

بهینه‌سازی جذب یون مس توسط فیلتر ژئولیتی با استفاده مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی عددی

بتول عزیزی^۱، عبدالرضا واعظی هیر^{۲*}، کمال سیاه‌چشم^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی محیط‌زیستی؛ گروه علوم زمین دانشگاه تبریز، ایران

۲ دکترای هیدروژئولوژی؛ دانشیار گروه علوم زمین دانشگاه تبریز، ایران

۳ دکترای زمین‌شناسی اقتصادی؛ دانشیار گروه علوم زمین دانشگاه تبریز، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۹؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۰۴/۰۹)

چکیده

در نتیجه فعالیت معدن مس سونگون واقع در شمال استان آذربایجان شرقی زهاب اسیدی ایجاد و وارد رودخانه پخیرچای می‌شود. در این مطالعه با استفاده از مطالعه‌های آزمایشگاهی و مدل‌سازی، روش بهینه برای تصفیه زهاب اسیدی این معدن ارایه شده است. بدین منظور ابتدا با استفاده مطالعه‌های آزمایشگاهی دینامیک بر روی ژئولیت میزان حذف مس توسط ژئولیت ارزیابی شد و بعد از آن تحت آزمایش‌های استاتیک میزان حداکثر جذب با مقدار ۲/۸۵ میلی‌گرم در هر گرم ژئولیت محاسبه شد. در نتیجه فیلتر ژئولیتی به طول ۲۵۰ متر برای حذف یون مس از زهاب معدن سونگون در نظر گرفته شد و به منظور شبیه‌سازی انتقال یون مس در این فیلتر از مدل HYDRUS 2D استفاده شد تا رفتار آلاینده در محیط متخلخل با بدنه ژئولیتی و تاثیر ژئولیت بر کاهش غلظت مس تحت سناریوهای مختلف مورد بررسی قرار گیرد. پیش‌بینی تحت سناریوی نخست برای غلظت فعلی زهاب نشان داد که ژئولیت تا دو ماه غلظت مس را تا زیر حد استاندارد ۵mg/L خواهد رساند. سناریوی دوم که معرف بدترین حالت ممکن است و طی آن فرض شد غلظت یون مس ۵۰ درصد افزایش یابد پیش‌بینی کرد که این فیلتر فقط به مدت یک ماه می‌تواند غلظت مس را زیر حد استاندارد نگه دارد. در نهایت آخرین سناریو یعنی خوشبینانه‌ترین سناریو که بر اساس آن ورود یون مس یک ماه پس از اجرای مدل قطع می‌شود نشان داد که در این شرایط بدون نیاز به تعویض فیلتر ژئولیتی طی دو ماه یون مس موجود در کل زهاب عبوری جذب خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: زهاب اسیدی، یون مس، معدن سونگون، شبیه‌سازی، HYDRUS

سرآغاز

زهاب اسیدی معادن (AMD)^(۱) از جمله منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست است که در نتیجه اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی موجود در باطله‌های معدنی و یا در معادن سولفیدی متروکه به وجود می‌آیند (Wei et al., 2014). قبل از عملیات معدن‌کاری، اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی و نرخ تشکیل اسید، تابعی از فرایند هوازدگی طبیعی است. اکسیداسیون در کانساری که تحت عملیات معدن‌کاری و فرایندهای فراوری قرار نگرفته است بسیار کند بوده و در نتیجه تولید اسید نیز آهسته است. عملیات استخراج و فراوری، سبب افزایش نرخ واکنش‌های اکسیداسیون، به دلیل بالا رفتن سطح تماس کانی‌های سولفیدی با هوا و آب می‌شوند و بدین ترتیب باطله‌های باقیمانده از این فعالیت‌ها همچون منبعی برای آلودگی محیط اطراف به خصوص آب‌های سطحی و زیرزمینی خواهند بود (Ridge et al., 1995). زهاب اسیدی معدن یک تهدید جدی برای سلامت انسان و سیستم‌های محیط‌زیستی است، به این دلیل که AMD شامل آلاینده‌های فلزات سنگین مانند Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} است که زیست تجمع‌پذیرند و در نتیجه تمایل به تجمع در بافت‌های موجودات زنده دارند که می‌توانند این عناصر سمی را وارد زنجیره غذایی انسان کنند (Garcia et al., 2001; Sprynsky et al., 2006).

تصفیه زهاب اسیدی معدن به دو روش کلی تصفیه فعال و غیرفعال تقسیم‌بندی می‌شود. تصفیه فعال مانند استفاده مداوم از مواد قلیایی برای خنثی کردن زهاب و رسوب یون‌های فلزی از محلول و تصفیه غیرفعال مانند استفاده از جاذب‌های سطحی و خنثی‌کننده‌ها است (Johnson & Hallberg, 2003; McGinness, 1999). از میان این روش‌ها جاذب‌های سطحی به‌عنوان یک روش موثر و اقتصادی با پتانسیل بالا برای حذف، بازیابی و بازیافت فلزات شناخته شده است به خصوص وقتی جذب توسط یک ماده طبیعی ارزان قیمت و در مقادیر زیاد در دسترس است (Yavuz et al., 2003; Cui et al., 2006). یکی از بهترین جاذب‌های طبیعی ژئولیت است که دارای سطوح داخلی و خارجی زیادی برای جذب بوده (Wang et al., 2010) و توانایی بالایی برای جذب یون‌های فلزات سنگین دارد (Leppert, 1990). کانال‌های آهکی روباز (OLC)^(۲) یکی از سیستم‌های تصفیه غیرفعال می‌باشند که بیشتر از طریق فعالیت‌های شیمیایی

پاکسازی را انجام می‌دهد (Kalin et al., 2006). OLC‌ها از یک کانال با بستر آهکی یا جاذبی مانند ژئولیت تشکیل شده‌اند، OLC‌ها به دلیل هزینه ساخت و ساز و تعمیر و نگهداری کم آن ارجحیت دارند.

برای انتخاب راهکار مناسب برای تصفیه زهاب نیاز به انجام مطالعه‌های آزمایشگاهی است تا با بهره‌گیری از نتایج آزمایشگاهی روش مناسب برای پاکسازی انتخاب شود. از طرف دیگر به منظور بررسی اثربخشی تصفیه پیش از اجرای آن از مدل‌های فیزیکی یا عددی استفاده می‌شود. پیچیدگی‌های مرتبط با جریان و مکانیسم انتقال آلاینده از طریق مدل‌سازی عددی قابل تحلیل است (Merdun, 2012). در سیستم‌های تصفیه که به روش جذب عمل می‌کنند مدل‌سازی جریان و انتقال می‌تواند در درک بهتر فرایند جذب، تعیین میزان جذب و زمان نهایی اشباع شدن فیلتر مفید است. در این میان (Simunek et al., HYDRUS-2D) به طور گسترده در ارزیابی تاثیر خواص هیدرولیک محیط متخلخل و ویژگی‌های آن بر انتقال آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل HYDRUS یکی از مدل‌هایی است که در پیش‌بینی شستشوی مواد مغذی خاک توسط بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است که می‌تواند یک روش پیش‌بینی در مدیریت خاک و میزان شستشوی مواد مغذی مانند نیترات است (Mo'allim et al., 2018; Li et al., 2015). همچنین با استفاده از مدل HYDRUS 2D می‌توان میزان احتباس آب موجود در خاک و تبخیر آن را محاسبه کرد (Peña-Sancho et al., 2015). با استفاده از این مدل می‌توان میزان نفوذ و جذب فلزات سنگین به خاک یا بستر نفوذپذیر را محاسبه کرد مطالعه‌ای بر روی خاک سانتا ماریا در برزیل انجام شد که بر اساس نتایج به دست آمده میزان نفوذ فلزات سنگین به آب‌های زیرزمینی بیشتر از مقدار استاندارد برای خاک‌های کشاورزی بود (Mallmann et al., 2012) که با توجه به نتایج قابل قبول این مطالعه و همکاری‌های بر روی نفوذ سرب و روی بر روی خاک را مطالعه کردند و برای یک دوره ۵۰ ساله شبیه‌سازی کردند که با توجه به نتایج به دست آمده در طی نیم قرن میزان انتقال عناصر سنگین موجود در خاک به آب زیرزمینی زیر مقدار استاندارد برای آب‌های آشامیدنی است. (Dos Santos et al., 2013).

هدف از این پژوهش بررسی تاثیر کاربرد ژئولیت در حذف فلز سنگین مس از زهاب اسیدی معدن مس-مولیبدن سونگون است

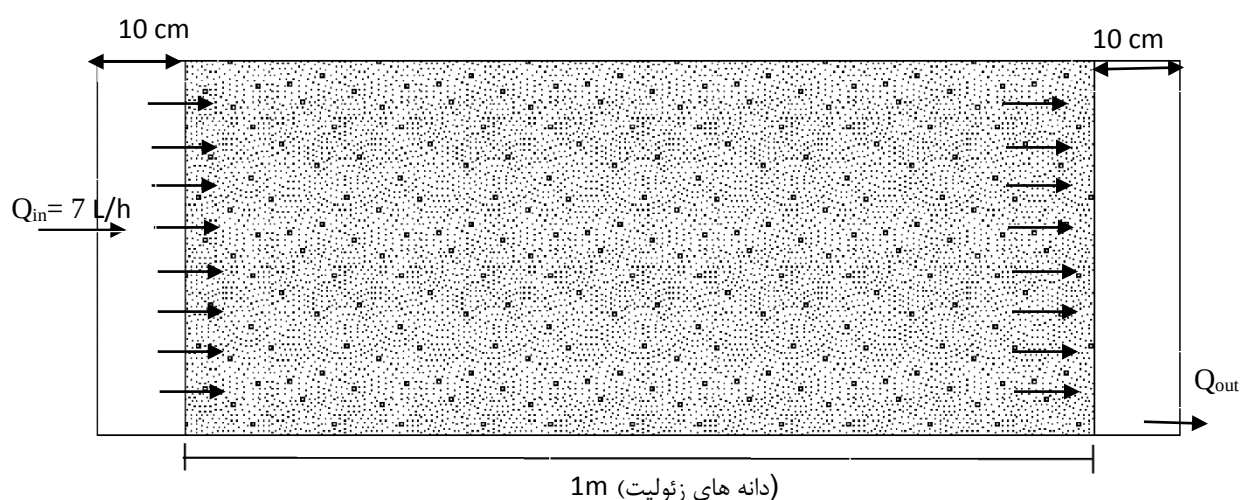
پنج ماده تصفیه کننده، مطالعه های آزمایشگاهی بر روی زهاب اسیدی معدن سونگون انجام گرفت تا بهترین و مناسب ترین ماده مناسب با آب منطقه و شرایط آن انتخاب شود. در این مطالعه ها یک مدل فیزیکی در اندازه آزمایشگاهی با ابعاد $120 \times 50 \times 10 \text{ cm}^3$ و شیب ۲ درصد ساخته شد و داخل مدل با دانه های ژئولیت در اندازه های ۲ تا ۵ میلی متر پر شد تا به عنوان یک فیلتر جذب عمل کند. زهاب برداشته شده از محل با دبی 7 L/h وارد مدل شد و از پساب خروجی مدل در بازه های زمانی نیم ساعته به مدت $4/5$ ساعت برای تعیین غلظت فلزات سنگین نمونه برداری و میزان غلظت مس آنها با جذب اتمی اندازه گیری شد. همچنین یک سری آزمایش های دیگری به منظور اندازه گیری ظرفیت تعادلی ژئولیت برای حذف مس انجام گرفت که طی آن مقدار 250 mg/L زهاب به داخل ۴ ارلن مایر ریخته شد و به ترتیب حدود ۲، ۷، ۱۰ و ۲۰ گرم از ژئولیت به آن افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۴۸ ساعت در بر روی شیکر قرار داده شد. ۱۰ میلی لیتر از این ترکیب برداشته شد و با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ ذرات معلق باقی مانده از ترکیب جداسازی شد. سپس برای اطمینان از جدا شدن کامل ذرات ژئولیت از ترکیب، نمونه توسط فیلتر سر سرنگی صاف شد و در نهایت برای اندازه گیری غلظت مس به آزمایشگاه ارسال شد. نتایج این آزمایش ها به عنوان پارامترهای ورودی در مدل HYDRUS-2D استفاده شد.

که با استفاده از یک سری مطالعه های آزمایشگاهی میزان جذب این فلز توسط ژئولیت برآورد شد و با استفاده از شبیه سازی عددی، انتقال یون مس و جذب آن توسط فیلتر ژئولیتی تحت سناریوهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش ها

معدن مس سونگون در شمال غرب ایران و 130 کیلومتری شمال تبریز، و 30 کیلومتری شمال ورزقان قرار دارد. محدوده معدن مس سونگون مابین رودخانه های سونگون و پخیرچای واقع شده و جز سرشاخه های رودخانه ایلگنه چای است. دره پخیرچای محل انباشت باطله های معدنی است که در اثر آن زهاب آلوده به عناصر سنگین با pH پایین از پاشنه باطله ها خارج شده و پس از طی مسافت 500 متر به رودخانه سونگون می ریزد. میزان بارش سالانه این منطقه 300 تا 500 میلی متر در سال است ولی به دلیل وجود بارش های مخفی (مه بارش) میزان بارندگی افزایش قابل ملاحظه ای می یابد (حدود 750 میلی متر) که در نتیجه با وجود قرار داشتن منطقه در بالادست حوضه، میزان آبدهی رودخانه پخیرچای قابل توجه است. به دلیل اینکه رودخانه پخیرچای از زیر حوضه های رود ارس بوده و از منطقه حفاظت شده ارسباران عبور می کند مطالعه و پژوهش بر روی زهاب اسیدی و پاکسازی آن حایز اهمیت است.

در مرحله اول برای انتخاب ماده مناسب برای تصفیه با استفاده از



شکل (۱): تصویر شماتیک مدل فیزیکی

جریان محلول را در محیط متخلخل حل می کند و همچنین قادر به شبیه سازی در شرایط اشباع و غیر اشباع بوده و توانایی تخمین

HYDRUS-2D یک مدل عناصر محدود^(۳) است که معادله ریچاردز (۱۹۳۱) را برای جریان آب به صورت اشباع و معادله

دورنر (۱۹۹۴) استفاده می‌کند که بر اساس داده‌های موجود در این پژوهش از روش ون گنوختن استفاده شد. (رابطه ۲ و ۳)

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} \quad \text{و} \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad (2)$$

$$K(s_e) = K_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m]^2 \quad (3)$$

و پارامترها شامل θ_s ، θ_r آب باقی‌مانده و حجم آب اشباع‌شده $[L^3 L^{-3}]$ ، α و n ضرایب رابطه، h متوسط فشار بار $[L]$ ، S_e رطوبت موثر [بر حسب درصد]، K_s هدایت هیدرولیکی $[LT^{-1}]$ و l پارامتر اتصال منافذ [بدون بعد] است. برای توصیف مدل هیدرولیکی محیط متخلخل نیز رابطه ون گنوختن انتخاب شد؛ و پارامترهای هیدرولیکی داده شده به مدل HYDRUS توسط بسته Rosseto که در آن واقع شده (با دادن بافت خاک و چگالی آن بر اساس شبکه عصبی) تعیین شد (جدول ۱).

ویژگی‌های خاک به روش معکوس را دارد. این مدل می‌تواند جریان آب و املاح را در یک صفحه افقی و عمودی و به صورت دو بعدی شبیه‌سازی کند. در این مدل معادله‌های حاکم بر جریان، شامل معادله اصلاح شده ریچاردز به ترتیب زیر است:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \partial / \partial x_i [k(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A)] - S \quad (1)$$

در این رابطه هدایت هیدرولیک $[LT^{-1}]$ ، θ مقدار رطوبت حجمی $[L^3 L^{-3}]$ ، h بار فشار $[L]$ و S تخلیه $[T^{-3}]$ است، x_i عبارت از مختصات مکانی $[L]$ ، t زمان $[T]$ و K_{ij} مولفه‌های بی‌بعد تانسور ناهمسانی است. از آنجا که معادله‌ی ریچاردز یک ترکیب غیرخطی بوده و حل تحلیلی آن به خصوص برای مسایل پیچیده دشوار است، روش‌های عددی مانند مدل HYDRUS می‌تواند در حل سریع مسایل و با نظر گرفتن پارامترهای متعدد راه‌گشا است. نرم‌افزار HYDRUS برای حل معادله ریچاردز از توابع تحلیلی بروکس و کوری (۱۹۶۴)، ون گنوختن (۱۹۸۰)، کوسیوگی (۱۹۹۶) و

جدول (۱): مشخصات هیدرولیکی ورودی به مدل HYDRUS

L	K_s	N	α	θ_s	θ_r
۰/۵	۳۰	۲/۶۸	۰/۰۰۱	۰/۴۳	۰/۰۴۵

و نوسانات شدیدی در نتایج ایجاد می‌کند. این نوسانات با ریزتر کردن اندازه شبکه کاهش یافت تا معیار ثبات مدل که حاصل ضرب عدد پکلت و کورانت^(۷) است محقق شود. مقداری که برای این معیار توصیه شده است برابر با ۲ است (Šimunek et al., 2011). ایزوترم جذبی که برای انتقال جرم در نظر گرفته شده است بر اساس آزمایش‌های انجام‌شده از مدل غیرخطی لانگمویر تبعیت می‌کند. که به صورت رابطه (۴) توصیف می‌شود:

$$S_k = \frac{k_{s,k} c_k^{B_k}}{1 + \eta_k c_k^{B_k}} \quad (4)$$

انتقال املاح در مدل HYDRUS در هر سه حالت مایع، جامد و گاز وجود دارد و همه حالات را می‌توان با آن شبیه‌سازی کرد. به طور کلی جابه‌جایی و انتشار املاح در محیط متخلخل با سه مکانیسم انتشار^(۴)، همرفت^(۵) و پراکنش^(۶) انجام می‌گیرد، حرکت مس در محیط متخلخل با در نظر گرفتن هم زمان این سه فرآیند وارد مدل شد. همچنین برای انتقال آلاینده از تابع وزنی گالرکین (Fletcher, 1984) که روشی استاندارد برای به حداقل رساندن نوسانات عددی است استفاده شد (Neuman, 1975; Zienkiewicz, 1977; Pinder & Gray, 2013). حل عددی این معادله به دلیل وجود جملات دارای مشتق اول پیچیده بوده و استفاده از روش گالرکین سبب ایجاد ناپایداری در حل مدل می‌شود

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \frac{k_{s,k} \beta_k c_k^{\beta_k - 1}}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})} \frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{c_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k c_k^{\beta_k}} \frac{\partial k_{s,k}}{\partial t} - \frac{k_{s,k} c_k^{2\beta_k}}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \eta_k}{\partial t} + \frac{k_{s,k} c_k^{\beta_k} \ln c_k}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \beta_k}{\partial t} \quad (5)$$

اگر $\eta_k = 0$ باشد معادله فروندلیخ و اگر هر دو اینها صادق باشد رابطه (۵) به ایزوترم جذب خطی تبدیل می‌شود. در پارامترهای انتقال مواد برای غلظت مس مقدار اندازه‌گیری شده بر اساس آزمایش‌های

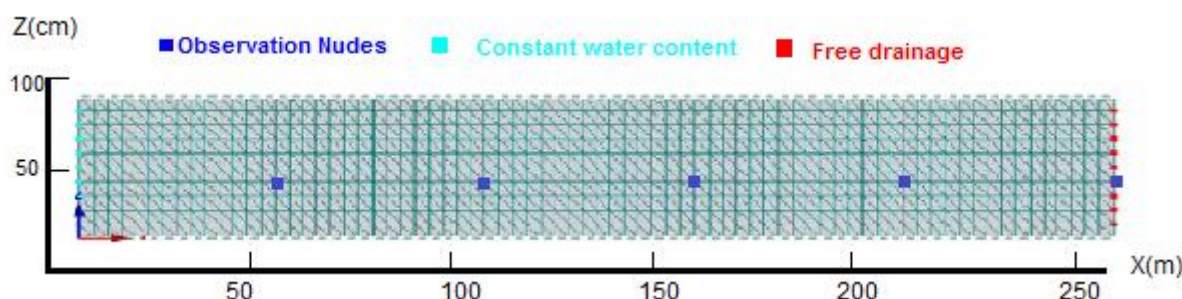
که در آن $K_{s,k} [L^3 M^{-1}]$ ، $\beta_k [-]$ و $\eta_k [L^3 M^{-1}]$ ضرایب تجربی می‌باشند. معادلات جذبی فروندلیخ، لانگمویر و جذب خطی نیز از رابطه (۵) مشتق می‌شوند. وقتی $\beta_k = 1$ است معادله لانگمویر و

ورودی آلاینده با توجه به غلظت مس در نمونه زهاب سونگون 34 mg/L در نظر گرفته شد.

و در نهایت مدل برای بررسی عملکرد سیستم تصفیه با فیلتر زئولیتی در سه سناریوی الف. غلظت فعلی زهاب رودخانه پخیرچای ب. سناریوی بدترین حالت که با گذشت زمان و افزایش باطله های معدن و افزایش زهاب اسیدی غلظت مس افزایش می یابد ج. و سناریوی خوش بینانه که در آن باطله ها مدیریت شده و زهاب ورودی قطع خواهد شد.

استاتیک در آزمایشگاه انتخاب شد.

پروپیل شبیه سازی شده شامل یک سیستم تصفیه زئولیتی با بعد افقی 250 متر و بعد عمودی 60 سانتی متر فرض شد. شرایط مرزی برای جریان در این سیستم شامل یک ورودی با حجم آب ثابت^(۸) در نظر گرفته شده و برای خروجی آن شرط زهکشی آزاد^(۹) در نظر گرفته شد. همچنین مرز پایینی نفوذناپذیر بوده و مرز بالایی نیز بدون ورودی در نظر گرفته شد. برای بررسی تغییرات غلظت مس در طول مدل پنج نقطه مشاهده ای در فواصل $50, 100, 150, 200, 250$ متری قرار داده شد (شکل ۲). به عنوان شرایط اولیه غلظت

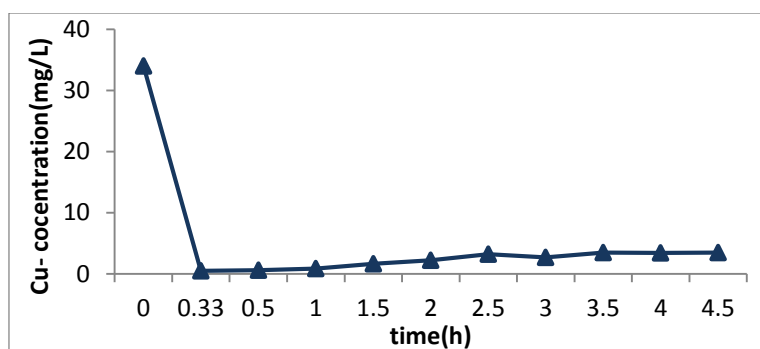


شکل (۲): مکان های نقاط مشاهده ای و مرزهای ورودی و خروجی

شد (شکل ۳). نتایج به دست آمده نشان داد که زئولیت عملکرد خوبی به ویژه در حذف مس دارد ولی با گذشت زمان عملکرد آن تضعیف می شود که می تواند به دلیل اشباع شدن سایت های فعال سطحی آن طی فرآیند تصفیه باشد.

نتایج و بحث

بر اساس آزمایش های تصفیه زهاب به وسیله زئولیت و نمونه برداری های متوالی انجام شده غلظت مس در نمونه اولیه زهاب و نمونه های تصفیه شده توسط روش جذب اتمی اندازه گیری



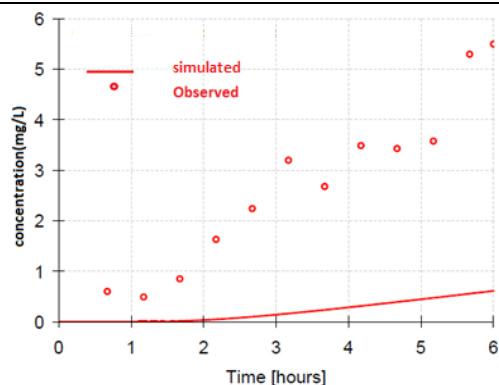
شکل (۳): حذف مس در حضور زئولیت در مقیاس آزمایشگاهی

مورد نیاز به مدل HYDRUS حرکت مس در مقطع طولی فیلتر زئولیتی در دو بعد برای سناریوی پایه شبیه سازی شد. در این سناریو فرض شد که نشت آلاینده مداوم بوده و غلظت آن در طول اجرای مدل ثابت است. محدوده مدل 100 سانتی متر در 5 سانتی متر انتخاب شد و 5 نقطه مشاهده ای برای میزان تغییرات مس در طول فیلتر فرض شد. زمان اجرای مدل عددی همانند

با استفاده از آزمایش های استاتیک و رسم نمودار ایزوترم مقدار ظرفیت بیشینه جذب زئولیت محاسبه شد (جدول ۲) که نشان داد جذب تعادلی مس توسط زئولیت با ضریب همبستگی 99% انطباق بیشتری با مدل ایزوترمی لانگمویر دارد.

اجرای مدل در حالت ماندگار

بر اساس نتایج مطالعه های آزمایشگاهی و پس از ورود پارامترهای



شکل (۴): مقایسه خروجی مدل و داده‌های مشاهده‌ای پیش از واسنجی

واقعی به مدل داده شده است مقایسه شده و از روی اختلاف مقدار هر کدام با حالت واقعی، درصد حساسیت مدل به پارامتر مربوطه به دست آمد. در مورد غلظت اولیه مس (C_0) می‌توان گفت که افزایش یا کاهش این پارامتر تقریباً به یک اندازه بوده و درصد تغییرات در حدود ۲۲٪ است. در مورد K_d ، به نصف رساندن آن سبب حساسیت ۷۴ درصدی مدل به پارامتر و ۲ برابر کردن آن سبب حساسیت ۴۴٪ شد که کاهش این پارامتر تاثیر بیشتری داشت. در مورد پارامتر هدایت هیدرولیکی (K_s) می‌توان به این نتیجه رسید که ۲ برابر کردن آن، نسبت به نصف کردن حساسیت بیشتری را به دنبال دارد. یعنی اگر مقدار جریان دو برابر شود اثری که در خروجی‌ها مشاهده می‌شود بیشتر از اثر حالتی است که در آن مقدار جریان نصف شده است به طوری که دو برابر کردن این پارامتر سبب حساسیت ۸۶٪ می‌شود. در مجموع مدل HYDRUS اجرا شده نسبت به تغییرات هدایت هیدرولیکی حساسیت بیشتری نشان می‌دهد (جدول ۴).

مدل آزمایشگاهی حدود ۵/۵ ساعت در نظر گرفته شد. خروجی اولیه مدل با داده‌های مشاهده‌ای مقایسه شد (شکل ۴) که نشان داد نتایج شبیه‌سازی شده با مشاهده‌ای از انطباق قابل قبولی برخوردار نیست. به منظور کاستن از خطای مدل باید پارامترهای اصلی مدل آنالیز حساسیت شده و با توجه به نتایج مدل واسنجی شود.

جدول (۲): پارامترهای مدل لانگمویر و فروندلیچ برای

جذب سطحی تعادلی مس توسط زئولیت

بر اساس نتایج مطالعات آزمایشگاهی

مقدار	پارامتر	مدل تعادلی
۲/۸۵	q_{max}	لانگمویر
۰/۲۶	K_1	
۰/۹۹	R^2	
۰/۵۷	K_d	فروندلیچ
۱/۷۴	F	
۰/۹۳	R^2	

آنالیز حساسیت

به منظور تعیین حساسیت مدل نسبت به پارامترهای مختلف و انجام مرحله واسنجی سه پارامتر مهم و تاثیرگذار برای آنالیز حساسیت انتخاب شدند. این پارامترها عبارتند از هدایت هیدرولیکی اشباع (K_s)، ضریب جذب (K_d) و مقدار غلظت مس ورودی (C_0). برای آنالیز حساسیت یک بار پارامتر به نصف ($X/2$) و بار دیگر به دو برابر ($2X$) مقدار اولیه تغییر یافت تا میزان تغییر خروجی مدل نسبت به تغییر این پارامترها مورد ارزیابی قرار گیرد. نمودار تغییرات غلظت در برابر زمان، در هر سه حالت بررسی و غلظت مس بر اساس خروجی مدل، مبنای بررسی پارامتر حساسیت قرار گرفت. مقادیر مربوط به حالت $X/2$ و $2X$ با حالتی که داده‌ی

جدول (۴): درصد حساسیت مدل به سه پارامتر K_s ، K_d و C_0

هدایت هیدرولیکی اشباع (K_s)	K_s	$K_s/2$	$2K_s$
غلظت مس خروجی	۵/۶۲	۲/۰۸	۱۰/۵
درصد تغییرات	—	٪۶۳	٪۸۶
ضریب جذب (K_d)	K_d	$K_d/2$	$2K_d$
غلظت مس خروجی	۵/۶۲	۹/۸۱	۳/۱۴
درصد تغییرات	—	٪۷۴	٪۴۴
میزان غلظت مس ورودی (C_0)	C_0	$C_0/2$	$2C_0$
غلظت مس خروجی	۵/۶۲	۴/۳۷	۶/۹
درصد تغییرات	—	٪۲۲	٪۲۲/۷

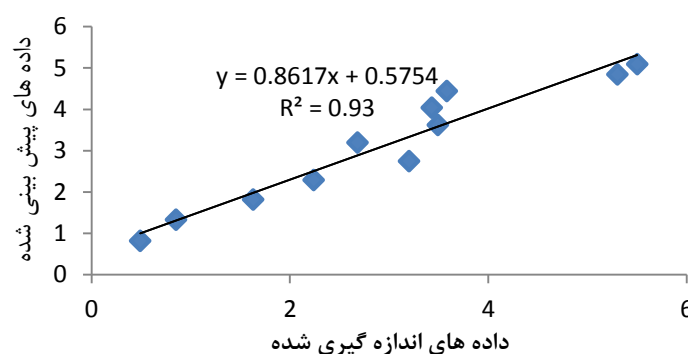
واسنجی مدل

با توجه به نتایج آنالیز حساسیت، بر اساس انطباق نتایج شبیه سازی شده با نتایج مشاهده ای پارامترهای اصلی مدل مانند هدایت هیدرولیکی اشباع (K_s) واسنجی شد. نتایج واسنجی مدل برای شبیه سازی جذب مس در فیلتر زئولیتی در جدول (۵) نشان می دهد که مقادیر به دست آمده در آزمایشگاه نزدیک به مقادیر مس باقی مانده شبیه سازی توسط مدل شده است. پس از واسنجی مدل،

نتایج مدل با مقادیر اندازه گیری شده مس خروجی مورد مقایسه قرار گرفت که نشان داد خطای RMSE به دست آمده از مدل برابر 0.078 بوده و ضریب همبستگی محاسبه شده مربوط به مس خروجی به دست آمده از مدل و مقادیر به دست آمده از آزمایش های دینامیک 0.93 است (شکل ۵). بنابراین مدل واسنجی شده از دقت قابل قبولی برخوردار است.

جدول (۵): مقایسه مقادیر مس خروجی اندازه گیری شده در آزمایشگاه با مقادیر شبیه سازی شده

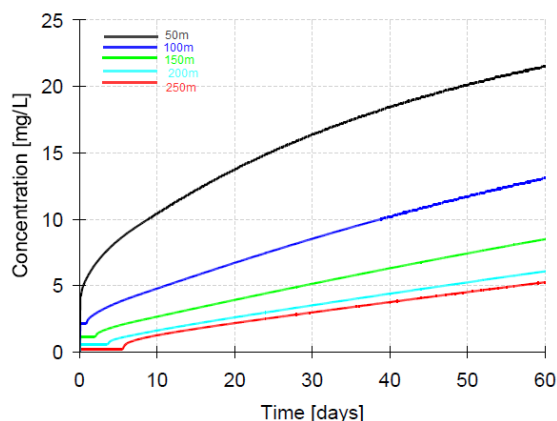
خطای باقی مانده	مقادیر شبیه سازی شده (mg/L)	مقادیر اندازه گیری شده (mg/L)	زمان (ساعت)
۰	۰	۰	۰
۰/۲۸	۰/۳۱	۰/۶	۶۷/۰
۰/۳۳	۰/۸۲	۰/۴۹	۱۷/۱
۰/۴۷	۱/۳۲	۰/۸۵	۶۷/۱
۰/۱۸	۱/۸۲	۱/۶۳	۱۷/۲
۰/۰۵۲	۲/۲۹	۲/۲۴	۲/۶۷
۰/۴۵	۲/۷۵	۳/۲	۳/۱۷
۰/۵۱	۳/۱۹	۲/۶۸	۳/۶۷
۰/۱۳	۳/۶۲	۳/۴۹	۴/۱۷
۰/۶	۴/۰۴	۳/۴۳	۴/۶۷
۰/۸۶	۴/۴۴	۳/۵۸	۵/۱۷
۰/۴۵	۴/۸۴	۵/۳	۵/۶۷



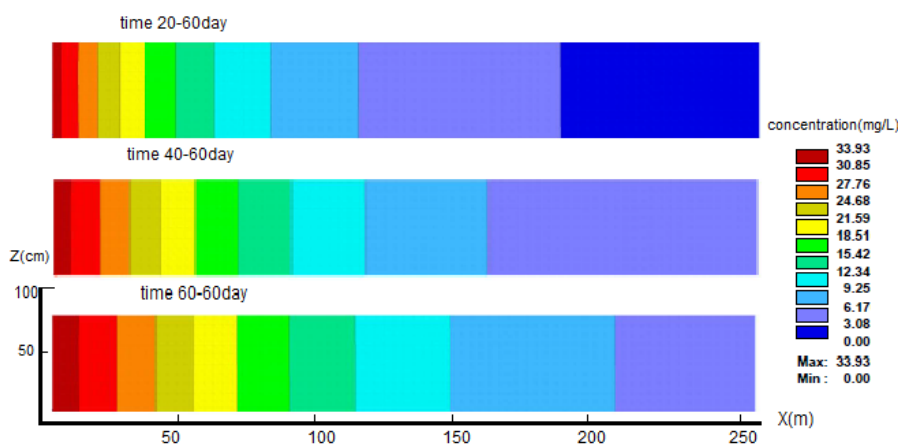
شکل (۵): مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی و مدل سازی پس از واسنجی

۱۰ میلی متر پر خواهد شد. با توجه به غلظت مس موجود در زهاب این مقدار زئولیت می تواند تا دو ماه زهاب را تصفیه کرده و مقدار آن را تا زیر حد استاندارد (EPA, 2006) برساند و بعد از دو ماه نیاز به تعویض زئولیت خواهد بود. براین اساس اولین سناریو داده شده به مدل با مقیاس ذکر شده و بقیه پارامترهای موجود در جدول

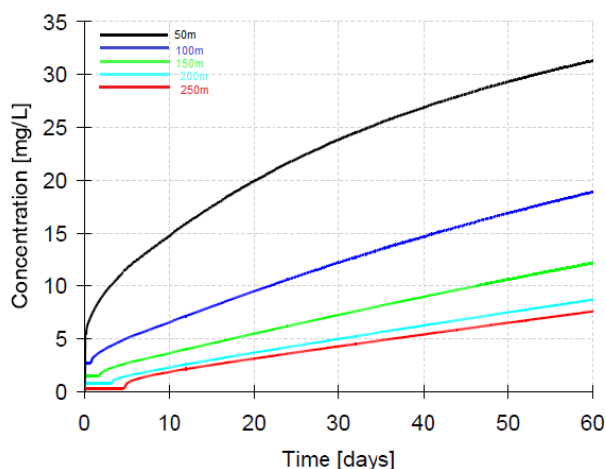
بر اساس مطالعه های آزمایشگاهی و حداکثر ظرفیت جذب زئولیت به دست آمده، به منظور کاهش غلظت عناصر سنگین به زیر حد مجاز یک فیلتر زئولیتی به طول ۱۰۰ متر و عمق ۲ متر برای تصفیه آب پخیرچای پیشنهاد می شود که شامل یک کانال بتنی با مقطع دوزنقه ای است که با گرانول های زئولیتی به سائز کمتر از



شکل (۶): نتایج مدل برای شبیه‌سازی غلظت مس، حین عبور از فیلتر ژئولیتی در یک دوره دو ماهه (سناریوی اول)



شکل (۷): توزیع غلظت مس در نیم‌رخ فیلتر ژئولیتی بر حسب mg/L ، روزهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ ام (سناریوی اول)



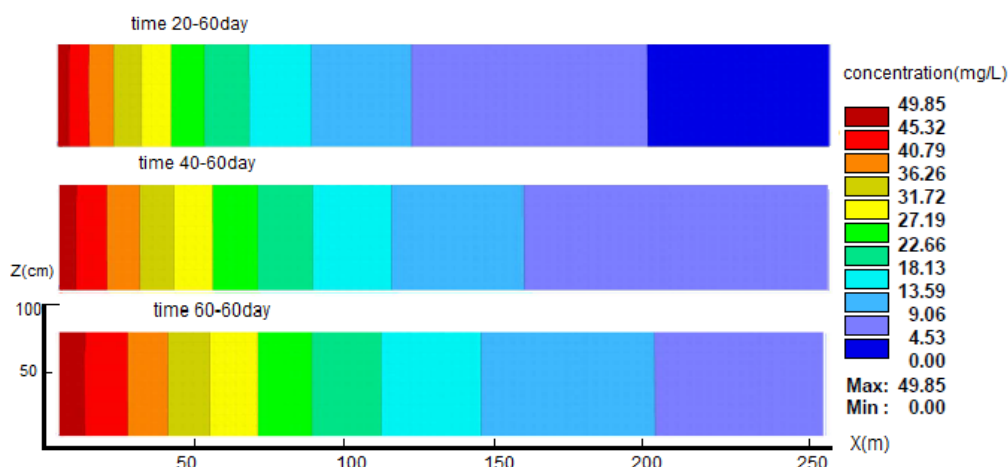
شکل (۸): نتایج مدل برای شبیه‌سازی غلظت مس، حین عبور از فیلتر ژئولیتی در یک دوره دو ماهه برای شرایط افزایش غلظت مس (سناریوی دوم)

(۱ و ۲) برای مدت ۶۰ روز اجرا شد که بر اساس نتایج مدل غلظت مس در نقاط مشاهده‌ای در شکل (۶) و توزیع غلظت مس در پروفیل عمودی تحت سناریوی شماره یک در شکل (۷) نشان داده شده است.

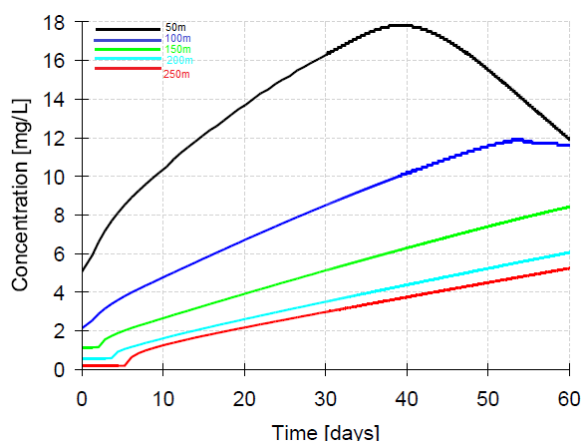
بر اساس شکل‌های (۶ و ۷) بعد از دو ماه غلظت مس در زهاب اسیدی به میزان تقریباً 6 mg/L رسیده است که بیشتر از مقدار استاندارد EPA (5 mg/L میلی گرم در لیتر) است که استفاده از یک روش تکمیلی در کنار آن برای کاهش بیشتر غلظت مس ضروری است که قبل از تماس زهاب با ژئولیت از اسیدیته محیط با استفاده از یک بافر کاسته شود تا میزان جذب فلزات محلول توسط ژئولیت افزایش یابد، چون در محیط‌های با pH بالا تمایل ژئولیت برای جذب یون‌های فلزی افزایش می‌یابد.

سناریوی دوم برای بدترین حالت اجرا شد که طی آن با گذشت زمان و افزایش باطله‌های حاصل از معدن‌کاری میزان مس موجود در زهاب بیشتر از مقدار کنونی شده و به 50 mg/L برسد. سایر پارامترها و متغیرها مانند سناریوی اول در نظر گرفته شد. در شکل (۸ و ۹) نتایج به دست آمده از مدل و توزیع غلظت در طول فیلتر ژئولیتی نشان داده شده است.

نتایج اجرای مدل برای این سناریو نشان می‌دهد تا یک ماه اول ژئولیت می‌تواند میزان غلظت مس را تا زیر 5 mg/L برساند حتی ژئولیت بعد از این مدت نیز توانایی جذب دارد و می‌تواند استفاده شود ولی با افزایش میزان یون فلز مس و افزایش زهاب ورودی به پخیرچای عمر مفید این سیستم تصفیه کاهش خواهد یافت.

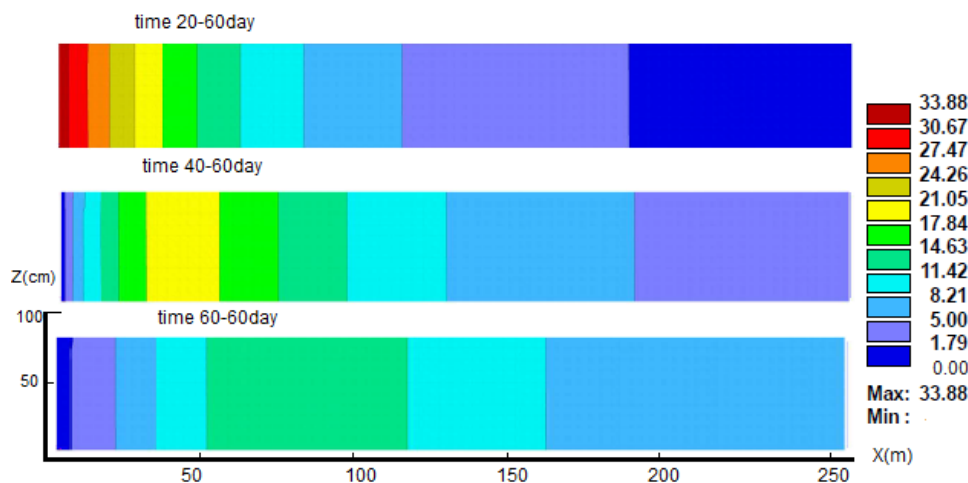


شکل (۹): توزیع غلظت مس بر حسب mg/L در داخل فیلتر ژئولیتی برای سناریوی دوم در روزهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ام



شکل (۱۰): نتایج مدل برای شبیه سازی غلظت مس، حین عبور از فیلتر ژئولیتی در یک دوره دو ماهه (سناریوی سوم)

در سناریوی سوم به عنوان خوشبینانه ترین حالت فرض شده است که از تولید زهاب اسیدی جلوگیری شود که این کار با مدیریت باطله ها و کنترل رواناب ها ممکن است. طی این سناریو از روز سی ام به بعد غلظت مس ورودی به فیلتر ژئولیتی قطع شد که در شکل های (۱۰ و ۱۱) نتایج به دست آمده از مدل نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با کاهش میزان زهاب در طول دو ماه میزان زهاب خروجی از ۵mg/L بیشتر نمی شود و با کاهش زهاب ورودی، این سیستم تصفیه برای مدتی طولانی بازده دارد.



شکل (۱۱): توزیع غلظت مس بر حسب mg/L در داخل فیلتر ژئولیتی در سناریوی سوم، روزهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ام

صورت حفظ شرایط موجود در رودخانه پخیرچای بعد از دو ماه غلظت مس در زهاب اسیدی به میزان تقریباً 6mg/L خواهد رسید که نیاز به استفاده از یک روش مکمل برای کاهش بیشتر برای کاهش غلظت خواهد بود استفاده از فیلتر مکمل آهنی می‌تواند علاوه بر کاهش غلظت مس به افزایش راندمان فیلتر ژئولیتی کمک کند. در صورتی که با گذشت زمان و افزایش باطله‌های حاصل از معدن‌کاری میزان مس موجود در زهاب بیشتر از مقدار کنونی شده و به 50mg/L برسد (سناریو دوم) فیلتر ژئولیتی فقط به مدت یک ماه توانایی تصفیه زهاب را تا زیر حد استاندارد خواهد داشت. همچنین در صورتی که با جلوگیری از تولید زهاب اسیدی از روز سی‌ام به بعد غلظت مس ورودی به فیلتر ژئولیتی قطع شود (سناریوی سوم) در طی مدت دو ماه کل مس موجود در زهاب ورودی و ورودی به فیلتر تا زیر حد استاندارد جذب خواهد شد.

یادداشت‌ها

1. Acid Mine Drainage
2. Open lime stone channel
3. Finite element
4. Diffusion
5. Advection
6. Dispersion
7. Peclet and Courant
8. Constant water content
9. Free drainage

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از مجتمع مس سونگون به دلیل حمایت مالی و تامین بخشی از هزینه‌های این پژوهش ابراز می‌دارند.

در مطالعه‌های انجام شده قبلی بیشتر بر اساس سناریوهایی انجام شده بودند که نوع خاک متفاوت بودند و میزان ورود آلاینده ثابت بوده (dos Santos et al, 2013; Mallmann et al., 2012) ولی در این مقاله سناریوها بر اساس تغییر میزان آلاینده است. در همه این مطالعه‌های جریان به صورت عمودی بوده ولی در این مورد جریان افقی است و دبی جریان آب نیز بیشتر از نفوذ آب به خاک است بر همین اساس نیز با توجه به داده‌های به دست آمده برای کارایی این کانال، میزان غلظت مس در جریان خروجی بعد از چند ماه بالای حد استاندارد EPA می‌رسد و نیاز به تعویض دوره‌ای فیلتر ژئولیتی خواهد بود.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده از کارهای آزمایشگاهی، تصفیه زهاب به‌وسیله ژئولیت عملکرد خوبی به‌ویژه در حذف مس نشان داد ولی با گذشت زمان به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال سطحی عملکرد آن تضعیف می‌شود. همچنین آزمایش‌های استاتیک جذب تعادلی مس توسط ژئولیت با ضریب همبستگی 99% انطباق بیشتری با مدل ایزوترمی لانگمویر دارد. براساس نتایج مدل HYDRUS میزان حساسیت مدل نسبت به تغییرات K_s بیشتر از سایر پارامترها است. خطای RMSE ناشی از مقایسه نتایج شبیه‌سازی شده با داده‌های مشاهده‌ای برای شبیه‌سازی حرکت مس برابر 0.078 بوده و ضریب همبستگی محاسبه شده مربوط به مس خروجی به دست آمده از مدل و مقادیر به دست آمده از آزمایش‌های دینامیک 0.93 است. بر اساس مطالعه‌های آزمایشگاهی، یک فیلتر ژئولیتی به طول 100 و عمق 2 متر برای تصفیه زهاب پخیرچای پیشنهاد شد که با توجه به غلظت مس موجود در زهاب این مقدار ژئولیت می‌تواند تا دو ماه فرایند تصفیه را تا زیر حد مجاز برساند. براساس سناریوی اول مدل عددی در

فهرست منابع

- Cui, H.; Li, L. Y.; & Grace, J. R. 2006. Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. Water research, 40(18), 3359-3366.
- dos Santos, D. R.; Cambier, P.; Mallmann, F. J. K.; Labanowski, J.; Lamy, I.; Tessier, D. & Van Oort, F. 2013. Prospective modeling with Hydrus-2D of 50 years Zn and Pb movements in low and moderately metal-contaminated agricultural soils. Journal of contaminant hydrology, 145, 54-66.
- EPA. 2006. Process design manual land treatment of Municipal wastewater Effluents, EPA, 625, R.06, 016. 28-29.

- Fletcher, Clive AJ. Computational galerkin methods. Computational Galerkin Methods. Springer Berlin Heidelberg, 1984. 72-85.
- Garcia, C.; Moreno, D. A.; Ballester, A.; Blazquez, M. L. & Gonzalez, F. 2001. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. Minerals Engineering, 14(9), 997-1008.
- Johnson, D. B. & Hallberg, K. B. 2003. The microbiology of acidic mine waters. Research in microbiology, 154(7), 466-473.
- Kalin, M.; Fyson, A. & Wheeler, W. N. 2006. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. Science of the Total Environment, 366(2), 395-408.
- Leppert, D. 1990. Heavy metal adsorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, Min. Eng. 42,604-608.
- Li, Y.; Šimůnek, J.; Zhang, Z.; Jing, L. & Ni, L. 2015. Evaluation of nitrogen balance in a direct-seeded-rice field experiment using Hydrus-1D. Agricultural Water Management, 148, 213-222.
- Mallmann, F. J. K.; dos Santos, D. R.; Ceretta, C. A.; Cella, C.; Šimůnek, J. & van Oort, F. 2012. Modeling field-scale vertical movement of zinc and copper in a pig slurry-amended soil in Brazil. Journal of hazardous materials, 243, 223-231.
- McGinness, S. 1999. Treatment of acid mine drainage. Great Britain, Parliament, House of Commons, Library.
- Merdun, H. 2012. Effects of Different Factors on Water Flow and Solute Transport Investigated by Time Domain Reflectometry in Sandy Clay Loam Field Soil. Water, Air, & Soil Pollution, 223(8), 4905-4923.
- Mo'allim, A.; Kamal, M.; Muhammed, H.; Mohd Soom, M.; Mohamed Zawawi, M.; Wayayok, A.; & Che Man, H. 2018. Assessment of Nutrient Leaching in Flooded Paddy Rice Field Experiment Using Hydrus-1D. Water, 10(6), 785.
- Neuman, S. P. 1975. Galerkin approach to saturated-unsaturated flow in porous media. Finite elements in fluids, 1, 201-217.
- Peña-Sancho, C.; Ghezzehei, T. A.; Latorre Garcés, B.; & Moret-Fernández, D. 2015. A theoretical analysis to estimate the hydraulic properties of a loam soil from a capillary-overpressure-evaporation process employing the HYDRUS 2D model.
- Pinder, G. F. & Gray, W. G. 2013. Finite element simulation in surface and subsurface hydrology. Elsevier.
- Šimůnek, J.; Van Genuchten, M. T.; & Šejna, M. 2006. The HYDRUS software package for simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Technical manual, version, 1, 241.
- Sprynskyy, M.; Buszewski, B.; Terzyk, A. P. & Namieśnik, J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb 2+, Cu 2+, Ni 2+, and Cd 2+) adsorption on clinoptilolite. Journal of colloid and interface science, 304(1), 21-28.
- Tom Ridge & Gournor. James. M. 1995. Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania, The Pennsylvania department of environmental protectio
- Wang, S. & Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 156(1), 11-24.
- Wei, X.; Wolfe, F. A. & Han, Y. 2014. Mine drainage: Characterization, treatment, modeling, and environmental aspect. Water Environment Research, 86(10), 1515-1534.
- Yavuz, Ö.; Altunkaynak, Y. & Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water research, 37(4), 948-952.
- Zienkiewicz, O. C.; Taylor, R. L. & Taylor, R. L. 1977. The finite element method (Vol. 3). London: McGraw-hill.