

# حذف آلاینده لندفیل بهشهر به روش سدهای واکنشی نفوذپذیر با استفاده از آزمایش

## ستون جذب

حامد یکه دهقان<sup>۱</sup>، رضا ضیایی موید<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، فنی مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران، dehamed42@gmail.com

<sup>۲</sup> استاد، فنی مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران، ziaie@eng.ikiu.ac.ir

### چکیده

این پژوهش، عملکرد جذب ترکیب ژئولیت و خرده آهن (۲۵۷۵ درصد) در کاهش کادمیوم و روی لندفیل بهشهر با استفاده از آزمایش ستون جذب را بررسی می کند. نتایج نشان داد که غلظت خروجی روی در عمق ۲۰ سانتی متر پس از ۱۸ روز و در عمق ۴۰ سانتی متر پس از ۲۳ روز زیر حد مجاز باقی می ماند، در حالی که کادمیوم در همان عمق ها به ترتیب ۱۰ و ۱۸ روز عملکرد ایمن دارد، که بیانگر بحرانی تر بودن کادمیوم در طراحی جاذب است. براساس مدل های دینامیکی توماس و یون - نلسون، ظرفیت بیشینه جذب ( $q_0$ ) برای روی در عمق ۲۰ و ۴۰ سانتی متر به ترتیب  $0.001 \text{ (L/day.mg)}$  و  $0.009 \text{ (L/day.mg)}$  و برای کادمیوم  $0.06 \text{ (mg/g)}$  و  $0.44 \text{ (mg/g)}$  و ثابت سرعت مدل توماس ( $k_{Th}$ ) برای روی  $0.001 \text{ (L/day.mg)}$  و  $0.003 \text{ (L/day.mg)}$  و برای کادمیوم  $0.009 \text{ (L/day.mg)}$  و  $0.043 \text{ (L/day.mg)}$  و زمان نیمه شکست ستون جذب ( $\tau$ ) در عمق ۲۰ و ۴۰ سانتی متر برای روی ۶۸ و ۷۲ روز و برای کادمیوم ۳۷ و ۵۲ روز بود. کاهش  $q_0$  با افزایش عمق ستون به دلیل پایین بودن حد مجاز غلظت خروجی و توقف زودهنگام آزمایش است، به طوری که بخشی از جرم جاذب تا پایان آزمایش فعال نشده و مدل توماس ظرفیت واقعی ستون های عمیق تر را نشان نمی دهد. همچنین نتایج نشان داد که ثابت سرعت و نرخ اشباع شدن جاذب با افزایش عمق ستون جذب به دلیل افزایش زمان تماس جاذب و آلاینده کاهش می یابد. در انتها با توجه به نتایج به دست آمده طراحی ضخامت جاذب برای حفظ غلظت خروجی زیر حد استاندارد تعیین گردید.

### کلمات کلیدی

سدهای واکنشی نفوذپذیر، آزمایش ستون جذب، لندفیل، کادمیوم، روی

نشت آلودگی آب‌های زیرزمینی توسط فلزات سنگین مانند کادمیوم (Cd) و روی (Zn)، یکی از چالش‌های مهم زیست محیطی و بهداشتی در مناطق صنعتی و کشاورزی محسوب می‌شود. این فلزات به علت پایداری شیمیایی، حرکت پذیری بالا در محیط‌های آبی و اثرات سمی حتی در غلظت‌های پایین، در گروه آلاینده‌های پرخطر قرار می‌گیرند. منابع اصلی ورود این فلزات به محیط شامل فعالیت‌های صنعتی مانند معدن‌کاری، آبکاری فلزات، تولید باتری و صنایع متالورژیکی و لندفیل‌ها است. وجود مداوم این آلاینده‌ها در آب‌های زیرزمینی نه تنها کیفیت آب را کاهش می‌دهد، بلکه سلامت انسان و محیط زیست را به خطر می‌اندازد [۱-۳]. فلزات سنگین مانند کادمیوم و روی به دلیل سمیت بالا، تهدید جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شوند. کادمیوم می‌تواند از طریق منابع مختلف مانند شیرابه‌های لندفیل، وارد آب‌های زیرزمینی و خاک شود و در بدن انسان عمدتاً در کلیه و کبد تجمع یابد، که منجر به اختلالات عملکرد کلیوی، آسیب‌های کبدی، پوکی استخوان و افزایش خطر سرطان می‌گردد. فلز روی، اگرچه از عناصر ضروری برای بدن است، اما در غلظت‌های بالا می‌تواند باعث اختلال در عملکرد آنزیم‌ها و آسیب به سلول‌های گیاهی و آبزیان شود. حضور فلزات سنگین در خاک و آب همچنین می‌تواند اثرات مخربی بر اکوسیستم، تنوع زیستی و کیفیت خاک و آب داشته باشد، زیرا این فلزات در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند و اثرات مزمن و بلندمدت ایجاد می‌کنند. به دلیل چنین پیامدهای زیست محیطی و بهداشتی، کنترل غلظت فلزات سنگین در محیط‌های نزدیک لندفیل و استفاده از روش‌های تصفیه جدید ضروری است [۷-۴]. از میان روش‌های متنوع تصفیه، فناوری سد واکنشی نفوذپذیر (Permeable Reactive Barrier-PRB) به عنوان یک راه حل میدانی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. PRB به صورت یک ساختار نفوذپذیر در مسیر جریان آب زیرزمینی نصب می‌شود و با استفاده از مواد جاذب، آلاینده‌ها را از طریق فرایندهایی مانند جذب سطحی<sup>۱</sup>، تبادل یونی<sup>۲</sup>، رسوب گذاری و احیای شیمیایی<sup>۳</sup> حذف می‌کند [۸]. این روش نسبت به دیگر فناوری‌ها، از مزایایی مانند کمترین نیاز به حفاری گسترده، صرفه اقتصادی و امکان عملکرد بلند مدت برخوردار است [۹]. انتخاب ماده جاذب مناسب برای PRB نقش مهمی در کارایی سیستم دارد. ژئولیت طبیعی به ویژه نوع کلینوپتیلولیت<sup>۴</sup> به دلیل ساختار متخلخل، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و پایداری شیمیایی، یکی از پرکاربردترین مواد در حذف یون‌های فلزی هستند. نسبت سیلیسیم (Si) به آلومینیوم (Al)، تعیین کننده کیفیت ژئولیت است. نسبت پایین Si/Al منجر به افزایش ظرفیت جذب فلزات سنگین می‌شود در حالی که نسبت بالای آن باعث افزایش پایداری شیمیایی و مقاومت ژئولیت در محیط‌های اسیدی می‌شود [۱۰]. مطالعات نشان داده‌اند که فرآیند جذب توسط جاذب ژئولیت اغلب مطابق با مدل ایزوترمی لانگمویر<sup>۵</sup> و سینتیک جذب مرتبه دوم<sup>۶</sup> همخوانی دارد [۱۱]. براده آهن نیز به دلیل توانایی انجام واکنش‌های احیایی و جذب فلزات، یکی دیگر از مواد پرکاربرد در این فناوری است. براده آهن با تبدیل یون‌های فلزی به فرم‌های غیرقابل حل، کارایی بالایی در حذف کادمیوم و روی دارد [۱۲]. ترکیب براده آهن و ژئولیت می‌تواند ظرفیت حذف آلاینده‌ها و پایداری سیستم را افزایش دهد، اما مشکلاتی مانند خوردگی آهن و تشکیل رسوبات معدنی ممکن است باعث کاهش هدایت هیدرولیکی و گرفتگی زود هنگام PRB شود [۱۳]. برای ارزیابی عملکرد مواد جاذب در شرایط آبخوان، آزمایش ستون جذب ابزاری مناسب به شمار می‌آید. این آزمایش امکان بررسی انتقال جرم، ظرفیت جذب واقعی و اثر پارامترهای هیدرولیکی را فراهم می‌کند [۱۴]. داده‌های حاصل از این آزمایش ستون جذب معمولاً با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر تحلیل می‌شوند تا مکانیسم جذب و ظرفیت واقعی جاذب مشخص شود [۱۵]. همچنین بررسی سینتیک‌های مرتبه اول<sup>۷</sup> و دوم کمک می‌کند تا سرعت فرایندهای جذب و زمان لازم برای رسیدن به تعادل تعیین شود [۱۶]. از منظر مهندسی، تعیین ضخامت و طول عمر PRB از عوامل کلیدی در طراحی و بهره برداری موفق این فناوری است. پارامترهایی مانند سرعت جریان آب زیرزمینی، غلظت اولیه آلاینده‌ها، ظرفیت جذب مواد جاذب و نرخ واکنش، مستقیماً بر ضخامت لازم و طول عمر سیستم تأثیر دارند [۱۷]. مطالعات نشان داده‌اند که ضخامت PRB باید به گونه‌ای طراحی شود که زمان کافی برای حذف آلاینده‌ها فراهم

<sup>1</sup> Adsorption

<sup>2</sup> Ion exchange

<sup>3</sup> Chemical reduction

<sup>4</sup> Clinoptilolite

<sup>5</sup> Langmuir Isotherm

<sup>6</sup> Second-order kinetics

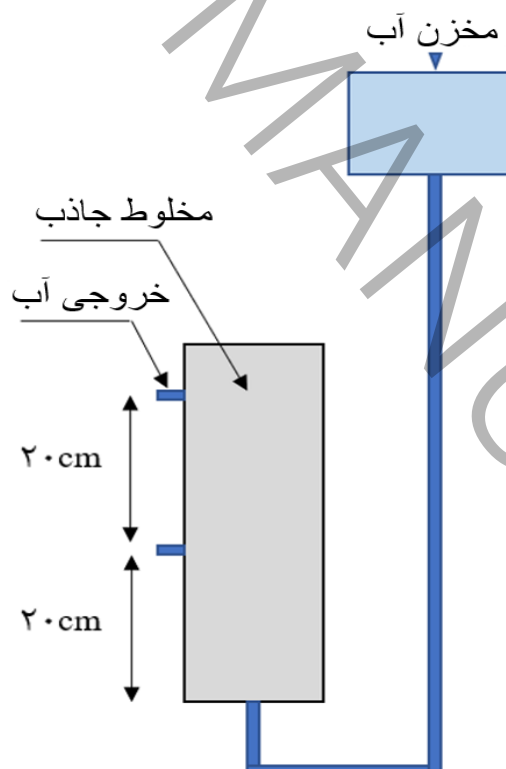
<sup>7</sup> First-order kinetics

شود و علاوه بر آن زمان هدایت هیدرولیکی مناسب برقرار باشد [۱۸]. همچنین ترکیب براده آهن با مواد دانه ای می تواند از گرفتگی ناشی از رسوبات و خوردگی آهن جلوگیری کرده و طول عمر PRB را افزایش دهد [۱۹]. با توجه به مطالعات صورت گرفته، در این مقاله سعی شده است به بررسی حذف آلاینده های موجود در لندفیل بهشهر پرداخته شود. نتایج نشان می دهد که دو آلاینده کادمیوم و روی دارای غلظت های بالاتری نسبت به استانداردها هستند [۲۰]. بنابراین، با استفاده از آزمایش هایی در مقیاس کوچک مانند آزمایش ستون جذب، به بررسی عوامل مؤثر بر جذب و همچنین تغییرات بازدهی دیواره با گذشت زمان پرداخته شده است. در واقع، اهداف این پژوهش شامل بررسی و مقایسه کارایی ژئولیت و براده آهن در حذف یون های کادمیوم و روی از محلول آبی با استفاده از آزمایش ستون جذب، تحلیل داده های واکنش و انتقال جرم با مدل توماس و یون-نلسون و برآورد ضخامت بهینه و طول عمر PRB برای کاربرد میدانی می باشد. نتایج این پژوهش می تواند به بهبود طراحی مهندسی PRB و توسعه کاربرد آنها برای حذف فلزات سنگین از آب های زیر زمینی کمک کند.

## ۲- مواد و روش ساخت دستگاه

### ۲-۱- ساخت ستون آزمایش جذب و مشخصات جاذب و آلاینده

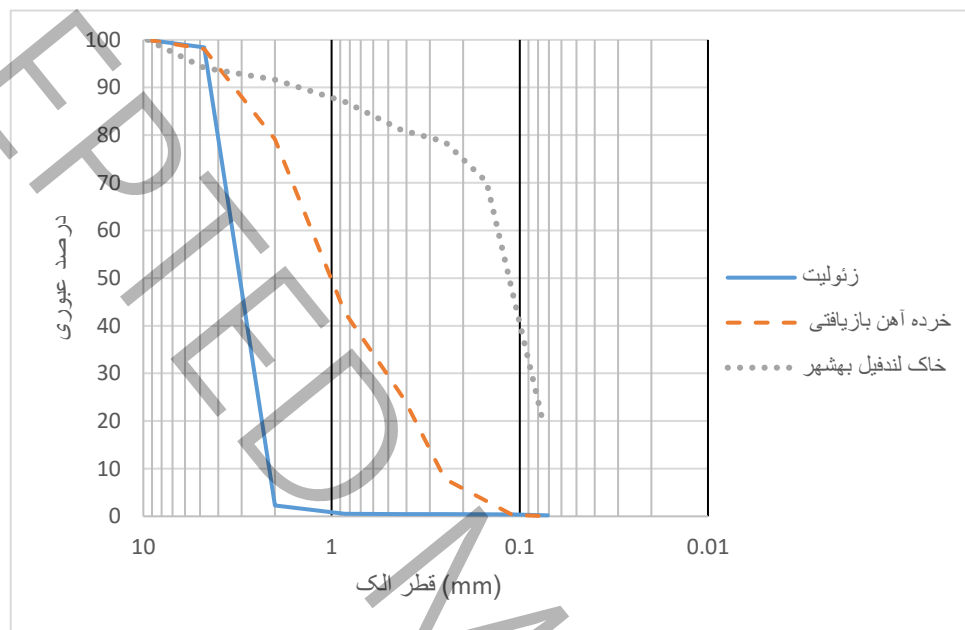
برای ساخت ستون آزمایش جذب از پلکسی گلس با قطر داخلی ۹ سانتی متر و ارتفاع ۴۰ سانتی متر استفاده شده است. علاوه بر آن یک مخزن از جنس پلکسی گلس نیز برای ریختن مواد آلاینده ساخته شده است. مخزن و ستون با استفاده از لوله هایی با قطر ۸ میلی متری و با تعبیه شیرهای ورودی و خروجی به یکدیگر متصل شده اند. (شکل ۱).



شکل ۱. شماتیک دستگاه ستون جذب

Figure 1. Column test schematic

جاذب مورد استفاده در این پژوهش از مخلوط زئولیت و براده آهن با نسبت وزنی های ۷۵ به ۲۵ درصد به ترتیب می باشد. زئولیت مورد استفاده از شهر گرمسار واقع در ایران و همچنین از ذرات خرده آهن بازیافتی آهن واقع در شهر صنعتی البرز ایران استفاده شده است. جدول ۱ و ۲ مشخصات شیمیایی بدست آمده از آزمایش آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و شکل ۲ نمودار دانه بندی زئولیت، خرده آهن بازیافتی و خاک اطراف لندفیل بهشهر را نشان می دهد.



شکل ۲. نمودار دانه بندی زئولیت، خرده آهن بازیافتی و خاک لندفیل بهشهر

**Figure 2. Particle size distribution of zeolite, recycled iron filings, and landfill soil from Behshahr**

جدول ۱: مشخصات شیمیایی زئولیت  
**Table 1. Chemical properties of zeolite**

| پارامتر                        | درصد وزنی |
|--------------------------------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | ۶۹/۲      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۱۲/۱      |
| FeO                            | ۱/۲       |
| CaO                            | ۲/۰۲      |
| MgO                            | ۱/۶       |
| Na <sub>2</sub> O              | ۱/۲       |
| K <sub>2</sub> O               | ۰/۱       |
| SO <sub>3</sub>                | ۱۱/۲      |
| Si/Al                          | ۵/۳۵      |

جدول ۲: مشخصات شیمیایی خرده آهن بازیافتی  
Table 2. Chemical properties of recycled iron filings

| پارامتر | درصد وزنی |
|---------|-----------|
| Fe      | ۹۸/۵      |
| C       | ۰/۲       |
| Mn      | ۰/۶       |
| Si      | ۰/۳۵      |
| P       | ۰/۰۴      |
| S       | ۰/۰۵      |

برای انجام آزمایش ابتدا با نسبت وزنی های در نظر گرفته شده، جاذب با مقدار ۱/۵ کیلوگرم ژئولیت و ۰/۵ کیلوگرم خرده آهن را در درون ستون جاذب تا ارتفاع ۴۰ سانتی متر ریخته و پس از آن از طریق مخزن تعبیه شده شیر آب باز می گردد تا در وهله اول ستون جاذب با جریان از پایین به سمت بالا اشباع گردد. پس از اینکه ستون جاذب اشباع گردید مواد آلاینده نیز با میزان مورد نظر به مخزن تزریق می شود. با توجه به موردی بودن پژوهش که مربوط به لندفیل بهشهر می باشد میزان غلظت حداکثر روی و کادمیوم در لندفیل مورد نظر برابر (mg/L) ۱۰۰ و همچنین (mg/L) ۵ به ترتیب بود که از این مقادیر با میزان pH برابر ۷ نیز برای آزمایش ستون جاذب استفاده گردید. جریان ورودی به ستون جاذب با استفاده از اختلاف هد هیدرولیکی بین مخزن بالادست و بالای ستون تأمین گردید. دبی مورد نظر (۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه) با تنظیم شیر مخزن و شیرهای موجود در پورت های ورودی و خروجی ستون کنترل شد تا جریان یکنواخت برقرار شود. پس از رسیدن به دبی هدف، جریان به صورت مداوم طی آزمایش پایش شد و تغییرات آن در طول آزمایش ناچیز بود. این روش امکان تأمین جریان پایدار و قابل تکرار را فراهم می کند و در مطالعات ستون جاذب برای شبیه سازی جریان های آرام محیط های متخلخل، روشی استاندارد و پذیرفته شده است [۲۱]. برای نمونه گیری نیز با استفاده از پورت تعبیه شده در فاصله ۲۰ و ۴۰ سانتی متری از پایین ستون مقدار غلظت خروجی در زمان های مختلف برداشته شد، سپس با استفاده از دستگاه طیف سنج جرمی (ICP-MS) مقادیر غلظت خروجی تعیین شدند.

## ۲-۲- مدل های دینامیکی واکنش و انتقال جرم

از آنجایی که آزمایش ستون جاذب نمونه کوچک شده PRB در محل است باید در نظر داشت که مدل های تعادلی لانگمویر یا صرفاً سینتیک نمی تواند به تنهایی تحلیلی های مناسبی ارائه دهد. در واقع مدل مناسب باید ترکیبی از سینتیک واکنش و انتقال جرم باشد. در این پژوهش از مدل های دینامیکی توماس (Thomas, 1944) و یون-نلسون (Yoon-Nelson, 1984) به منظور تحلیل رفتار دینامیکی جاذب فلزات سنگین در آزمایش ستون جاذب و پیش بینی منحنی شکست برای طراحی PRB استفاده شده است. مدل توماس یک مدل نیمه تجربی پرکاربرد در سیستم های جاذب پیوسته است که با فرض سینتیک واکنش مرتبه دوم توسعه یافته، امکان برآورد ظرفیت بیشینه جاذب (q<sub>0</sub>) و ثابت سرعت جاذب (k<sub>Th</sub>) را فراهم می سازد. مدل یون-نلسون نیز یک مدل تجربی برای پیش بینی رفتار شکست ستون است که تنها به داده های زمانی غلظت خروجی نیاز دارد و بدون نیاز به اطلاعات دقیق ویژگی های جاذب، پارامترهای ثابت سرعت (k<sub>YN</sub>) و زمان نیمه شکست ستون (τ) را ارائه می دهد (رابطه ۱ و ۲) [۲۲ و ۲۳].

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th} \frac{q_0}{Q} m - k_{Th} C_0 t)} \quad (1)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} (\tau - t))} \quad (2)$$

که  $C_0$  و  $C_t$  غلظت خروجی و ورودی،  $t$  زمان،  $k_{Th}$  ثابت سرعت مدل توماس،  $m$  جرم جاذب،  $Q$  دبی جریان،  $q_0$  ظرفیت جذب بیشینه جاذب،  $k_{YN}$  ثابت سرعت یون-نلسون،  $\tau$  زمانی که در آن ۵۰ درصد شکست ( $C_t/C_0 = 0.5$ ) رخ می‌دهد.

### ۳-۲- بهینه سازی ضخامت PRB بر اساس داده های آزمایش ستون

یکی از مهم ترین فاکتور ها برای طراحی این فناوری محاسبه ضخامت مورد نیاز می باشد. به عبارت دیگر ضخامت باید طوری انتخاب گردد که همیشه غلظت را زیر حد مجاز نگه دارد. در این مطالعه با استفاده از نتایج مطالعه Zhou و همکاران (۲۰۱۴) و همچنین نتایج آزمایش ستون به محاسبه ضخامت مورد نیاز برای لندفیل بهشهر پرداخته شده است. مقدار کل آلاینده حذف شده توسط جاذب به ازای حجم واحد ( $M_R$ ) از رابطه ۳ بدست می آید [۲۴].

$$M_R = \frac{Q(C_0 T - \sum_{i=1}^N C_i \Delta t_i)}{V} \quad (3)$$

که  $Q$  دبی،  $C_0$  غلظت اولیه،  $C_i$  میزان غلظت در زمان  $i$ ام،  $N$  تعداد بازه های زمانی اندازه گیری و  $V$  مواد جاذب ریخته شده در داخل ستون جذب است. همچنین مقدار  $T$  که طول مدت طراحی است که در این محاسبات تا زمان متناظر با غلظت حد مجاز در نظر گرفته شده است. پس از آن می توان با استفاده از رابطه ۴ میزان ضخامت را بر اساس طول عمر مورد نظر دست آورد.

$$t_P = \frac{T L^V (C_0 - C_B)}{M_R} \quad (4)$$

که  $t$  ضخامت،  $T_L$  طول عمر PRB،  $v$  سرعت خطی و  $C_B$  حد مجاز غلظت می باشد.

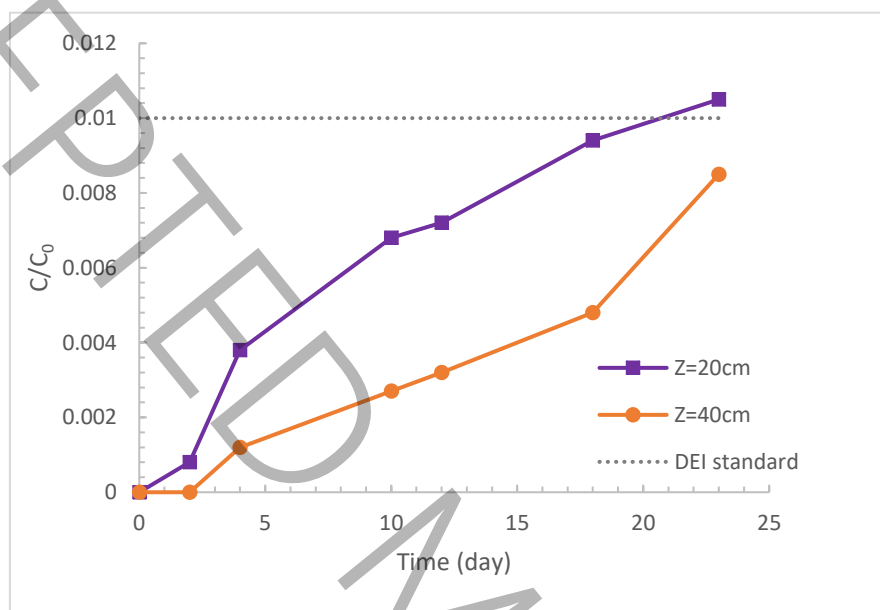
### ۳- نتایج آزمایش

در این مقاله آزمایش ستون جذب جهت ارزیابی میزان حذف کادمیوم و روی با استفاده از جاذب زئولیت و خرده آهن مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین نتایج دست آمده از آزمایش ستون با مدل های دینامیکی انتقال جرم مورد استفاده شد و در نهایت برای لندفیل بهشهر جهت طراحی PRB آن، مقادیر ضخامت مورد محاسبه گردید.

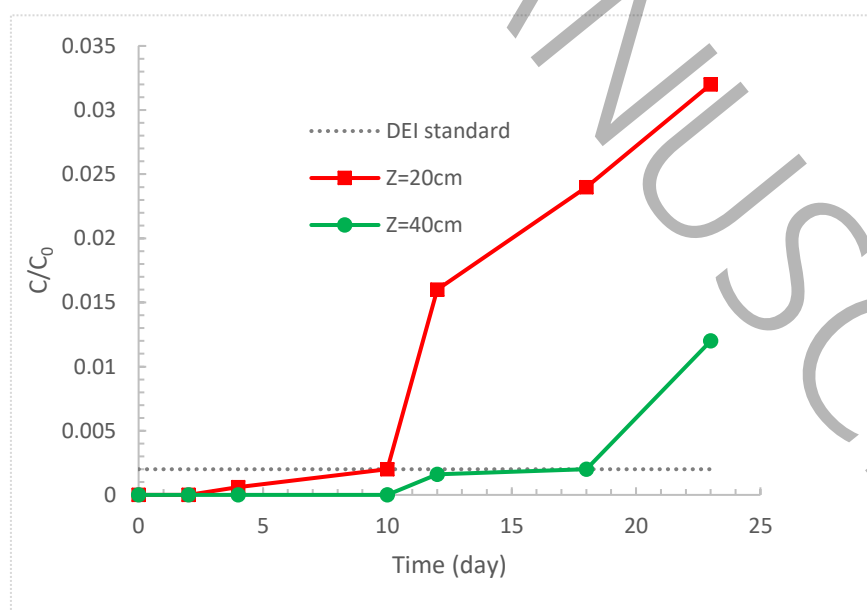
#### ۳-۱- منحنی شکست جاذب در اثر گذشت زمان

در این پژوهش در ابتدا برای ضرورت استفاده از زئولیت و خرده آهن، از ماسه تمیز به عنوان جاذب استفاده گردید تا بررسی گردد که ماسه تا چه زمانی می تواند میزان آلاینده را کمتر از حد مجاز نگه دارد. مقادیر حد مجاز برای کادمیوم و روی از استاندارد مربوط به "ضوابط زیست محیطی استفاده مجدد از آب های برگشتی و پساب ها (DEI)" برداشته شد که در این آیین نامه مقدار مجاز برای

کادمیوم و روی را برای آب‌های کشاورزی به ترتیب برابر ۰/۰۱ و ۱ میلی گرم بر لیتر اعلام می‌کند [۲۵]. در اولین نمونه‌گیری از آزمایش ستون که پس از ۴۸ ساعت انجام شد نتایج نشان داد که مقادیر کادمیوم و روی در عمق ۲۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۰/۴۸ و ۶/۷۸ میلی گرم بر لیتر و برای عمق ۴۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۰/۳۲ و ۴/۳ میلی گرم بر لیتر بود که فراتر از حد مجاز بود در نتیجه آزمایش در همان ابتدا کار متوقف گردید. در آزمایش دیگر جاذب تعویض گردید و از ترکیب زئولیت و خرده آهن با نسبت ۷۵ به ۲۵ درصد در ستون استفاده شد. شکل ۳ و ۴ منحنی شکست را با گذشت زمان برای درصد ترکیب زئولیت و خرده آهن ۷۵ به ۲۵ درصد را بیان می‌کند.



شکل ۳: منحنی شکست آلاینده روی با گذشت زمان برای جاذب زئولیت -خرده آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 3. Breakthrough curve of zinc contaminant over time for the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings).**



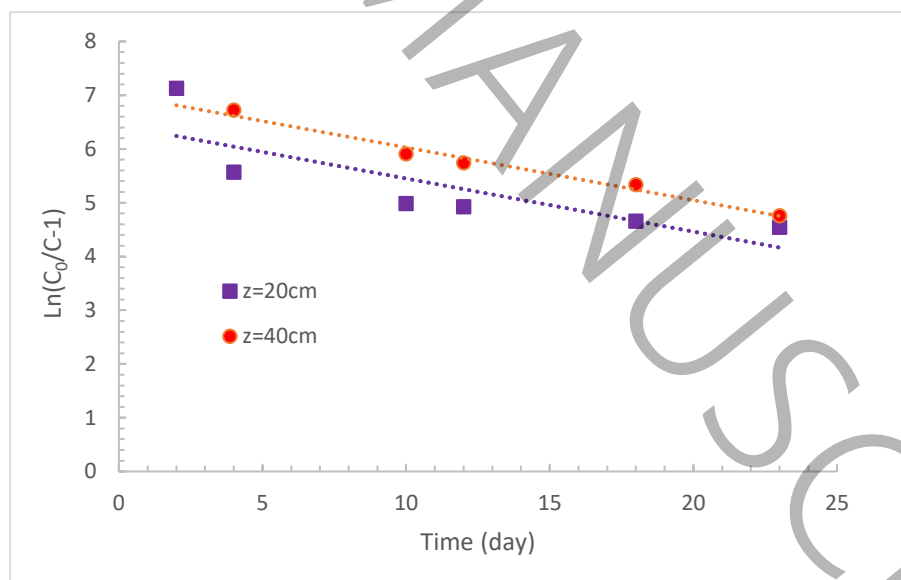
شکل ۴: منحنی شکست آلاینده کادمیوم با گذشت زمان برای جاذب زئولیت -خرده آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 4. Breakthrough curve of cadmium contaminant over time for the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings)**

منحنی شکست روی در عمق ۲۰ سانتی متر پس از ۲ روز افزایش غلظت خروجی را نشان می‌دهد در حالیکه این مورد در عمق ۴۰ سانتی متر پس از ۴ روز اتفاق می‌افتد، که بیان‌گر آن است، هرچقدر ستون عمیق‌تر، تاخیر بیشتر و در نتیجه حرکت آلاینده کندتر می‌شود. همچنین بررسی‌ها حاکی از آن است که در عمق ۲۰ سانتی متر جاذب تقریباً ۱۸ الی ۲۰ روز عملکرد ایمن دارند در حالیکه برای عمق ۴۰ سانتی متر حتی بعد از گذشت ۲۳ روز نیز غلظت خروجی روی از حد مجاز فراتر نرفته است. برای کادمیوم نیز در عمق ۲۰ و ۴۰ سانتی متر به ترتیب ۱۰ و ۱۸ روز عملکرد ایمن دارند که همانند روی با افزایش عمق در زمان بیشتری می‌توان غلظت خروجی را زیر حد مجاز نگه داشت.

با مقایسه نتایج بین روی و کادمیوم این نتیجه بدست می‌آید که روی در هر دو عمق ۲۰ و ۴۰ سانتی متر به سختی نسبت به کادمیوم به حد مجاز می‌رسد در صورتی که در کادمیوم خیلی سریع تر این اتفاق می‌افتد. بنابراین در طراحی PRB می‌توان گفت که کادمیوم تعیین کننده ابعاد و زمان تماس مورد نیاز جاذب و آلاینده است و محدودیت اصلی کنترل طراحی برای آن است.

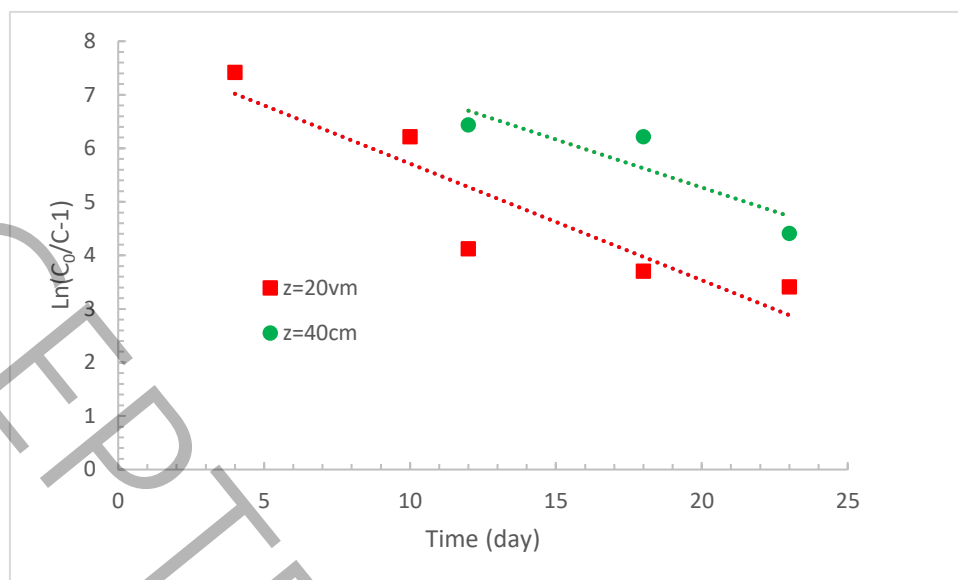
### ۳-۲- مدل سازی روابط دینامیکی واکنش و انتقال جرم

برای شبیه سازی نتایج به دست آمده با مدل های پیش بینی ارائه شده توسط محققان دیگر باید این نکته را توجه داشت که جهت شبیه سازی بهتر از مدل هایی استفاده کرد که علاوه بر سینتیک واکنش، انتقال جرم را نیز در نظر بگیرد. نتایج مدل های دینامیکی توماس (Thomas, 1944) (شکل ۵ و ۶) و یون- نلسون (Yoon-Nelson, 1984) (شکل ۷ و ۸) در ادامه نشان داده شده است. براساس برازش انجام شده در عمق ۲۰ سانتی متری میزان  $q_0$  و  $k_{Th}$  به ترتیب برابر  $23/4$  (mg/g) و  $0/001$  (L/day.mg) و در عمق ۴۰ سانتی متر به ترتیب برابر  $14$  (mg/g) و  $0/009$  (L/day.mg) است. همچنین این مقدار برای کادمیوم و در عمق ۲۰ سانتی متر به ترتیب برابر  $0/6$  (mg/g) و  $0/43$  (L/day.mg) و در عمق ۴۰ سانتی متر نیز به ترتیب برابر  $0/44$  (mg/g) و  $0/3$  (L/day.mg) می‌باشد.



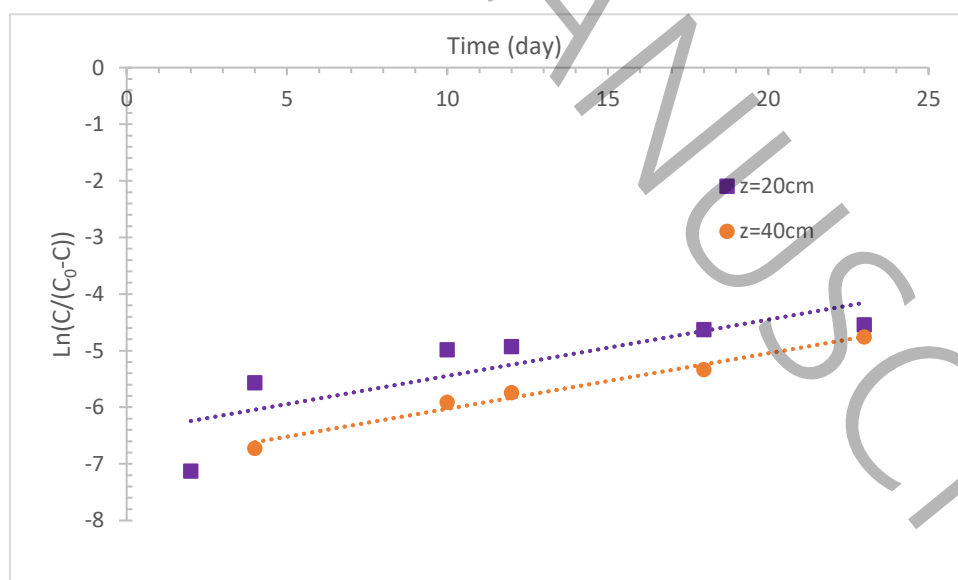
شکل ۵. برازش خطی مدل توماس برای آلاینده روی در جاذب ژئولیت -خرده آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 5. Linear fitting of the Thomas model for zinc adsorption on the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings)**



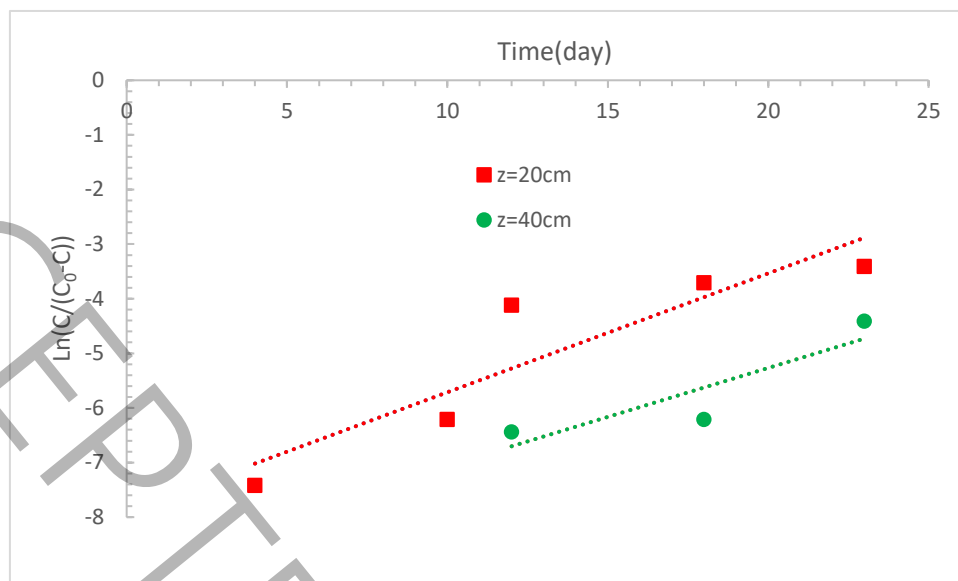


شکل ۶. برازش خطی مدل توماس برای آلاینده کادمیوم در جاذب زئولیت -خرد آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 6. Linear fitting of the Thomas model for cadmium adsorption on the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings)**

مدل دینامیکی انتقال و جذب یون-نلسون هم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در روی در عمق ۲۰ سانتی‌متر زمان نیمه شکست ستون ( $T$ ) و ثابت سرعت به ترتیب برابر ۶۸ روز و  $0.09$  (1/day) و برای عمق ۴۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۷۲ روز و  $0.098$  (1/day) می‌باشد. برای کادمیوم نیز در عمق ۲۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۳۷ روز و  $0.21$  (1/day) و در عمق ۴۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۵۲ روز و  $0.17$  (1/day) است.



شکل ۷. برازش خطی مدل یون-نلسون برای آلاینده روی در جاذب زئولیت -خرد آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 7. Linear fitting of the Yoon-Nelson model for zinc adsorption on the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings)**



شکل ۸. برازش خطی مدل یون-نلسون برای آلاینده کادمیوم در جاذب زئولیت-خرده آهن (۷۵-۲۵ درصد)  
**Figure 8. Linear fit of the Yoon-Nelson model for cadmium adsorption onto the zeolite-iron filings adsorbent (75% zeolite-25% iron filings)**

### ۳-۲-۱- تحلیل مدل توماس و یون-نلسون

کاهش مقدار ظرفیت بیشینه جذب ( $q_0$ ) برآورد شده از مدل توماس با افزایش عمق ستون، لزوماً نشان‌دهنده کاهش واقعی ظرفیت جذب جاذب نیست، بلکه ناشی از ماهیت ریاضی مدل و محدودیت بازه داده‌های مورد استفاده در برازش می‌باشد. پارامتر  $q_0$  در مدل توماس بیانگر ظرفیت مؤثر در محدوده داده‌های ثبت‌شده از منحنی شکست است و الزاماً معادل ظرفیت نهایی ترمودینامیکی جاذب در شرایط اشباع کامل نمی‌باشد. در آزمایش‌های کوتاه مدت ستون جذب که توقف آزمایش بر اساس حد مجاز پایین غلظت خروجی انجام می‌شود، بخش انتهایی منحنی شکست ثبت نشده و بخشی از جرم جاذب به‌ویژه در ستون‌های عمیق‌تر تا پایان آزمایش فعال نمی‌شود. در نتیجه ظرفیت بالقوه کامل ستون در فرآیند برازش مدل منعکس نشده و مقدار  $q_0$  کمتر از مقدار واقعی برآورد می‌شود. از دیدگاه انتقال جرم، با افزایش عمق بستر، زمان اقامت سیال افزایش یافته و ناحیه انتقال جرم به‌صورت پایدارتر در داخل ستون گسترش می‌یابد که منجر به تأخیر در رسیدن به شرایط شکست می‌شود. در چنین شرایطی کاهش ثابت سرعت مدل توماس ( $k_{Th}$ ) با افزایش طول ستون قابل انتظار است، زیرا افزایش زمان تماس موجب کاهش نرخ نسبی پیشروی جبهه آلاینده و توزیع یکنواخت‌تر فرآیند جذب در طول بستر می‌شود. بنابراین کاهش  $k_{Th}$  لزوماً بیانگر کاهش سینتیک ذاتی واکنش نبوده، بلکه بازتابی از تغییر شرایط هیدرودینامیکی و انتقال جرم در ستون‌های عمیق‌تر است [۱۵] [۲۲] [۲۶-۲۹]. در مدل یون-نلسون نیز افزایش زمان نیمه‌شکست ( $\tau$ ) و کاهش ثابت سرعت با افزایش عمق ستون مشاهده شد که بیانگر افزایش پایداری عملکرد سیستم در عمق‌های بیشتر است [۲۳]. همگرایی رفتاری دو مدل نشان می‌دهد که افزایش عمق بستر موجب بهبود کنترل فرآیند انتقال جرم، تأخیر در شکست و افزایش طول عمر بهره‌برداری ستون می‌شود. همچنین زمان نیمه‌شکست کمتر برای کادمیوم نسبت به روی بیانگر رسیدن سریع‌تر این آلاینده به شرایط بحرانی بوده و آن را به‌عنوان آلاینده کنترل‌کننده در طراحی معرفی می‌کند.

### ۳-۳- محاسبه ضخامت مورد نیاز برای PRB بر اساس نتایج آزمایش ستون

خاک محل لندفیل به‌شهر بر اساس سیستم طبقه‌بندی یونیفاید (USCS) در گروه ماسه سیلت دار (SM) قرار می‌گیرد (شکل ۲). این نوع خاک‌ها معمولاً دارای نفوذپذیری کم تا متوسط هستند. بر اساس منابع معتبر هیدروژئولوژی، هدایت هیدرولیکی خاک‌های ماسه سیلت دار عموماً در بازه  $10^{-6}$  تا  $10^{-5}$  متر بر ثانیه و سرعت خطی آن بین  $0.5$  تا  $5$  سانتی متر بر روز قرار دارد. این بازه با مقادیر

گزارش شده در مطالعات طراحی دیواره‌های واکنشی نفوذپذیر نیز همخوانی دارد [۳۰-۳۳]. بر این اساس، مقدار ۲/۵ سانتی‌متر بر روز به‌عنوان سرعت خطی جریان آب زیرزمینی در این پژوهش مقدار مناسب و محافظه‌کارانه‌ای برای طراحی دیواره واکنشی نفوذپذیر در نظر گرفته شده است که ضمن سازگاری با ویژگی‌های هیدرولیکی خاک ماسه سیلت‌دار محل، شرایط بدبینانه و ناهمگنی‌های احتمالی محیط لندفیل را نیز پوشش می‌دهد. حداقل ضخامت بر حسب طول عمر مورد نیاز از رابطه ۴ محاسبه می‌گردد. (جدول ۳).

جدول ۳. محاسبه ضخامت مورد نیاز لندفیل بهشهر بر اساس طول عمر  
Table 3. Calculation of the required thickness of the Behshahr landfill based on its design lifespan

| آلاینده | عمق محاسباتی مقادیر $(M_R)$ از آزمایش ستون (m) | $T_L$ (year) | $t_p$ (m) |
|---------|------------------------------------------------|--------------|-----------|
| Zn      | ۰/۲                                            | ۵            | ۰/۹       |
|         |                                                | ۱۰           | ۱/۸       |
|         |                                                | ۱۵           | ۲/۷       |
| Zn      | ۰/۴                                            | ۵            | ۱/۲۸      |
|         |                                                | ۱۰           | ۲/۵۶      |
|         |                                                | ۱۵           | ۳/۸۴      |
| Cd      | ۰/۲                                            | ۵            | ۱/۶۲      |
|         |                                                | ۱۰           | ۳/۲۵      |
|         |                                                | ۱۵           | ۴/۸۷      |
| Cd      | ۰/۴                                            | ۵            | ۱/۷۹      |
|         |                                                | ۱۰           | ۳/۵۸      |
|         |                                                | ۱۵           | ۵/۳۷      |

همچنین نتایج این بخش نیز تاکید می‌کند که در یک عمق و طول عمر یکسان، کادمیوم حالت بحرانی تر داشته و ضخامت مورد نیاز آن نسبت به روی بیشتر است. علاوه بر آن همانگونه که بیان شد تاثیر پذیری افزایش عمق به علت کم بودن زمان آزمایش چندان نبوده است. بنابراین بهتر است جهت طراحی از عمق ۲۰ سانتی‌متر استفاده گردد. در مورد نحوه ساخت PRB با توجه به کاهش راندمان در اثر گذشت زمان و نیاز به تعویض جاذب می‌توان از روش قیف و دروازه (Funnel and Gate) استفاده کرد.

#### ۳-۴- مقایسه نتایج با سایر مطالعات

نتایج آزمایش ستون جذب در این پژوهش نشان داد که با افزایش عمق بستر جاذب، زمان شکست افزایش یافته و عملکرد ایمن سیستم طولانی‌تر می‌شود. این رفتار با اصول انتقال جرم در بسترهای ثابت و نتایج گزارش شده در مطالعات پیشین در زمینه دیواره‌های واکنشی نفوذ پذیر همخوانی دارد. استفاده از ترکیب زئولیت و آهن در این پژوهش نیز با روند جدید استفاده از جاذب‌های واکنشی ترکیبی در PRB همسو است. گزارش‌ها نشان می‌دهد ترکیب مواد جاذب معدنی با محیط‌های آهنی می‌تواند موجب هم‌افزایی مکانیسم‌های جذب سطحی و واکنش‌های کاهشی شده و راندمان حذف فلزات را افزایش دهد. همچنین برازش مناسب مدل‌های توماس و یون-تلسون با داده‌های آزمایش ستون در این مطالعه با نتایج بسیاری از پژوهش‌های بستر ثابت مطابقت دارد. در مطالعات مختلف جذب ستونی فلزات سنگین، این مدل‌ها ابزار قابل قبولی برای پیش‌بینی منحنی شکست و پارامترهای طراحی گزارش شده‌اند. در نهایت، پیشنهاد استفاده از آرایش قیف و دروازه برای طراحی PRB در این تحقیق با توصیه‌های ارائه شده در مطالعات طراحی میدانی همخوانی دارد که هدف آن کاهش هزینه حفاری و تمرکز جریان در ناحیه واکنشی است [۳۲-۳۵].

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش عملکرد ترکیب ژئولیت و خرده آهن در حذف کادمیوم و روی موجود در شیرابه لندفیل بهشهر با استفاده از آزمایش ستون جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. تحلیل منحنی های شکست در دو عمق ۲۰ و ۴۰ سانتی متر نشان داد که افزایش طول بستر موجب افزایش زمان عملکرد ایمن سیستم می شود. به طوری که زمان نیمه شکست برای روی از ۶۸ روز در عمق ۲۰ سانتی متر به ۷۲ روز در عمق ۴۰ سانتی متر افزایش یافت و برای کادمیوم این مقدار از ۳۷ به ۵۲ روز رسید که بیانگر تأثیر معنی دار افزایش جرم جاذب بر تأخیر در رسیدن به شرایط شکست است. این نتایج نشان می دهد که کنترل جبهه انتقال جرم در ستون های عمیق تر مؤثرتر بوده و پایداری عملکرد سیستم افزایش می یابد. مقایسه رفتار دو آلاینده نشان داد که کادمیوم سریع تر از روی به غلظت بحرانی می رسد و به عنوان آلاینده کنترل کننده در طراحی مطرح می شود. هرچند ظرفیت جذب روی بالاتر بود، اما زمان شکست کوتاه تر کادمیوم نشان دهنده حساسیت بیشتر سیستم نسبت به این آلاینده است. برازش داده ها با مدل توماس نشان داد که مقدار ظرفیت بیشینه جذب ( $q_0$ ) با افزایش عمق کاهش یافته اما این روند ناشی از محدودیت بازه زمانی آزمایش و توقف زود هنگام آن در غلظت های پایین خروجی بوده و بیانگر کاهش واقعی ظرفیت جذب نمی باشد. همچنین، ثابت سرعت مدل توماس ( $k_{Th}$ ) با افزایش عمق کاهش یافت، که این امر ناشی از افزایش زمان تماس و اشباع تدریجی تر بستر می باشد. نتایج مدل یون-نلسون نیز این روند را تأیید کرد، به گونه ای که با افزایش عمق ستون، زمان نیمه شکست افزایش و ثابت سرعت کاهش یافت، که بیانگر پایداری بیشتر عملکرد سیستم در عمق های بالاتر است. در نهایت، بر اساس نتایج مدل سازی، ضخامت مورد نیاز دیواره واکنشی برای طول عمرهای مختلف بهره برداری برآورد گردید. تحلیل طراحی نشان داد که افزایش عمق بستر می تواند به طور مؤثری زمان بهره برداری سیستم را افزایش دهد و استفاده از آرایش قیف و دروازه با تمرکز جریان آلوده به ناحیه واکنشی، امکان دستیابی به طراحی اقتصادی تر و کارآمدتر را در شرایط لندفیل بهشهر فراهم می سازد.

#### فهرست علائم

##### علائم انگلیسی

|          |                                                           |
|----------|-----------------------------------------------------------|
| $C_0$    | غلظت اولیه، mg/L                                          |
| $C_B$    | غلظت استاندارد، mg/L                                      |
| $C_t$    | غلظت خروجی، mg/L                                          |
| $k_{Th}$ | ثابت سرعت توماس، L/day.mg                                 |
| $k_{YN}$ | ثابت سرعت یون-نلسون، 1/day                                |
| $m$      | جرم جاذب، gr                                              |
| $M_R$    | میزان آلاینده حذف شده بر حسب واحد حجم، mg/cm <sup>3</sup> |
| $N$      | تعداد بازه های زمانی                                      |
| $Q$      | دبی، L/day                                                |
| $q_0$    | ظرفیت بیشینه جذب، mg/g                                    |
| $T$      | زمان رسیدن به حد مجاز، day                                |
| $t$      | زمان، day                                                 |
| $T_L$    | عمر مفید PRB، year                                        |
| $t_p$    | ضخامت PRB، m                                              |
| $V$      | حجم جاذب داخل ستون، m <sup>3</sup>                        |
| $v$      | سرعت خطی، cm/day                                          |

##### علائم یونانی

|            |                                                   |
|------------|---------------------------------------------------|
| $\Delta t$ | اختلاف فاصله زمانی نمونه گیری، day                |
| $\tau$     | زمان رسیدن غلظت خروجی به میزان ۵۰ درصد اولیه، day |

## ٥-مراجع

- [1] C. M. Mayacela-Rojas, A. Molinari, J. L. Cortina, O. Gibert, C. Ayora, A. Tavoraro, et al. "Removal of transition metals from contaminated aquifers by PRB technology: Performance comparison among reactive materials." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18(11) (2021): 6075.
- [2] S. Bilardi, P. S. Calabrò, N. Moraci. "A review of the hydraulic performance of permeable reactive barriers based on granular zero valent iron." *Water* 15(1) (2023): 200.
- [3] M. Lawrinenko, S. Kurwadkar, R. T. Wilkin. "Long-term performance evaluation of zero-valent iron amended permeable reactive barriers for groundwater remediation—A mechanistic approach." *Geoscience Frontiers* 14 (2023): 101494.
- [4] L. Järup. "Hazards of heavy metal contamination." *British Medical Bulletin* 68 (2003): 167–182.
- [5] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D. A. Groneberg. "The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health." *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 1 (2006): 22.
- [6] A. S. Prasad. "Zinc in human health: Effect of zinc on immune cells." *Molecular Medicine* 14(5–6) (2008): 353–357.
- [7] B. J. Alloway. "Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability." *Heavy Metals in Soils* 22 (2013): 4–18.
- [8] D. Jun, Y. Zhang, W. Zhou, M. Hu. "Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater." *Journal of Hazardous Materials* 161(1) (2009): 224–230.
- [9] M. Sakr, H. El Agamawi, H. Klammler, M. M. Mohamed. "A review on the use of permeable reactive barriers as an effective technique for groundwater remediation." *Groundwater for Sustainable Development* 21 (2023): 100914.

- [10] L. C. C. Rocha, L. V. Zuquette. "Evaluation of zeolite as a potential reactive medium in a permeable reactive barrier (PRB): Batch and column studies." *Geosciences* 10(2) (2020): 59.
- [11] M. Sprynsky, B. Buszewski, A. P. Terzyk, J. Namieśnik. "Study of the selection mechanism of heavy metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite." *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006): 21–28.
- [12] L. Liang, X. Li, Z. Lin, C. Tian, Y. Guo. "The removal of Cd by sulfidated nanoscale zero-valent iron: The structural, chemical bonding evolution and the reaction kinetics." *Chemical Engineering Journal* 382 (2020): 122933.
- [13] D. W. Blowes, C. J. Ptacek, S. G. Benner, C. W. McRae, T. A. Bennett, R. W. Puls. "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers." *Journal of Contaminant Hydrology* 45 (2000): 123–137.
- [14] H. D. Sharma, K. R. Reddy. *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*. John Wiley & Sons (2004).
- [15] K. Y. Foo, B. H. Hameed. "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal* 156 (2010): 2–10.
- [16] Y. S. Ho, G. McKay. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34 (1999): 451–465.
- [17] S. G. Benner, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, K. U. Mayer. "Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier." *Applied Geochemistry* 17 (2002): 301–320.
- [18] A. Erto, A. Lancia, I. Bortone, A. Di Nardo, M. Di Natale, D. Musmarra. "A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation." *Journal of Environmental Management* 92(1) (2011): 23–30.
- [19] L. Liang, A. B. Sullivan, O. R. West, G. R. Moline, W. Kamolpornwijit. "Predicting the precipitation of mineral phases in permeable reactive barriers." *Environmental Engineering Science* 20(6) (2003): 635–653.
- [20] F. Hossein Zadeh, A. A. Momeni, R. Bagheri. "Investigation of heavy metal contamination in soils around the Behshahr landfill." *New Findings in Applied Geology* 12(24) (2018): 77–88. (In Persian).
- [21] H. D. Sharma, K. R. Reddy. *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*. John Wiley & Sons (2004).
- [22] H. C. Thomas. "Heterogeneous ion exchange in a flowing system." *Journal of the American Chemical Society* 66 (1944): 1664–1666.
- [23] Y. H. Yoon, J. H. Nelson. "Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life." *American Industrial Hygiene Association Journal* 45 (1984): 509–516.
- [24] D. Zhou, Y. Li, Y. Zhang, C. Zhang, X. Li, Z. Chen, et al. "Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates." *Journal of Contaminant Hydrology* 168 (2014): 1–16.
- [25] Department of Environment of Iran. *Environmental Regulations for the Reuse of Return Flows and Wastewater*. Publication No. 535, Directive No. 100/62366, Tehran (2010). (In Persian).
- [26] K. H. Chu. "Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models." *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010): 1006–1012.

- [27] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Shamiri. "A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption." *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014): 961–988.
- [28] R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, H. Liu. "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column." *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007): 713–718.
- [29] R. M. Clark. "Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems." *Environmental Science & Technology* 21 (1987): 573–580.
- [30] R. A. Freeze, J. A. Cherry. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1979).
- [31] C. W. Fetter. *Applied Hydrogeology*. 4th ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey (2001).
- [32] A. Gavaskar, N. Gupta, B. Sass, R. Janosy, J. Hicks. *Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation*. AFRL-ML-TY-TR-2000-4547 (2000).
- [33] D. W. Blowes, C. J. Ptacek, S. G. Benner, C. W. McRae, T. A. Bennett, R. W. Puls. "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers." *Journal of Contaminant Hydrology* 45 (2000): 123–137.
- [34] F. Obiri-Nyarko, S. J. Grajales-Mesa, G. Malina. "An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation." *Chemosphere* 111 (2014): 243–259.
- [35] R. Han, J. Zhang, W. Zou, J. Shi, H. Liu. "Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff." *Journal of Hazardous Materials* 125 (2005): 266–271.