

**ANALCIME DISSOLUTION AND SILICA PRECIPITATION IN ACIDS:  
EFFECTS OF ANIONS**

Abu Mokhtarul Hassan

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole


2007

502006

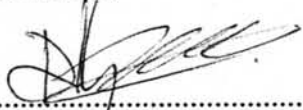
**Thesis Title:** Analcime Dissolution and Silica Precipitation in Acids:  
Effects of Anions  
**By:** Abu Mokhtarul Hassan  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Prof. H. Scott Fogler  
Asst. Prof. Pomthong Malakul  
Dr. Thammanoon Sreethawong

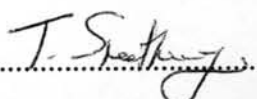
---


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

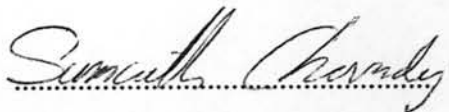
  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

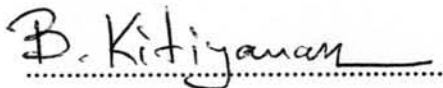
**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

  
.....  
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

  
.....  
(Prof. H. Scott Fogler)

  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

**ABSTRACT**

4871002063: Petrochemical Technology Program

Abu Mokhtarul Hassan: Analcime Dissolution and Silica  
Precipitation in Acids: Effects of Anions

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler, Asst. Prof. Pomthong  
Malakul, and Dr. Thammanoon Sreethawong. 35 pp.

Keywords: Zeolite; Analcime; Initial Dissolution Rate; Langmuir-Hinschelwood  
Rate Law; Silica Precipitation

Zeolites are a class of aluminosilicates often encountered during acid stimulation of sandstone reservoirs. Analcime is one such zeolite, which is found in the reservoirs of Gulf of Mexico in USA and elsewhere. In this work, kinetics of Analcime dissolution in different acids has been investigated using the method of initial rates. The results show that, irrespective of the type of acid used, the dissolution follows Langmuir-Hinschelwood rate law analogous to the Michaelis-Menten equation. Also, the rates at the same acid concentration are similar for all the acids, suggesting that the dissolution rate is dependent only on the  $[H^+]$  concentration. Another part of the study deals with polymerization of colloidal silica in very low pH conditions, which is encountered after analcime dissolution. The dissolution yields monosylic acid, which polymerizes and precipitates out of the solution after a definite lag time. The type of acid used has a strong influence on the lag time and the maximum silica concentration in solution (silica plateau height). The lag time and silica plateau height follow the same trend with different acids and their order of variation is,  $HNO_3 > HCl > HBr > HI > H_2SO_4$ .

## บทคัดย่อ

อานู มีออคคาร์ฮ์ ฮัคส์ตัน : กระบวนการละลายของอนาซิมและการตกตะกอนของซิลิกาในกรด: ผลของประจุลบ (Analcime Dissolution and Silica Precipitation in Acids: Effects of Anions) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ศ. เอ็ช สก็อต ฟอกเลอร์ และ อ. ดร. ธรรมนุญ ศรีทะวงศ์ 35 หน้า

ซีโอไลต์เป็นอลูมิโนซิลิเกตชนิดหนึ่งอันเกิดมาจากการกักเซาะแหล่งหินด้วยกรด อนาซิมเป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่งที่สามารถพบได้ในอ่าวเม็กซิโกในอเมริกาและที่อื่นๆ งานวิจัยนี้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการละลายของอนาซิมในกรดชนิดต่างๆ โดยใช้วิธีของอัตราเร่งเริ่มต้น ผลการทดลองพบว่า การละลายไม่ขึ้นกับชนิดของกรดที่ใช้และเป็นไปตามกฎอัตราแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ที่คล้ายคลึงกับสมการมิเชลลิส-เมนเทน (Michaelis-Menten) และการที่อัตราการละลายเท่ากันในกรดทุกชนิดที่ความเข้มข้นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าอัตราการละลายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโปรตอนเท่านั้น นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษากระบวนการโพลิเมอร์ไรเซชันของซิลิกาคอลลอยด์ที่ค่าความเป็นกรดต่ำมาๆ หลังจากการละลายอนาซิม ซึ่งพบว่า การละลายทำให้เกิดกรดโมโนซิลิสิก (monosylic acid) ซึ่งสามารถโพลิเมอร์ไรซ์และตกตะกอนออกจากสารละลายหลังจากเวลาแลก (lag time) ผลการทดลองพบว่า ชนิดของกรดมีผลอย่างมากต่อเวลาแลกและความเข้มข้นซิลิกาสูงสุดในสารละลาย โดยที่เวลาแลกและค่าคงที่ที่สูงที่สุดของซิลิกามีแนวโน้มเป็นไปในทางเดียวในกรดชนิดต่างๆ และมีลำดับดังนี้ กรดไนตริก > กรดคลอริก > กรดโบรมิก > กรดไอโอดิก > กรดซัลฟิวริก

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work is the result of continuous help and support of a number of individuals. First I would like to thank Professor Scott Fogler, my research advisor, who gave me the opportunity to work in his group for my thesis. His guidance has been the most invaluable part of this thesis. Equally crucial was the help I received from Elizabeth Wang with whom I worked for this project. Her insightful comments and critiques gave me the directions I needed. I am also thankful to the other Porous Media Research group members, Tabish, Michael, Hyun, Jason and Abdullah who were there for me whenever I needed. I would also like to thank with all due respect my co-advisors Dr. Malakul and Dr. Sreethawong for being so patient and kind in guiding me during the research. My heartfelt thanks to my thesis committee members as well, namely Dr. Chavadej and Dr. Kitiyanan for so kindly agreeing to be in the committee. In the end I would like to thank the entire PPC faculty and staff for their unrelenting support, especially Mr. Robert Wright and Miss Toy.

I am also grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
3.1 Materials	9
3.2 Equipment	9
3.3 Methodology	10
3.3.1 Initial Dissolution Rate Experiments	10
3.3.2 Silica precipitation experiments under base case conditions	11
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>12</b>
4.1 Initial Dissolution Rates of Analcime in Different Acids	12
4.2 Precipitation Experiments: Effects of Anions	17
4.2.1 Precipitation Experiments under Base Case Conditions	17
4.2.2 Experiments with Filtration of Undissolved Particles	19

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.3 Aluminum Facilitated Dissolution of Analcime	23
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	24
<b>REFERENCES</b>	27
<b>APPENDICES</b>	29
<b>Appendix A</b> Rate Calculation From Concentration Time Trajectories	29
<b>Appendix B</b> SEM Micrographs of Washed and Unwashed Analcime Particles in Sulfuric Acid	31
<b>Appendix C</b> SEM micrographs of Partially Dissolved Particles in Sulfuric Acid	32
<b>CURRICULUM VITAE</b>	35

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Kinetic parameters for Si and Al removal during analcime dissolution in different acids	13



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Analcime structure	3
2.2 Addition of fresh analcime to base case experiment to elucidate Al facilitated dissolution of analcime	5
2.3 Polymerization behaviour of silica	
3.1 Experimental setup	7
3.2 Experimental procedure	8
3.3 Trajectory of Silica concentration during base case conditions	9
4.1 Langmuir-Hinschelwood kinetics analogous to Michaelis-Menten equation	10
4.2 Hanes-Woolf Plot (linearized Michaelis-Menten equation)	11
4.3 Hanes-Woolf plot for analcime dissolution in HCl	11
4.4 Hanes-Woolf plot for analcime dissolution in HBr	12
4.5 Hanes-Woolf plot for analcime dissolution in HNO <sub>3</sub>	12
4.6 Rate Vs acid concentration for analcime in HBr	13
4.7 comparison of Silicon removal for different acid concentrations	14
4.8 comparison of Aluminum removal for different acid concentrations	14
4.9 Base Case experiment: Analcime dissolution in 8M HCl at 500 rpm and 5°C	15
4.10 Silica trajectories during analcime dissolution and silica precipitation in different acids	16
4.11 Aluminum trajectories during analcime dissolution and silica precipitation in different acids	17
4.12 SEM micrograph of unreacted analcime	18

4.13	Filtration of undissolved particles from nitric acid solution	18
4.14	SEM micrographs of the undissolved particles in nitric acid	20
4.15	SEM micrograph of undissolved particles in sulfuric acid	20
4.16	Si/Al ratio of the partially dissolved particles in nitric acid	21
5.1	Al facilitated dissolution model for analcime in HCl	23
5.2	Comparison of analcime dissolution in HCl with and without sodium sulphate	24
A1.1	Conc Vs time for Si and Al for analcime dissolution in 6M HBr	27
A1.2	Rate Vs [H <sup>+</sup> ] for analcime dissolution in HCl	28
A1.3	Rate Vs [H <sup>+</sup> ] for analcime dissolution in nitric acid	28
B1	SEM of unwashed particles partially dissolved in sulfuric acid during analcime dissolution	29
B2	SEM of washed particles partially dissolved in sulfuric acid during analcime dissolution	29
C1	SEM micrographs of partially dissolved analcime particles in the dissolution period	30
C2	SEM micrographs of analcime particles partially dissolved in sulfuric acid from the Silica plateau region	31
C3	SEM micrograph of analcime particles partially dissolved in sulfuric acid and coexisting with the precipitate	32