Z. geol. Wiss., Berlin 340 (2012) 4/5: 245 – 251, 2 Abb., 6 Tab.

Calculation of Standard Thermodynamic Potentials of Natural Calcium Zeolites

Berechnung thermodynamischer Standardpotentiale natürlicher Calciumzeolithe

Оценка стандартных термодинамических потенциалов природных кальциевых цеолитов

Oleg Vyacheslavovich Yeriomin (Chita) & Georgy Alexandrovich Yurgenson (Chita)

Key words: Ca-zeolites, standard thermodynamic potentials, linear programming.

Abstract

Linear programming problems for Ca–Al–Si–O–H system have been formulated and solved to calculate standard enthalpies and Gibbs potentials of zeolites with unknown thermodynamic properties. The calculation is based on dual solutions of linear programming problems. The standard entropies have been estimated on the basis of calculated potentials. The presented method does not demand any information about the crystal structure of the minerals and it can be applied to any stoichiometric relation.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Berechnung des thermodynamischen Standardpotentials für Calciumzeolithe vorgestellt, die auf Lösungen des dualen Problems der linearen Programmierung basiert. Diese Lösungen stellen den Beitrag chemischer Elemente oder Oxide zusammengesetzter Minerale und Verbindungen des Systems Ca–Al–Si–O–H in Größen der Standardenthalpie und der Gibbsschen Energie dar (Abb. 1 und 2; Tab. 5 und 6).

Die Ergebnisse der Berechnungen sowie ihre vergleichende Analyse werden in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst. Der mittlere relative Fehler der mathematischen Schätzung der Parameter übersteigt nicht 1% für Calcium-Alumo-Gerüstsilikate mit gebundenem Wasser. Das Verfahren ergibt eine gute Übereinstimmung mit experimentallen Daten und den angewendeten numerischen Modellen.

Der vorgestellte Berechnungsalgorithmus ermöglicht es, konsistente Werte des thermodynamischen Standardpotentials für beliebige natürliche oder synthetische Calciumzeolithe zu erhalten. Tab. 4 enthält die mathematisch geschätzten Werte des Standardpotentials für einige natürliche Zeolithe mit unbekannter thermodynamischer Charakteristik.

Резюме

Предложен метод расчёта стандартных термодинамических потенциалов для кальциевых цеолитов на основе решений двойственных задач линейного программирования. Эти решения представляют собой вклад оксидных или элементных составляюших минералов и соединений системы Ca–Al–Si–O–H в значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса (рис. 1 и 2; таб. 5 и 6).

Результаты расчётов и их сравнительный анализ представленый в таблицах 1–3. Средняя относителная ошибка оценок не превышает одново процента для каркасных алюмосиликатов кальция со связанной водой. Метод даёт хорошее согласование с экспериментальными данными и используемыми численными моделями.

Предлагаемый алгоритм расёчта позволяет получить согласованные значения стандартных термодинамических потенциалов для любых прирородных или синтетических кальциевых цеолитов. Для ряда природных цеолитов с отсутствующими термодинамическими характеристиками приведены оценочные значения стандартных потенциалов (таб. 4).