



Experimental Investigation and Modeling of Bioremediation Process of Petroleum Contamination in Groundwater

S. Janatrostami^{1*}, M. Kholghi², H. Alikhani³,
A. Hoorfar⁴, and K. Mohammadi⁵

Abstract

Today, groundwater contamination has become a major environmental issue around the world. Petroleum products affect groundwater quality at many sites across the country. It mainly results from leaking or seeping of products from storage tanks or transferring pipes. These products are typically multicomponent organic mixtures composed of chemicals with varying degrees of water solubility. Many of the petroleum products are amenable to biological degradation in the aqueous phase by naturally occurring microorganisms in the subsurface. To create and maintain conditions that are conducive to microbial activity within the contaminated aqueous-phase is the main focus of this research. BTEX was selected as the petroleum contaminant to be used in a laboratory experiment. A two-dimensional sand tank was built and BTEX was injected into the sand at top of the unsaturated zone. In order to simulate the behaviour of the bacteria and to predict the long-term remediation program, RT3D model with double Monod algorithm was selected. The comparison of the observed data in laboratory experiment with simulated results showed that the calibrated model can simulate the BTEX movement and biodegradation, satisfactory. Using the calibrated model indicated that complete remediation would occur after three months with biodegradation and 27 months without biodegradation. This proved that how important is the biodegradation in long-term remediation projects. In addition, the proposed methodology in this research for isolating the bacteria and remediation was successful and can be proposed to be implemented in larger scale.

Keywords: Groundwater, Bioremediation, Microorganism, BTEX.

Received: April 9, 2019

Accepted: December 1, 2019

مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی فرآیند زیست پالایی آلودگی های نفتی در آب زیرزمینی

سمیه جنت رستمی^{۱*}، مجید خلقی^۲، حسینعلی علیخانی^۳،
عبدالحسین هورفر^۴ و کورش محمدی^۵

چکیده

امروزه، آلودگی سفره های آب زیرزمینی، یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی در سراسر جهان می باشد. از مهم ترین این آلاینده ها، آلاینده های نفتی و ترکیبات آن می باشد که در اثر نشست و تراوش هنگام ذخیره سازی و یا انتقال، با نفوذ به خاک، منابع آب زیرزمینی را آلوده می کند. این ترکیبات دارای ساختار پیچیده شیمیایی و قابلیت های حل مختلف در آب زیرزمینی می باشند و بسیاری از این ترکیبات توسط میکروارگانیسم های موجود در آب تجزیه می شوند. در این تحقیق، زیست پالایی آب های زیرزمینی آلوده به ترکیبات نفتی (BTEX) در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می گیرد. آزمایشات در یک تانک شنی دوبعدی انجام گردید. به منظور شبیه سازی رفتار میکروارگانیسم ها در تجزیه زیستی آلاینده ها از مدل موند دوگانه در کد RT3D استفاده گردید. مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی تجزیه بیولوژیکی BTEX با داده های آزمایشگاهی نشان داد که غلظت های مشاهده شده و محاسبه شده، با در نظر گرفتن شرایط آزمایشگاهی و مدل سازی ریاضی با هم مطابقت دارند. همچنین، نتایج حاصل از اجرای مدل نشان داد که در شرایط با زیست پالایی و بدون زیست پالایی به ترتیب پس از گذشت سه و ۲۷ ماه مجموع آلودگی در کل تانک به صفر می رسد. مقایسه این دو عدد حاکی از اهمیت فرآیند زیست پالایی در پاکسازی آب زیرزمینی آلوده به هیدروکربن های نفتی می باشد. در مجموع روش پیشنهاد شده در این تحقیق، جداسازی باکتری و تصفیه موفقیت آمیز بوده و می توان این روش را در مقیاس های بزرگ پیشنهاد نمود.

کلمات کلیدی: آب زیرزمینی، زیست پالایی، میکروارگانیسم، BTEX.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۱/۲۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۹/۱۰

1- Assistant Professor, Department of Water Engineering, College of Agricultural Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran. Email: janatrostami@guilan.ac.ir

2- Professor, Department of Irrigation and Reclamation Engineering, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran.

3- Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran.

4- Professor, Department of Irrigation and Reclamation Engineering, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran.

5- Senior Hydrogeologist and Groundwater Modeller, Arcadis Canada, Toronto, Canada.

*- Corresponding Author

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان.

۲- استاد گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

۳- استاد گروه علوم خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

۴- استاد گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

۵- کارشناس ارشد هیدروژئولوژی و مدل سازی آب زیرزمینی، شرکت آرکادیس کانادا، تورنتو، کانادا.

*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان تابستان ۱۳۹۹ امکان پذیر است.

۱- مقدمه

هیدروکربن به تنهایی می‌شود (Asadolahfardi et al., 2010). با توجه به محدودیت‌های نامبرده در مدل BIOPLUME II، Rifai et al. (1995) مدل BIOPLUME III را ارائه نمودند. این مدل تجزیه زیستی آلاینده‌های آلی را با استفاده از تعدادی پذیرنده‌های الکترون هوازی و بی‌هوازی از قبیل اکسیژن، نیترات، آهن سه ظرفیتی، سولفات و دی‌اکسیدکربن شبیه‌سازی می‌کند. مدل فوق، فرآیند طبیعی ادوکشن، دیسپرژن، جذب و تبادل یونی را بررسی می‌کند. این مدل قابلیت شبیه‌سازی زیست‌پالایی هیدروکربن‌ها در آب زیرزمینی به وسیله تزریق پذیرنده‌های الکترون (به جز آهن سه ظرفیتی)، تزریق هوا در نرخ‌های کم و شبیه‌سازی ادوکشن، دیسپرژن و جذب بدون تجزیه زیستی را دارد. در استفاده از مدل BIOPLUME III جهت تجزیه زیستی دو محدودیت وجود دارد، اول اینکه تجزیه هیدروکربن‌ها را به صورت کلی مورد بررسی قرار می‌دهد، یعنی در ترکیبات BTEX مجموعی از بنزن، تولوئن، اتیل بنزن یا زایلن را شبیه‌سازی می‌کند. دوم اینکه مدل مفهومی تجزیه زیستی مورد استفاده در مدل BIOPLUME III، در واقع ساده‌شده‌ای از واکنش‌های پیچیده اکسایش- کاهش بیولوژیکی است که در زیر زمین اتفاق می‌افتد.

سرانجام تحقیقات انجام شده بر روی تجزیه و انتقال آلاینده‌های زیست‌محیطی معمول مانند حلال‌های کلردار (Semprini et al., 1995) و فلزات سنگین نیاز به یک مدل انتقال واکنشی که قادر به انجام مدل‌سازی انتقال واکنشی چند جزئی انواع مختلف آلودگی باشد را ایجاب کرد. (Clement et al., 1998) مدل RT3D را برای مدل‌سازی انتقال املاح در زیست‌پالایی مکان‌های آلوده و حل معادلات دیفرانسیل انتقال چندگانه املاح بی‌حرکت/ دارای حرکت را در آبخوان سه بعدی ارائه نمودند. این مدل در واقع نسخه تعمیم یافته مدل MT3D (Zheng, 1990) است (Clement and Johnson, 2000; Clement et al., 1998). Johnson et al. (1998) از این مدل برای مدل‌سازی چند مدل آزمایشگاهی زیست‌پالایی در مقیاس پایلو استفاده نمودند. با توجه به کاربردهایی که RT3D در حل تحلیلی و عددی مسائل انتقال داشته، در بین محققین مورد تأیید قرار گرفته است (Clement et al., 1998; Sun and Clement, 1999; Sun et al., 1999). در ادامه چند مورد از این مطالعات آورده شده است. Lu et al. (1998) جهت حل معادلات انتقال واکنشی در تجزیه هیدروکربن تحت شرایط هوازی و بی‌هوازی، Sun et al. (1999) جهت مدل‌سازی حل انتقال چندفازی تجزیه هیدروکربن همراه با رشد باکتری‌ها، Clement et al. (1998) جهت پیش‌بینی تجزیه غیرهوازی حلال‌های کلردار شیمیایی (TCE, PCE)، Thibodeau et al. (2007) در مدل‌سازی تجزیه و انتقال املاح فرآیند دی‌کلروه

با گسترش مطالعات میدانی و آزمایشگاهی حذف زیستی آلاینده‌ها در آب‌های زیرزمینی، درک انتقال املاح و حذف زیستی آلاینده‌ها در درازمدت اهمیت پیدا می‌کند. با مدل‌سازی و پیش‌بینی روند انتقال و حذف آلاینده می‌توان به سؤالاتی از قبیل پتانسیل پذیرش آلاینده، سطح غلظت آلاینده و طول زمانی حذف کامل آلاینده پاسخ داد (Clement et al., 1998). از دهه ۱۹۷۰ جهت مدل‌سازی انتقال مقیاس میدانی در محیط متخلخل چندین کد کامپیوتری در دسترس قرار گرفت (Konikow and Bredehoeft, 1978; Zheng, 1990). در حالی که هیچ یک از این کدهای کامپیوتری توانایی شبیه‌سازی چند جزئی، انتقال واکنشی و به صورت خاص واکنش‌های پیچیده میکروارگانیسم‌ها را نداشتند. تعدادی از محققان توانستند انتقال چند جزئی واکنش زیستی را در ستون‌های خاک به صورت یک بعدی از لحاظ عددی مدل‌سازی نمایند (Molz et al., 1986; Clement et al., 1997; Clement et al., 1997). در جزئیاتی در مورد کد مدل‌سازی انتقال واکنش در محیط مکعبی به صورت سه بعدی ارائه نمود. (De Blanc et al., 1996) کد چند فازی UTCHEM را برای مدل انتقال واکنش زیستی چند جزئی اصلاح کردند. (Waddill and Parker, 1997) مدل ترتیبی پذیرنده‌های الکترون را برای زیست‌پالایی آبخوان آلوده به LNAPL به صورت دو بعدی ارائه دادند. (Borden and Bedient, 1986) مدل BIOPLUME I را توسعه دادند که این مدل بر اساس تجزیه زیستی هوازی هیدروکربن‌ها که توسط اکسیژن در دسترس در آبخوان‌های آب زیرزمینی نوشته شده است. آن‌ها تجزیه زیستی هوازی هیدروکربن‌ها را به صورت واکنش لحظه‌ای بین هیدروکربن و اکسیژن شبیه‌سازی نمودند. (Rifai et al., 1987) اولین مدل چند بعدی را برای تحلیل تجزیه و انتقال پلوم‌های هیدروکربن در محیط متخلخل بر اساس سیستم DOS ارائه دادند. این تلاش منجر به تهیه کد کامپیوتری BIOPLUME II برای تحلیل زیست‌پالایی در مقیاس میدانی گردید. این مدل از نسخه اصلاح شده کد کامپیوتری انتقال USGS به نام MOC¹ (Konikow and Bredehoeft, 1978) برای شبیه‌سازی انتقال واکنشی دوبعدی هیدروکربن‌های نفتی و پلوم‌های اکسیژن استفاده می‌کند. سپس، مدل BIOPLUME II برای شبیه‌سازی چندین پذیرنده الکترون مثل نیترات، آهن و سولفات جهت تخریب هیدروکربن نفتی توسعه داده شد (Rifai et al., 1995). با توجه به مفید بودن اصلاحات انجام شده در مدل BIOPLUME II، هنوز یک سری محدودیت‌هایی در این مدل وجود داشت. این محدودیت‌ها شامل متوسط در نظر گرفتن عمق در انتقال دوبعدی، ناچیز فرض نمودن رشد باکتری‌ها و مورد بررسی قرار دادن سینتیک

۵۰ و ۸ سانتیمتر انتخاب شد. جهت کنترل سطح ایستابی در داخل تانک شنی، در دو طرف آن دو مخزن متصل به تانک تعبیه گردید که این مخازن از سمت متصل به تانک، مشبک (اسکرین) می‌باشند. مخزن ورودی به یک منبع آب وصل بوده که آب پس از باز نمودن شیر کنترل، وارد تانک می‌گردد. جهت تحلیل داده‌ها و مدل‌سازی عددی لازم است ارتفاع سطح آب در طول تانک و نقاطی برای نمونه‌گیری مشخص گردد. بنابراین به منظور برداشت نمونه، سه شیر نمونه‌گیری در سطح زیرین تانک تعبیه شده است. همچنین برای تعیین تغییرات غلظت در ارتفاع یک شیر نمونه‌گیری در وسط طول (دیواره پشتی تانک) و در ارتفاع ۶ سانتیمتری از کف تانک نصب گردید. جهت مشخص نمودن ارتفاع سطح آب در مسیر جریان آب زیرزمینی پیرومترهایی در طول تانک قرار داده شد. از آنجا که هدف این تحقیق، زیست‌پالایی با استفاده از میکروارگانیسم‌های هوازی می‌باشد، برای ایجاد سیستم تهویه در تانک آزمایشگاهی، با استفاده از یک پمپ تولید هوا، هوا با فشار مشخص از طریق نصب سه پنخس‌کننده هوا (سنگ متخلخل) در ارتفاع چهار سانتی‌متری از کف تانک، وارد سیستم می‌شود. نور یکی از عوامل رشد میکروارگانیسم‌ها است، بنابراین، برای شبیه‌سازی صحیح طبیعت در آزمایشگاه، تانک آزمایشگاهی ساخته شده در یک محفظه تاریک قرار داده شد. همچنین، به منظور خروج گازهای تولیدی آلاینده نفتی، بر روی دیواره جانبی محفظه، لوله‌ای به سمت خارج از محیط آزمایشگاه نصب گردید. شماتیک تانک در شکل ۱ آورده شده است.

بافت محیط متخلخل تانک، شن و ماسه با دانه بندی یکنواخت در نظر گرفته شد، طوری که قطر مؤثر ذرات ماسه و ضریب یکنواختی به ترتیب، ۱/۵ میلی‌متر و ۱/۶ می‌باشد. به منظور حذف اثر جذب سطحی آلاینده توسط ذرات ماسه، قبل از قرار دادن شن و ماسه در تانک شنی، نمونه شن و ماسه توسط اسید سولفوریک ۵٪ چند بار شستشو داده شد و سپس جهت خشک نمودن، در آون با دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت نگهداری گردید. برای ایجاد محیط متخلخل در تانک، شن و ماسه آماده شده به ارتفاع ۲۶ سانتی‌متر در تانک متراکم گردید. برای اطمینان از همگنی، یکنواختی و همچنین عدم شکستگی محیط متخلخل، به ازای بارگذاری هر ۱۰ سانتی‌متر بر روی سطح خاک آب پنخس شده و تخته چوبی بر روی آن قرار داده و با استفاده از چکش به سطح چوب ضربه وارد گردید. بعد از اینکه فرآیند بارگذاری به طور کامل انجام گردید، سیستم تهیه شده به مدت یک ماه تحت جریان آب مشخصی نگهداشته شده، به این ترتیب بعد از این مدت ته‌نشینی یا تحکیم قابل توجهی در سیستم مشاهده نمی‌شود (Huang et al., 2006).

کردن واکنش افزایشی و (Corseuil et al., 2015) برای پیش‌بینی رفتار اتانول و بنزن در فرآیند تجزیه زیستی BTEX، مدل RT3D را به کار گرفتند. (Cha and Borden, 2012)، در مدل‌سازی فرآیند اکسیداسیون شیمیایی آب‌های زیرزمینی و خاک آلوده به حلال‌های کلردار توسط پرمنگنات، به صورت درمحل، مدل RT3D را جهت ارزیابی خصوصیات آبخوان و طراحی سیستم تزریق و عملکرد تغذیه اصلاح نمودند. در این مطالعه نیز با توجه به مطالعات انجام شده، به صورت آزمایشگاهی فرآیند زیست‌پالایی آب زیرزمینی بررسی و سپس از مدل RT3D برای شبیه‌سازی فرآیند تجزیه و انتقال آلاینده‌های هیدروکربنی استفاده گردید و به این ترتیب روند حذف آلودگی مورد بررسی قرار می‌گیرد. آلاینده هیدروکربنی مورد استفاده در این مطالعه، معروفترین ترکیبات موجود در بنزین شامل بنزن^۱، تولوئن^۲، اتیل بنزن^۳ و زایلین^۴ (BTEX) می‌باشد. BTEX علاوه بر بنزین در تولید بسیاری از محصولات خانگی کاربرد دارد که به دلیل غیرقطبی بودن و حلالیت آن‌ها در آب، این ترکیبات نفتی می‌تواند وارد سیستم آب زیرزمینی و خاک شده و باعث ایجاد مشکلات جدی در مبحث آلودگی گردد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تجهیزات آزمایشگاهی

به منظور تهیه تجهیزات آزمایشگاهی در آزمایش‌های کیفی، باید مواد و روش‌های مورد نیاز جهت انجام آزمایش نظیر جنس و مواد دیواره تانک، ابعاد تانک، مشخصات محیط متخلخل و منبع آلودگی نفتی تعیین شوند. جنس و ضخامت مواد دیواره تانک برای تجسم بهتر و به منظور تهیه تصویر و نصب نقاط ابزار نمونه‌گیری دارای اهمیت می‌باشد. به دلیل اینکه، معمولاً جهت نشان دادن الگوی حرکت LNAPL در محیط متخلخل، جنس دیواره تانک را از نوع شیشه، اکریلیک و پلکسی گلاس انتخاب می‌شود (Schroth et al., 1998; Wipfler et al., 2004; Oostrom et al., 2006)، جنس دیواره تانک، پلکسی گلاس با ضخامت هشت میلی‌متر انتخاب گردید. اندازه ابعاد تانک باید به گونه‌ای انتخاب گردد تا بتوان بعد سوم را در مقابل دو بعد دیگر ناچیز فرض نمود، در این راستا، (Schroth et al., 1998)، تانکی به ابعاد ۶۰ سانتیمتر ارتفاع، ۵۰ سانتیمتر طول و یک سانتیمتر عرض انتخاب کردند، (Wipfler et al., 2004)، با تانکی به ابعاد ۴۰ سانتیمتر ارتفاع، ۴۰ سانتیمتر طول و ۲/۵ سانتیمتر عرض، (Oostrom et al., 2006)، با ابعاد ۷۵ سانتیمتر ارتفاع، ۱۰۲ سانتیمتر طول و ۵/۵ سانتیمتر عرض و همچنین (Kambhu et al., 2012)، در تانکی به ابعاد ۱۴ سانتیمتر ارتفاع، ۱۴ سانتیمتر طول و ۲/۵ سانتیمتر عرض، مطالعات تحقیقاتی خود را انجام داده‌اند. با توجه به مطالعات انجام شده، طول، ارتفاع و پهنا تانک شنی در این مطالعه، به ترتیب ۷۰،

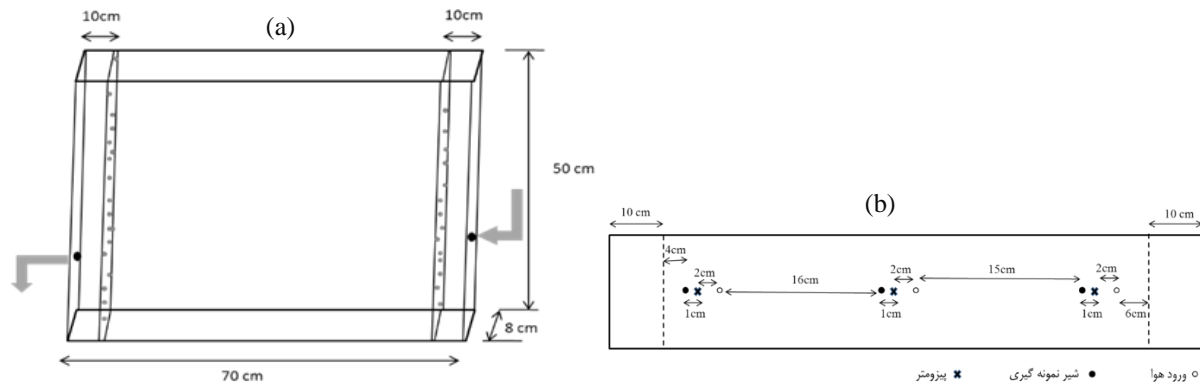


Fig. 1- (a) Schematic of the two-dimensional tank (b) Underside of the tank

شکل ۱- (a) شماتیک تانک دو بعدی (b) سطح زیرین تانک

ورود هوا نیز اکسیژن با فشار دو میلی بار توسط پخش کننده‌های هوا (سنگ متخلخل) به درون ناحیه اشباع پخش می‌گردد. جهت کنترل مقدار هوای خروجی از تانک و جلوگیری از خروج هوای موجود در تانک از سطح بالایی تانک، سطح بالایی تانک با استفاده از سلفون کاملاً پوشش داده شد. لازم به ذکر است که قبل از تزریق باکتری‌های منتخب به تانک، نمونه‌برداری آب در نقاط مشخص شده در تانک، برای تعیین مقادیر BTEX و اکسیژن محلول در آب انجام گردید.

پس از گذشت پنج روز، اولین نمونه‌برداری پس از شروع فرآیند زیست‌پالایی، برای تعیین مقادیر BTEX و اکسیژن محلول در آب انجام شد. با توجه به اینکه BTEX جزء ترکیبات آلی فرار می‌باشد و برای تعیین اینکه دقیقاً چه مقدار از BTEX توسط باکتری‌ها حذف گردید، نمونه‌برداری از هوا با استفاده از پمپ نمونه‌بردار هوا انجام گرفت. طراحی این دستگاه به گونه‌ای است که در درون آن سطح جاذب وجود دارد و مواد شیمیایی موجود در هوا بر روی سطح جاذب جذب و نمونه تهیه شده به آزمایشگاه منتقل می‌شود. غلظت BTEX با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC^۶) مجهز به ستون HP-5، ۳۰ متری و آشکارساز FID انجام گردید. دمای محل تزریق، آشکارساز و ستون به ترتیب ۲۵۰، ۳۰۰ و ۶۰ تنظیم شد. از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل و از گازهای اکسیژن و هیدروژن به عنوان سوخت برای FID استفاده شد (Khajeh and Mosavi Zadeh, 2012).

پس از جمع‌آوری نمونه‌ها برای تعیین مقدار BTEX باقیمانده، نمونه‌های آب از نقاط نمونه‌برداری تانک شنی جهت تعیین جمعیت باکتری به آزمایشگاه بیولوژی منتقل می‌شود. در طول مدت آزمایش هر سه روز یک بار، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از هر نمونه آب به ۹۰ میلی‌لیتر سرم فیزیولوژیکی حل شده و سری‌های رقت را تا 10^{-9} تهیه شد، سپس مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از رقت‌های 10^{-4} تا 10^{-8} توسط پیت بر

پس از ساخت مدل آزمایشگاهی، ترکیبات BTEX با درصدهای مشابه با بنزین، به عنوان ماده آلاینده انتخاب گردید، زیرا در اثر نشت از مخازن ذخیره زیرزمینی، ریزش‌های تصادفی یا شیوه‌های نامناسب دفع زباله‌های صنعتی، مقدار قابل توجهی از بنزین وارد محیط زیست می‌گردد که دارای اجزای متعددی ترکیبات آلی فرار آروماتیک می‌باشد. هنگامی که، بنزین در تماس با آب قرار می‌گیرد نسبتی از ایزومرهای بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلن که ۹۰٪ ترکیبات بنزین را تشکیل می‌دهند، در آب حل می‌شوند.

برای تهیه باکتری‌های مورد استفاده در این مطالعه، علاوه بر شناسایی دو گونه باکتری pseudomonas نفت خوار موجود در آزمایشگاه، دو گونه باکتری نفت خوار pseudomonas stutzeri و Rhodococcus ruber از پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی دانشگاه شهید بهشتی نیز تهیه گردید و در ادامه اثر تعاملی یا برهمکنشی این باکتری‌ها بر یکدیگر ارزیابی شد. پس از ارزیابی مشارکت باکتری‌های موجود، کنسرسیوم باکتری تهیه گردید.

۲-۲- فرآیند زیست‌پالایی در سفره‌های آب زیرزمینی

به منظور شبیه‌سازی نشت هیدروکربن‌های نفتی از لوله‌های انتقال زیرزمینی، در طول دوره زمانی ۲۰ دقیقه، ۱۰۰ میلی‌لیتر BTEX در بالادست جریان و در ناحیه اشباع تانک شنی تزریق گردید (شکل ۲). همزمان با شروع تزریق BTEX، جریان آب زیرزمینی با سرعت ۱۰/۴ سانتیمتر در روز برقرار گردید. سطح آب زیرزمینی در بالادست جریان، ۱۲ سانتیمتر و در پایین دست آن، ۱۱/۸ سانتیمتر بود. پس از پایان دوره نشت BTEX و تزریق ۳۰۰ میلی‌لیتر از کنسرسیوم باکتری‌ها با جمعیت $3 \times 10^8 \frac{CFU}{ml}$ ، در قسمت اشباع محیط متخلخل، فرآیند تجزیه بیولوژیکی BTEX، به مدت ۳۰ روز شروع گردید. به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای رشد باکتری‌ها در ناحیه اشباع تانک شنی، پمپ



Fig. 2- Importing bacterial consortium in the tank
شکل ۲- نحوه ورود کنسرسیوم باکتری به داخل تانک

پس از انتخاب کد مدل‌سازی، به منظور تهیه مدل انتقال واکنشی می‌بایست اطلاعاتی مشخص و تعیین گردد. این اطلاعات شامل: واکنش تجزیه بیولوژیکی، شرایط مرزی، شرایط اولیه، پارامترهای هیدرودینامیکی شامل پخشودگی و انتشار می‌باشد و به منظور واسنجی^۷ مدل، مقادیر غلظت آلودگی نیز در زمان‌های مختلف بایستی اندازه‌گیری شود.

واکنش تجزیه بیولوژیکی: جهت انجام مدل‌سازی انتقال واکنشی در آبخوان، تعیین واکنشی که طی آن تجزیه بیولوژیکی آلاینده مورد نظر انجام می‌گیرد، دارای اهمیت می‌باشد. تجزیه بیولوژیکی BTEX با افزایش باکتری در سیستم تحت شرایط هوازی از مدل موند پیروی می‌کند. با توجه به اینکه در این مطالعه، رشد باکتری‌ها توسط دو سوبسترای اکسیژن و BTEX انجام می‌شود، نوع واکنشی که در کد RT3D، برای مدل‌سازی این فرآیند انتخاب می‌گردد، مدول موند دوگانه می‌باشد.

شرایط مرزی و شرایط اولیه: تعیین شرایط مرزی و اولیه در حل معادله انتقال واکنشی نیز دارای اهمیت می‌باشد. با توجه به اینکه منبع تزریق آلاینده در محدوده مدل می‌باشد، بنابراین همه مرزهای مدل با توجه به شکل تانک آزمایشگاهی و تزریق آلاینده، به صورت غیرقابل نفوذ تعریف می‌شود. شرایط اولیه در مدول موند دوگانه شامل غلظت اولیه پذیرنده الکترون، دهنده الکترون، باکتری‌های فاز آبی (فاز حرکتی) و باکتری‌های فاز خاک (فاز سکون) می‌باشد. بنابراین با اندازه‌گیری مقادیر غلظت BTEX (الکترون دهنده)، اکسیژن محلول در آب (الکترون پذیرنده)، باکتری‌های محلول در آب و باکتری‌های چسبیده به خاک اشباع در لحظه شروع فرآیند زیست پالایی، شرایط اولیه برای مدل‌سازی تعیین می‌گردد.

روی پلیت حاوی محیط کشت NA تلقیح و توسط میله شیشه‌ای بر روی پلیت پخش می‌شود. این فرآیند در سه تکرار انجام گردید و سپس پلیت‌ها در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت گرم‌گذاری شد. کلنی‌های تک شمارش شده و تعداد سلول‌های باکتری‌های منتخب به ازای یک میلی‌لیتر محاسبه گردید که در صورت پایین آمدن جمعیت باکتری محلول در آب نسبت به جمعیت باکتری‌ها در شروع فرآیند تجزیه زیستی، عملیات تزریق کنسرسیوم باکتری‌ها انجام می‌شود. فرآیند نمونه‌برداری از آب و هوا، تعیین جمعیت باکتری و تزریق کنسرسیوم باکتری به مدت ۳۰ روز انجام می‌شود.

۲-۳- مدل‌سازی زیست پالایی BTEX

در حل عددی معادلات انتقال املاح در آب زیرزمینی کدهای کامپیوتری زیادی وجود دارد که در تحقیق حاضر، با توجه به بررسی ویژگی‌های هریک از کدهای موجود، کد RT3D جهت مدل‌سازی فرآیند تجزیه زیستی انتخاب گردید. کد کامپیوتری RT3D معادلات دیفرانسیل جزئی، جریان واکنشی و انتقال همزمان چند ماده شیمیایی، را در سیستم‌های آب زیرزمینی اشباع به صورت سه بعدی توصیف می‌کند. در حقیقت، RT3D نسخه‌ای از کد MT3D می‌باشد که قادر به در نظر گرفتن همزمان چند ماده شیمیایی در آب زیرزمینی است (Zheng, 1990). کد RT3D در واقع برای مدل‌سازی انتقال آلودگی در محل‌هایی که میرایی طبیعی انجام می‌شود توسعه داده شده بود (Celement and Johnson, 1998; Lu et al., 1998). این کد در بین محققان، به عنوان یک ابزار تحقیق مطرح می‌باشد و در آزمایش‌های زیست‌پالایی در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت بکار گرفته شده است (Johnson et al., 1998). ارزیابی نتایج حاصل از شبیه‌سازی و جواب‌های تحلیلی نشان از موفقیت این کد دارد.

[ML⁻³ T⁻¹]. سرعت انتقال از مقادیر بارهای هیدرولیکی محاسبه می‌شود که معادلات جریان به صورت زیر است (Zheng, 1990):

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_i \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + q_s \quad (3)$$

$$v_i = -\frac{K_{ij}}{\phi} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (4)$$

که h بار هیدرولیکی با بعد [L]، S_s ضریب ذخیره ویژه با بعد [L⁻¹]، K_i اجزای اصلی تانسور هدایت هیدرولیکی [LT⁻¹]، v_i سرعت آب در منافذ [LT⁻¹]، و ϕ تخلخل خاک می‌باشد. محاسبه و حل معادلات جریان آب زیرزمینی با توجه به شرایط مرزی و اولیه مناسب توسط مدل مادفلو که توسط سازمان USGS ارائه شده است، صورت می‌گیرد.

۳- نتایج و بحث

به منظور پیش‌بینی غلظت آلاینده BTEX در زمان و مکان، روند انتقال آن و تعیین مدت زمانی که صرف حذف کامل آلاینده می‌شود لازم است در گام اول مدل ریاضی فرآیند زیست‌پالایی آلاینده در آب زیرزمینی انجام گردد. از آنجا که مقدار سرعت جریان آب زیرزمینی در حل معادلات تجزیه و انتقال آلودگی استفاده می‌شود و مقدار این پارامتر از طریق مقادیر بار هیدرولیکی محاسبه شده از طریق معادله جریان آب زیرزمینی بدست می‌آید، بنابراین قبل از تهیه مدل تجزیه بیولوژیکی، مدل ریاضی جریان آب زیرزمینی تهیه می‌گردد. برای تهیه مدل ریاضی جریان آب زیرزمینی، پس از شبکه‌بندی محدوده مدل‌سازی و تعیین شرایط اولیه و مقادیر پارامترهای هیدرودینامیکی آبخوان، مدل در شرایط پایدار و ناپایدار اجرا گردید. با اجرای مدل جریان آب زیرزمینی، مقادیر ارتفاع بار هیدرولیکی در هر دوره تعیین گردید.

پس از اجرای کد MODFLOW و تعیین مقادیر ارتفاع بار هیدرولیکی، با ورود داده‌های مربوط به مدول موند دوگانه در کد RT3D، این کد اجرا شد. در ادامه، به منظور واسنجی مدل ریاضی تهیه شده از داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. همانطور که ذکر گردید، در تانک آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق چهار نقطه برای نمونه‌گیری و آنالیز نمونه‌ها در آزمایشگاه تعیین شد. اما با توجه به سرعت پایین جریان آب زیرزمینی و پایین بودن پارامترهای هیدرودینامیکی از قبیل ضرایب هدایت هیدرولیکی و پخشودگی آبخوان، پلوم آلاینده BTEX در زمان‌های اولیه هنوز به بعضی از نقاط نمونه‌گیری نمی‌رسد، بنابراین از بین چهار نقطه‌ای که بدین منظور در تانک تعبیه شد تنها از داده‌های مربوط به نقطه‌ای که در فاصله ۲۵ سانتی‌متری از تانک و در وسط ارتفاع اشباع سیستم قرار گرفته، استفاده گردید.

پارامترهای هیدرودینامیکی و ثابت‌های سینتیک واکنش: این پارامترها شامل ضرایب پخشودگی و انتشار می‌باشد که مقدار ضریب پخشودگی در تانک شنی مورد بررسی در این تحقیق، اندازه‌گیری و محاسبه گردید و برای تعیین مقدار ضریب انتشار از منابع استفاده گردید.

ثابت‌های واکنش شامل μ_m سرعت مصرف آلودگی، K_D ضریب نیمه اشباع الکترون دهنده، K_A ضریب نیمه اشباع الکترون پذیرنده، $Y_{A/D}$ و $Y_{X/D}$ ضرایب عملکرد استوکیومتری الکترون پذیرنده و باکتری‌ها نسبت به الکترون دهنده، K_{att} ضریب attachment باکتری‌ها، K_{det} ضریب detachment باکتری‌ها و K_e ضریب زوال باکتری می‌باشد. مقادیر اولیه این ثابت‌ها از منابع گذشته گرفته شده است (Clement et al., 2000) و در هنگام مدل‌سازی با توجه به محدوده مقادیر هر یک از ثابت‌ها کالیبره گردید.

نوسانات مقادیر غلظت آلودگی: در این تحقیق، به منظور تعیین سطوح غلظت آلاینده BTEX در محدوده مدل، تعدادی نقاط نمونه‌برداری در فواصل مشخص بر روی تانک تعبیه گردید. مقادیر غلظت BTEX اندازه‌گیری شده در پایان هر دوره تنش، به عنوان مقادیر مشاهده‌ای جهت مدل‌سازی و به منظور مقایسه با مقادیر محاسبه شده و انجام فرآیند واسنجی استفاده می‌گردد.

۲-۴- معرفی مدل RT3D

معادلات ماکروسکوپی توصیف کننده انتقال املاح فاز جامد و مایع برای یک سیستم چندبعدی به صورت زیر نوشته می‌شود (Clement et al., 1997):

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C_k) + \frac{q_s}{n} C_{S_k} + r_c \times r_a + r_d \quad k = 1, 2, \dots \quad (1)$$

$$\frac{d\tilde{C}_l}{dt} = \tilde{r}_c + r_a - r_d \quad l = 1, 2, \dots, (n - m) \quad (2)$$

که $n=1, 2, \dots, m$ تعداد کل اجزاست m تعداد کل فاز آبی یا فاز دارای حرکت است، C_k غلظت فاز آبی k امین جزء [ML⁻³]، \tilde{C}_l غلظت فاز جامد برای امین جزء [MM⁻¹]، D_{ij} تانسور دیسپرز هیدرودینامیکی، v سرعت جریان آب زیرزمینی [LT⁻¹]، q_s شار حجمی آب در واحد حجم آبخوان به صورت منبع تغذیه و تخلیه [T⁻¹]، C_s غلظت تغذیه/تخلیه [ML⁻³]، r_c نرخ واکنش است که مقدار گونه‌های حذف شده یا اضافه شده را توصیف می‌کند [ML⁻³ T⁻¹]، \tilde{r}_c نرخ واکنش در فاز جامد [MM⁻¹T⁻¹]، r_a نرخ چسبیدن (یا جذب) [ML⁻³ T⁻¹]، و r_d نرخ جداسازی (یا واجذب) که تغییرات جنبشی اجزای منتقل شده بین فازهای آبی و جامد را توصیف می‌کند

$$1 \times 10^4 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}} \times 1.86 \times 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{CFU}} \times (4800 \text{ cm}^3) \quad (7)$$

$$\times 0.37) = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mg} \quad (8)$$

$$16.7 \text{ mg} - 3.3 \times 10^{-3} \text{ mg} = 16.697 \text{ mg} \quad (9)$$

$$\rho_b = \frac{m_{\text{solid}}}{V_{\text{total}}} \rightarrow m_{\text{solid}} = 1.63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 4800 \text{ cm}^3 \times \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 7.8 \times 10^6 \text{ mg}$$

به این ترتیب، نسبت جرم باکتری چسبیده به خاک (فاز جامد) به جرم خاک 2.13×10^{-6} بدست آمد. پس از ورود داده‌های لازم برای شبیه‌سازی کیفی سیستم، اجرای مدل RT3D و همچنین انجام مراحل واسنجی، مقادیر غلظت BTEX مشاهده شده در آزمایشگاه و مقادیر حاصل از مدل شبیه‌سازی در طول دوره زمانی یک ماه به صورت پنج روزه در شکل ۳ نشان داده شده است. از آنجا که ترکیبات BTEX در تماس با هوا تبخیر می‌شوند و محیط متخلخل ایجاد شده در تانک شنی، ارتفاع کم و تخلخل نسبتاً بالایی دارد بنابراین بدیهی است که مقداری از غلظت آلاینده BTEX موجود در تانک با استفاده از فرآیند تبخیر از محیط اشباع خارج و تبخیر خواهد شد. به منظور رفع این مشکل، همراه با نمونه‌برداری آب پس از گذشت ۱۰ روز از شروع فرآیند زیست‌پالایی از هوای موجود در تانک آزمایشگاهی نمونه‌برداری شد، سپس نمونه هوای خارج شده از تانک با استفاده از دستگاه GC آنالیز شده که مقدار عددی BTEX تبخیر شده، ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر در مدت ۳۰ دقیقه هوای خروجی از تانک بدست آمد. این در حالی است که در حل عددی معادلات تجزیه و انتقال آلودگی مقدار تبخیر از آبخوان را ناچیز فرض می‌کنند. بنابراین در مدل‌سازی ریاضی مدل ساخته شده در آزمایشگاه، مقدار BTEX تبخیر شده محاسبه نشده است و این مسأله می‌تواند یکی از دلایل پایین‌تر بودن مقادیر غلظت مشاهده شده نسبت به غلظت محاسبه شده باشد.

نتایج حاصل از شمارش جمعیت باکتری‌های کنسرسیون تهیه شده که به عنوان ورودی به تانک تزریق می‌شود و همچنین شمارش نمونه آب تانک شنی چند ساعت پس از تزریق کنسرسیون باکتری نشان داد که جمعیت باکتری‌های ورودی به تانک شنی و محلول در قسمت اشباع آن به ترتیب برابر $3 \times 10^8 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}}$ و $1 \times 10^4 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}}$ می‌باشد. از آنجا که در مدل موند دوگانه نیاز به مقدار عددی باکتری‌های محلول در آب (فاز حرکت) به صورت غلظت باکتری بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و باکتری‌های چسبیده به ذرات خاک (فاز بدون حرکت یا جامد) به صورت غلظت باکتری بر حسب میلی‌گرم بر لیتر یا نسبت جرم باکتری چسبیده به خاک (فاز جامد) به جرم کل خاک محیط اشباع می‌باشد، برای تبدیل جمعیت باکتری $(\frac{\text{CFU}}{\text{ml}})$ به میلی‌گرم در لیتر باکتری از ضریب تبدیل $1.86 \times 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{CFU}}$ استفاده می‌شود (Kim et al., 2003). غلظت باکتری محلول در آب به صورت رابطه ۵ برآورد شد.

$$1 \times 10^4 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}} \times 1.86 \times 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{CFU}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{lit}} = 1.86 \times 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{lit}} \quad (5)$$

با فرض اینکه نرخ زوال یا مرگ و میر باکتری در تانک شنی صفر باشد، از روش بیلان برای محاسبه نسبت جرم باکتری چسبیده به خاک (فاز جامد) به جرم کل خاک محیط اشباع استفاده گردید (Kim et al., 2006). با توجه به بیلان باکتری‌ها، مجموع جرم باکتری‌های محلول در آب و چسبیده به خاک برابر با جرم باکتری‌های ورودی به تانک شنی می‌باشد. در ادامه نحوه محاسبه جرم باکتری‌های ورودی به تانک، جرم باکتری‌های محلول در محیط اشباع و محاسبه نسبت جرم باکتری چسبیده به خاک (فاز جامد) به جرم خاک آورده شده است. جرم باکتری‌های ورودی به تانک از رابطه ۶، جرم باکتری‌های محلول در محیط اشباع تانک از رابطه ۷، جرم باکتری‌های چسبیده به خاک از رابطه ۸ و جرم خاک محیط اشباع تانک از رابطه ۹ محاسبه می‌گردد:

$$3 \times 10^8 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}} \times 1.86 \times 10^{-10} \frac{\text{mg}}{\text{CFU}} \times 300 \text{ ml (suspension of bacteria)} = 16.7 \text{ mg} \quad (6)$$

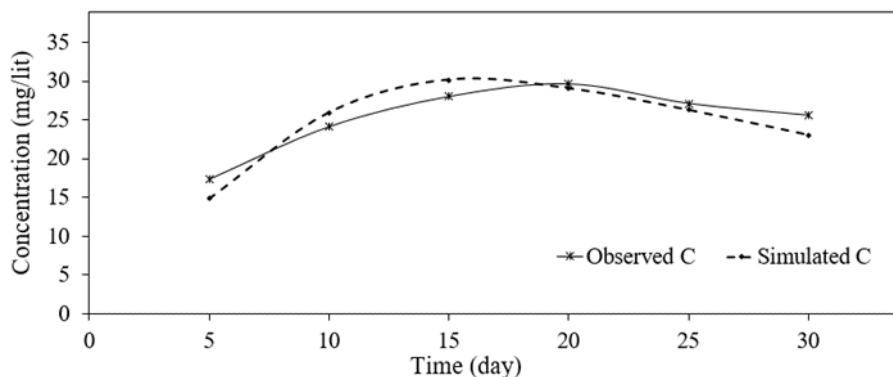


Fig. 3- Time variations of observed and calculated concentrations

شکل ۳- تغییرات زمانی غلظت‌های مشاهده‌ای و محاسبه شده

به منظور تعیین مدت زمان لازم جهت حذف کامل آلاینده BTEX در دو حالت استفاده از شرایط زیست‌پالایی افزایشی و شرایط معمول، مدل ریاضی تهیه شده که برای دوره زمانی یک ماه بود برای دوره درازمدت اجرا گردید. نتایج حاصل از شبیه‌سازی درازمدت نشان داد که با اعمال فرآیند زیست‌پالایی آلاینده BTEX طی مدت سه ماه به طور کامل از تانک شنی حذف می‌گردد و در شرایط بدون زیست‌پالایی، آلاینده BTEX طی مدت ۲۷ ماه به طور کامل از تانک شنی حذف می‌گردد (شکل ۴(b)). در حالت اول علاوه بر تجزیه بیولوژیکی توسط باکتری‌ها، جریان آب زیرزمینی نیز باعث کاهش غلظت BTEX در درازمدت شده است، در حالی که در حالت دوم مهمترین عامل کاهش غلظت BTEX در درازمدت، جریان آب زیرزمینی می‌باشد.

شکل ۵ روند حذف زیستی آلاینده BTEX را نسبت به فاصله از سمت راست تانک شنی و در زمان‌های ۲۰، ۴۸۰ و ۱۴۴۰ دقیقه و همچنین ۱، ۲ و ۳ ماه پس از شروع فرآیند زیست‌پالایی نشان می‌دهد. همانطور که در نمودارهای این شکل نشان داده شده است، بیشترین غلظت آلاینده در همان نقطه ورود آلاینده بوده که مقدار آن از ۲۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر در لحظه صفر به ۱۵۹۸/۳ میلی‌گرم بر لیتر در پایان ۲۴ ساعت رسیده است.

پس از تهیه مدل ریاضی به منظور شبیه‌سازی تجزیه بیولوژیکی آلاینده BTEX، مدل ریاضی حالتی که در آن آلاینده تحت تجزیه هیچ میکروارگانیسمی قرار نمی‌گردد (بدون زیست‌پالایی) نیز تهیه گردید. شکل ۴(a) تغییرات غلظت در کل محدوده مدل‌سازی را در دو حالت با زیست‌پالایی و بدون زیست‌پالایی در طول دوره زمانی یک ماه نشان داده شده است. غلظت BTEX در شروع فرآیند ۲۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. هنگامی که از باکتری‌ها به منظور تجزیه آلاینده BTEX استفاده می‌گردد، پس از گذشت یک ماه این مقدار به ۱۲۳۸/۳۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. در صورتی که در حالت بدون زیست‌پالایی، پس از گذشت یک ماه مقدار BTEX اولیه به مقدار ۲۴۴۹/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. محاسبه تفاوت مجموع غلظت‌های تانک شنی در دو حالت نشان داد که به ترتیب در حالت با زیست‌پالایی و بدون زیست‌پالایی از مقدار عددی غلظت BTEX در کل محدوده مدل‌سازی ۱۳۴۱/۶۵ و ۱۳۰/۹۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است. بنابراین مقدار تجزیه خالص BTEX ناشی از میکروارگانیسم‌های اضافه شده به سیستم در این دوره زمانی ۱۲۱۰/۷۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد و مقدار کاهش غلظت ۱۳۰/۹۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط بدون زیست‌پالایی را می‌توان ناشی از تجزیه بیولوژیکی ذاتی آبخوان در نظر گرفت.

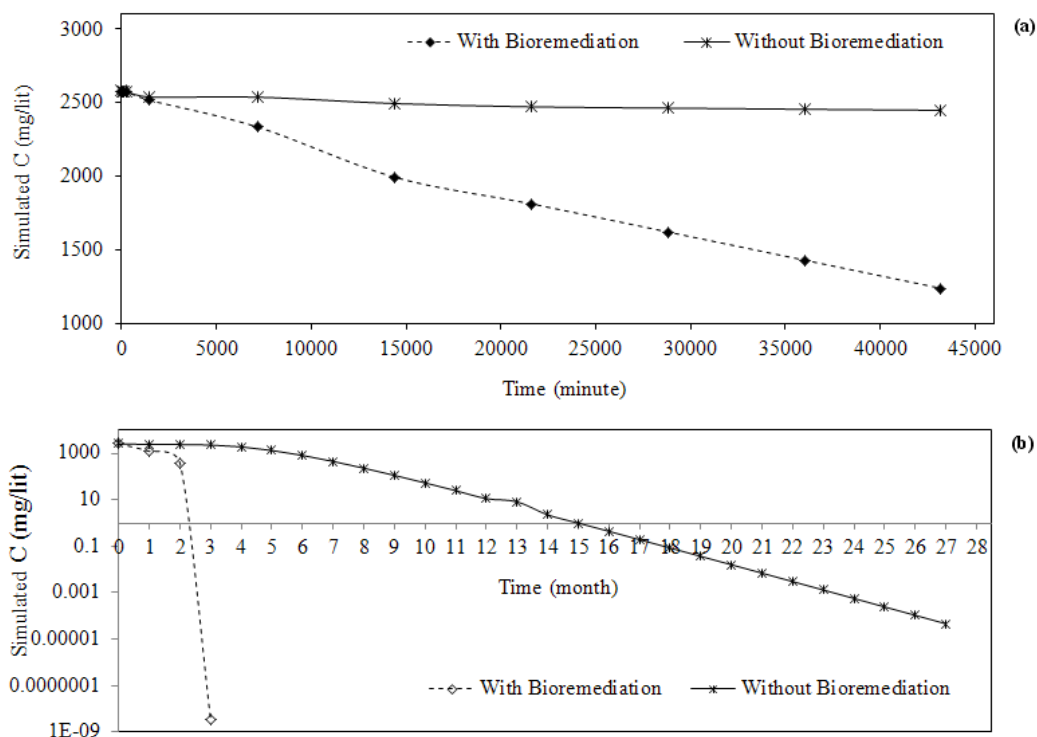


Fig. 4- Time variations of concentration under conditions of bioremediation and natural, a) 1 month and b) 27 month

شکل ۴- تغییرات غلظت در طول دوره زمانی (a) یک ماه و (b) ۲۷ ماه در شرایط با زیست‌پالایی و بدون زیست‌پالایی

که تنها عامل جابجایی و فروکش غلظت BTEX جریان آب زیرزمینی و پخش آلاینده در بخش اشباع تانک می‌باشد. تفاوت مقدار و مکان بیشترین غلظت آلاینده در دو حالت با زیست‌پالایی و بدون زیست‌پالایی، اهمیت فرآیند زیست‌پالایی را در پالایش آب‌های زیرزمینی آلوده به هیدروکربن‌های نفتی نشان می‌دهد.

بررسی منحنی رشد باکتری‌های مورد مطالعه در این تحقیق نشان داد که بیشترین رشد باکتری به طور میانگین تقریباً در فاصله زمانی روزهای چهارم تا پانزدهم می‌باشد و در زمان‌های اولیه که باکتری در تماس با آلاینده BTEX قرار می‌گیرد به دلیل اینکه هنوز باکتری با محیط جدید سازگاری پیدا نکرده و BTEX را به عنوان منبع تغذیه نمی‌شناسد، این پدیده در شکل ۷(a) نشان داده شده است. نظیر Bekturova et al. (2012)، Hou et al. (2011)، و Sun et al. (2014) که در تحقیقات خود منحنی رشد باکتری‌ها را در مجاورت ترکیبات نفتی مورد ارزیابی قرار دادند نیز به این نتیجه رسیدند که در ابتدای اضافه شدن ترکیبات نفتی به محیط رشد باکتری، جمعیت باکتری کاهش می‌یابد.

پخش طولی آلاینده در پایان ۲۴ ساعت حدود پنج سانتی‌متر بدست آمد که این مقدار متناسب با مقادیر ضرایب پخش‌دهی و انتشار آلاینده و همچنین سرعت جریان آب می‌باشد. این نمودارها جابجایی و فروکش بیشترین غلظت آلاینده را به سمت خروجی تانک نشان می‌دهد، به طوری که بعد از گذشت دو ماه بیشترین غلظت آلاینده (۵/۹۰ میلی‌گرم بر لیتر) در ۱۱ سانتی‌متری از نقطه تزریق آلاینده قرار می‌گیرد. این پدیده حاکی از این است که علاوه بر فعالیت باکتری، جریان آب زیرزمینی نیز باعث کاهش غلظت BTEX در تانک آزمایشگاهی مورد مطالعه می‌شود، اما با توجه به سرعت پایین جریان آب زیرزمینی می‌توان مهمترین عامل کاهش غلظت آلاینده را فعالیت باکتری در نظر گرفت. در نمودارهای شکل ۶، تغییرات غلظت BTEX را نسبت به فاصله از سمت راست تانک شنی در پایان ماه اول، سوم، پنجم و هفتم در شرایط بدون زیست‌پالایی نشان داده شده است. این نمودارها جابجایی و فروکش بیشترین غلظت آلاینده را به سمت خروجی تانک نشان می‌دهد، به طوری که بعد از گذشت هفت ماه بیشترین غلظت آلاینده (۶/۱۱ میلی‌گرم بر لیتر) در انتهای تانک (فاصله ۳۰ سانتی‌متری از نقطه تزریق آلاینده) قرار می‌گیرد. با توجه به عدم فعالیت باکتری در این حالت، نمودارهای شکل ۶ نشان می‌دهد

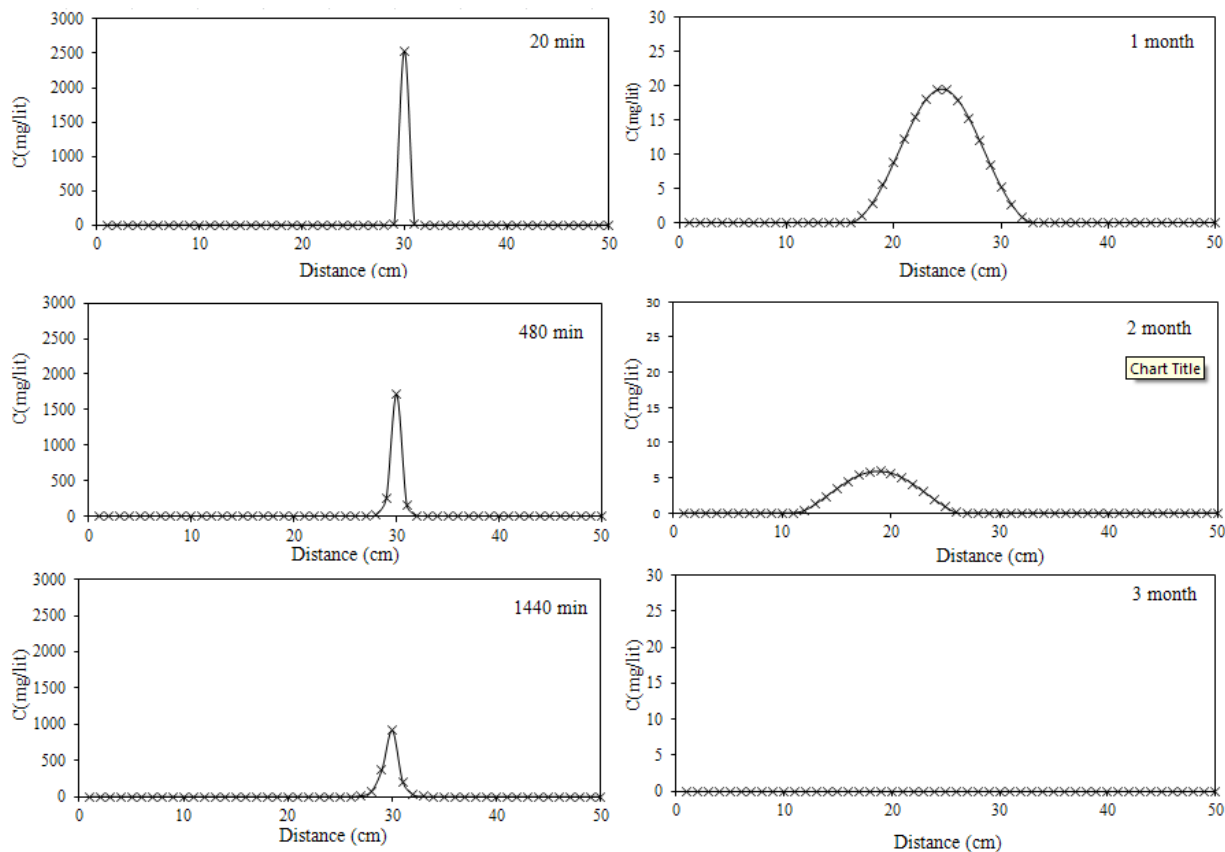


Fig. 5- Spatial variation of BTEX concentration in the first 24 hours
 شکل ۵- روند تغییرات غلظت BTEX نسبت به فاصله در ۲۴ ساعت اولیه (زمان بر حسب دقیقه)

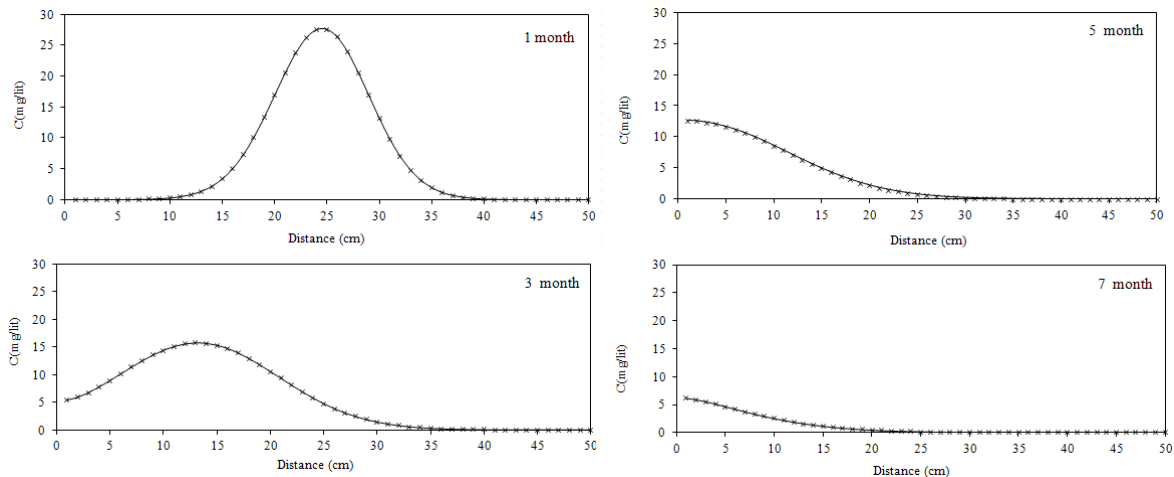


Fig. 6- Spatial variation of BTEX concentration at the end of the first, third, fifth and seventh months under natural conditions

شکل ۶- روند تغییرات غلظت BTEX نسبت به فاصله در پایان ماه اول، سوم، پنجم و هفتم در شرایط بدون زیست پالایی

حالی که در فرمول نویسی معادلات مدل موند دوگانه در کد RT3D از تغییرات ضریب تخلخل و نفوذپذیری صرف نظر شده است. در این راستا، Kim (2006)، در مطالعات خود به منظور تجزیه و تحلیل انتقال باکتری‌ها در محیط متخلخل اشباع، اهمیت تغییرات تخلخل و نفوذپذیری آبخوان در اثر رشد و زوال باکتری با استفاده از معادلات موند، مورد بررسی قرار داد که در نهایت به این نتیجه رسید که تغییرات این ضرایب نسبت به حالت اولیه ناچیز و قابل صرف نظر کردن می‌باشد. بنابراین نمی‌توان کاهش پارامترهای تخلخل و نفوذپذیری را دلیل کوچکتر بودن مساحت پلوم آلودگی در حالت استفاده از فرآیند زیست پالایی دانست. با توجه به موارد ذکر شده، تنها دلیل تفاوت مساحت‌ها در دو حالت، فعالیت میکروارگانیسم‌ها در سیستم می‌باشد. بررسی مقدار عددی غلظت BTEX در مساحتی که در حالت بدون زیست پالایی اضافه شده است، نشان می‌دهد مقادیر غلظت در این محدوده پایین می‌باشد که در صورت استفاده از فرآیند زیست پالایی این مقدار آلودگی به صفر می‌رسد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، به دلیل این که شبیه‌سازی رفتار میکروارگانیسم‌ها در تجزیه زیستی آلاینده‌ها از مدل موند دوگانه پیروی می‌کند از کد RT3D استفاده شد. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی تجزیه بیولوژیکی BTEX با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که غلظت‌های مشاهده شده و محاسبه شده، با در نظر گرفتن شرایط آزمایشگاهی و مدل‌سازی ریاضی با هم مطابقت دارند.

شکل‌های ۷(a) و ۷(b) نشان می‌دهد که به طور کلی سرعت تجزیه آلاینده توسط باکتری‌ها، به استثنای زمان‌های اولیه، تقریباً در طول زمان ثابت می‌باشد. این مسأله به این دلیل است که مدل موند دوگانه در کد RT3D به منظور شبیه‌سازی فرآیند تجزیه بیولوژیکی مقدار جمعیت باکتری‌های در حال رشد موجود در سیستم را در همه زمان‌های شبیه‌سازی یکسان فرض می‌کند. بنابراین با توجه به منحنی‌های رشد باکتری سعی گردید نحوه تزریق کنسرسیوم باکتری‌ها به بخش اشباع تانک شنی به گونه‌ای باشد که جمعیت باکتری‌های فعال در سیستم در همه زمان‌ها یکسان باشد. مقدار غلظت آلاینده BTEX به عنوان منبع کربن برای رشد باکتری‌های موجود در سیستم، نقش حیاتی دارد. به طوری که هر چه مقدار BTEX در سیستم کمتر باشد رشد باکتری‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار غلظت BTEX با شیب ملایمتری نسبت به زمانی که مقدار BTEX در سیستم بالا می‌باشد، کاهش می‌یابد (شکل ۷(c)). در این راستا، Xin et al. (2013) و Ramos et al. (2013) مطالعاتی انجام دادند، نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که سرعت تجزیه آلاینده با غلظت آن رابطه مستقیم دارد.

شکل ۸ پلان پلوم آلودگی را پس از ۸ روز و در شرایط با زیست پالایی و بدون زیست پالایی نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است مساحت پلوم آلودگی در حالتی که از فرآیند زیست پالایی استفاده شده است کمتر از زمانی است که از این فرآیند استفاده نمی‌شود. رشد باکتری‌ها و همچنین مرگ و میر آن‌ها باعث ایجاد رسوباتی در محیط متخلخل اشباع می‌شود که این عامل سبب کاهش ضریب تخلخل و نفوذپذیری تشکیلات آبخوان می‌گردد، در

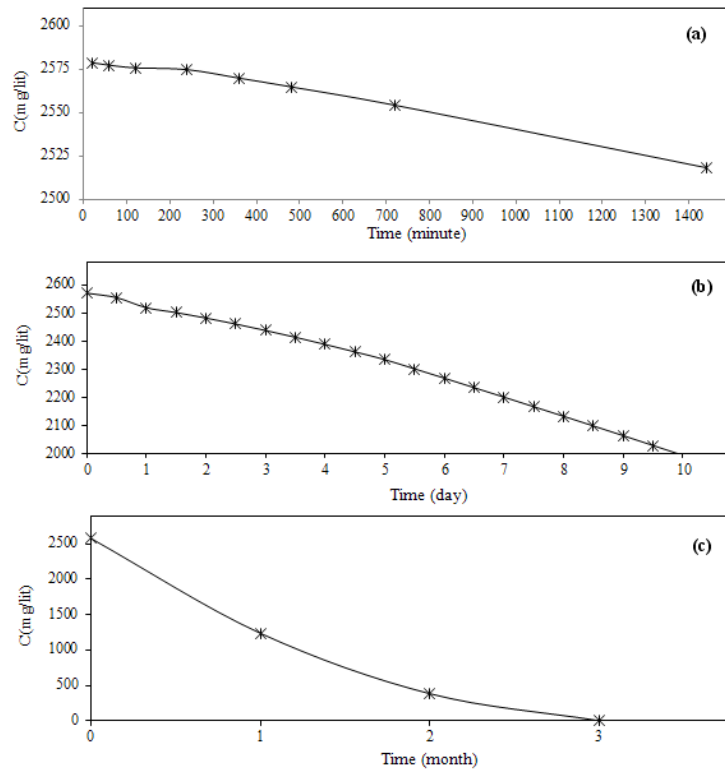


Fig. 7- Time variations of BTEX concentration
 شکل ۷- تغییرات غلظت BTEX نسبت به زمان

حاکي از اهميت فرآيند زيست‌پالايي در پاک‌سازي آب زيرزميني آلوده به هيدروکربن‌هاي نفتي مي‌باشد. همچنين، مقايسه نمودارها در طول زمان و مکان جابجايي و فروکش بيشترين غلظت آلاينده را به سمت خروجي تانک نشان داد. اين پديده حاکي از آن بود که علاوه بر فعاليت باکتری در تانک، جريان آب زيرزميني نيز باعث کاهش غلظت BTEX در تانک آزمایشگاهی مي‌شود.

نتايج حاصل از اجرائي مدل در درازمدت برای دو حالت وجود و عدم وجود تجزيه بيولوژيکي نشان داد که زماني که از باکتری‌ها برای تجزيه زيستی BTEX استفاده مي‌شود، پس از گذشت سه ماه مجموع آلودگي در کل تانک به صفر مي‌رسد، اين در حالی است که در شرايط بدون استفاده از زيست‌پالايي پس از گذشت ۲۷ ماه از شروع تزريق BTEX، مجموع آلودگي در کل تانک به صفر مي‌رسد. مقايسه اين دو عدد

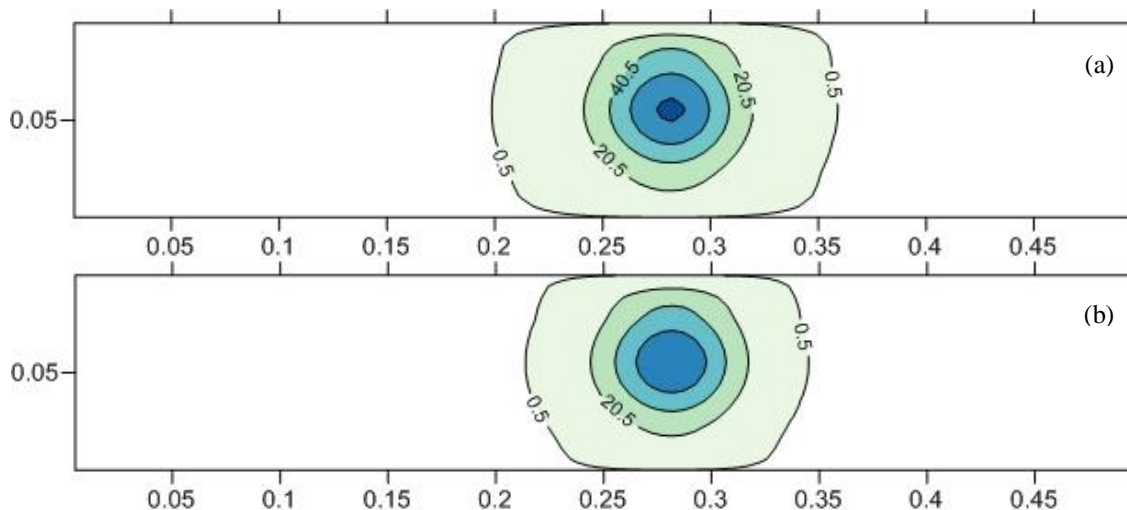


Fig. 8- Plum contamination map on the eighth day under a- bioremediation conditions b- natural conditions
 شکل ۸- پلان پلوم آلودگي روز هشتم، (a) با انجام فرآيند زيست‌پالايي (b) بدون انجام فرآيند زيست‌پالايي

- 7- Calibration
8- Bioavailability

۵- مراجع

- Asadolahfardi G, Khodadadi A, Yaghoobi M (2010) Parametric analysis for the fate of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) in groundwater resources from a fuel storage tank in northern Tehran. Iran-Water Resources Research 6(3):1-11 (In Persian)
- Borden RC, Bedient PB (1986) Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation 1. Theoretical development. Water Resources Research 22:1973-1982
- Cha KY, Borden RC (2012) Impact of injection system design on ISCO performance with permanganate - Mathematical modeling results. Journal of Contaminant Hydrology 128(1-4):33-46
- Chilakapati A (1995) RAFT a simulator for reactive flow and transport of groundwater contaminants. Technical Report PNL-10636, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA
- Clement TP, Hooker BS, Skeen RS (1996) Macroscopic models for predicting changes in saturated porous media properties caused by microbial growth. Ground Water 34(5):934-942
- Clement TP, Johnson CD (1998) Modeling natural attenuation of chlorinated solvent plumes at the Dover Air Force Base area-6 site. Draft Report, Pacific Northwest National Laboratory
- Clement TP, Johnson CD, Sun Y, Klecka GM (2000) Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: Model development and field-scale application at the Dover site. Journal of Contaminant Hydrology 42(2):113-140
- Clement TP, Peyton BM, Skeen RS, Jennings DA, Petersen JN (1997) Microbial growth and transport in porous media under denitrification conditions: Experiments and simulations. Journal of Contaminant Hydrology 24:269-285
- Clement TP, Sun BS, Petersen JN (1998) Modeling multispecies reactive transport in groundwater. GWMR, 79- 92
- Corseuil HX, Gomez DE, Schambeck CM, Ramos DT, Alvarez PJJ (2015) Nitrate addition to groundwater impacted by ethanol-blended fuel accelerates ethanol removal and mitigates the associated metabolic flux dilution and inhibition of BTEX biodegradation. Journal of Contaminant Hydrology 174:1-9
- De Blanc PC, Speitel GE, McKinney DC (1996) A three-dimensional, multi-component model of non-aqueous phase liquid flow and biodegradation in

اما با توجه به سرعت پایین جریان آب زیرزمینی در مقایسه با تجزیه BTEX توسط باکتری‌ها، می‌توان مهمترین عامل کاهش غلظت آلاینده را فعالیت باکتری‌ها در تانک در نظر گرفت. در مدل‌سازی عددی، مقایسه سرعت تجزیه آلودگی در شروع تا پایان فرآیند نشان می‌دهد که در ۱۲ ساعت اولیه سرعت تجزیه پایین و سپس در طول زمان سرعت تجزیه تقریباً ثابت می‌باشد. این پدیده با توجه به ماهیت باکتری‌ها و فرضیات مدل موند دوگانه قابل توجیه می‌باشد. علت پایین بودن سرعت تجزیه BTEX توسط باکتری، عدم سازگاری با محیط جدید و همچنین عدم شناسایی BTEX به عنوان منبع تغذیه توسط باکتری می‌باشد. همچنین فرض یکسان و یکنواخت بودن باکتری در فرمولاسیون معادلات موند دوگانه می‌تواند علت ثابت بودن سرعت تجزیه آلودگی در سیستم باشد. مقایسه روند کاهش غلظت BTEX در درازمدت نشان می‌دهد که با کاهش غلظت BTEX در سیستم، سرعت تجزیه آلاینده نیز کاهش می‌یابد. به دلیل اینکه باکتری برای رشد از BTEX تغذیه می‌کند، بنابراین با کاهش BTEX، جمعیت باکتری‌ها کم و در نتیجه سرعت تجزیه نیز کاهش می‌یابد. به همین علت است که در ماه اول که BTEX به اندازه کافی در سیستم می‌باشد سرعت تجزیه بیشتر از ماه‌های بعد می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سرعت تجزیه آلاینده با غلظت آن رابطه مستقیم داشته و با کم شدن غلظت آلاینده، زیست دسترس‌پذیری^۸ آن کاهش یافته و عمل تجزیه کندتر صورت می‌گیرد. مقایسه مساحت پلوم‌های آلودگی در شرایط با زیست‌پالایی و بدون زیست‌پالایی نشان می‌دهد که مساحت پلوم در شرایط با زیست‌پالایی کمتر می‌باشد. در معادلات مدل موند دوگانه در کد RT3D، از تغییرات ضریب تخلخل و نفوذپذیری صرف‌نظر شده است. بنابراین، نمی‌توان کاهش پارامترهای تخلخل و نفوذپذیری را دلیل کوچکتر بودن مساحت پلوم آلودگی در حالت استفاده از فرآیند زیست‌پالایی دانست و تنها علت این پدیده فعالیت باکتری‌ها در شرایط استفاده از فرآیند تجزیه زیستی می‌باشد. به این ترتیب مقایسه نتایج مدل‌سازی فرآیند زیست‌پالایی BTEX توسط کد RT3D و استفاده از مدل موند دوگانه در این کد، با داده‌های آزمایشگاهی و در نظر گرفتن شرایط آزمایشگاهی حاکی از موفقیت مدل‌سازی تجزیه زیستی BTEX با استفاده از مدل موند دوگانه می‌باشد.

پی‌نوشت‌ها

- 1- Method Of Characteristics
- 2- Benzene
- 3- Toluene
- 4- Ethyl Benzene
- 5- Xylene
- 6- Gas Chromatography

- Rifai HS, Borden RC, Wilson JT, Ward CH (1995) Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. Battelle Press, Columbus, OH. 3(1):1-29
- Rifai HS, Haasbeek JF, Bedient PB, Wilson J (1987) Bioplume II computer model of two-dimensional contaminant transport under the influence of oxygen-limited biodegradation in ground water (for microcomputers). Model-Simulation, 103p
- Schroth MH, Istok JD, Selker JS, Oostrom M, White MD (1998) Multifluid flow in bedded porous media: Laboratory experiments and numerical simulations. *Advances in Water Resources* 22:169-183
- Semprini L, Kitanidis PK, Kampbell DH, Wilson JT (1995) Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distributions. *Water Resources Research* 31(4):1051-1062
- Sun Y, Clement TP (1998) A decomposition method for solving coupled multispecies reactive transport problems. *Transport in Porous Media Journal* 1404:1-20
- Sun Y, Petersen JN, Clement TP, Hooker BS (1999) Effects of reaction kinetics on predicted concentration profiles during subsurface bioremediation. *Journal of Contaminant Hydrology* 31:359-372
- Thibodeau P, Sherry NV, Burgess B, Vierkant G (2007) Optimizing enhanced reductive dechlorination design using fate-and-transport modeling. Battelle Press-9th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium 2:983-991
- Waddill DW, Parker JC (1997) Recovery of light, non-aqueous phase liquid from porous media: laboratory experiments and model validation. *Journal of Contaminant Hydrology* 27(1-2):127-155
- Wipfler EL, Ness M, Breedveld GD, Marsman A, Van der Zee SE (2004) Infiltration and redistribution of LNAPL into unsaturated layered porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 71(1-4):46-66
- Zhang YK, Neuman SP (1990) A quasi-linear theory of non-Fickian and Fickian subsurface dispersion, 2. Application to Anisotropic Media and the Borden Site. *Water Resources Research* 26(5):903-913
- porous media. Paper Presented at Conference on Non-Aqueous Phase Liquids in the Subsurface Environment: Assessment and Remediation. American Society of Civil Engineers, Washington, November
- Huang YF, Huang GH, Wang GQ, Lin QG, Chakma A (2006) An integrated numerical and physical modeling system for an enhanced in situ bioremediation process. *Environmental Pollution* 144:872-885
- Johnson CD, Skeen RS, Leigh DP, Clement TP, Sun Y (1998) Modeling natural attenuation of chlorinated ethenes at a Navy site using the RT3D code. Proceedings of WESTEC 98 Conference, Sponsored by Water Environmental Federation, Orlando, Florida, October 3-7th
- Kambhu A, Comfort S, Chokeyaroenrat C, Sakulthaew C (2012) Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere* 89(6):656-664
- Khajeh M, Mosavi-Zadeh F (2012) Response surface modeling of ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for determination of benzene, toluene and xylene in water sample. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89:38-43
- Konikow LF, Bredehoeft JD (1978) Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. USGS - Water Resources, Book 7, chap. C2, 90p
- Lu G, Zheng C, Clement TP (1999) Simulating natural attenuation of BTEX at the Hill Air Force Base in Utah. *Ground Water* 37(5):707-717
- Molz FJ, Liu HH, Szulga J (1997) Fractional brownian motion and fractional gaussian noise in subsurface hydrology: A review, presentation of fundamental properties, and extensions. *Water Resources Research* 33(10):2273-2286
- Oostrom M, Rockhold ML, Thorne PD, Last GV, Truex MJ (2006) Carbon tetrachloride flow and transport in the subsurface of the 216-Z-18 Crib and 216-Z-1A tile field at the Hanford site: Multifluid flow simulations and conceptual model update. PNNL-15914, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington