

INTERAKCE BAYERITU A KYSELINY KŘEMIČITÉ V SLABĚ KYSELÉM PROSTŘEDÍ ZA NORMÁLNÍCH PODMÍNEK

The interaction of bayerite and silicic acid in slightly acid solutions under ambient conditions

Karel Vybíhal, Jiří Faimon

Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: kerberos-@post.cz, faimon@sci.muni.cz

Key words: bayerite, batch experiment, PHREEQC, saturation, silicic acid, sorption

Abstract

Interaction between bayerite, $Al(OH)_3$ and silicic acid, H_4SiO_4 , was studied in slightly acid solutions ($pH \sim 4.2$) at three Si/Al molar ratios (1:1, 1:3 and 1:5) under using of stirred batch reactors. The initial concentrations of H_4SiO_4 were $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ in all solutions. Two different concentrations of alkaline metals (K, Na), zero and $2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, were adjusted in the solutions. At the initial stage of experiment (0-2 days), the H_4SiO_4 concentrations quickly decrease to the roughly limit values, between 1.55×10^{-3} and $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. This decrease, relatively slight (from 5×10^{-5} to $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$) and rapid (from -8.10^{-6} to $-7.10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ day}^{-1}$), was linearly dependent on the bayerite content; it was interpreted as a (chemi)sorption of H_4SiO_4 on bayerite surface. At the advanced stages of experiment (2 – 200 days), the concentrations of H_4SiO_4 stagnated (the slopes of kinetic curves range from -7.10^{-8} to $+2.10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ day}^{-1}$). Therefore, despite the permanent supersaturation with respect to kaolinite ($SI_{kaolinite} < 3.60$), K-mica ($SI_{(K-mica)} < 4.49$ in the solutions containing K), and Na-beidellite ($SI_{Na-beidellite} < 3.27$ in the solutions containing Na), any expected reaction (some bayerite conversion into kaolinite, smectite or their precursors) was not proved. If such reaction runs, it is extremely slow under given conditions. Despite the limit values of aqueous Al in the majority of solutions, the bayerite saturation was not reached in any solution (the $SI_{bayerite}$ values ranged from -0.35 to -0.81 at the end of experiments). This phenomenon was interpreted as a modification of bayerite solubility product by the sorption of H_4SiO_4 . Both the initial slopes of kinetics curves for aqueous Al and the times needed for reaching the limit values of aqueous Al show that the rate of bayerite dissolution increases in the solutions containing Na and K ions.

Hliník, křemík, sodík a draslík, které jsou hojně zastoupeny v horninotvorných minerálech (živce, slídy), se uvolňují při zvětrávání primárních minerálů do vodného prostředí. Po dosažení přesycení z roztoků precipitují příslušné sekundární fáze v sekvenci hydroxidy hliníku (amorfní gely, bayerit, gibbsit), jílové minerály s poměrem Si:Al = 1:1 (amorfní gely/alofány, halloysit/imogolit, kaolinit) až po poměr Si:Al = 2:1 (smektity, slídy). O konečném složení sekundárních fází rozhoduje pH a aktivity kyseliny křemičité a kovů.

Cílem práce bylo přispět k hlubšímu porozumění interakcí mezi Al-fázemi a kyselinou křemičitou. Jako výchozí fáze byl zvolen bayerit, uměle připravený z roztoků $Al[OH]_4^-$ (po přidání čtyřnásobného objemu NaOH o koncentraci $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ k roztoku $AlCl_3$ o koncentraci $0,2 \text{ mol l}^{-1}$) reakcí s plynným CO_2 (vyvíjen v Kippově přístroji reakcí kalcitu s 15 % HCl). Vzniklý bayerit (byl potvrzen RTG-difrakcí, STOE, Stady P) byl pečlivě vyčištěn mnohonásobným promýváním destilovanou vodou (odstraněny ionty Na^+ a Cl^-). Roztok kyseliny křemičité byl připraven vytavením SiO_2 (křišťál) v 10-ti násobném množství bezvodého Na_2CO_3 . Po rozpuštění taveniny v deionizované vodě byl roztok zbaven iontů Na^+ na koloně se silně kyselým katexem v H^+ cyklu. Vlastní experimenty probíhaly v míchaných vsádkových reaktorech (PE nádoba o objemu 1 l, elektromagnetická míchačka, teflonové míchadlo, režim 15 min míchání a 15 min přestávka). Reakční směs byla tvořena suspenzí bayeritu a roztokem H_4SiO_4 (počáteční koncentrace $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) v molárním poměru Si/Al = 1:1, 1:3 a 1:5 bez a s přídatkem Na^+ ($\sim 0,002 \text{ mol l}^{-1}$ NaCl) a K^+ iontů ($\sim 0,002 \text{ mol l}^{-1}$ KCl). $pH = 4,2$ bylo nastaveno v roztocích přídatkem HCl (kolem $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$). Reaktory byly otevřeny okolní atmosféře. V určitých

časových intervalech (1-50 dnů) bylo měřeno pH a odebrány vzorky k chemické analýze. Vzorky byly filtrovány přes membránové filtry s jmenovitým průměrem pórů 50 nm a analyzovány metodou ICP-OES (Si, Al) a AAS (Na, K). Složení roztoků a indexy nasycení byly počítány za pomoci programu PHREEQC (Parkhurst – Appelo 1999). Rovnovážná konstanta $K = 10^{8,38}$ pro reakci $Al(OH)_3_{bayerit} + 3H^+ = Al^{3+} + 2H_2O$ byla vypočítána z Gibbovy volné energie vzniku bayeritu ($\Delta G_f^\circ = -1153 \text{ kJ mol}^{-1}$, viz Hemingway – Robie 1978) a Al^{3+}_{aq} iontu ($\Delta G_f^\circ = -489,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, viz Hemingway – Robie 1977).

V průběhu experimentů kolísalo pH roztoků mezi hodnotami 4,52 až 4,20. Jak ukázalo modelování v programu PHREEQC, lze tuto variabilitu vysvětlit změnami v koncentraci CO_2 ($p_{CO_2} \sim 10^{-3}$ až $10^{-3,1} \text{ atm}$). Na počátku interakce (první dva dny) došlo ve všech roztocích k lehkému poklesu koncentrací H_4SiO_4 (z $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ na $1,60 \cdot 10^{-3}$ až $1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Jak rychlost procesu (od -8.10^{-6} do $-7.10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$), tak celkový úbytek H_4SiO_4 (od 5.10^{-5} do 1.10^{-4} mol) byly přímo úměrné obsahu bayeritu. Tento pokles koncentrací interpretujeme jako chemisorpci H_4SiO_4 na povrch bayeritu. Vzhledem k tomu, že se povrch bayeritu v kyselém prostředí nabíjí kladně (izoelektrický bod bayeritu je $pH_{tep} \sim 8$, viz Albano – Garrido 2002) lze očekávat, že bude tento náboj chránit povrch před konkurenční sorpcí kationů. Navzdory tomuto předpokladu bylo sorbované množství H_4SiO_4 lehce ovlivněno přítomností kovů. Směrnice závislosti sorbované množství H_4SiO_4 vs. obsah bayeritu naznačují, že (na rozdíl od K^+ iontů) ionty Na^+ do jisté míry inhibují sorpci H_4SiO_4 . Koncentrace H_4SiO_4 po počátečním poklesu v podstatě stagnovaly (směrnice kinetických křivek kolísaly mezi -7.10^{-8} a $+2.10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$). Koncentrace Al

v průběhu experimentu rostly (díky rozpouštění bayeritu) s počáteční směrnici $2 \cdot 10^{-6}$ až $7 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ den⁻¹ (za přítomnosti alkalického kovu rychleji) a po 3 až 30 dnech se blížily k různým limitním hodnotám ($1,6 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ u experimentů s poměrem Si/Al 1:1 a $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ u poměrů 1:3 a 1:5). Navzdory limitním koncentracím nebylo dosaženo nasycení vzhledem k bayeritu. Jak ukazují speciální výpočty v programu PHREEQC, v závěru experimentů se pohyboval index nasycení SI_{bayerit} v rozmezí od -0,35 do -0,78. Tento fakt naznačuje, že sorbovaná H_4SiO_4 snižuje hodnotu rovnovážné konstanty pro rozpouštění bayeritu. Na rozdíl od výše uvedeného nenasyčení vzhledem k bayeritu byly všechny roztoky permanentně (od první hodiny experimentu) přesycené vzhledem ke kaolinitu (SI

= 1,07 až 3,60). Toto přesycení rostlo s obsahem bayeritu a s koncentrací kovů. Podobně byly přesyceny roztoky obsahující draslík vzhledem ke K-slídě (SI = 1,76 až 4,49) a roztoky obsahující sodík vzhledem k Na-beidellitu (SI = 0,81 až 3,27). Toto přesycení opět rostlo s obsahem bayeritu. Limitní hodnoty koncentrací H_4SiO_4 a Al při vysokém přesycení roztoků k výše uvedeným minerálním fázím nepotvrdily teoreticky předpokládanou transformaci bayeritu na kaolinit popř. smektity (resp. jejich málo krystalické verze, tzv. prekurzory). Pokud k takové transformaci dochází, je za daných podmínek (odpovídacích lehce acidifikovanému přírodnímu prostředí) extrémně pomalá.

Literatura:

- Albano, M.P. – Garrido, L.B. (2002): Rheological properties of Si_3N_4 , pseudoboehmite and bayerite coated Si_3N_4 suspensions with ammonium polyacrylate dispersant. – *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 117–128.
- Hemingway, B.S. – Robie, R.A. (1977): The entropy and Gibbs free energy of formation of the aluminum ion. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1402–1404.
- Hemingway, B.S. – Robie, R.A. (1978): Revised values for the Gibbs free energy of formation of $[Al(OH)_4]^-$, diaspore, boehmite and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solutions of several gibbsite samples. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1533–1543.
- Parkhurst, D.L. – Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geol. Surv. Water-Res. Investig. Report, 99–4259, 312 p.