

Diss. ETH No. 12638

# **Cation Competition in Soil Materials: Adsorption Equilibria and Transport**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZÜRICH  
for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by  
VIJAY MOHAN VULAVA  
M. S., Univ. Maryland, College Park, USA  
born July 09, 1970  
citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Hans Sticher, examiner  
Prof. Laura Sigg, co-examiner

1998

# Abstract

Binding of major cations to subsurface natural porous media plays an important role in issues related to degradation of physical structure of the porous media. These major cations are also known to compete with strongly binding cations for sorbing onto the porous media. As a result, an accurate description of cation competition is required to be able to quantitatively predict fate and transport of contaminants in natural porous media. The primary objectives of this study were (i) to measure competitive adsorption of major cations,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Na}^+$  and a trace metal cation,  $\text{Cd}^{2+}$  to a natural soil material using simple batch techniques, (ii) to test the ability of simple (one-site) and complex (multi-site) phenomenological adsorption models to comprehensively describe adsorption data that span over several orders of magnitude in concentrations, and (iii) to measure multicomponent transport of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in soil columns and to compare experimental results with predictions obtained from the above mentioned adsorption models.

Competitive adsorption experiments were performed in laboratory batch experiments using a flow-through reactor technique in all possible binary combinations and selected ternary and quaternary combinations. Typically, soluble cation concentrations used for measuring adsorption isotherms spanned over at least four orders of magnitude. It was found that adsorption of the major cations to the soil material displayed specific preference in the following order:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . This behavior as seen in binary adsorption systems was also clearly visible in ternary cases. In addition, exchange ratios between the mono- and divalent cations were usually less than two. Cadmium showed a strong dependence not only on the concentration of the electrolyte in the background, but also on the type of the electrolyte on the background. Calcium cation displayed the strongest competition to  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption followed by  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in that order. These patterns were mainly observed in binary adsorption systems and were verified in several ternary and one quaternary adsorption systems. Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  was not accompanied by a proportionate release of cations present on the soil matrix indicating the specific adsorption mechanisms occurred.

It was found that one-site exchange (Gaines-Thomas, Vanselow, Gapon, and Černík conventions) and adsorption (competitive Langmuir) isotherms did not completely describe the experimental adsorption data in most cases. In

order to provide a better description of the adsorption data, an approach where adsorption was assumed to occur at multiple adsorption sites was required. This approach consistently provided a better description of the experimental adsorption data. In cases where exchange ratios were less than two, a model based on the combination of exchange sites that followed one-to-one and one-to-two stoichiometry were required. Multi-site adsorption models based on a combination of exchange isotherms provided similar fits of the adsorption data regardless of the exchange convention used to construct the model. Multi-site models based on competitive Langmuir isotherms provided the best description of adsorption data as exchange isotherms are just limited cases of competitive Langmuir isotherms.

The models constructed, both one-site and multi-site variations, were coupled with a transport code IMPACT, a mixing-cell model, to predict transport of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in laboratory soil columns. All predictions of transport were based on exchange models constructed with Gaines-Thomas or Černík conventions. As expected, one-site models were only moderately successful in predicting all experimental breakthrough curves. Multi-site models were more successful with the predictions. As multi-site exchange models (Gaines-Thomas and Černík) gave a similar description of the adsorption data, they gave similar predictions of the cations transport as well. Overall, models constructed with exchange sites of mixed stoichiometry gave the best prediction of the breakthrough curves. Local chemical equilibrium was assumed in all cases; based on the predictions of transport, the assumption was good.

In conclusion, to accurately predict multicomponent transport two things were essential. Firstly, high quality adsorption data that has been measured over a large range of concentrations. Secondly, an adsorption model that could describe the entire adsorption data well. Based on these two aspects one should be able to provide an accurate prediction of cation transport. This modeling approach may be extended for prediction of cation transport in larger and more complex systems in field-scale with reasonable accuracy.

# Zusammenfassung

Die Bindung der Hauptkationen an die Oberfläche von porösen Medien spielt eine zentrale Rolle hinsichtlich der Strukturdegradation von natürlichen porösen Medien. Es ist bekannt, dass diese Hauptkationen mit stark bindende Kationen um Sorption an porösen Medien konkurrieren. Um quantitativ das Bindungs- und Transportverhalten von Schadstoffen in porösen Medien vorhersagen zu können, ist eine genaue Beschreibung der Metallkompetition vonnöten. Ziel dieser Arbeit war es, (i) die kompetitive Adsorption der Hauptkationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  und eines Spurenmetalls,  $\text{Cd}^{2+}$ , an natürlichem Bodenmaterial mittels einfacher Batch-Experimente zu messen, (ii) zu testen, inwieweit einfache one-site-Modelle und komplexere multi-site-Adsorptionsmodelle in der Lage sind, die Adsorptionsdaten über mehrere Konzentrationsgrößenordnungen hin zu beschreiben und (iii) den Multi-Komponenten-Transport von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  in Bodensäulen zu messen und die experimentellen Ergebnissen mit den Vorhersagen aus den oben erwähnten Modellen zu vergleichen.

Kompetitive Adsorption wurde in Labor-Batch-Experimenten mit einem Durchflussreaktor untersucht. Die Experimente wurden in allen binären und ausgewählten ternären und quaternären Ionenkombinationen durchgeführt. Die Metallkonzentrationen in Lösung erstreckten sich über mindestens vier Größenordnungen. Die Hauptkationen zeigten ein spezifisches präferentielles Adsorptionsverhalten in folgender Reihenfolge:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . Dieses Verhalten wurde sowohl in binären als auch in ternären Systemen beobachtet. Die Austauschverhältnisse von einwertigen zu zweiwertigen Kationen lagen gewöhnlich unter zwei. Cadmium zeigte eine starke Abhängigkeit von der Konzentration und der Art des Hintergrundelektrolyten. Die stärkste Konkurrenz zu  $\text{Cd}^{2+}$  wies  $\text{Ca}^{2+}$  gefolgt von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  auf. Dies wurde hauptsächlich in binären Systemen beobachtet, konnte aber auch in einigen ternären und einem quaternären Adsorptionssystem verifiziert werden. Die Adsorption von  $\text{Cd}^{2+}$  war nicht von einer proportionalen Desorption sorbierter Kationen begleitet. Dies lässt auf spezifische Adsorptionsmechanismen schliessen.

Die experimentellen Daten konnten in den meisten Fällen weder mit one-site-Austauschisothermen (Gaines-Thomas-, Vanselow-, Gapon- und Černik-Konventionen) noch mit kompetitiven Langmuir-Adsorptionsisothermen komplett beschrieben werden. Für eine bessere Beschreibung der Daten war eine Näherung nötig, in der eine Adsorption an multiplen Adsorptionsplätzen ange-

nommen wurde. Diese Näherung lieferte konsistent eine bessere Beschreibung der experimentellen Adsorptionsdaten. Bei Austauschverhältnissen unter zwei wurde ein Modell benötigt, das auf einer Kombination von Austauschplätzen basierte, die einer Eins-zu-eins- und einer Eins-zu-zwei-Stöchiometrie folgten. Multi-site-Adsorptionsmodelle, welche auf einer Kombination von Austauschisothermen basierten, erbrachten ähnliche Fitresultate für die Adsorptionsdaten, gleichgültig welche Austauschkonvention verwendet wurde. Multi-site-Modelle auf der Grundlage von kompetitiven Langmuir-Isothermen lieferten die beste Beschreibung der Adsorptionsdaten, da Austauschisothermen lediglich limitierte Fälle kompetitiver Langmuir-Isothermen sind.

Die konstruierten one-site- und multi-site-Modelle wurden mit dem Transport-Code IMPACT, einem sog. mixing-cell-Modell, gekoppelt, um den Transport von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  in Labor-Bodensäulen vorherzusagen. Alle Vorhersagen beruhen auf Austauschmodellen mit Gaines-Thomas- oder Černík-Konvention. Wie erwartet waren die one-site-Modelle nur in beschränktem Ausmass fähig, alle experimentelle Durchbruchskurven vorherzusagen. Mit multi-site-Modellen konnten gute Vorhersagen erzielt werden. Ebenso, wie multi-site-Austauschmodelle (Gaines-Thomas und Černík) eine ähnliche Beschreibung der Adsorptionsdaten ergaben, lieferten sie auch ähnliche Vorhersagen des Kationentransports. Modelle mit Austauschplätzen gemischter Stöchiometrie erbrachten insgesamt die besten Vorhersagen der Durchbruchskurven. In allen Fällen wurde ein lokales chemisches Gleichgewicht angenommen. Diese Annahme erwies sich basierend auf den Vorhersagen als gut.

Um Multi-Komponenten-Transport exakt vorherzusagen zu können, waren letztlich zwei Faktoren ausschlaggebend: zum einen eine hohe Qualität der gemessenen Adsorptionsdaten über einen weiten Konzentrationsbereich und zum anderen ein Adsorptionsmodell, das den gesamten Datensatz gut beschreiben kann. Ausgehend von diesen beiden Aspekten sollte man in der Lage sein, den Kationentransport genau vorherzusagen. Diese Modellnäherung kann mit angemessener Genauigkeit auf Vorhersagen des Kationentransports in einem grösseren und komplexeren System ausgeweitet und ins Gelände übertragen werden.