволяють визначати втрати при малих, великих диханнях та вентиляції газового простору резервуарів зі стаціонарною покрівлею.

Explored main specified loss oil of the productat evaporation them in surrounding ambience from reservoir with stationary roof. Offered empirical dependencies, which allow to define the loss under small, greater breathing and ventilations gas space reservoir with stationary roof.

Зберігання нафтопродуктів – один з важливих етапів у складній системі видобуток - переробка нафти, транспортування та зберігання нафтопродуктів. У процесі зберігання нафтопродуктів у наземних, та у меншому ступені в за-