## انتشار ترکیبات BTEX بنزین در خاک اشباع و غیر اشباع

کاظم بدو <sup>\*۱</sup> و بهاره محمدسیّدی <sup>۲</sup> ۱ استاد گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه ۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه

دریافت ۹۴/۷/۲۵ پذیرش ۹۵/۲/۱۲

## چکیدہ

\* نویسنده مسئول

امروزه آلایندههای هیدروکربنی از مهمترین منابع آلوده کننده خاک و سفرههای آب زیرزمینی به شمار میآیند. ترکیبات BTEX از جمله هیدروکربنهای سبک موجود در بنزین هستند که به علت سمی بودن و اثرات مخرب طولانی مدت در محیط زیست، مورد توجه قرار گرفتهاند. طراحی روشهای پاکسازی مناطق آلوده شده به این آلایندهها نیازمند آشنایی با رفتار و پیش بینی نحوه انتشار آنها میباشد. در این پژوهش، نحوه انتشار روشهای پاکسازی مناطق آلوده شده به این آلایندهها نیازمند آشنایی با رفتار و پیش بینی نحوه انتشار آنها میباشد. در این پژوهش، نحوه انتشار ترکیبات BTEX در ناحیه اشباع و غیر اشباع خاک با استفاده از روش اجزا ی محدود مورد بررسی قرار گرفت. انتشار مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX با هم مقایسه گردید و عوامل مؤثر بر انتشار و میزان انتقال آنها در فازهای آب، گاز و سیال آلی ارزیابی گردید. نتایج تحقیق نشان دادند که هر چه ضریب هدایت هیدرولیکی خاک با ستفاده از روش اجزا ی محدود مورد بررسی قرار گرفت. انتشار مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX با هم مقایسه گردید و عوامل مؤثر بر انتشار و میزان انتقال آنها در فازهای آب، گاز و سیال آلی ارزیابی گردید. نتایج تحقیق نشان دادند که هر چه ضریب هدایت هیدرولیکی خاک بیشتر باست. تعایج نشان دادند که هر چه ضریب هدایت هیدرولیکی خاک بیشتر باشد، تأثیر مشخصههای فیزیکی آلاینده هیدروکربنی سبک در میزان انتشار آن محسوس تر است. تایج نشان دادند که هر دونوب هوای مختلف ترکیبات BTEX در فازهای مختلف میدرولیکی خاک بیشتر باشد، تأثیر مشخصههای فیزیکی آلاینده هیدروکربنی سبک در میزان انتشار آن محسوس تر است. در فازهای مختلف بیشترین گسترش در فاز آبی و گازی مربوط به مؤلفه بَنزن و در فاز سیال آلی مربوط به اتیل بَنزن میباشد. نتایج نشان دادند که در فازهای مختلف، بیشترین گسترش در فاز آبی و گازی مربوط به مؤلفه بَنزن و در فاز سیال آلی مربوط به اتیل بنیز می مربا می در مرای میستری میبان در مای میران می در از دادند که در فازهای مختلف، بیشترین گرش در فاز آبی در پیش میزیکی و در فاز سیال آلی مربوط به اتیل بَنزن میباع برخوردار در فازهای مدن در این تحقیق از دقت کافی در پیش بینی دوه انتشار آلایندههای هیدروکربی سبک در خاکهای اشباع و غیر اشباع برخوردار در فازی ای مربول به ایلی مربای برخای ای مربای برخوردار مر دانر می مرد مر این مرد باینش می مرد مرای مربی می در مرای مربی مول

واژگان کلیدی: ترکیبات BTEX، انتشار آلودگی، روش اجزای محدود، خاک اشباع و غیر اشباع، سفره آب زیرزمینی.

#### ۱– مقدمه

آلودگی آبهای زیرزمینی یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی در سراسر جهان به شمار می آید. از مهم ترین آلاینده های منابع آب زیرزمینی ترکیبات هیدرو کربنی هستند که به وفور در فر آورده های نفتی یافت می شوند. از جمله این هیدرو کربن ها، سیالات غیر قابل امتزاج با آب<sup>۱</sup> (NAPLs) هستند که در تماس با آب یا هوا به صورت یک فاز مجزا باقی می مانند. چگونگی توزیع نهایی NAPLها در آب های زیرزمینی می مانند. چگونگی توزیع نهایی الاملام ا در آب های زیرزمینی بسیار پیچیده بوده و بستگی به ویژگی های محیط متخلخل و خصوصیات مایع غیر محلول در آب دارد. معمولاً هیدرو کربن ها را بر اساس چگالی آن ها نسبت به آب به دو گروه هیدرو کربن های سبک<sup>۲</sup> (هیدرو کربن های با دانسیته کمتر از آب) و هیدرو کربن های سنگین<sup>۳</sup> (هیدرو کربن های با دانسیته بیشتر از آب) طبقه

هیدروکربنهای سبک موجود در بنزین هستند. با این که این مواد تنها ۱۸ درصد ترکیبات موجود در سوخت بنزین را تشکیل میدهند، اما به علت سمی بودن و ماندگاری بسیار زیادی که در طبیعت دارند از اهمیت ویژهای در این زمینه برخوردار هستند [7]. به کارگیری روشهای مؤثر پاکسازی مکانهای آلوده به آلایندههای هیدروکربنی، مستلزم داشتن درک صحیح و دقیق از رفتار و نحوه انتشار چنین آلایندههایی در لایههای زیرسطحی میباشد.

#### ۲- مطالعات پیشین

Hunt و همکاران [۳] طی بررسیهای آزمایشگاهی نشر آلودگی در ستونهای ماسه را مورد ارزیابی قرار دادند. در این آزمایشها انتشار تری کلرواتیلن (ترکیبی از بنزن و تولوئن) در دو فاز محلول در آب و بخار مورد بررسی قرار گرفت. Mercer و دو فاز محلول در آب و بخار مورد بررسی قرار گرفت. Mercer و پاکسازی آلایندههای هیدروکربنی انتشار دادند. آنها تأکید کردند که مطالعات آینده نیازمند اندازه گیری بهتر مشـخصات

<sup>1-</sup> Non Aqueous Phase Liquids (NAPLs)

<sup>2-</sup> Light Non Aqueous Phase Liquids (LNAPLs)

<sup>3-</sup> Dense Non Aqueous Phase Liquids(DNAPLs)

آلایندههای هیدرو کربنی به صورت میدانی همراه با فهم عمیق تر مکانیزم انتقال جرم در مدل سازی NAPLها است. Annable [۵] آزمایشهایی بر روی ستونهای خاکی انجام داد که جریان-های موجود در این ستونها شامل سه فاز هوا، آب و بنزین بودند. هدف از انجام این آزمایشها شبیه سازی شرایط خاکهای غیر اشباع و بررسی انتقال آلودگی در آنها بود. نتایج حاصل از این تحقیق نشان دادند که نشت بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و نفتالین را به صورت قابل قبولی میتوان با استفاده از روشهای نفتالین را به صورت قابل قبولی میتوان با استفاده از روشهای آزمایشهای جریان چند فازی در آزمایشگاه توسط Sykes آزمایشهای جریان چند فازی در آزمایشگاه توسط Sykes اشباع بودن یک نوع هیدروکربن سبک با استفاده از روش پردازش تصاویر مورد بررسی قرار گرفت.

Schroth و همکاران [۷] جریان سه فازی آلاینده غیر قابل امتزاج با آب و هوا را در کنار سطوح مشترک بافتی مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه آزمایشگاهی، آنان از دو خاک با اندازه ذرات متفاوت در یک جعبه آزمایشگاهی استفاده کردند تا تأثیر درجه اشباع خاک را بر روی انتشار آلودگی نفتی از نوع NAP در مجاورت دو لایه خاک متفاوت بررسی نمایند. در نتیجه این مطالعات مشخص گردید که در مجاورت سطوح مشترک بین دو خاک مختلف، انتقال آلودگی به میزان قابل توجهی از مقدار درجه اشباع این ناحیه تاثیر می پذیرد. این مطلب بدین معنی است که در صورت افزایش میزان اشباع محیط خاکی، انتقال آلودگی بین دو ناحیه افزایش می بد.

Deeds و همکاران [۸] به مطالعه صحرایی انتشار آلاینده های هیدروکربنی سبک در آب پرداختند. آنها برای این کار از یک روش نوین ردیاب درونچاهی جدا کننده (PITT) استفاده کردند. این کار به منظور بررسی تاثیر عوامل مختلف بر میزان اشباع آلایندهها صورت پذیرفت.

Gribb و همکاران [۹] یک تحلیل حساسیت بر روی مدل انتشار آلودگی نفتی و انتقال این نوع آلودگی در محیطهای خاکی انجام دادند. نتایج حاصل از مطالعات صورت پذیرفته توسط این گروه از محققین نشان داد که آلودگیهای انتشار یافته در محیطهای خاکی به شدت نسبت به محتوای کربن آلی و نیمه عمر تجزیه بیولوژیکی حساس میباشد.

و همکاران [۰۰، ۲۰] به بررسی آزمایشگاهی نفوذ یک هیدروکربن غیر قابل امتزاج با آب در یک خاک با درجات اشباع مختلف پرداختند. نتایج آزمایشها نشان

دادند NAPL در حال حرکت از یک لایه با دانهبندی درشت که با یک لایه با دانهبندی ریزتر در تماس است، فشار ورودی بیشتری را ایجاد میکند.

Simantiraki و همکاران [۱۱]، با استفاده از روش تحلیل تصاویر بر روی نشت و پخش آلایندههای مایع غیر محلول سبکتر از آب، در دو نوع مختلف Soltar220 و سوخت دیزل مطالعه کردند.

De Souza و De Castro [۱۲] جریان انتقال آلایندههای هیدروکربنی نشت یافته از تانکهای ذخیره سوخت را در خاک-های غیر اشباع مورد بررسی قرار دادند. برای این منظور محل ذخیره سوخت یک پایانه در برزیل را برای توسعه مدل تحلیلی خود انتخاب کردند و نقش نفوذپذیری خاک و مشخصات آلاینده روی جریان انتقالی را مورد ارزیابی قرار دادند.

Jaehak و Charbeneau [۱۳] یک مدل تحلیلی برای توزیع آلایندههای هیدروکربنی سبک و روشهای مختلف پاکسازی آنها ارائه کردند. ایشان مدل تحلیلی خود را برای خاکهای غیرهمگن تا سه لایه توسعه دادند. نتایج تحقیقات آن-ها نشان داد که LNAPL در خاکهای ماسهای تحرک بیشتری نسبت به خاکهای رسی دارد و همین امر به طور مستقیم روی حجم آلاینده قابل پاکسازی تأثیرگذار است.

Ramalho و همکاران [۱۴] میزان انتشار بَنزن موجود در بنزین و سوخت دیزل نشت یافته از یک پمپ بنزین در برزیل را با استفاده از برداشتهای صحرایی و حفر چاهکهای مشاهدهای مورد بررسی قرار دادند و متوجه شدند که انتشار بَنزن در ناحیه اشباع خاک در نزدیکی محل نشت بنزین، بیشتر از سوخت دیزل است.

#### ۳- تئوری انتشار آلودگی

انتشار آلایندههای هیدروکربنی در خاک توسط دو فرآیند جریان و انتقال صورت می گیرد. در طی فرآیند جریان، انتشار کلی آلاینده در فاز سیال آلی (0) و از بین خلل و فرج موجود در محیط متخلخل انجام می گیرد؛ در حالی که در فرآیند انتقال، انتشار مؤلفههای تشکیل دهنده آلاینده در حالت محلول در آب (w)، بخار (a) و یا در فاز سیال آلی (0) صورت می پذیرد.

مدلسازیهای عددی صورت گرفته در این پژوهش با استفاده از نرم افزار MOFAT، که توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> منتشر شده است، انجام پذیرفت [۱۵].

<sup>1-</sup> United States Environmental Protection Agency (EPA)

این نرمافزار قابلیت تحلیل جریانهای چند فازی و انتقال چند مؤلفهای را بر اساس روش اجزای محدود داراست و از فرمول-بندی به شرح زیر برای مدل جریان و انتقال استفاده میکند.

#### ۳-۱- مدل ریاضی جریان چند فازی

معادله بقای جرم برای فاز آب (w)، سیال آلی (o) و هوا (a)، با فرض محیط متخلخل غیر قابل تراکم، سیالات غیر قابل تراکم و هوای قابل تراکم برای یک سطح دو بعدی کارتزین به صورت زیر بیان میشود:

$$\begin{split} \varphi \frac{\partial S_w}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \bigg[ K_{w_{ij}} \left\{ \frac{\partial h_w}{\partial x_j} + \rho_{rw} u_j \right\} \bigg] + \frac{R_w}{\rho_w} \\ \varphi \frac{\partial S_o}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \bigg[ K_{o_{ij}} \left\{ \frac{\partial h_o}{\partial x_j} + \rho_{ro} u_j \right\} \bigg] + \frac{R_o}{\rho_o} \end{split} \tag{1}$$
$$\\ \varphi \frac{\partial \rho_a S_a}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \bigg[ \rho_a K_{a_{ij}} \left\{ \frac{\partial h_a}{\partial x_j} + \rho_{ra} u_j \right\} \bigg] \end{split}$$

 $+ R_a$ 

که در آن:  $\varphi$  تخلخل خاک،  $S_o$   $S_v$  و  $S_a$  به ترتیب درجه اشباع آب، سیال آلی و هوا، t زمان،  $x_i$  و  $x_j$  مختصات در دستگاه کارتزین،  $K_o$   $K_o$  و  $K_a$  به ترتیب هدایت هیدرولیکی فاز آب، سیال آلی و هوا،  $h_o$  و  $h_a$  به ترتیب ارتفاع (هد) آب معادل فشار فاز آب، سیال آلی و هوا،  $\varphi_o$  و  $\rho_o$  به ترتیب دانسیته آب، سیال آلی و هوا،  $R_w$  و  $R_a$  به ترتیب انتقال جرم متوسط در واحد حجم محیط متخلخل برای سه فاز آب، سیال آلی و هوا و  $z/\partial x_j$  وراد وزن واحد اندازه گیری شده بالادست در ارتفاع z است.

#### ۳-۲- مدل ریاضی انتقال چند فازی

تعادل جرم ذره *n* در فاز آب، سیال آلی و هوا از رابطـه (۲) تبعیت میکند، این رابطه با عنوان مدل ریاضی انتقال چند فازی بیان میشود:

$$\varphi S_{w} \frac{\partial C_{\alpha w}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[ \varphi S_{w} D_{\alpha w i j} \frac{\partial C_{\alpha w}}{\partial x_{j}} \right] - q_{w i} \frac{\partial C_{\alpha w}}{\partial x_{i}} + R_{\alpha w}$$
(7)  
$$- \left( \mu_{\alpha w} + \frac{R_{w}}{\rho_{w}} \right) C_{\alpha w}$$

$$\varphi S_o \frac{\partial C_{\alpha o}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \varphi S_o D_{\alpha o i j} \frac{\partial C_{\alpha o}}{\partial x_j} \right] - q_{o i} \frac{\partial C_{\alpha o}}{\partial x_i} + R_{\alpha o} - \left( \mu_{\alpha o} + \frac{R_o}{\rho_{w o}} \right) C_{\alpha o} \varphi S_a \frac{\partial C_{\alpha a}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \varphi S_a D_{\alpha a i j} \frac{\partial C_{\alpha a}}{\partial x_j} \right] - q_{a i} \frac{\partial C_{\alpha a}}{\partial x_i} + R_{\alpha a} - \left( \mu_{\alpha a} + \frac{R_a}{\rho_a} \right) C_{\alpha a}$$

که در آن  $C_{\alpha\alpha}$  و  $C_{\alpha\alpha}$  به ترتیب غلظت مؤلفه  $\alpha$  سیال آلی در فاز آب، خود سیال آلی و هوا،  $D_{\alpha o i j}$  ،  $D_{\alpha o i j}$  و وا تانسور انتشار مؤلفه  $\alpha$  سیال آلی در فاز آب، خود سیال آلی و هوا،  $q_{wi}$  ،  $q_{wi}$  و  $q_{ai}$  سیال آلی و هوا هوا،  $q_{wi}$  ،  $q_{wi}$  و  $n_{\alpha}$  سرعتهای دارسی فاز آب، سیال آلی و هوا در جهت i ،  $m_{\alpha o}$  ،  $R_{\alpha a}$  و  $R_{\alpha a}$  میزان جرم انتقالی متوسط در واحد حجم محیط متخلخل مؤلفه  $\alpha$  که به ترتیب به فاز آب، سیال آلی و هوا وارد می شود،  $\mu_{\alpha w}$  ،  $\mu_{\alpha o}$  و  $\mu_{\alpha o}$  به ترتیب ضریب نیمه عمر (زوال) مؤلفه  $\alpha$  سیال آلی در فاز آب، سیال آلی و هوا می باشند.

#### ۴– صحتسنجی مدل

#### ۴-۱- صحت سنجی مدل در ناحیه غیر اشباع

در این بخش برای صحت سنجی نرمافزار مورد استفاده و اطمینان از نتایج به دست آمده برای کانتورهای درجه اشباع آلاینده در ناحیه غیر اشباع خاک، نمونهای از روند انتشار آلودگی از نوع هیدروکربن سبک در خاک ارائه شده است. پس از بیان مسأله، نتایج به دست آمده از مدلسازی با استفاده از نرمافزار MOFAT با نتایج به دست آمده توسط Sykes و Van Geel و Sykes در آزمایشگاه [۶] و مدلسازی عددی انجام گرفته توسط آنها [۱۶]، مقایسه شده و نتایج حاصل به شرح زیر ارائه شده است.

مدل ساخته شده توسط Van Geel و Sykes در محفظهای به ابعاد ۱۵۰ در ۱۱۴/۵ در ۶ سانتی متر به منظور شبیه سازی پدیده انتشار آلاینده با عمق بسیار کم و به صورت دو بعدی طراحی شده است. شکل (۱) این مدل را به طور مصور نشان می دهد. در جداول (۱) و (۲) به ترتیب مشخصات خاک و آلاینده مورد استفاده نشان داده شده است. آلاینده به حجم ۲ لیتر طی مدت ۱۱۲۰ ثانیه از مرکز و بالای ماسه وارد محفظه شده و نهایتاً نتایج انتشار برای مدت ۱۸۸۰ ثانیه دیگر یعنی شده و نهایتاً نتایج انتشار برای مدت ۱۸۸۰ ثانیه دیگر یعنی (۲) نتایج ارائه شده توسط Syke را که با استفاده (۲) نتایج ارائه شده توسط Syke را که با استفاده از تکنیک تحلیل تصاویر به دست آمده است، نشان میدهد. به منظور شبیهسازی آزمایش انجام شده با نرمافزار تعریف شده و یک مدل با ابعاد شرح داده شده در بالا در نرمافزار تعریف شده و مشخصات خاک و آلاینده مطابق جداول (۱) و (۲) به مدل معرفی شدند. مدل ساخته شده، برای حل مسأله به روش اجزای محدود المانبندی شده و سپس آنالیز انتشار آلاینده پس از گذشت ۲۰۲۰، ۶۰۰ و ۳۰۰۰ ثانیه انجام گرفت. نتایج به دست آمده از تحلیل مسأله (شکل (۱)) با نتایج حاصل از تکنیک تحلیل تصاویر (شکل (۲)) و نتایج شبیهسازیهای عددی انجام گرفته توسط Geel و Sykes که در شکل (۳) نشان داده شده است، مقایسه گردید. در شکل (۴) نتایج تحلیل مدل با نرم-افزار MOFAT نشان داده شده است.

#### جدول ۱- ویژگیهای خاک در مدل Van Geel و Sykes [۶]

ماسه	نوع خاک
•/•۶	هدایت هیدرولیکی (m/d)
۰ /۳۷۵	تخلخل خاک
۲/۷۱	ضریب <i>α</i> ون گنوختن (1/m)
۵/۷۲	ضریب <i>n</i> ونگنوختن
•/١٧	اشباع پسماند آب
•/١٨	اشباع پسماند NAPL

Van Geel و Sykes [۶]	مدل	آلاینده در	ی های آ	۱- ویژگے	جدول ۲
----------------------	-----	------------	---------	----------	--------

n-heptane	نوع آلاينده
•/۶۸۵	وزن مخصوص نسبی
۰/۴۰۹	ويسكوزيته نسبى
٣۶/٩٢	کشش سطحی بین NAPL و آب (dyne/cm)
۱۹/۷۳	کشش سطحی بین NAPL و هوا (dyne/cm)

همان طور که از مقایسه تصاویر نشان داده شده در شکلهای (۲) و (۴) بر می آید، عمق نفوذ آلاینده تا میزان قابل قبولی توسط نرمافزار MOFAT شبیه سازی شده است. تفاوتهای بین مدل عددی و نتایج واقعی نیز اجتناب ناپذیر است، چرا که اولاً محفظه طراحی شده توسط Van Geel و Sykes دارای عمق ۶ سانتی متر است و در نظر گرفتن عمقی کمتر از این در شرایط آزمایشگاهی عملاً امکان پذیر نیست. این در حالی است که عمق مدل در نرمافزار دو بعدی MOFAT، واحد در نظر گرفته می-شود. ثانیاً تکنیک عکس برداری ممکن است نتواند در جات اشباع پایین را دقیقاً نشان دهد و قادر به نمایش دقیق مرزهای انتشار آلود گی باشد.



prescribed water pressure (8.7 cm)

شکل ۱- شمای کلی مدل آزمایشگاهی Van Geel و Sykes [۶]







شکل ۲- پروفیلهای انتشار آلاینده تولید شده با تکنیک تحلیل تصاویر توسط Van Geel و Sykes در زمانهای: الف) ۱۲۰، ب) ۶۰۰ و ج) ۳۰۰۰ ثانیه [۶]



سکل ۱- پروفیل انتسار الاینده حاصل از سبیهسازیهای عددی Van Geel و Sykes در زمانهای: الف) ۱۲۰، ب) ۶۰۰ و ج) ۳۰۰۰ ثانیه [۱۶]

همچنین تصاویر ارائه شده در مرجع [۶] از وضوح کافی برای مقایسه دقیق برخوردار نیستند. با مقایسه شکلهای (۳) و (۴) مشاهده میشود که کانتورهای انتشار آلودگی رسم شده با نرم-افزار MOFAT (شکل (۴))، با کانتورهای انتشار آلودگی حاصل از مدل عددی Van Geel و Sykes (شکل (۳)) تطابق خوبی دارد. به منظور مقایسه کمی نتایج به دست آمده از مدلسازی به وسیله نرمافزار MOFAT با مدل عددی و آزمایشگاهی Van

Geel و Sykes از دو آماره ضریب تعیین <sup>۱</sup> و ضریب ناش ساتکلیف<sup>۲</sup> استفاده شده است. شایان ذکر است که هرچه مقدار این دو ضریب به ۱ نزدیکتر باشد، مدل ساخته شده به مدلهای اصلی نزدیکتر است. مقادیر این آماره ها در جدول (۳) و (۴) آورده شده است.





1- Coefficient of determination

2- Nash-Sutcliffe coefficient

نرم افرار MOFAT با نتایج تکنیک تحلیل تصاویر [۶]				
ضريب ناش ساتكليف	ضريب تعيين	زمان كانتور		
•/٩۶	۰/۹۸	كانتور ١٢٠ ثانيه		
۰/۹۵	۰/٩۶	كانتور ۶۰۰ ثانيه		
۰/۸۳	٠/٨۵	كانتور ۳۰۰۰ ثانيه		

جدول ٣- مقايسه نتايج حاصل از مدل ساخته شده به وسيله

جدول ۴- مقایسه نتایج حاصل از مدل ساخته شده به وسیله نرمافزار MOFAT با نتایج حاصل از شبیهسازیهای عددی

Van Geel و ۱۶] [۱۶]

ضريب ناش ساتكليف	ضريب تعيين	زمان كانتور
•/٩٢	٠/٩۴	كانتور ١٢٠ ثانيه
•/٩۶	۰/٩۶	كانتور ۶۰۰ ثانيه
٠/٩۴	٠/٩٨	كانتور ۳۰۰۰ ثانيه

#### ۲-۴- صحتسنجی مدل در ناحیه اشباع

به منظور صحتسنجی نرمافزار MOFAT برای مدل انتقال و بررسی میزان دقت نرمافزار برای شبیه سازی های بزرگ مقیاس، مدلی در ابعاد صحرا با تراز آب زیرزمینی بالا شبیه سازی شد. اطلاعات یک محل در نزدیکی بخش بمیدجی واقع در ایالت مینه سوتا<sup>۲</sup> آمریکا که دچار آلودگی نفتی از نوع هیدرو کربن سبک بود، برای صحت سنجی مدل مورد استفاده قرار گرفت. در این بخش از ایالت مینه سوتا در اثر یک اتفاق، ۱۶۷۰ متر مکعب آلودگی از یک لوله انتقال در زیر سطح زمین به ناحیه غیر اشباع لایه های زیر سطحی نشت کرده بود [۱۷]. مشخصات خاک و آلاینده هیدرو کربنی نشت یافته در این منطقه به ترتیب در جداول (۳) و (۴) نشان داده شده است. شکل (۵) پروفیل خاک در این منطقه را که از دو ناحیه غیر اشباع و اشباع تشکیل شده



شکل ۵- مقطع عرضی پروفیل خاک و سفره آب زیرزمینی در جهت نمونهبرداری اصلی در منطقه بمیدجی [۱۷]

ضخامت لایه غیر اشباع حدود ۸ متر و ضخامت لایه اشباع ۹ متر در نظر گرفته شده است. آلاینده هیدروکربنی سبک از یک منبع با میزان ۰/۰۸۹ متر در روز به مدت ۷ روز نشت میکند. لایههای خاک در زیر با یک لایه رسی بسیار کم نفوذپذیر هممرز است و بین بالادست و پاییندست منطقه جریان آب زیرزمینی با گرادیان هیدرولیکی ۰/۰۰۲۶ برقرار است. منحنیهای هم-غلظت اندازه گیری شده (مشاهدهای) در آب زیرزمینی ناحیه اشباع خاک پس از ۸ سال انتشار آلودگی در این محل به صورت خطچین در شکل (۶) نشان داده شده است. برای صحتسـنجی نرمافزار MOFAT، مدلی به روش اجزای محدود برای پیشبینی منحنیهای همغلظت ۸ ساله در نرمافزار ساخته شد و مدلسازی برای مدت زمان ۸ سال از سال ۱۹۷۹ تا سال ۱۹۸۷ صورت پذیرفت. منحنیهای همغلظت ۸ ساله مدل شده با نرمافزار به صورت خطوط پر در روی شکل (۶) ترسیم شدند. با مقایسه منحنی های هم غلظت مشاهده ای و مدل شده (پیش بینی شده) در شکل (۶) می توان نتیجه گرفت که MOFAT با درجه قابل قبولی توانسته است مشاهدات صحرایی توزیع آلودگی ۸ ساله در آب زیرزمینی را در این محل پیشبینی کند. در شکل (۷) نتایج مدلسازی انجام شده برای این محل توسط Panday و همکاران به صورت خطچین نشان داده شده است [۱۷]. با ترسیم نتایج مدل MOFAT روى شكل (٧) نتايج آناليزها با نتايج Panday و همکاران مقایسه شد. همانطور که در شکل (۷) مشاهده می-شود نتایج مدل MOFAT با نتایج Panday و همکاران تطابق خوبی دارد و نشان دهنده صحت مدل سازی توسط MOFAT



شکل ۶- منحنیهای همغلظت اندازهگیری شده (مشاهدهای) در آب زیرزمینی ناحیه اشباع خاک پس از ۸ سال انتشار آلودگی (خطچین) [۱۷] و مدل شده با نرمافزار MOFAT (خط پر) برای منطقه بمیدجی

<sup>1-</sup> Bemidji county

<sup>2-</sup> Minnesota state



شکل ۷- منحنیهای همغلظت آلودگی آب زیرزمینی مدل شده توسط Panday و همکاران (خطچین) [۱۷] و مدل شده با نرمافزار MOFAT (خط پر) برای منطقه بمیدجی

نتایج مقایسه کمی بین مدل ساخته شده با منحنیهای هم-غلظت اندازه گیری شده (مشاهدهای) و منحنیهای همغلظت آلودگی آب زیرزمینی مدل شده توسط Panday و همکاران در جداول (۷) و (۸) ارائه شده است. مقایسههای انجام پذیرفته نشان میدهد که نرمافزار MOFAT میتواند با دقت قابل قبولی برای پیشبینی پروفیلهای انتشار آلودگی در فازهای مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۵- ویژگیهای خاک منطقه بمیدجی [۱۷]

سیلت (لوم) ماسهای	نوع خاک
۴/۳۲	هدایت هیدرولیکی در جهت قائم (m/d)
٨/۶۴	هدایت هیدرولیکی در جهت افقی (m/d)
۰/۳۵	تخلخل خاک
٣/۴١	ضریب a ون گنوختن (1/m)
۲/۰۰	ضریب n ون گنوختن
•/•۵	اشباع پسماند آب
•/٢•	اشباع پسماند NAPL

منطقه بميدجي [١٧]	آلاينده	ا- ویژگیهای	جدول ۶
-------------------	---------	-------------	--------

بنزين	مؤلفههای موجود در BTEX
•/AQA	وزن مخصوص نسبى
۱/۰۲	ويسكوزيته نسبى
78/80	کشش سطحی بین NAPL و آب (dyne/cm)
۲۶/۳۰	کشش سطحی بین NAPL و هوا (dyne/cm)
۲ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	ضریب دیفیوژن در آب (m²/s)
$1 \times 1 \cdot -\Delta$	ضریب دیفیوژن در هوا (m <sup>2</sup> /s)
1	ضریب پارتیشن بین NAPL و آب
•/74	ضزیب پارتیشن بین هوا و NAPL

جدول ۷- مقایسه نتایج حاصل از مدل ساخته شده به وسیله نرمافرار MOFAT با منحنیهای همغلظت اندازهگیری شده (مشاهدهای)[۱۷]

ضريب ناش ساتكليف	ضريب تعيين	غلظت كانتور
۰/٩۶	٠/٩٨	کانتور ۵ میلیگرم بر لیتر
۰/٩۶	٠/٩٧	کانتور ۱۰ میلیگرم بر لیتر
۰/٩۶	٠/٩٧	کانتور ۲۰ میلیگرم بر لیتر
۰/۸۵	٠/٩۶	کانتور ۴۰ میلیگرم بر لیتر

جدول ۸- مقایسه نتایج حاصل از مدل ساخته شده به وسیله نرمافرار MOFAT با منحنیهای همغلظت آلودگی آب زیرزمینی مدل شده توسط Panday و همکاران (خطچین)[۱۷]

ضريب ناش ساتكليف	ضريب تعيين	غلظت كانتور
٠/٩٨	•/٩٩	کانتور ۵ میلیگرم بر لیتر
٠/٩٧	۰/۹۸	کانتور ۱۰ میلیگرم بر لیتر
٠/٩٣	٠/٩۵	کانتور ۲۰ میلیگرم بر لیتر
• /۷۸	٠/٨۵	کانتور ۴۰ میلیگرم بر لیتر

#### ۵- مدلسازی عددی ۵-۱- مدل اول انتشار آلودگی

به منظور بررسی رفتار ترکیبات BTEX نشت یافته از یک منبع انتشار آلودگی تحت شرایط مختلف خاک و آلاینده در ناحیه غیر اشباع، یک مدل نظری با ابعاد ۱۵ متر در ۲۵ متر با تراز آب زیرزمینی عمیق، یعنی ۰/۵ متر بالای سنگ بستر، در نرمافزار ساخته شد. شکل (۸) شمای کلی این مدل را نشان می-دهد.



شکل ۸- شمای کلی مدل اول انتشار آلودگی

مطابق شکل (۸) نشت آلودگی از یک منبع حاوی ماده آلاینده در نزدیک سطح زمین و وسط مدل در نظر گرفته شد. سپس مدل برای حل مسأله به روش اجزای محدود المانبندی شد. مدلسازیها با استفاده از ۳ نوع خاک مختلف و یک آلاینده هیدروکربنی سبک به نام BTEX که خود ترکیبی از چهار مؤلفه بنزن<sup>1</sup>، تولوئن<sup>7</sup>، اتیل بَنزن<sup>۳</sup> و زایلن<sup>۴</sup> است، انجام گرفت. مشخصات خاک و آلایندههای مورد استفاده در این تحقیق در جداول (۵) و (۶) آورده شده است. در نرمافزار MOFAT تحلیل جریان آلاینده به داخل خاک و سپس انتقال آلاینده برای ۵ سال متوالی انجام گرفت و نتایج حاصل در قالب محنیهای همدرجه اشباع آلاینده رسم شدند. از مدل ساخته شده برای بررسی BTEX، معترش طولی و عمقی مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX، مقایسه میزان انتشار آنها در خاکهای مختلف و عوامل

#### ۵-۱-۱- نتایج تحلیل عددی مدل اول انتشار آلودگی

در این بخش نحوه انتشار مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX در خاک تحت تأثیر شرایط مختلف خاک و آلاینده بررسی شده است. از مدل ساخته شده برای بررسی عمق نفوذ مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX استفاده شد و حساسیت مدل به تغییرات پارامترهای زیر مورد ارزیابی قرار گرفت: (۱) هدایت هیدرولیکی، (۲) تخلخل خاک، (۳) میزان اشباع پسماند آب، (۴) میزان اشباع پسماند NAPL، (۵) پارامتر *α* ون گنوختن و (۶) تغییرات پارامتر *n* ون گنوختن.

الگوی انتشار با دو پارامتر عمق نفوذ و گسترش طولی مشخص میشود که به عنوان مثال در شکل (۹) نشان داده شدهاند.



شکل ۹- عمق نفوذ و گسترش طولی در الگوی انتشار آلاینده در مدل اول انتشار آلودگی

1- Benzene

- 3- Ethylbenzene
- 4- Xylene

با توجه به این که آلایندههای هیدروکربنی سبک با نفوذ به لایههای زیرین و رسیدن به تراز آب زیرزمینی روی سطح آب زیرزمینی جمع میشوند و به تدریج مؤلفههای قابل حل آنها در آب زیرزمینی حل شده و موجبات آلودگی آبهای زیرزمینی را فراهم میآورند، پارامتر عمق نفوذ به عنوان پارامتر اساسی برای بررسی و مقایسه نتایج حاصل از تحلیل انتخاب شده است.

## ۲-۱-۵ بررسی حداکثر عمق نفوذ مؤلفههای مختلف Trypic Tr

به منظور بررسی عمق نفوذ مؤلفههای مختلف ترکیبات BTEX، مدل انتشار آلودگی برای هر چهار مؤلفه بَنزن، تولـوئن، اتیل بَنزن و زایلن تشکیل شد. الگوی انتشار در سه نوع خاک لوم ماسهای، لوم سیلتی و رس ماسهای بررسی شد و نتایج حاصل برای ۵ سال متوالی در قالب شکلهای (۱۰) تا (۱۲) ارائه گردید. از مقایسه نمودارها در این اشکال میتوان نتیجه گرفت که حداکثر میزان عمق نفوذ چهار آلاینده ذکر شده به ترتیب از بیشترین به کمترین مربوط به تولوئن، بنزن، اتیل بنزن و زایلن است. مشخصات فیزیکی این چهار آلاینده نشان میدهد که تولوئن دارای کمترین میزان گرانروی و زایلن دارای بیشترین میزان گرانروی است. میتوان نتیجه گرفت که میزان حداکثر عمق نفوذ آلاینده های هیدروکربنی سبک در یک محیط متخلخل خاکی تابع مشخصههای فیزیکی آلایندهها از جمله گرانروی آنها است. مطابق شکل (۱۰)، در خاک لوم ماسهای تأثير مشخصه فيزيكي خاك يعنى هدايت هيدروليكي بالا، اثر مشخصههای فیزیکی آلایندهها را در عمق نفوذ محسوس تر کرده است. بَنزن، تولوئن و اتيل بَنزن به ترتيب دارای ویسکوزیته نسبی ۰/۶۴۷ ، ۰/۶۲۰ و ۰/۶۷۸ مے باشند در حالی که ویسکوزیته نسبی زایلن، ۰/۸۰۲ است؛ که این تفاوت در خاک لوم ماسهای در میزان عمق نفوذ تأثیر خود را به خوبی نشان داده است. توجه به این نکته ضروری است، که در کل حرکت سیال در ناحیه غیر اشباع در جهت عمودی در شرایط یکسان، به دو فاکتور کشش سطحی با هوا و گرانروی سیال وابسته است. کشش سطحی با هوا در خلل و فرج کوچکتر و گرانروی در خلل و فرج بزرگتر اثر گذار است و از آن جایی که BTEX ها در مقایسه با آب، سیالات غیر ترکننده هستند و در حفرات بزرگتر خاک جا به جا می شوند، حرکت آن ها بیشتر از گرانروی تأثیر مىپذيرد.

<sup>2-</sup> Toluene



شکل ۱۰- نمودار زمان- حداکثر عمق نفوذ مؤلفههای ترکیبات



شكل ۱۱- نمودار زمان-عمق نفوذ مؤلفههای تركيبات BTEX در



BTEX شکل ۱۲- نمودار زمان- عمق نفوذ مؤلفههای ترکیبات در خاک رس ماسهای

#### ۵–۱–۳– تحلیل حساسیت مدل

به منظور بررسی حساسیت پارامترهای مختلف خاک در ناحیه غیراشباع روی انتشار ترکیبات BTEX، خاک لوم ماسهای با مشخصات ذکر شده در جدول (۹) به عنوان خاک مرجع انتخاب شد. سپس ۶ پارامتر ذکر شده در این بخش به میزان

۱۰+ درصد تا ۱۰– درصد تغییـر داده شـدند و تـأثیرات آن روی عمق نفوذ آلودگی بررسی گردید.

شکل (۱۳) نحوه تغییرات عمق نفوذ آلاینده را با تغییرات هدایت هیدرولیکی در مقابل زمان نشان میدهد. از آنجا که میزان جابهجایی سیال در یک محیط متخلخل بستگی مستقیمی به هدایت هیدرولیکی آن محیط دارد، وقتی حجم محدودی آلاینده وارد محیط میشود، با افزایش هدایت هیدرولیکی، عمق نفوذ آلاینده در شرایط یکسان افزایش پیدا میکند.



شکل ۱۳- تأثیر تغییرات ضریب هدایت هیدرولیکی (.H.C) روی عمق نفوذ ترکیبات BTEX در مقابل زمان

شکل (۱۴)، نحوه تغییرات عمق نفوذ آلاینده را با تغییرات تخلخل خاک در مقابل زمان نشان میدهد. همان طور که از شکل (۱۴) بر میآید، با افزایش میزان تخلخل خاک عمق نفوذ آلاینده کاهش یافته است. در حالتی که حجم محدودی آلاینده وارد محیط میشود، با افزایش میزان تخلخل، آلاینده فضای بیشتری بین حفرههای خاک برای پر کردن فضا پیدا میکند.



شکل ۱۴– تأثیر تغییرات تخلخل خاک روی عمق نفوذ ترکیبات BTEX در مقابل زمان

رس ماسەاي	لوم سيلتى	لوم ماسەاى	نوع خاک
•/•۲٩	•/١١	۱/۰۶	ضریب هدایت هیدرولیکی (m/d)
۰/۳۸	۰/۴۵	•/41	تخلخل
۲/۷۰	۲/۰۰	۷/۵۰	ضریب a ون گنوختن (1/m)
۱/۲۰	1/4.	۱/۹٠	ضریب n ون گنوختن
•/7۶	۰/۱۶	۰/۱۵	اشباع پسماند آب
•/١•	•/17	۰/۲۳	اشباع پسماند NAPL

جدول ۹- ویژگیهای خاکهای مورد استفاده در مدل اول انتشار آلودگی [۱۸]



اثر تغییرات ضرایب  $\alpha$  و n و n ونگنوختن در عمق نفوذ آلاینده به ترتیب در شکلهای (۱۷) و (۱۸) نشان داده شده است. مطابق شکلهای (۱۷) و (۱۸) با افزایش ضرایب  $\alpha$  و n ون-گنوختن، عمق نفوذ آلاینده کاهش پیدا می کند. طبق رابطه  $\overline{s}$  درجه  $\overline{s}$ نوختن، عمق نفوذ آلاینده کاهش پیدا می کند. طبق رابطه  $\overline{s}$  درجه  $\overline{s}^{-m}$ [۱۵] که در آن  $\overline{s}^{\overline{s}}$  درجه اشباع ظاهری آب،  $\beta_{ow}$  نسبت کشش سطحی آب به کشش سطحی سیال آلی و  $n_{ow}h_{ow}$  بار آب است، درجه اشباع با  $\alpha$  و n رابطه معکوس دارد. بدین معنی که با افزایش  $\alpha$  و n درجه اشباع ظاهری آب کاهش یافته بار آب است، درجه اشباع با  $\alpha$  و n رابطه معکوس دارد. بدین معنی که با افزایش  $\alpha$  و n درجه اشباع ظاهری آب کاهش یافته بار آب است، درجه اشباع با  $\alpha$  و n رابطه معکوس دارد. بدین معنی که با افزایش  $\alpha$  و n درجه اشباع ظاهری آب کاهش یافته بار آب است، درجه اشباع با  $\alpha$  و n رابطه معکوس دارد. بدین معنی که با افزایش  $\alpha$  و n درجه اشباع ظاهری آب کاهش یافته الاینده پر می شوند. این حالت مشابه همان حالت افزایش تخلخل است. پس آلاینده در لایههای بالاتر، درجه اشباع بیشتری پیدا آلاینده و چون حجم آلاینده محدود است به اعماق پایین تر نمی رسد و عمق نفوذ کاهش مییابد.





عمق نفوذ ترکیبات BTEX در مقابل زمان











شکل ۱۸– تأثیر تغییرات پارامتر *n*ونگنوختن روی عمق نفوذ ترکیبات BTEX در مقابل زمان

در پی عدم قطعیتهای مربوط به پارامترهای ورودی به دست آمده از دادههای صحرایی و آزمایشگاهی، دادهها معمولاً باید برای ابعاد صحرایی کالیبره ۳ شوند و میزان حساست پارامترهای خروجی نسبت به پارامترهای ورودی بایستی مورد بررسی قرار گیرند. انحراف جزئی تابع خروجی ( $\Delta M_i$ )، در راستای تغییر کوچکی در پارامتر ورودی( $\Delta X_i$ )، ضمن ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، با شاخص حساسیت  $S_i$  مطابق رابطه (۳) بیان می گردد [۱۹]:

$$S_{i} = \left[\frac{1}{N} \sum \left[\frac{M(X_{1}, \dots, X_{i} + \Delta X_{i}, \dots, X_{N}) - M(X_{1}, \dots, X_{i}, \dots, X_{N})}{M(X_{1}, \dots, X_{i}, \dots, X_{N})}\right]^{2} \qquad (\texttt{``)}$$

$$/(\frac{|\Delta X_{i}|}{X_{i}})^{1/2}$$

 $\Delta X_i$  در این رابطه، M تابع خروجی مدل،  $X_i$  یک پارامتر ورودی،  $\Delta X_i$  یک انحـراف جزئـی از  $X_i$  و N تعـداد پارامترهـای ورودی مـدل است.

میزان حساسیت پارامترهای ذکر شده در رابطه (۳)، در شکل (۱۹) نمایش داده شده است. همان طور که در شکل دیده میشود، بیشترین میزان حساسیت در پارامترهای پدیده انتشار، مربوط به تغییرات پارامتر *α* ون گنوختن است که از مشخصههای خاک غیر اشباع میباشد و کمترین میزان حساسیت مربوط به درجه اشباع پسماند سیال آلی میباشد. درجه اشباع پسماند سیال آلی از جمله پارامترهایی است که روی تاریخچه انتشار تأثیرگذار است و نه روی میزان انتشار؛ چرا که NAPL پسماند در حفرهها، تا مدتها در فضای بین حفرهای در خاک غیر اشباع باقی میماند و در طولانی مدت در اثر شرایط مختلف از جمله بارندگی و تغییرات تراز آب زیرزمینی، به سمت لایههای زیرین



شکل ۱۹– تأثیر میزان حساسیت عمق نفوذ آلاینده BTEX نسبت به پارامترهای مؤثر در پدیده انتشار با استفاده از شاخص حساسیت <sub>S</sub>i

#### ۵-۲- مدل دوم انتشار آلودگی

به منظور بررسی نحوه انتشار آلایندههای هیدروکربنی سبک در فاز گازی و آبی از یک مدل با تراز آب زیرزمینی کمعمق استفاده شد. در این مدل نحوه انتشار ترکیبات BTEX در داخل سفره آب زیرزمینی و فاز گازی بین حفرات و فاز آزاد سیال آلی به صورت یک مدل سه فازی (فاز سیال آلی، آبی و گازی) چهار مؤلفهای (بَنزن، تولوئن، اتیل بَنزن و زایلن) بررسی شد. از آنجا که انتشار آلاینده در فازهای آبی و گازی به مراتب گسترده تر از فازسیال آلی است، در این مدلسازی ابعاد بزرگتری در نظر گرفته شده است. مدل انتخابی دارای ۱۵ متر ارتفاع و ۲۵۰ متر طول است. محل نشت آلودگی در عمق یک متری سطح زمین و تراز آب زیرزمینی در عمق ۵ متری از سطح زمین قرار دارد. گرادیان هیدرولیکی ۰/۰۰۴ به منظور ایجاد جریان از چپ به راست در سفره آب زیرزمینی اعمال شده است. شکل (۲۰) شمای کلی مدل دوم را نشان میدهد. مشخصات خاک مورد استفاده در این مدل در جدول (۱۱) آورده شده است. از آن جا که در این مدل انتشار آلاینده در فاز محلول در آب و گازی مد نظر بوده است، از یک نوع خاک ماسهای با هدایت هیدرولیکی بالا استفاده شد تا آلاینده بتواند به سرعت از ناحیه غیر اشباع عبور کند و به سفره آب زیرزمینی برسد.



شکل ۲۰ – شمای کلی مدل دوم انتشار آلودگی

زايلن	اتيل بَنزن	تولوئن	بَنزن	مؤلفههای موجود در BTEX
• /AA 1	۰/۸۶۷	۰/ <b>λ</b> ۶۷	•/٨٧٨	وزن مخصوص نسبى
۰/۸۰۲	•/۶۸۷	•/۵A•	•/۶۴٧	ويسكوزيته نسبى
36/18	30/62	۳۶/۱۰	۲۸/۸۸	کشش سطحی بین NAPL و آب (dyne/cm)
۳ ۱/۲ ۱	<b>T9/T</b> •	۲٩/٠٠	۲۷/۹۰	کشش سطحی بین NAPL و هوا (dyne/cm)
۶/۲۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۶/۲۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸/۲۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۹/۴۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	ضریب دیفیوژن در آب (m²/d)
۶/۱۰× ۱۰ <sup>-۱</sup>	۶/۱۰× ۱۰ <sup>-۱</sup>	۶/۸·× ۱۰ <sup>-۱</sup>	۲/۶۰× ۱۰ <sup>-۱</sup>	ضریب دیفیوژن در هوا (m <sup>2</sup> /d)
٣٠٩٠	۵۷۸۹	1888	494	ضریب جداسازی (پارتیشن) بین NAPL و آب
•/77	۰/۲۵	•/٢٨	• /۲۴	ضریب جداسازی بین هوا و NAPL برای هر مؤلفه
77.	107	۵۱۵	١٧٨٠	انحلال پذیری در آب (mg/L)

جدول ۱۰- ویژگیهای مؤلفههای تشکیل دهنده ترکیبات BTEX [۱۵]

جدول ۱۱- ویژگیهای خاک مورد استفاده در مدل دوم انتشار

آلودگی [۱۸]						
	ع خاک					

ماسه	نوع خاک
١.	ضریب هدایت هیدرولیکی (m/d)
۰/۳۵	تخلخل خاک
۵	ضریب <i>α</i> ون گنوختن (1/m)
$\chi/\chi$	ضریب n ون گنوختن
•/• ۵	درجه اشباع پسماند آب
• / ٢ •	درجه اشباع پسماند NAPL

در صورت رسیدن آلایندههای هیدروکربنی سبک به تراز آب زیرزمینی، به علت دانسیته کمتر نسبت به آب، روی سفره آب زیرزمینی جمع شده و تشکیل لنز آلودگی را در فاز سیال آلی میدهند و به تدریج مؤلفههای قابل حل آن در آب حل شده و در جهت سفره آب زیرزمینی انتشار مییابند و مؤلفههای قابل تبخیر آن از روی لنز تشکیل شده روی سفره آب زیرزمینی و بخش حل شده درآب، تبخیر شده و در جهت جریان آب زیرزمینی اما بالای تراز سفره آب (ناحیه غیر اشباع) گسترش پیدا میکنند. شکلهای (۲۱- الف) تا (۲۱- ج) چگونگی انتشار مؤلفههای تشکیل دهنده ترکیبات BTEX را در سه فاز سیال آلی، آب و گاز نشان میدهد که در ادامه بحث شده است.





شکل ۲۱– الگوهای انتشار مؤلفههای تشکیل دهنده ترکیبات BTEX در: الف) فاز محلول در آب، ب) فاز سيال آلى و ج) فاز

Distance (m) (ج)

20

#### ۵-۲-۱ نتایج تحلیل عددی مدل دوم انتشار آلودگی

به منظور مقایسه میزان انتقال مؤلفههای ترکیبات BTEX در سه فاز سیال آلی، آب و گاز، نمودارهای میزان انتقال جرم بر حسب زمان در هر سه فاز برای چهار مؤلفه بَنزن، تولوئن، اتیل بَنزن و زایلن در شکلهای (۲۲) تا (۲۴) رسم شده است. همان طور که از نمودارها مشخص است میزان انتشار بَنزن در آب بیشتر از سه هیدروکربن دیگر است. علت را باید در مشخصههای مربوط به آلاینده جستجو کرد. بَنزن نسبت به سایر ترکیبات دارای ضریب دیفیوژن بیشتری در آب است (m<sup>2</sup>/d). دو فاز جدول (۱۰)). پدیده دیفیوژن در اثر اختلاف غلظت بین دو فاز اتفاق میافتد. تولوئن دارای ضریب دیفیوژن m<sup>2</sup>/d <sup>۵-</sup>۱۰×۱۰<sup>-/</sup> ۲/ اتیل بَنزن و زایلن دارای ضریب دیفیوژن m<sup>2</sup>/d <sup>۵-</sup>۱۰×۱۰/۶ در آب هستند (حدول (۱۰)).



شکل ۲۲- میزان انتقال مؤلفههای ترکیبات BTEX در فاز آب



شکل ۲۳- میزان انتقال مؤلفههای ترکیبات BTEX در فاز سیال آلی



شکل ۲۴ – میزان انتقال مؤلفههای ترکیبات BTEX در فاز گاز

میزان انتقال آنها توسط فاز آب متناسب با مقادیر ضرایب دیفیوژن آنها است. از علل تأثیر گذار دیگر در میزان انتقال هیدروکربنها در آب، میزان انحلال پذیری آنها در آب است. از آنجا که بَنزن بیشترین انحلال پذیری را در آب دارد (۱۷۸۰ میلی گرم بر لیتر)، بیشتر در آب حل شده و توسط فاز آب منتقل می گردد. از این نقطه نظر تولوئن، اتیل بَنزن و زایلن به ترتیب دارای انحلال پذیری ۵۱۵، ۲۲۰ و ۱۵۲ میلی گرم بر لیتر هستند که میزان انتقال آنها توسط فاز آب با این ویژ گی شان نیز منطبق است.

بررسی شکل (۲۳) نشان میدهد که اتیل بَنزن دارای بیش-ترین و بَنزن دارای کمترین آلاینده منتقل شده در فاز سیال آلی هستند. علت این موضوع را در چند ویژگی مربوط به این هیدروکربنها میتوان جستوجو کرد. اول این که میزان انحلال بَنزن در آب و ضریب دیفیوژن آن در آب و هوا بسیار بیشتر از سایر ترکیبات BTEX است در نتیجه میزان بیشتری از آن در فاز محلول و گازی منتقل میشود؛ بنابر این مقدار کمتری در فاز سیال آلی برای انتقال باقی میماند.

ضریب جداسازی (پارتیشن) نسبت غلظتهای یک مؤلفه از یک ترکیب دو فازی غیر قابل امتزاج در حال تعادل بین دو فاز است. طبق جدول (۱۰) ضریب جداسازی در آب برای اتیل بَنزن برابر ۵۷۸۹ و برای بَنزن برابر ۴۹۳ است؛ بنابر این غلظت اتیل بَنزن در فاز سیال آلی باید بیشترین مقدار و غلظت بَنزن باید کمترین مقدار به دست آید که شکل (۲۳) نیز صحت آن را بیان میکند.

طبق شکل (۲۴) میزان آلاینده منتقل شده در فاز گازی برای بَنزن از سایر ترکیبات BTEX بیشتر است. علت را در ضریب دیفیوژن NAPL و هوا میتوان جست و جو کرد. طبق

جدول (۱۰) از آنجا که میزان ضریب دیفیوژن برای بَنزن در هوا از سایر ترکیبات بیشتر است (۰/۷۶ m²/d)، میزان انتقال آن در فاز گازی نیز بیشتر است. ضرایب دیفیوژن اتیل بَنزن و زایلن از بقیه ترکیبات BTEX کمتر است (۰/۶۱ m²/d) و در نتیجه میزان انتقال آنها در فاز گازی نیز کمتر است.

#### ۶- خلاصه و نتیجهگیری

در این مقاله، نحوه انتشار مؤلف ه ای موجود در ترکیبات BTEX موجود در سوخت بنزین به عنوان آلاینده خاک و سفرههای آب زیرزمینی با استفاده از مدل اجزای محدود به صورت دو بعدی مورد بررسی قرار گرفت. شبیه سازی ها در قالب دو مدل مجزا انجام گرفت. مدل اول بر پایه تراز آب زیرزمینی پایین و به منظور بررسی نحوه انتشار ترکیبات BTEX در ناحیه غیر اشباع و عوامل مؤثر بر میزان انتشار صورت گرفت. مدل دوم بر پایه تراز بالای آب زیر زمینی و به منظور بررسی رفتار مؤلف ه-های تشکیل دهنده ترکیبات BTEX در آب زیرزمینی و ناحیه اشباع صورت گرفت و نهایتاً میزان انتقال مؤلف ه ای ترکیبات BTEX در فازهای سیال آلی، آب و گاز بررسی و مقایسه شدند. مهم ترین نتایج به دست آمده از این تحقیق به شرح زیر است:

۱- حداکثر عمق نفوذ آلاینده های هیدروکربنی سبک در یک محیط متخلخل خاکی، تابع مشخصه های فیزیکی آلاینده از جمله گرانروی آن ماده است. برای مثال، در بین مؤلفههای تشکیل دهنده ترکیبات BTEX، تولوئن با بیشترین گرانروی، بیش ترین عمق نفوذ را در بین سایر مؤلفه ها دارا است. همچنین مشخص شد که هرچه ضریب هدایت هیدرولیکی خاک بیشتر باشد، تأثیر مشخصه های فیزیکی آلاینده هیدروکربنی سبک در میزان انتشار آن محسوس تر است.

۲- میزان انتشار ترکیبات BTEX در ناحیه غیر اشباع برای یک حجم مشخص آلاینده ورودی، با افزایش ضریب هدایت هیدرولیکی، کاهش تخلخل خاک، افزایش درجه اشباع پسماند آب، کاهش ضریب α ون گنوختن و کاهش ضریب n ون گنوختن، افزایش مییابد.

۳- عمق نفوذ ترکیبات BTEX به ترتیب نسبت به تغییـرات ضریب *۵* ونگنوختن و درجه اشباع پسماند سیال آلی، بیش ترین و کم ترین حساسیت را دارا است.

۴- در مقایسه میزان انتقال مؤلفههای تشکیلدهنده ترکیبات BTEX در فاز آبی، بَنزن بیشترین مقدار و اتیل بَنزن و زایلن کمترین مقدار را دارا هستند. انتشار آلاینده در فاز آبی بستگی مستقیم به ضریب دیفیوژن آن در آب و میزان انحلال-

پذیری آن در آب دارد.

۵- در مقایسه میرزان انتقال مؤلفههای تشکیلدهنده ترکیبات BTEX در فاز سیال آلی، اتیل بَنزن بیش ترین مقدار و بَنزن کم ترین مقدار را دارا است. هرچه ضریب جداسازی ماده در فاز آبی بیشتر باشد، میزان انتقال آن در فاز سیال آلی کاهش می یابد.

۶- در مقایسه میزان انتقال مؤلفههای تشکیلدهنده ترکیبات BTEX در فاز گازی، بَنزن بیشترین مقدار و اتیل بَنزن و زایلن کمترین مقدار را دارا هستند. انتشار آلاینده در فاز گازی بستگی مستقیم به ضریب دیفیوژن آن در گاز دارد.

۷- مراجع

- Huling, S. G., Weaver, J. W., "Dense Non Aqueous phase liquids, Ground Water Issue", Environmental Protection Agency, 1991, EPA/540/4-91-002.
- [2] American Petroleum Institute, "Laboratory Study of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater", API Publication, US, 1985.
- [3] Hunt, J. R., Sittar, N., Udell, K. S., "Non-Aqueous Phase Liquid Transport and Cleanup", Journal of Water Resource Research, 1988, 24 (8), 1259-1269.
- [4] Mercer, J. W., Cohen, R. M., "A Review of Immiscible Fluids in The Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation", Journal of Contaminant Hydrology, 1990, 6, 107-163.
- [5] Annable, M. D., "Aqueous Phase Transport in Soils Contaminated With A Multi-Component Liquid Hydrocarbon and Subjected To Vapor Flow", PhD. Thesis, Michigan State University, US, 1991.
- [6] Van Geel, P. J., Sykes, J. F., "Laboratory and Model Simulation of A LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 1. Laboratory Experiment and Image Analysis Techniques", Journal of Contaminated Hydrology, 1994, 17 (1), 1-25.
- [7] Schroth, M. H., Istok, J. D., Selker, J. S., "Three-Phase Immiscible Fluid Movement In The Vicinity of Textural Interfaces", Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 32, 1-23.
- [8] Deeds, N. E., McKinney, D. C., Pope, G. A., "Laboratory Characterization of Non-Aqueous Phase Liquid Tracer Interaction In Support of aVadose Zone Partitioning Interwell Tracer Test", Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 41, 193-204.

- [18] American Petroleum Institute, "API Interactive LNAPL Guide", www.api.org/lnapl, July 2004.
- [19] Melching, C. S., Yoon, C. G., "Key Sources of Uncertainty in QUAL2E Model of Passaic River", Journal of Water Resource Planning and Management, 1996, 122 (2), 105-113.
- [20] Mohammadi, K., "Numerical Modeling of Petroleum Contamination in the Subsurface layers", PhD. Dissertation, Ecolepolytechnique de Montreal, Canada, 1998.
- [9] Gribb, M. M., Bene, K. J., Shrader, A., "Sensitivity Analysis of a Soil Leachability Model for Petroleum Fate and Transport in the Vadose Zone", Journal of Advances in Environmental Research, 2002, 7, 59-72.
- [10] Mohammadi, K., Mousavizadeh, H., Hawita, R., "An Experimental Investigation of Infiltration an Immiscible Organic Spill ina Variably Saturated Soil", SPE 13<sup>th</sup> Middle East Oil Show and Conference, Bahrain, 5-8 April, 2003.
- [11] Simantiraki, F., Aivalioti, M., Gidarakos, E., "Implementation of an Image Analysis Technique to Determine LNAPL Infiltration and Distribution in Unsaturated Porous Media", Desalination, 2008, 248, 305-313.
- [12] De Souza, V. A. D., De Castro, M. A. H., Multiphase "Modeling Flow Through Unsaturated Soil for Evaluation of Environmental Vulnerability of Oil Storage Tank Areas", Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 2010, 15, 385-402.
- [13] Jaehak, J., Charbeneau, R. J., "An Analytical Model for Predicting LNAPL Distribution and Recovery from Multi-Layered Soils", Journal of Contaminant Hydrology, 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.09.0 08.
- [14] Ramalho, A. M. Z., "Study of Contamination by Benzene Due Diesel and Gasoline Leaks at A Gas Station in Natal/Brazil", International Journal of Engineering and Technology, 2014, 14 (2), 49-54.
- [15] Katyal, A. K., Kaluarachchi, J. J., Parker, J. C., "A Two Dimensional Finite Element Program for Multiphase Flow and Multicomponent Transport, Program Documention and User's Guide", Center for Environmental and Hazardous Materials Studies, Virginia Polytechnic Institute and State University, EPA/600/2-91/020, 1991.
- [16] Van Geel, P. J., Sykes, J. F., "Laboratory and Model Simulation of A LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 2. Comparison of Laboratory and Model Results", Journal of Contaminated Hydrology, 1994, 17 (1), 27-53.
- [17] Panday, S., Wu, Y. S., Huyakorn, P. S., Wade, S. C., Saleem, Z. A., "A Composite Numerical Model for Assessing Subsurface Transport of Oily Wastes and Chemical Constituents", Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 25, 39-62.

### **EXTENDED ABSTRACT**

# Propagation of BTEX Compounds of Gasoline in Saturated and Unsaturated Soil

Kazem Badv<sup>\*</sup>, Bahareh Mohammad Seyyedi

Department of Civil Engineering, Urmia University, Urmia, 57561-15311, Iran

Received: 17 October 2015; Accepted: 01 May 2016

#### **Keywords:**

BTEX compounds, Contaminant propagation, Finite element method, Saturated and unsaturated soil, Aquifer

#### **1. Introduction**

BTEX compounds are light hydrocarbons in the gasoline which have attracted attention due to their long-term toxicity and deteriorating effects on the environment [1, 2]. In this study, the propagation of BTEX compounds in unsaturated and saturated zones of soil was investigated by the finite element method. The propagation of different components of BTEX was compared and the contributing factors on their propagation and transportation in water, gas and oil phases were evaluated. The results showed that when the hydraulic conductivity of the soil is high, the effect of physical properties of light hydrocarbon on extend of propagation is pronounced and the BTEX compounds propagation depth is very sensitive to the van Genuchten's coefficient of  $\alpha$ . Comparing the extend of propagation of BTEX compounds in different phases shows that the maximum propagation in the water and gas phases belongs to benzene and in the oil phase belongs to ethyl-benzene. The results showed that the adopted theoretical model is accurate enough to predict the propagation pattern of the light hydrocarbon contaminants in saturated and unsaturated soils.

#### 2. Verification of model

For the verification of generated model in MOFAT, tests performed by Van Geel and Sykes [3] were modeled. The results obtained from the model were compared with the results presented by Van Geel and Sykes which were obtained by image processing and also by their numerical modeling (Table 1) [3, 4]. Contamination propagation that was occurred in Bemidji County in Minnesota was modeled. The results of this numerical modeling were compared with in situ data and also with the results of numerical modeling obtained by Pandy et al. (Table 2) [5].

5 yrcs							
	Image processing results		Numerical modeling results				
Contour time	Coefficient of	Nash-Sutcliffe	Coefficient of	Nach Sutcliffe coefficient			
	determination	coefficient	determination	Nash-Sutenine coefficient			
120 s	0.98	0.96	0.94	0.92			
600 s	0.96	0.95	0.96	0.96			
3000 s	0.85	0.83	0.98	0.94			

Table 1. Comparison of the results of this study (MOFAT) with image processing and numerical modeling of Van Geel and

Sykes

\* Corresponding Author

E-mail addresses: k.badv@urmia.ac.ir (Kazem Badv), bahareh.seyyedi@yahoo.com (Bahareh Mohammad Seyyedi).

Contour	Image processing results		Numerical model results	
concentration	Coefficient of determination	Nash-Sutcliffe coefficient	Coefficient of determination	Nash-Sutcliffe coefficient
5 mg/L	0.98	0.96	0.99	0.98
10 mg/L	0.97	0.96	0.98	0.97
20 mg/L	0.87	0.96	0.95	0.93
40 mg/L	0.96	0.85	0.85	0.78

Table 2. Comparison of the results of present study (MOFAT) with in situ data and numerical modeling of Pandy et al. [5]

#### 3. Numerical modeling

#### 3.1. First model of contamination propagation

Propagated BTEX components from a source of contamination were studied by a numerical model in MOFAT. This model considers different soil and contaminant properties. The dimensions of the model are  $15m \times 25m$ , where water table is located 0.5 m above the bedrock. Fig. 1 depicts a schematic view of the model. Leakage point is placed at the depth of 1 m. Then the mesh for finite element analysis was generated. Contaminant flow and transport analyses were performed for 5 years and the results were presented as propagation curves. Effects of different parameters on propagation of BTEX components were evaluated.



Fig. 1. Schematic of first model of contamination propagation

The propagation of the components of the BTEX groups in different conditions of soil and contaminants was considered. The evaluated parameters were (1) hydraulic conductivity, (2) porosity, (3) residual water saturation, (4) residual NAPL saturation, (5) van Genuchten coefficient ( $\alpha$ ), and (6) van Genuchten coefficient (n).

The results show that contaminated area by BTEX components in unsaturated zone for a known volume of injected contaminant, increases with increasing the hydraulic conductivity and residual water saturation and decreasing the soil porosity and van Genuchten coefficients of  $\alpha$  and n. In water phase, Benzene has the greatest transported volume between BTEX components and Ethylbenzene and Xylene have the least amount.

#### 3.2. Second model of contamination propagation

The selected model is shown in Fig. 2 and has 15m height and 250m length. The leaking point of contamination is located in depth of 1m and ground water table is located in depth of 5m. Hydraulic gradient of 0.004 is implemented to establish flow from left to right in the aquifer. This model is depicted in Fig. 2. Since in this model propagation of contaminants in water and gas solution phases was studied, a sandy soil with high hydraulic conductivity was used. Therefore, the contaminant could pass easily through the unsaturated zone and reach the aquifer. All BTEX components showed similar behavior as they propagated in water and gas phases. When the contaminant reached the aquifer, due to lower density compared to water, it accumulated on the water table with a lens of contamination in NAPL phase. Soluble components of the lens will dissolve in water and propagate in direction of water flow. Some components of the lens will evaporate and propagate over the aquifer.



Fig. 2. Schematic of second contamination propagation model

The results showed that propagation of Benzene in water phase is more than other BTEX components. Ethylbenzene has the maximum and Benzene has the minimum volume of transported contaminant in NAPL phase. It is also observed that Benzene has the greatest volume of transported contaminant in gas phase.

#### 4. Conclusions

In this paper propagation pattern of BTEX component of gasoline was studied by two dimensional finite element method. The simulations were performed by different models. The first model simulated deep water table to study the effective parameters and pattern of propagation of BTEX in unsaturated zone. The second model simulated the above mentioned phenomenon based on shallow water tabe and saturated soil condition. Transported volume of BTEX components in NAPL, water and gas phases were evaluated. The obtained results showed that contaminated area by BTEX components in unsaturated zone, for a known volume of injected contaminant, increases with increasing the hydraulic conductivity and residual water saturation and decreasing of soil porosity and van Genuchten's coefficients of  $\alpha$  and n. In water phase, Benzene has the greatest transported volume between BTEX components and Ethylbenzene and Xylene have the least amount. Propagation of hydrocarbon contaminants in water phase has direct relation with their diffusion coefficient and solubility in water. In NAPL phase, Ethylbenzene has the greatest transported volume between BTEX components and Benzene has the least amount. As the partition coefficient in water phase increases, transported volume in NAPL phase decreases. Propagation of hydrocarbon contaminants in gas phase is a function of their diffusion coefficient in gas. Therefore in comparision to other BTEX components, Benzene has the greatest transported volume have the least transported neast.

#### 5. References

- [1] Huling, S. G., Weaver, J. W., "Dense Non Aqueous Phase liquids, Ground Water Issue", Environmental Protection Agency, 1991, EPA/540/4-91-002.
- [2] American Petroleum Institute, "Laboratory Study of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater", API Publication, US, 1985, 4395.
- [3] Van Geel, P. J., Sykes, J. F., "Laboratory and Model Simulation of a LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 1. Laboratory Experiment and Image Analysis Techniques", Journal of Contaminated Hydrology, 1994, 17 (1), 1-25.
- [4] Van Geel, P. J., Sykes, J. F., "Laboratory and Model Simulation of a LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 2. Comparison of Laboratory and Model Results", Journal of Contaminated Hydrology, 1994, 17 (1), 27-53.
- [5] Panday, S., Wu, Y. S., Huyakorn, P. S., Wade, S. C., Saleem, Z. A., "A Composite Numerical Model for Assessing Subsurface Transport of Oily Wastes and Chemical Constituents", Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 25, 39-62.