



## ارزیابی قابلیت مدل مکانیسمی تبادل کاتیونی در شبیه سازی همدماهای جذب پتاسیم بر روی جاذب‌های معدنی با استفاده از برنامه PHREEQC

فرانک رنجبر<sup>۱</sup> و محسن جلالی<sup>۲</sup>

۱ و ۲- به ترتیب دانش آموخته دکتری و استاد گروه خاک‌شناسی دانشگاه بوعلی سینا، همدان

### چکیده

از آنجا که ضرایب توزیع بدست آمده از مدل‌های تجربی به ترکیب جاذب و محلول وابسته هستند، نمی‌توان از آنها برای شرایطی غیر از آنچه که تحت آن اندازه‌گیری شده‌اند، استفاده نمود. در مقابل، مدل‌های ترمودینامیکی تبادل کاتیونی و کمپلکس سطحی به دلیل قابلیت پیش‌گویی دقیق‌گونه بندی فلزات با تغییر ترکیب محلول، مزیت قابل توجهی نسبت به انواع تجربی و نیمه تجربی دارند. در این مطالعه، توانایی مدل مکانیسمی تبادل کاتیونی به همراه ضرایب ترمودینامیکی گینز و توماس در شبیه‌سازی همدماهای جذب پتاسیم بر روی سه جاذب معدنی شامل بنتونیت، کائولینیت و زئولیت اشباع شده با کلسیم در سه سیستم دو کاتیونی، چهار کاتیونی و رقابتی با استفاده از برنامه ژئوشیمیایی PHREEQC مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی گرافیکی و آماری نشان داد که ضرایب ترمودینامیکی مورد استفاده در مدل تبادل کاتیونی به خوبی توانستند همدماهای جذب پتاسیم را در سه سیستم شبیه‌سازی نمایند.

واژه‌های کلیدی: همدماهای جذب، پتاسیم، شبیه‌سازی مکانیسمی، گینز و توماس، PHREEQC

### مقدمه

در مطالعات متعدد سعی شده است که از مدل‌های پیش‌گویی کننده برای توصیف فرآیند جذب استفاده شود. در این میان، مدل‌های تجربی بر اساس ضرایب توزیع و همچنین مدل‌های نیمه تجربی لانگمویر و فروندلیچ، بطور گسترده برای توصیف توزیع ماده جذب شونده بین فازهای جامد و محلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما از آنجا که ضرایب توزیع به ترکیب جاذب و محلول وابسته هستند، نمی‌توان از آنها برای شرایطی غیر از آنچه که تحت آن اندازه‌گیری شده‌اند، استفاده نمود. علاوه بر آن، ضرایب توزیع، تعادل جرم را در نظر نمی‌گیرند و در نتیجه ممکن است پیش‌بینی آنها در گونه بندی و تحرک فلزات نادرست باشد (Bethke and Brady, 2000). مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نیز به دلیل وابسته بودن به ترکیب فازهای جامد و محلول و در نظر نگرفتن بار الکتریکی سطح جاذب و گونه جذب شونده دارای محدودیت هستند (Koretsky, 2000). در مقابل، مدل‌های ترمودینامیکی تبادل کاتیونی و کمپلکس سطحی بر اساس استوکیومتری واکنش‌ها و بار الکتریکی سطح جاذب، فرآیند جذب را توصیف می‌نمایند (Dzombak and Morel, 1990). این مدل‌ها به دلیل قابلیت پیش‌گویی دقیق‌گونه بندی فلزات با تغییر ترکیب محلول، به عنوان مثال، تغییر در قدرت یونی، الکترولیت زمینه و یون‌های رقابت کننده، مزیت قابل توجهی نسبت به انواع تجربی و نیمه تجربی دارند. مدل‌سازی جذب و واجذب را می‌توان با استفاده از واکنش‌های کمپلکس سطحی یا تبادل یونی انجام داد. یکی از برنامه‌های پرکاربرد در زمینه محاسبات ژئوشیمیایی، برنامه PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) است که دارای توانایی در زمینه محاسبات گونه بندی و شاخص اشباع، واکنش‌های بسته و انتقال یک بعدی و فرآیندهای مؤثر بر آنها شامل کمپلکس سطحی، تبادل یونی، اختلاط محلول‌ها و مدل‌سازی معکوس و شناسایی فازهای معدنی و گازی مؤثر در ترکیب آب‌ها می‌باشد. تبادل یونی را می‌توان با استفاده از معادلات گینز و توماس که در آن کسر اکیوالانی کاتیون‌های تبدالی به عنوان فعالیت گونه‌های تبدالی مورد استفاده قرار می‌گیرد، گاپون که در آن کسر اکیوالانی مکان‌های تبدالی اشغال شده با یک کاتیون به عنوان فعالیت گونه‌های تبدالی مورد استفاده قرار می‌گیرد یا

وانسلو که در آن کسر مولی کاتیون‌های تبادلی به عنوان فعالیت گونه‌های تبادلی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مدل‌سازی نمود. هدف از این مطالعه، بررسی همدماهای جذب پتاسیم بر روی ذرات بنتونیت، کائولینیت و زئولیت اشباع شده با کلسیم در سیستم‌های دو و چهار کاتیونی و رقابتی و شبیه‌سازی آنها با استفاده از مدل تبادل کاتیونی در برنامه PHREEQC می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه از سه جاذب معدنی شامل بنتونیت، کائولینیت و زئولیت استفاده شد. به منظور اشباع مکان‌های تبادل کاتیونی این ذرات با کلسیم، ۵۰۰ میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم ۱ مولار بطور جداگانه به ۲۰۰ گرم از ذرات مذکور اضافه شد. سپس سوسپانسیون‌ها به مدت ۵ شبانه روز بطور متناوب، بر روی دستگاه تکان دهنده قرار داده شدند. پس از خارج کردن محلول رویین، ذرات معدنی آنقدر با آب مقطر شسته شدند که غلظت کلر در سوسپانسیون به نزدیک صفر (غیر قابل تشخیص از طریق تیتراسیون با نیترات نقره) رسید (Lin et al., 2011). سپس، ذرات معدنی اشباع شده با کلسیم، هوا خشک و از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. محلول‌های مورد استفاده در آزمایش همدماهای جذب پتاسیم در سیستم دو کاتیونی K-Ca حاوی غلظت‌های ۰/۱، ۱/۱، ۲/۱، ۳/۱، ۴/۱، ۵/۱، ۶/۱، ۷/۱ و ۱۰/۱ میلی مولار پتاسیم و ۲/۵ میلی مولار کلسیم بودند. غلظت پتاسیم در محلول‌های مورد استفاده در آزمایش همدماهای جذب در سیستم چهار کاتیونی K-Ca-Mg-Na مشابه سیستم دو کاتیونی بود. با این تفاوت که این محلول‌ها حاوی غلظت‌های ۱ میلی مولار سدیم، کلسیم و منیزیم بودند. محلول‌های مورد استفاده در آزمایش همدماهای جذب پتاسیم در سیستم رقابتی حاوی غلظت‌های ۰/۱، ۱/۱، ۲/۱، ۳/۱، ۴/۱، ۵/۱، ۶/۱ و ۱۰/۱ میلی مولار سدیم و پتاسیم و ۳/۵۵، ۷/۰۵، ۱۴/۱۵، ۲۱/۲۵، ۲۸/۳، ۳۵/۳۵ میلی مولار منیزیم بودند. غلظت کلسیم در این محلول‌ها برابر با یک میلی مولار در نظر گرفته شد. برای انجام آزمایش‌های همدماهای جذب، از یک گرم جاذب و ۲۵ میلی لیتر از محلول‌های ذکر شده با پی اچ ۷ با زمان تعادل ۲۴ ساعت استفاده شد. برای انجام مدل‌سازی مکانیسمی تبادل کاتیونی، ضرایب تبادل کاتیونی با استفاده از معادله گینز و توماس محاسبه شدند. به این منظور، از پی اچ و غلظت تعادلی کاتیون‌ها در عصاره‌های بدست آمده از آزمایش‌های همدماهای جذب استفاده شد. سپس، فعالیت کاتیون‌های محلول با استفاده از گونه بندی در برنامه PHREEQC بدست آمد. ضرایب فعالیت یون‌های محلول در این برنامه بر اساس شکل اصلاح شده معادله گسترش یافته دبای-هوکل (Truesdell and Jones, 1974) محاسبه شدند. قبل از افزودن محلول‌های مورد استفاده در آزمایش‌های جذب، لوله‌های سانتیفریوژ به همراه جاذب‌های درون آنها توزین شدند. پس از اتمام زمان در نظر گرفته شده برای تماس بین جاذب و محلول و خارج کردن عصاره‌ها، لوله‌های سانتیفریوژ حاوی جاذب‌ها مجدداً وزن شدند تا با فرض یک بودن جرم مخصوص، حجم محلول باقیمانده در لوله‌ها بدست آید. سپس به منظور استخراج کاتیون‌های جذب شده، ۲۵ میلی لیتر استات آمونیوم یک مولار با پی اچ ۷ به جاذب باقیمانده در لوله سانتیفریوژ اضافه شد و غلظت کاتیون‌های مورد بررسی شامل سدیم، کلسیم، منیزیم و پتاسیم در عصاره‌های بدست آمده اندازه‌گیری شد و مقدار کاتیون جذب شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$[\text{Cat.}]_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cat.}]_{\text{des}} \times (V_{\text{des}} + V_{\text{rem}}) - [\text{Cat.}]_{\text{eq}} \times V_{\text{rem}}}{m} \times 100 \quad (1)$$

که  $[\text{Cat.}]_{\text{ex}}$  مقدار کاتیون جذب شده ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )،  $[\text{Cat.}]_{\text{des}}$  مقدار کاتیون استخراج شده توسط استات آمونیوم یک مولار ( $\text{mmol}_c \text{ L}^{-1}$ )،  $[\text{Cat.}]_{\text{eq}}$  مقدار کاتیون اندازه‌گیری شده در عصاره بدست آمده از آزمایش جذب ( $\text{mmol}_c \text{ L}^{-1}$ )،  $V_{\text{des}}$  و  $V_{\text{rem}}$  به ترتیب حجم استات آمونیوم اضافه شده و حجم محلول باقیمانده در جاذب پس از مرحله عصاره‌گیری در آزمایش جذب ( $\text{L}$ ) و  $m$  جرم جاذب ( $\text{g}$ ) می‌باشد. سپس، با استفاده از کسر اکیوالانی کاتیون‌های جذب شده (تبادلی) و فعالیت کاتیون‌های محلول و بر اساس معادله گینز و توماس، ضرایب تبادل کاتیونی نسبت به کاتیون اشباع کننده (کلسیم) در

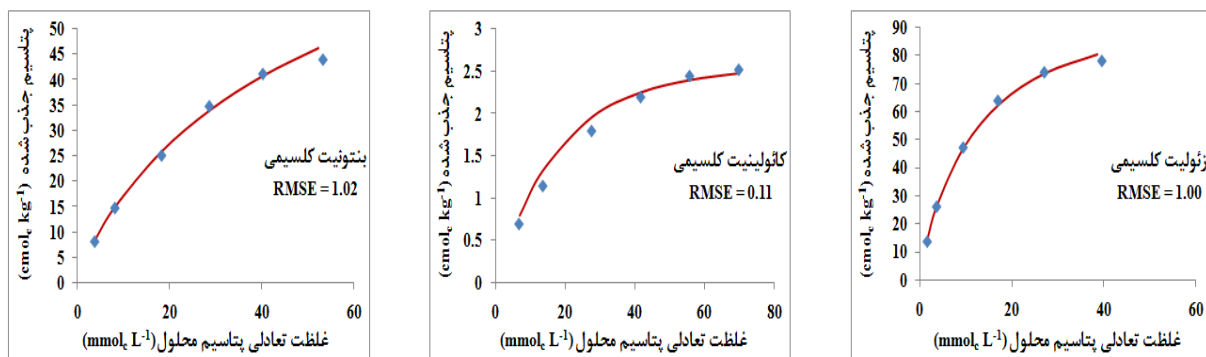
سیستم‌های مورد بررسی محاسبه شدند. در هر سیستم به تعداد نقاط همدمای جذب یعنی ۶، ضریب گینز و توماس محاسبه شد و میانگین آنها در مدل‌سازی مکانیسمی در برنامه PHREEQC برای هر یک از سیستم‌ها مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر ارزیابی گرافیکی، کارایی مدل‌سازی مکانیسمی در توصیف همدماهای جذب کاتیون‌ها با استفاده از پارامتر آماری RMSE نیز مورد بررسی قرار گرفت:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_m - x_s)^2} \quad (2)$$

که  $x_m$  و  $x_s$  به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی شده و  $n$  تعداد نمونه‌ها می‌باشند. پارامتر RMSE همواره مثبت است و هرچه مقدار آن کوچک‌تر (نزدیک به صفر) باشد، تفاوت بین مقادیر اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی شده توسط مدل کاهش می‌یابد.

### نتایج و بحث

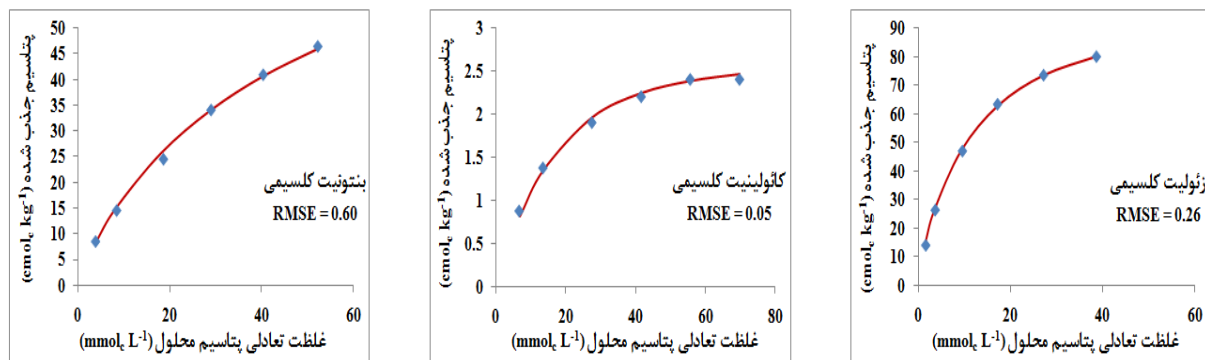
همدماهای جذب پتاسیم توسط جاذب‌های کلسیمی در سیستم دو کاتیونی (شکل ۱) نشان می‌دهد که مقدار پتاسیم جذب شده (سانتی مول بار در کیلوگرم) در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷۰٪ میلی مولار) به این ترتیب کاهش پیدا کرد: ۷۸/۲ (ژئولیت کلسیمی) < ۴۳/۹ (بنتونیت کلسیمی) < ۲/۵ (کائولینیت کلسیمی). مقدار پتاسیم جذب شده توسط ژئولیت، بنتونیت و کائولینیت کلسیمی در پایین‌ترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷/۱ میلی مولار) به ترتیب برابر ۱۳/۷، ۸/۲ و ۰/۷ سانتی مول بار در کیلوگرم. مقادیر ضریب انتخاب پذیری محاسبه شده در مقیاس لگاریتمی برای بنتونیت، کائولینیت و ژئولیت در غلظت‌های مختلف پتاسیم محلول به ترتیب در دامنه ۰/۴۳-۰/۵۹ با میانگین ۰/۵۲، ۰/۶۰-۰/۹۸ با میانگین ۰/۷۸ و ۱/۸۱-۱/۶۲ با میانگین ۱/۷۲ قرار داشتند. کسر اکیوالانسی پتاسیم جذب شده توسط بنتونیت، کائولینیت و ژئولیت در پایین‌ترین غلظت اولیه پتاسیم محلول به ترتیب برابر ۰/۱۱، ۰/۲۷ و ۰/۱۵ بود و در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول به ترتیب به ۰/۶۱، ۰/۹۶ و ۰/۸۶ افزایش پیدا کرد. ترجیح برای جذب پتاسیم توسط کانی‌های رسی خالص و خاک‌ها از طریق روش‌های کانی‌شناسی و شیمیایی (همدماهای تبادل کاتیونی و ضرایب انتخاب پذیری) مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعات، پدیده جذب ترجیحی و تثبیت پتاسیم توسط میکای آبدار (ایلیت)، میکا، ورمی کولیت و کائولینیت گزارش شده است (Levy et.al., 1988).



شکل ۱- همدماهای جذب پتاسیم بر روی جاذب‌های اشباع شده با کلسیم در سیستم دو کاتیونی K-Ca (نقاط آبی و خطوط قرمز به ترتیب نشان دهنده نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی شده با برنامه PHREEQC می‌باشند)

همدماهای جذب پتاسیم توسط جاذب‌های کلسیمی در سیستم چهار کاتیونی (شکل ۲) نشان می‌دهد که مقدار پتاسیم جذب شده (سانتی مول بار در کیلوگرم) در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷۰٪ میلی مولار) به این ترتیب کاهش پیدا کرد: ۸۰/۱ (ژئولیت کلسیمی) < ۴۶/۵ (بنتونیت کلسیمی) < ۲/۴ (کائولینیت کلسیمی). مقدار پتاسیم جذب شده توسط

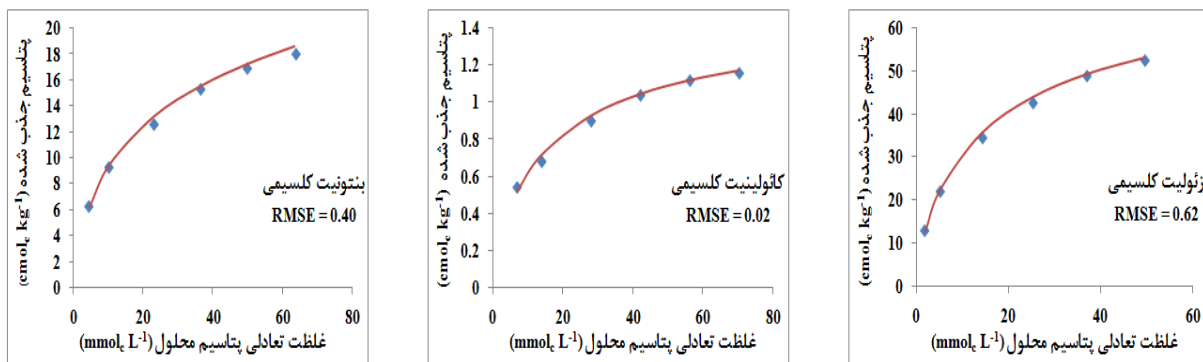
زئولیت، بنتونیت و کائولینیت کلسیمی در پایین‌ترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷/۱ میلی مولار) به ترتیب برابر ۱۳/۹، ۸/۴ و ۰/۹ سانتی مول بار در کیلوگرم. مقدار پتاسیم جذب شده توسط جاذب‌های کلسیمی در سیستم چهار کاتیونی نسبت به سیستم دو کاتیونی افزایش یافت، زیرا حضور سدیم و منیزیم، امکان رقابت پتاسیم برای جایگزینی کلسیم تبادلی را افزایش داد. ضریب انتخاب پذیری پتاسیم در سیستم چهار کاتیونی نسبت به سیستم دو کاتیونی افزایش پیدا کرد و بیشترین مقدار مربوط به زئولیت بود. کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده توسط بنتونیت، کائولینیت و زئولیت در پایین‌ترین غلظت اولیه پتاسیم محلول به ترتیب برابر ۰/۱۲، ۰/۳۳ و ۰/۱۵ بود و در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول به ترتیب به ۰/۶۴، ۰/۹۱ و ۰/۸۷ افزایش پیدا کرد. با نزدیک شدن کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده توسط کائولینیت به یک، از شدت جذب پتاسیم به میزان قابل توجهی کاسته شد و منحنی همدماهای جذب تقریباً بدون تغییر ماند. در حالیکه، روند صعودی در منحنی همدماهای جذب پتاسیم در حضور زئولیت و بنتونیت مشاهده شد (شکل ۲). مقادیر ضریب انتخاب پذیری محاسبه شده در مقیاس لگاریتمی برای بنتونیت، کائولینیت و زئولیت در غلظت‌های مختلف پتاسیم محلول به ترتیب در دامنه ۰/۴۸-۰/۶۰، ۰/۵۵-۰/۷۲ و ۰/۸۲-۱/۷۱ با میانگین ۱/۷۶ قرار داشت. بنابراین، میزان تغییر پذیری این ضریب با تغییر غلظت پتاسیم محلول و کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده قابل توجه نبود.



شکل ۲- همدماهای جذب پتاسیم بر روی جاذب‌های اشباع شده با کلسیم در سیستم چهار کاتیونی K-Ca-Mg-Na (نقاط آبی و خطوط قرمز به ترتیب نشان دهنده نتایج آزمایشگاهی و شبیه سازی شده با برنامه PHREEQC می باشند)

همدماهای جذب پتاسیم در سیستم رقابتی (شکل ۳) نشان می دهد که روند تغییرات پتاسیم جذب شده توسط جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه این کاتیون در فاز محلول، صعودی بود. بطور کلی، مقدار پتاسیم جذب شده در سیستم رقابتی نسبت به سیستم‌های دو و چهار کاتیونی کاهش پیدا کرد. کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده توسط جاذب‌ها در پایین‌ترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷/۱ میلی مولار) به این ترتیب بود: ۰/۲۰ (کائولینیت کلسیمی) < ۰/۱۴ (زئولیت کلسیمی) < ۰/۰۹ (بنتونیت کلسیمی)، در حالیکه در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۷۰/۷ میلی مولار) به این ترتیب کاهش پیدا کرد: ۰/۵۸ (زئولیت کلسیمی) < ۰/۴۴ (کائولینیت کلسیمی) < ۰/۲۵ (بنتونیت کلسیمی). میانگین لگاریتم ضرایب انتخاب پذیری پتاسیم برای بنتونیت، کائولینیت و زئولیت در سیستم رقابتی به ترتیب عبارت بود از: ۰/۴۴، ۰/۷۴ و ۱/۷۲. در حالیکه، این مقادیر برای سدیم به ترتیب برابر ۰/۳۶، ۰/۴۰ و ۰/۵۸ و برای منیزیم برابر ۰/۵۷، ۰/۱۳ و ۰/۵۰ بودند. ترجیح کانی‌های رسی مانند کائولینیت و ایلیت برای جذب کاتیون یک ظرفیتی پتاسیم نسبت به کاتیون دو ظرفیتی کلسیم توسط برخی محققان گزارش شده است (Levy et al., 1988; Thellier and Sposito, 1989). آنها این ترجیح را به وجود مکان‌های ویژه برای جذب پتاسیم و کوچک‌تر بودن شعاع آب‌پوشی این کاتیون نسبت دادند. علاوه بر آن، نشان داده شده است که ضریب انتخاب پذیری یون-هایی که شعاع آب‌پوشی کوچک‌تری دارند، با افزایش چگالی بار سطحی افزایش پیدا می کند (Maes and Cremers, 1977). بر این اساس، شعاع آب‌پوشی کاتیون جذب شده، پارامتر مهمی در انتخاب پذیری آن محسوب می شود. بنابراین، نیروهایی مانند چگالی بار یا غلظت الکترولیت که منجر به کوچک شدن شعاع آب‌پوشی می شوند، می توانند موجب افزایش انتخاب پذیری یون‌های با شعاع آب‌پوشی کوچک گردند. چگالی بار سطحی جاذب‌ها را می توان با استفاده از ظرفیت تبادل کاتیونی و

سطح ویژه محاسبه نمود. ظرفیت تبادل کاتیونی بنتونیت، کائولینیت و زئولیت به ترتیب ۰/۳۰، ۲/۶۴ و ۹۱/۴۰ سانتی مول بار در کیلوگرم (مریخ‌پور، ۱۳۹۲) و سطح ویژه آنها به ترتیب ۸۴/۹۸، ۳/۶۶ و ۱۳/۸۳ متر مربع در گرم (Moharami and Jalali, 2013) گزارش شده است. بر این اساس، چگالی بار سطحی بنتونیت، کائولینیت و زئولیت به ترتیب ۸/۵، ۷/۲ و ۶۶/۱ سانتی مول بار در سانتی متر مربع بود. بنابراین، بیشترین تمایل (ضریب انتخاب پذیری) برای جذب پتاسیم، در زئولیت با بیشترین چگالی بار سطحی، مشاهده شد. Shainberg et al. (۱۹۸۷) نیز با مطالعه تبادل Na-Ca و K-Ca در چهار نوع اسمکتیت نشان دادند که افزایش چگالی بار سطحی کانی رسی موجب افزایش انتخاب پذیری پتاسیم شد، در حالیکه تأثیری بر افزایش ضریب انتخاب پذیری سدیم با شعاع آب‌پوشی بزرگتر نداشت. علاوه بر آن، انرژی جذب آب توسط یون پتاسیم (۱۱۳/۴ کیلوژول در مول) بسیار کمتر از کلسیم (۳۱۰/۸ کیلوژول در مول) می‌باشد (Levy et al., 1988). بنابراین، چگالی بار سطحی بالای زئولیت همراه با انرژی پایین جذب آب توسط پتاسیم، از دست دادن شعاع آب‌پوشی یون پتاسیم را تسهیل می‌نماید و در نتیجه، ترجیح برای جذب آن را افزایش می‌دهد. از آنجا که بنتونیت مورد استفاده در این مطالعه دارای ناخالصی‌های ایلیتی بود (Moharami and Jalali, 2013)، ترجیح بیشتر کائولینیت نسبت به بنتونیت برای جذب پتاسیم را می‌توان به آن نسبت داد. Levy et al. (۱۹۸۸) ترجیح بالای کائولینیت مورد بررسی در مطالعه خود برای جذب پتاسیم را به وجود ناخالصی‌های میکایی مربوط دانستند.



شکل ۳- همدماهای جذب پتاسیم بر روی جاذب‌های اشباع شده با کلسیم در سیستم رقابتی (نقاط آبی و خطوط قرمز به ترتیب نشان دهنده نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی شده با برنامه PHREEQC می‌باشند)

ارزیابی‌های گرافیکی و آماری (پارامتر RMSE) نشان دادند که ضرایب انتخاب پذیری گینز و توماس به خوبی توانستند روند جذب پتاسیم بر روی جاذب‌های معدنی مورد استفاده در این مطالعه را شبیه‌سازی نمایند. این ضرایب ترمودینامیکی بر خلاف ضرایب بدست آمده از معادلات تجربی، با تغییر شرایطی مانند قدرت یونی محلول، نسبت جاذب به محلول، الکترولیت زمینه و ... که تحت آنها مورد محاسبه قرار گرفته‌اند نیز قابل کاربرد می‌باشند.

## منابع

- مریخ‌پور، ه. ۱۳۹۲. حذف سرب، کادمیوم، مس و نیکل از محلول‌های آبی و کاهش آبشویی و مدل‌سازی آنها در خاک از طریق افزودن مواد جاذب. رساله دکتری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا.
- Bethke C.M. and Brady P.V. 2000. How the  $K_d$  approach undermines ground water cleanup. *Ground Water*, 38: 435-443
- Dzombak D.A. and Morel F. 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley, New York.
- Koretsky C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230: 127-171
- Levy G.J., Van Der Watt H.V.H., Shainberg I. and du Plessis H.M. 1988. Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils. *Soil Science Society America Journal*, 52: 1259-1264



- Lin J., Zhan Y. and Zhu Z. 2011. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Science of Total Environment*, 409: 638-646
- Maes A. and Cremers A. 1977. Charge-density effects in ion-exchange. Part 1. Heterovalent exchange equilibria. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 73: 1807-1814
- Moharami S. and Jalali M. 2013. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 223: 328-339
- Parkhurst D.L. and 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. United States Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, Washington, DC.
- Shainberg I., Alperovitch N.I. and Keren R. 1987. Charge density and Na-Ca-K exchange on smectite. *Clays and Clay Minerals*, 35: 68-73
- Thellier C. and Sposito G. 1989. Influence of electrolyte concentration on quaternary cation exchange by Silver Hill illite. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 705-711
- Truesdell A.H. and Jones B.F. 1974. WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*, 2: 233-274

### Evaluating the ability of mechanistic cation exchange model to simulate potassium adsorption isotherms on mineral adsorbents using PHREEQC

F. Ranjbar and M. Jalali

Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamadan

#### Abstract

Because partition coefficients obtained from empirical models depend on solution and solid composition, they cannot be utilized beyond the conditions for which they are measured. In contrast, thermodynamically-based cation exchange and surface complexation models have a significant benefit over empirical or semi-empirical models because of their accurate prediction of metal speciation under changing solution compositions. In this study, the ability of mechanistic cation exchange model along with Gaines-Thomas selectivity coefficients to simulate potassium adsorption isotherms on three mineral adsorbents including bentonite, kaolinite, and zeolite saturated with calcium in binary K-Ca, quaternary K-Ca-Mg-Na, and competitive K-Ca-Mg-Na systems was evaluated. For this purpose, the geochemical PHREEQC program was used. The graphical and statistical evaluation indicated that the thermodynamic selectivity coefficients used in cation exchange model could successfully simulate potassium adsorption isotherms in three systems.

**Keywords:** Adsorption isotherms, Potassium, Mechanistic simulation, Gaines and Thomas, PHREEQC