

# مدل‌سازی نفوذ ازن در یک راکتور بستر ثابت به منظور تصفیه خاک‌های آلوده به مواد نفتی

علی آقاییاری<sup>۱</sup>، مهدی ارجمند<sup>۲\*</sup>، لویا خسروانی<sup>۲</sup>، مهرداد میرزاجان‌زاده<sup>۲</sup> و هادی رحیم‌زاده<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، شهر جدید سهند، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده تحصیلات تکمیلی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۳۰

## چکیده

در این تحقیق تاثیر پارامترهای موثر بر نفوذ ازن در خاک آلوده به ترکیب نفتی مورد بررسی قرار گرفته است. خاک مورد مطالعه پس از مش‌بندی و حذف رطوبت توسط ازن به صورت مصنوعی با آنتراسین که یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای است، آلوده شد و سپس در ظرف‌های سر بسته به مدت یک هفته در محیط تاریک نگهداری شد. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: ارتفاع ستون خاک، سایز ذرات خاک، میزان آلاینده، زمان ازناسیون و رطوبت. حداکثر میزان نفوذ و راندمان حذف به ترتیب ۸۳٪ و ۹۲٪ به دست آمد. در این پژوهش مشاهده شد که با تغییر سایز ذرات خاک، تغییر چشمگیری در میزان نفوذ ایجاد نمی‌شود. در صورتی که تغییر در میزان آلاینده و همچنین ارتفاع ستون خاک و رطوبت، تاثیر زیادی در میزان نفوذ دارد. همچنین مشاهده شد که بیشترین سرعت نفوذ در ۱۰ دقیقه اول فرآیند ازناسیون روی می‌دهد. در مرحله بعد با به دست آوردن معادلات حاکم بر تجزیه ازن توسط آلاینده، مواد آلی و غیر آلی، سایت‌های فعال خاک و همچنین تجزیه خودبه‌خودی ازن، مدلی برای بررسی نفوذ ازن در خاک ارائه گردید و از طریق مقایسه داده‌های تجربی و نتایج مدل‌سازی، ضرایب سرعت واکنش‌های سینتیکی ازن با آلاینده، مواد آلی و غیر آلی خاک، سایت‌های فعال خاک و تجزیه خودبه‌خودی ازن، به صورت تقریبی به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** ازناسیون، خاک آلوده، آنتراسین، واکنش سینتیکی و راکتور بستر ثابت

## مقدمه

پالایش و تصفیه محیط زیست از آلودگی‌های مختلف، وظیفه مهم بشر در قبال توسعه می‌باشد. روش‌های پالایش خاک بر اساس نوع آلاینده‌ها، میزان آلودگی، عمق نفوذ آلودگی و ماهیت خاک تنوع زیادی دارد [۱].

تاکنون یکی از پیامدهای توسعه، تخریب محیط زیست اعم از آب، خاک و هوا بوده است. بنابراین،

تأثیر گذاشته و یک مرحله اکسیداسیون انجام دادند که طی آن موفق به حذف PAH از خاک گردیدند. در این راستا، تحقیقات اندکی در مورد ویژگی‌های سینتیکی متفاوت که در ازناسیون خاک درگیر هستند، انجام شده است. هسو و مستن [۷] سعی کردند تا حذف فنانتین که روی خاک جذب سطحی شده را شبیه‌سازی کنند. ایشان تعدادی آزمایش درباره تجزیه ازن در خاک مرطوب انجام دادند. در این آزمایش‌ها حذف فنانتین به‌عنوان آلاینده را مورد مطالعه قرار دادند. در ادامه، کیم و چوی براساس نتایج قبلی، سه مدل متفاوت را آزمایش کرده و توسعه دادند. ایشان هر سه مدل را به‌وسیله بهینه‌سازی پارامترهای مجهول، آزمایش کردند [۸].

در پژوهش حاضر از مدل توده‌ای ارائه شده توسط کیم و چوی، جهت بررسی نفوذ ازن در خاک استفاده شده است. مدل ارائه شده در نرم‌افزار MATLAB برنامه‌نویسی شده است. برای تعیین پارامترهای مدل، یک طراحی آزمایش با دو بار تکرار برای پارامترهای میزان آلاینده (An)، ارتفاع خاک (h)، اندازه ذرات خاک (Ps) در دو سطح و فاکتور زمان در چهار سطح در نظر گرفته شد.

### روش آزمایشگاهی

#### تهیه خاک

خاک مورد نظر از عمق ۳۰ cm زمین برداشت شده و به آزمایشگاه منتقل شد. مشخصات خاک مورد استفاده برای این تحقیق، در جدول ۱ آمده است. ابتدا به منظور ایجاد محیطی همگن، خاک تهیه شده با استفاده از الک‌های با اندازه ۱-۰/۵ mm و ۲-۱ mm مش‌بندی می‌شود. سپس این نمونه‌ها برای حذف رطوبت خاک، در آون با دمای ۱۱۰ °C و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود.

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای<sup>۱</sup>، محصولات جانبی احتراق ناقص یا پیرولیز مواد آلی هستند که از اتصال دو یا تعداد بیشتری حلقه بنزنی به یکدیگر تشکیل شده‌اند [۲]. اخیراً فناوری‌های اکسیداسیون شیمیایی در محل<sup>۲</sup> به‌عنوان یک روش جایگزین، برای روش‌های فیزیکی و بیولوژیک در حذف هیدروکربن‌های نفتی سرسخت معرفی شده است. اکسید کننده‌هایی که به‌صورت معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از ازن، پراکسید هیدروژن، دی اکسید کلر و پرمنگنات پتاسیم. ازن نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی در محل، فواید بیشتری دارد. از آنجائی که ازن یک گاز است، می‌توان آن را جهت تصفیه در قسمت‌های اشباع و غیر اشباع<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار داد. علاوه بر این، ازن را می‌توان از طریق چاه‌های عمودی و افقی به خاک آلوده تزریق نمود.

لوتی<sup>۴</sup> و همکاران [۳] برهم‌کنش بین سطوح و مواد آبرگیز در مرحله جذب فرآیند جداسازی را مطالعه کرده‌اند. آن‌ها پارامترهای مهم را به‌صورت وجود خلل و فرج مواد معدنی، مواد آلی موجود در خاک، میزان کربن قابل احتراق و مایعات آلی مورد مطالعه قرار دادند. وجود فازهای مختلف در خاک باعث مکانیسم پیچیده انتقال جرم می‌شود که در حالت طبیعی در مقیاس میکروسکوپی توسط روش‌های آماری و دینامیکی بررسی می‌گردد. چانگ و الکساندر [۴]، پس از جذب فنانتین و اترازین در ۱۶ خاک مختلف، بیان کردند سینتیک و پیشرفت تجزیه به‌طور ظاهری تابعی از نوع خاک است. یانگ و همکارانش [۵] از طریق افزایش دمای آب تا زیر دمای بحرانی، در بازه فشار ۵۰ تا ۲۰۰ bar، قطبیت آب را افزایش دادند که نتیجه آن افزایش ۵ برابری انحلال هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای در چنین آبی می‌باشد. ساکس و همکارانش [۶] تأثیر حذف PAH را توسط مواد فعال سطحی بررسی نمودند. آن‌ها با استفاده از مواد فعال سطحی و ماده آلی موجود در خاک بر رادیکال‌های هیدروکسیل

1. Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs)  
2. In-Situ Chemical Oxidation  
3. Vados  
4. Luthy

جدول ۱- مشخصات خاک مورد استفاده در این تحقیق

مقدار pH	۸
مقدار مواد آلی خاک (SOM)	۱/۴۸٪ (۱۴۸۰۰ ppm)
مقدار مواد غیر آلی خاک (SIM)	۱۶/۲۸٪ (۱۶۲۸۰۰ ppm)
دانسیته حقیقی خاک	۲/۱۶ gr/cm <sup>3</sup>
دانسیته ظاهری ( خاک مرطوب و به ترتیب برای اندازه ذرات ۱ mm - ۰/۵ و ۱-۲ mm)	۱/۰۸۵، ۱/۱۰۸ gr/cm <sup>3</sup>
دانسیته ظاهری ( خاک خشک و به ترتیب برای اندازه ذرات ۱ mm - ۰/۵ و ۱-۲ mm)	۱/۰۵۲، ۱/۱۰۵ gr/cm <sup>3</sup>
تخلخل برای خاک خشک با اندازه ذرات ۱-۰/۵ mm	۰/۴۸۸
تخلخل برای خاک خشک با اندازه ذرات ۱-۲ mm	۰/۵۱۳

فضای خالی بین ذرات به دست می‌آید و با تقسیم این مقدار بر حجم توده، مقدار تخلخل محاسبه می‌شود.

#### ازناسیون

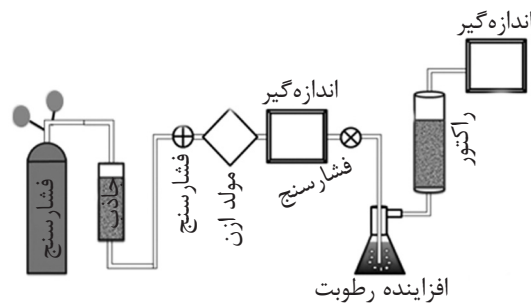
ابتدا طبق طراحی آزمایش مقدار مشخصی از خاک (به ارتفاع ۵ یا ۱۵ cm) با اندازه ذرات مشخص (۱-۲ mm یا ۰/۵-۱ mm) داخل راکتور ریخته می‌شود و راکتور به ژنراتور تولید ازن وصل می‌گردد. شمایی از سیستم ازناسیون مورد نظر در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این سیستم، ازن توسط یک ژنراتور تولید ازن ساخت کشور آلمان (مدل Ozomatic Lab 802) با حداکثر غلظت تولیدی ۴ gr/lit تولید و به سیستم تزریق می‌شود. دبی ازن تولیدی (مخلوط ازن و هوا) و هم چنین غلظت آن توسط جریان‌سنج و شناساگری که بر روی دستگاه قرار دارد، سنجیده می‌شود. ازن تولیدی قبل از ورود به راکتور از یک ارلن حاوی محلول اسید فسفریک (pH = ۲) به منظور شبیه‌سازی ازن‌زنی خاک اشباع و خاک غیر اشباع عبور داده می‌شود. مدت زمان ازناسیون یک ساعت در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین ازن خروجی از راکتور پس از عبور از تله رطوبت (به منظور جلوگیری از ورود رطوبت به شناساگر) وارد شناساگر می‌گردد. در نهایت ازن خروجی از شناساگر به وسیله کربن فعال به اکسیژن تجزیه می‌شود.

لازم به ذکر است که پس از گذشت ۲۴ ساعت و خشک شدن نمونه‌ها، نباید آن‌ها را بلافاصله خارج کرد، زیرا رطوبت را سریعاً جذب می‌کنند. به همین خاطر نمونه‌ها داخل دسیکاتور قرار داده می‌شوند که معمولاً داخل آن یک جاذب رطوبت مثل سیلیکاژل یا سولفات مس قرار دارد. در مرحله بعد مطابق با فرآیند طراحی آزمایش، مقادیری از آلاینده با غلظت ۱۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm به صورت مصنوعی به خاک اضافه می‌گردد. آلاینده مورد استفاده در این تحقیق، آنتراسین (محصول شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۸٪) می‌باشد. این ماده که یک هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای است، شامل سه حلقه بنزنی متصل به هم است. دستگاه ازن‌زنی خاک، یک راکتور کوچک استوانه‌ای به قطر ۳ cm و ارتفاع ۲۵ cm از جنس پلکسی گلس می‌باشد که به منظور توزیع یکنواخت گاز ازن در داخل راکتور یک توزیع کننده<sup>۱</sup> شیشه‌ای در پایین راکتور، تعبیه شده است.

#### اندازه‌گیری تخلخل

به منظور تعیین تخلخل خاک مورد استفاده، جرم خاکی که برای اندازه‌گیری چگالی حقیقی استفاده شده (۱۰ gr) بر مقدار چگالی حقیقی تقسیم می‌شود و حجم ذرات خاک به دست می‌آید. از طرف دیگر با تقسیم همین جرم بر دانسیته توده که با استوانه مدرج ۱۰۰ ml به دست آمد، مقدار حجم توده این نمونه به دست می‌آید. در نهایت با کم نمودن حجم ذرات خاک از حجم توده، حجم



شکل ۱- طرح شماتیکی از پایلوت ازن زنی

$$\frac{\partial[AIM]}{\partial t} = -\frac{k_4}{y_{im}} [O_3][AIM] \quad (3)$$

$$\frac{\partial[C_c]}{\partial t} = -\frac{k_c}{y_{oc}} [O_3][C_c] \quad (4)$$

در این معادلات  $y_{im}$  و  $y_{oc}$  به ترتیب نسبت‌های استوکیومتری ازن به مصرف مواد آلی و غیر آلی است. تقریب تفاضل محدود (روش ضمنی<sup>۱</sup>) تک‌بعدی برای حل معادله ۱ و روش رانگ کاتا برای معادلات ۲، ۳ و ۴ جهت مدل‌سازی آزمایشات ستونی بسط داده شده و به صورت هم‌زمان حل شدند.

### نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا اثر پارامترهای موثر بر نفوذ ازن در خاک شامل ارتفاع ستون خاک، اندازه ذرات خاک، میزان آلاینده و رطوبت بررسی می‌شود. سپس مقایسه‌ای بین نتایج این مطالعه با سایر تحقیقات انجام می‌گیرد. در ادامه تاثیر انفرادی پارامترهای زمان ازن‌زنی (s)، ارتفاع ستون خاک (cm)، سایز ذرات خاک (mm)، و میزان آلاینده (ppm) و رطوبت بر روی نفوذ بر اساس طراحی آزمایش انجام شده، بررسی و تحلیل خواهد شد. در نهایت نیز از طریق مقایسه نتایج مدل‌سازی با نمودارهای تجربی، مقادیر پارامترهای مدل تخمین زده می‌شود

#### تاثیر اندازه ذرات خاک

مقدار انتقال جرم بستگی به سطح مشترک و مقاومت فاز مایع دارد. هرچه ذرات ریزتر باشند، مساحت سطح ویژه بیشتر شده و مقدار انتقال جرم و نرخ انحلال افزایش می‌یابد [۱۰].

آزمایش در شرایط عملیاتی دمای  $28^\circ C$  و فشارهای پایین‌تر از ۱ bar انجام گرفت. مقدار دبی ازن ورودی به سیستم ۱۵۰ ml/min و غلظت آن  $60 \text{ gr/m}^3$  می‌باشد.

### مدل‌سازی

مدل ریاضی مورد استفاده در این تحقیق، مدل توده‌ای ارائه شده توسط کیم و چوی [۸] می‌باشد که ازن به صورت یک جزء متحرک و مواد آلی و غیر آلی به عنوان اعضای غیرمتحرک فرض می‌گردد.

مدل ارائه شده با استفاده از نرم‌افزار MATLAB برنامه‌نویسی شد. ثابت‌های سرعت واکنش مدل از قبیل ثابت سرعت واکنش ازن با آلاینده، مواد آلی خاک و مواد غیر آلی، از طریق تطابق منحنی‌های مدل و نتایج تجربی به دست می‌آید. به دلیل حلالیت کم و غیر فرار بودن آنتراسین از انحلال و تبخیر آن صرف نظر می‌شود.

در این رابطه،  $D$  تانسور پراکندگی ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )،  $v$  بردار سرعت گاز در حفره‌ها ( $\text{cm}/\text{s}$ )،  $\rho$  چگالی توده بستر خاک ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )،  $\theta$  تخلخل و  $[AIM]$  غلظت مواد غیر آلی موجود می‌باشد. جهت مدل‌سازی ستون، معادله ۱ می‌تواند به صورت انتقال تک‌بعدی ساده شود. سرعت مصرف مواد غیر متحرک آلی و غیر آلی با فرمول‌های زیر بیان می‌گردد [۹].

$$\frac{\partial[AOM]}{\partial t} = -\frac{k_3}{y_{om}} [O_3][AOM] \quad (2)$$

1. Implicit

واسط هم چشمگیرتر می‌شود، که در نتیجه با تولید حد واسطها مقادیر ازن مصرفی به‌صورت تجزیه شده به رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و چشمگیرتر می‌شود. طبق نتایج، وقتی میزان آلاینده بالا است شیب منحنی نفوذ کمتر است و منحنی نفوذ دیرتر به حالت پایدار می‌رسد. بازده حذف با افزایش میزان آنتراسین افزایش می‌یابد. نتیجه به‌دست آمده با یافته‌های سایر محققین مطابقت دارد [۱۱، ۱۰].

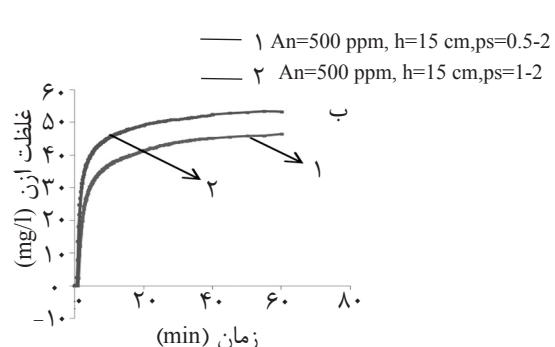
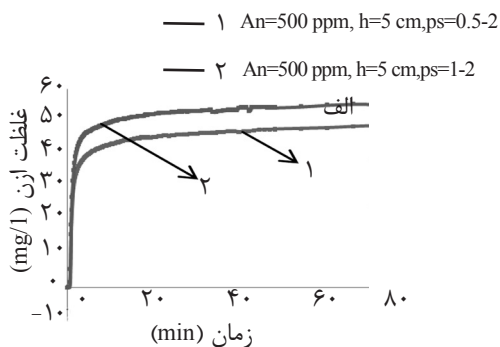
#### تأثیر ارتفاع خاک

ازن هنگام نفوذ، مواد آلی خاک و آلاینده موجود در خاک را اکسید می‌کند. در صورتی که ارتفاع ستون کم باشد، این کار با شدت بیشتری و در زمان کمتری انجام می‌شود. از طرفی در این میان میزان آلاینده، اندازه ذرات خاک و رطوبت نقش مهمی در مقدار حالت پایدار نهایی دارند. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ به این نتیجه می‌رسیم که عامل اندازه ذرات خاک، هم در میزان حالت پایدار و هم در شیب رسیدن به حالت پایدار موثر است. در خاک با اندازه ذرات ۰/۵-۱ mm، خلل و فرج موجود در خاک برای عبور ازن کمتر است و با کاهش سطح مقطع، سرعت افزایش و زمان نفوذ کاهش می‌یابد. زیرا با ریزتر شدن ذرات خاک، این ذرات ریز به‌منزله محل‌های فعال برای تجزیه ازن عمل می‌کنند و با تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل، موجب این تضاد می‌شوند. لذا می‌توان نتیجه گرفت که میزان آلاینده، هم در شیب و هم در میزان پایداری موثر است.

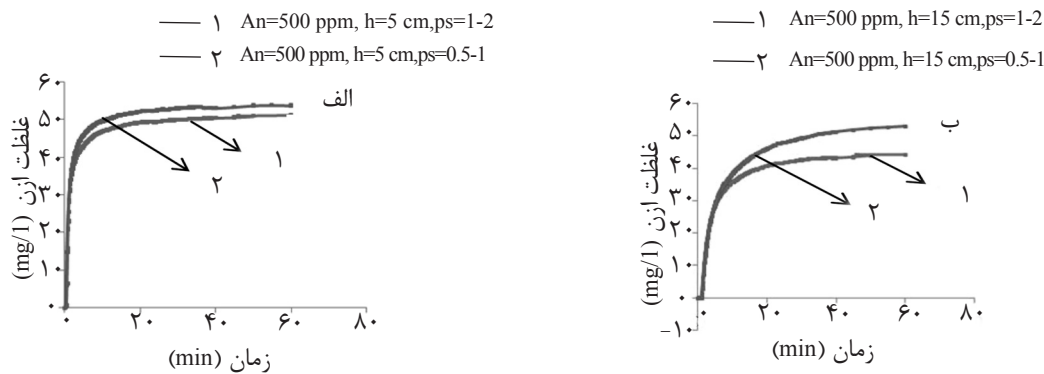
با توجه به شکل ۲، نفوذ ازن در خاک با اندازه ریزتر در میزان آلاینده ۱۰۰ ppm، کندتر انجام می‌گیرد که دلیل آن می‌تواند تجزیه بیشتر ازن توسط ذرات ریزتر خاک به رادیکال هیدروکسیل باشد. همان‌طور که از شکل ۲ مشخص است، غلظت نهایی ازن در آزمایش با سایز ۰/۵-۱ mm در مقایسه با سایز ۱-۲ mm کمتر است. نتایج شکل ۳ چیز دیگری را بیان می‌کند و نتیجه‌ای که برای شکل ۲ ارائه شد، در اینجا صادق نیست. تنها دلیلی که برای این تضاد می‌توان بیان نمود، به میزان آلاینده ارتباط دارد. در خاک با سایز ذرات ۰/۵-۱ mm، ذرات ریزتر خاک با سرعت بیشتری ازن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کنند که نتیجه آن حذف سریع‌تر و بیشتر این میزان آلاینده است.

#### تأثیر میزان آلاینده

ازن با استفاده از فرآیند نفوذ گازی در شن و انحلال در رطوبت موجود در سطح ذرات شن انتقال می‌یابد. ازن حل شده با آلاینده‌های محلول واکنش می‌دهد. وجود واکنش شیمیایی، انتقال جرم ازن از فاز گاز به رطوبت موجود در خاک را افزایش می‌دهد. افزایش میزان آنتراسین در خاک، انتقال جرم ازن را افزایش می‌دهد، که نتیجه آن مصرف میزان زیادی از ازن گازی و افزایش زمان عبور ازن از خاک می‌باشد. با افزایش میزان آلاینده، نسبت آنتراسین حذف شده به ازن مصرفی افزایش می‌یابد. علت امر این است زمانی که میزان آنتراسین کم باشد، میزان حذف آنتراسین بالاست، ولی از طرف دیگر واکنش‌های رقابتی ازن با فرآورده‌های حد



شکل ۲- تأثیر اندازه ذرات با غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm در ارتفاع ستون خاک (الف) ۵ cm و (ب) ۱۵ cm



شکل ۳- تاثیر اندازه ذرات با غلظت آلاینده ۵۰۰ ppm در ارتفاع ستون خاک (الف) ۵ cm و (ب) ۱۵ cm

### تاثیر رطوبت

در صورت وجود رطوبت، لایه رطوبت سطح شن را می‌پوشاند و آب سایت‌های فعال خاک را محبوس می‌کند. در نتیجه واکنش کاتالیستی با ازن کاهش می‌یابد. اگر چه ازن می‌تواند در مایع حل گردد، اما نرخ واکنش در فاز گاز سریع‌تر از مایع است. بنابراین مطابق شکل ۴ میزان رطوبت، زمان عبور را کاهش می‌دهد. علاوه بر این متوسط سرعت خطی گاز در نتیجه کاهش حجم گاز در ستون افزایش می‌یابد. این مسأله باعث می‌شود در میزان رطوبت‌های بالاتر، زمان لازم برای عبور ازن از میان خاک کاهش یابد [۱۲].

### تعیین پارامترهای مدل میزان نفوذ ازن در خاک

در مدل توده‌ای به کار رفته، با فرض این که ازن با مواد آلی و آلاینده به صورت مستقیم واکنش می‌دهد، تنها واکنش‌های ازن با مواد آلی، غیر آلی و آلاینده، با استفاده از غلظت ازن در فاز گاز بیان می‌شود، در این قسمت با تطبیق نمودارهای تجربی و نتایج حاصل از مدل، ضرایب استوکیومتری واکنش‌های درجه اول و دوم ازن با مواد موجود در خاک تعیین می‌شود.

### بررسی اعتبار مدل

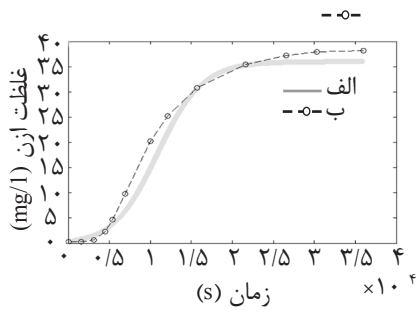
در ابتدا برای تایید درستی مدل، شرایط ارائه شده برای مدل‌سازی که توسط شین<sup>۱</sup> و همکارانش [۹] بیان گردید، روی مدل ارائه شده پیاده می‌شود. شکل ۵ نتیجه این مقایسه را نشان می‌دهد.

اختلاف جزئی به وجود آمده احتمالاً به دلیل روش حل معادلات است.

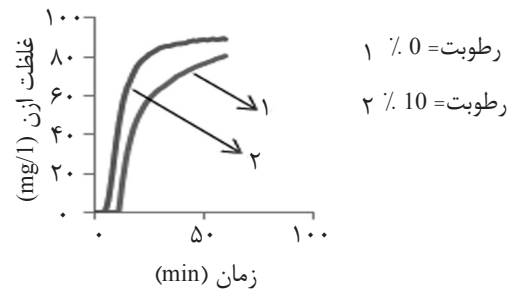
### تعیین ثابت واکنش تجزیه خودبه‌خودی ازن ( $k_1$ )

ثابت واکنش تجزیه خودبه‌خودی ازن از طریق نمودارهای حاصل از ازناسیون راکتور خالی محاسبه گردید. به این منظور آزمایش ازن‌زنی در یک راکتور خالی انجام شد و آزمایشات در سرعت، تخلخل، زمان ازناسیون، چگالی توده خاک و غلظت اولیه مختلف ازن انجام گرفت. سپس با اعمال ثابت واکنش  $k_1$  به صورت حدسی در مدل و تغییر پیوسته آن، محاسبات تا تطابق دو نمودار انجام می‌گیرد. با توجه به شکل ۶ که حاصل مقایسه و تطابق چندین نمودار ازناسیون راکتور خالی با مدل است، مقدار این پارامتر تقریباً برابر  $999 \times 10^{-6} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  به دست آمد. **تعیین ثابت واکنش ازن با سایت‌های فعال خاک و آلاینده ( $k_2$  و  $k_c$ )**

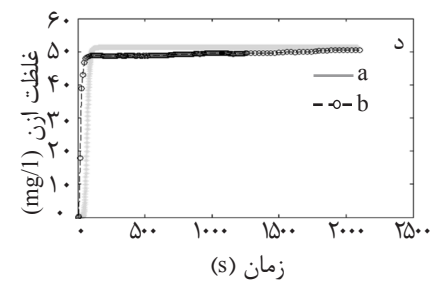
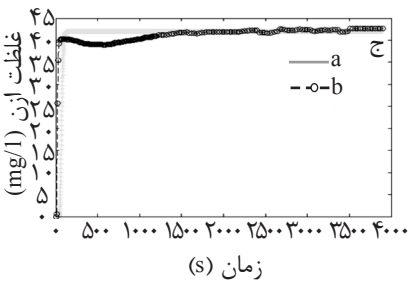
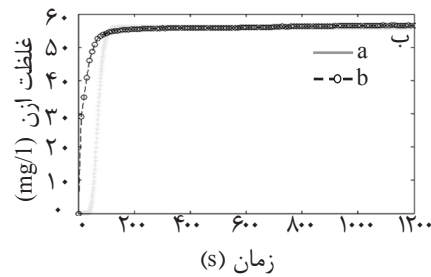
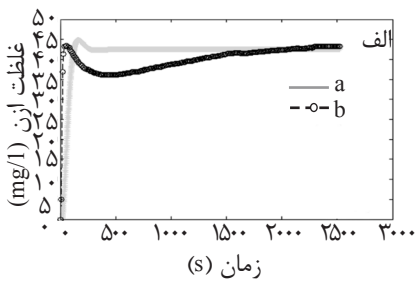
برای تعیین این دو ثابت، از یک نمودار که ازن‌زنی خاک کلسینه شده آلوده به آلاینده را نشان می‌دهد، استفاده شده است. با مقایسه و تطابق مدل با داده‌های تجربی و تعیین  $k_2$  و  $k_c$  به صورت حدسی، در نهایت مقدار این دو پارامتر به ترتیب برابر  $999 \times 10^{-6} \text{ (ml/g.s)}$  و  $1 \times 10^{-6} \text{ (ml/}\mu\text{g.s)}$  به دست آمد. شکل ۷ مقایسه نتایج مدل با داده‌های آزمایشگاهی را ارائه می‌دهد.



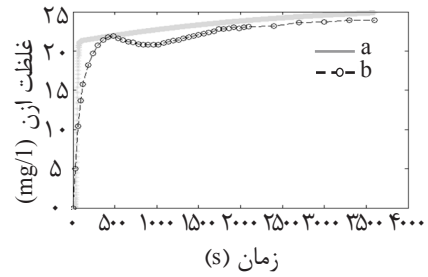
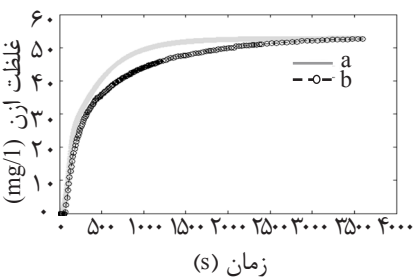
شکل ۵- نمودار تایید مدل این تحقیق. الف) منحنی مدل ارائه شده در این تحقیق و ب) منحنی مدل آقای تاشین [۹]



شکل ۴- منحنی تاثیر رطوبت خاک بر میزان نفوذ (خاک کلسینه با دبی مخلوط هوا و ازن ۲/۲ l/min، غلظت ازن ۱.۰۵ g/m<sup>3</sup>، میزان آلاینده ۲۰۰ ppm، ارتفاع ستون خاک ۵ cm و اندازه ذرات بین ۱-۲ mm)



شکل ۶- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای تعیین k<sub>1</sub>  
 الف) مدل (a) [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 45 mg/l, theta = 1, v = 0.35 cm/s, t = 42 min و (b) داده‌های آزمایشگاهی  
 ب) مدل (a) [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 60 mg/l, theta = 1, v = 0.35 cm/s, t = 20 min و (b) داده‌های آزمایشگاهی  
 ج) مدل (a) [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 45 mg/l, theta = 1, v = 0.35 cm/s, t = 65 min و (b) داده‌های آزمایشگاهی  
 د) مدل (a) [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 55 mg/l, theta = 1, v = 0.35 cm/s, t = 35 min و (b) داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۸- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای تعیین k<sub>3</sub> و k<sub>4</sub>.

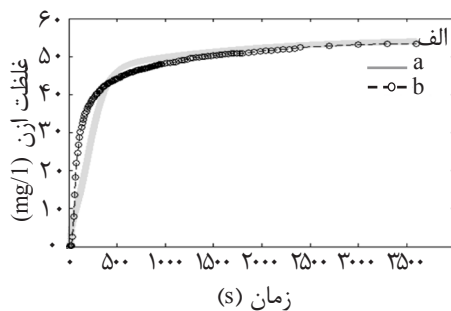
مدل a- theta = 0.513, y<sub>om</sub> = 0.01, y<sub>im</sub> = 0.001, y<sub>oc</sub> = 0.1  
 t = 1 hour, v = 0.6 cm/s, rho = 1.105 g/cm<sup>3</sup>,  
 [AOM]<sub>0</sub> = 14800 µg/g, [AIM]<sub>0</sub> = 162800 µg/g, [Cc]<sub>0</sub> = 500 µg/g  
 و (b) داده‌های تجربی  
 ps = 0.5-1 mm, h = 15 cm, [Cc] = 500 ppm, [O<sub>3</sub>] = 60 mg/l

شکل ۷- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی جهت تعیین k<sub>c</sub>  
 و (a) مدل (k<sub>2</sub> = 0.6 mg/l, theta = 0.513, t = 60 min, v = 0.6 cm/s,  
 [C<sub>e</sub>]<sub>0</sub> = 200 µg/g, rho = 1.052 g/cm<sup>3</sup>, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 30  
 آزمایشگاهی ([C<sub>e</sub>] = 200 ppm, ps = 1-2 mm, h = 15 cm)



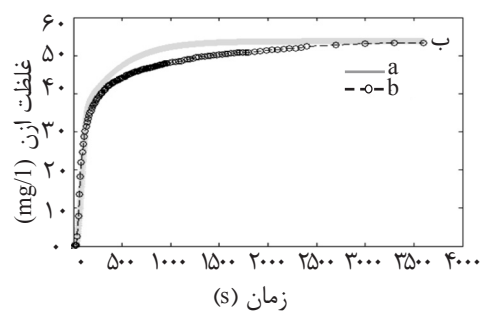
مقایسه دو نمونه از نتایج آزمایشگاهی با نتیجه به دست آمده از مدل

در این قسمت با اعمال شرایط دو آزمایش مختلف بر روی مدل، این نتیجه حاصل شد که نتایج مدل ارائه شده تا حدود زیادی با نتایج تجربی مطابقت دارد. شکل ۹ این ادعا را ثابت می کند. در جدول ۲ نتایج نهایی پارامترهای مدل به دست آمده در این تحقیق ارائه شده است.



تعیین ثابت واکنش ازن با مواد آلی و غیر آلی خاک ( $k_3$  و  $k_4$ )

در این مرحله از داده‌های یکی از آزمایش‌های اصلی ازن‌زنی خاک خشک آلوده به آنتراسین، استفاده گردید، تا تاثیر مواد آلی هم بر تجزیه ازن در نظر گرفته شود. نتایج حاصل از مدل و داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۸ مقایسه شده است. مقدار این دو ثابت در این تحقیق به ترتیب برابر،  $۱۷ \times ۱۰^{-۹}$  (ml/ $\mu$ g.s) و  $۲۵ \times ۱۰^{-۷}$  (ml/ $\mu$ g.s) به دست آمد.



شکل ۹- مقایسه مدل با داده‌های تجربی

مدل (الف)  $[C_c]_0=100 \mu\text{g/g}$ ,  $t=1 \text{ h}$ ,  $v=0.73 \text{ cm/s}$ ,  $\rho=1.105 \text{ g/cm}^3$ ,  $\theta=0.488$ ,  $y_{om}=0.01$ ,  $y_{im}=0.001$ ,  $y_{oc}=0.09$ ,  $ps=0.5-1 \text{ mm}$ ,  $h=15 \text{ cm}$ ,  $[C_c]=100 \text{ ppm}$ ,  $[O_3]=60 \text{ mg/l}$  داده‌های تجربی (ب)  $[AOM]_0=14800 \mu\text{g/g}$ ,  $[AIM]_0=162800 \mu\text{g/g}$ ,  $[C_c]_0=100 \mu\text{g/g}$ ,  $t=1 \text{ h}$ ,  $v=0.69 \text{ cm/s}$ ,  $\rho=1.052 \text{ g/cm}^3$ ,  $\theta=0.513$ ,  $y_{om}=0.01$ ,  $y_{im}=0.001$ ,  $y_{oc}=0.09$ ,  $ps=1-2 \text{ mm}$ ,  $h=15 \text{ cm}$ ,  $[C_c]=100 \text{ ppm}$ ,  $[O_3]=60 \text{ mg/l}$  داده‌های تجربی (ب)  $[AOM]_0=14800 \mu\text{g/g}$ ,  $[AIM]_0=162800 \mu\text{g/g}$

جدول ۲- پارامترهای ثابت مدل ارائه شده در این تحقیق

مقادیر	پارامترها
۱۴۸۰۰ ( $\mu\text{g/g}$ )	$[AOM]_0$ (غلظت مواد آلی اولیه موجود در خاک)
۱۶۲۸۰۰ ( $\mu\text{g/g}$ )	$[AIM]_0$ (غلظت مواد غیر آلی اولیه موجود در خاک)
$۹۹۹ \times ۱۰^{-۶}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K_1$ (ثابت واکنش مرتبه صفر تجزیه خود بخودی ازن)
$۹۹۹ \times ۱۰^{-۶}$ (ml/g.s)	$K_2$ (ثابت واکنش مرتبه اول تجزیه ازن توسط سایت‌های فعال خاک)
$۲۵ \times ۱۰^{-۷}$ (ml/ $\mu$ g.s)	$K_3$ (ثابت واکنش مرتبه دوم ازن با مواد آلی خاک)
$۱۷ \times ۱۰^{-۹}$ (ml/ $\mu$ g.s)	$K_4$ (ثابت واکنش مرتبه دوم ازن با مواد غیر آلی خاک)
$۱ \times ۱۰^{-۶}$ (ml/ $\mu$ g.s)	$K_6$ (ثابت واکنش مرتبه دوم ازن با آلاینده)
۰/۰۱	$y_{om}$ (نسبت استوکیومتری مصرف ازن به مصرف مواد آلی)
۰/۰۰۱	$y_{im}$ (نسبت استوکیومتری مصرف ازن به مصرف مواد غیر آلی)



## نتیجه‌گیری

در این تحقیق شرایط نفوذ ازن در خاک‌های غیراشباع آلوده به آنتراسین مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر پارامترهایی نظیر میزان آلاینده، اندازه ذرات خاک، ارتفاع ستون و رطوبت خاک بر روی نفوذ ازن مورد ارزیابی قرار گرفت. از سوی دیگر، به منظور بررسی خصوصیات انتقال ازن گازی در شرایط مختلف خاک و همین‌طور امکان تهویه ازن در محل، برای تصفیه خاک‌های غیر اشباع آلوده به آنتراسین، از یک مدل سینتیکی برای نفوذ ازن در خاک استفاده شد و ضرایب سینتیکی واکنش‌های ازن در خاک با مقایسه نمودارهای حاصل از مدل و نتایج تجربی، به دست آمد. همان‌گونه که نتایج تحقیق نشان می‌دهد، ارتفاع، موثرترین پارامتر در نفوذ ازن در خاک می‌باشد و بالاترین میزان درصد حذف آلاینده مربوط به حالتی است که بیشترین مقدار آلاینده و کوچک‌ترین اندازه ذرات خاک را داشته باشیم. همچنین در حالتی که میزان آلاینده بالاست، شیب منحنی نفوذ کمتر است و منحنی نفوذ دیرتر به حالت پایدار می‌رسد. دلیل این امر این است که با افزایش آلاینده، به ناچار ازن بیشتری برای تجزیه آن باید مصرف شود. از طرفی مقدار حالت پایدار هم کمتر خواهد بود، چون ازن نه تنها توسط آلاینده مصرف می‌شود، بلکه توسط واسطه‌های ناپایدار حاصل از تجزیه آلاینده توسط ازن هم به نسبت بیشتر تجزیه می‌گردد.

## مراجع

- [۱]. گیتی‌پور س، حیدرزاده ن.، قریشی ح.، "اصلاح محوطه‌های آلوده به آلاینده‌های آلی فرار با استفاده از روش استخراج بخارات آلاینده‌ها از خاک"، دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، ایران، ۱۳۸۷.
- [2]. Tremblay L., Kohls D., Rice J. A., and Gagne J. P., "Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles", Marine Chem., Vol. 96, No. 2, pp. 21-34, 2005.
- [3]. Luthy R., G., Aiken G., R., Brusseau M., L., Cunningham S., D., Gschwend P., M., Pignatello J., J., Reinhard M., Traina S., J., Weber Jr W. J., and Westall J. C., "Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents", Environ. Science. and Technology, No. 12, Vol. 31, pp. 3341- 3347. 1997.

## علائم و نشانه‌ها

AIM: غلظت مواد غیرآلی موجود در خاک ( $\mu\text{gr}/\text{gr}$ )  
 AOM: غلظت مواد آلی موجود در خاک ( $\mu\text{gr}/\text{gr}$ )  
 $C_i$ : غلظت نوع  $i$  ( $\mu\text{gr}/\text{gr}$ )  
 D: تانسور پراکندگی  $\text{cm}^2/\text{s}$   
 $K_1$ : ثابت واکنش درجه اول تجزیه خودبه‌خودی ازن در فاز گاز در راکتور ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $K_2$ : ثابت واکنش درجه اول تجزیه ازن توسط سایت‌های فعال خاک ( $\text{ml}/\text{gr}\cdot\text{s}$ )  
 $K_3$ : ثابت واکنش درجه دوم ازن با مواد آلی خاک ( $\text{ml}/\mu\text{gr}\cdot\text{s}$ )  
 $K_4$ : ثابت واکنش درجه دوم ازن با مواد غیرآلی خاک ( $\text{ml}/\mu\text{gr}\cdot\text{s}$ )  
 $K_6$ : ثابت واکنش درجه دوم ازن با سایت‌های فعال خاک ( $\text{ml}/\mu\text{gr}\cdot\text{s}$ )  
 $\theta$ : تخلخل  
 $O_3$ : غلظت گاز ازن در فاز گاز ( $\text{mg}/\text{l}$ )  
 $t$ : زمان ( $\text{sec}$ )  
 $v$ : سرعت در حفرات ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $y_{im}$ : نسبت استوکیومتری ازن به مصرف مواد غیر آلی خاک  
 $y_{om}$ : نسبت استوکیومتری ازن به مصرف مواد آلی خاک  
 $y_{oc}$ : نسبت استوکیومتری ازن به مصرف آلاینده  
 $z$ : ارتفاع ( $\text{cm}$ )  
 $\rho$ : چگالی خاک ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

- [4]. Chung N. and Alexander M., "Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils", Environ. Science. and Technology., Vol. 32, No. 7, pp. 855-860, 1998.
- [5]. Yang Y., Belghazi M., Lagadec A., Miller D. J., and Hawthorne S. B., "Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water", Journal of Chromatography A, Vol. 810, No 2, pp. 149-159, 1998.
- [6]. Saxe J. K. and Agarn H. E., "Fenton previous termoxidationnext term of previous term polycyclicnext term previous term aromaticnext term previous term hydrocarbonsnext term after surfactant-enhanced previous term soilnext term washing", Environ. Eng. Sci, Vol. 17, pp. 33-244. 2000.
- [7]. Hsu M. I. Y., and Masten S. J., "The kinetics of the reaction of ozone with phenanthrene in unsaturated soils", Environ. Eng. Sci., Vol. 14, No.4, pp. 207-218, 1998.
- [8]. Kim J. and Choi H., "Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH contaminated unsaturated soils", Contaminant Hydrology Journal, Vol. 55, No 4, pp. 261-285, 2002.
- [9]. Shin W., Garanzuay X., Yiacoumi S., Tsouris C., Gu B. and Mahinthakumar G., "Kinetics of soil ozonation: an experimental and numerical investigation", Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 72, No. 1, pp. 227-243, 2004.
- [10]. Zhang H., Ji L., Wu F., and Tan J., "In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media", Hazardous Materials Journal, Vol. 120, No. 3, pp. 143-148, 2005.
- [11]. Choi H., Lim H., Kim J., Hwang T. M., and Kang J., "Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation", Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 57, No. 1-2, pp. 81-98. 2002.
- [12]. Luster T., Blackmoora N., Masren S. J., "Evaluation of soil PH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils", Journal of Hazardous Material, Vol. 167, No. 1, pp. 701- 706, 2009.