dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.197231.2910

Original Paper

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 91-102

Investigating the Effect of Important Parameters in a One-Dimensional Numerical Model of Pollutants Transmission in the Presence of Colloid in a Saturated Porous Medium

B. Ghiasi[1], M. H. Niksokhan[2]

1. PhD Candidate of Environmental Engineering-Water Resources, School of Environment,College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., of Environmental Engineering, School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
(Corresponding Author) Niksokhan@ut.ac.ir

(Received Aug. 9, 2019 Accepted Jan. 30, 2020)

To cite this article:
Ghiasi, B., Niksokhan, M. H. 2020. "Investigating the effect of important parameters in a one-dimensional numerical model of pollutants transmission in the presence of colloid in a saturated porous medium" Journal of Water and Wastewater, 31(5), 91-102. Doi: 10.22093/wwj.2020.197231.2910. (In Persian)

Abstract

Transmission of pollutants to high vulnerability groundwaters is significant due to the uncontrolled growth of water harvesting from wells in recent years. One of the significant parameters for the pollutants transfer to groundwater is the presence of colloidal particles. These particles often facilitate the transfer of pollutants to lower soil depths in saturated conditions. However, in particular circumstances, they also delay the transmission of pollutants. Therefore, it is necessary to study the effect of various parameters on the transfer of pollutants in the presence of colloids. In this research, in order to investigate the effect of various parameters and the effect of colloid presence on pollutant transfer, first, a hexavalent chromium transmission experiment was performed in the presence of bentonite colloidal particles in a saturated porous medium column. Then a one-dimensional numerical model has been developed based on three-phase equations and interactions of soil, colloid particles, and pollutants in a saturated porous medium. The equations in this research include six differential equations that have six unknown parameters. These equations are solved with finite difference method, which uses two points reverse differential approximation for derivatives of time and central difference approximation

for spatial derivatives. The numerical model was calibrated with experimental results with a determination coefficient of 0.98 and constant coefficients of the equations were optimized. Investigation of the important parameters showed that by increasing the deposition rate of colloidal particles on the solid matrix, less pollutant content was transferred, which is a fact for the effect of colloidal particles on pollutant transport. Also, increasing the rate of pollutants absorption by colloidal particles and increasing the flow velocity, increases the pollutant transport. The results indicated that doubling the hydrodynamic diffusion coefficient of the contaminant and colloidal particles increased transmission by more than 100 times at the beginning of the experiment and by approximately 15% at the end of the experiment. Finally, the increase in porosity increases the gap between the particles and the chromium transmission. The results of this study indicate the significant effect of bentonite colloidal particles in facilitating and enhancing chromium transport in saturated porous media. Also, the diffusion coefficient has the most influence on chromium transport in the presence of colloidal particles in the saturated porous media. As a result, the presence of colloidal particles in groundwater-contaminated environments should be monitored and the effects of parameters in that environment should be determined by modeling to take the necessary measures to control it.

Keywords: Colloidal Particles, Pollutant Transmission, Groundwater Pollution, Numerical Model, Finite Difference Method.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۰۲-۹۱

بررسی تأثیر پارامترهای مهم در مدل عددی یک‌بعدی انتقال آلاینده در حضور کلوئید در محیط متخلخل اشباع

بهزاد قیاسی[۱]، محمدحسین نیک‌سخن[۲]

۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط‌زیست- منابع آب، دانشکده محیط‌زیست، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲- دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) Niksokhan@ut.ac.ir

(دریافت ۹۸/۵/۱۸ پذیرش ۹۸/۱۱/۱۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
قیاسی، ب.، نیک‌سخن، م. ح.، ۱۳۹۹، " بررسی تأثیر پارامترهای مهم در مدل عددی یک بعدی انتقال آلاینده در حضور کلوئید در محیط متخلخل اشباع "
مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۰۲-۹۱. **Doi: 10.22093/wwj.2020.197231.2910**

چکیده

انتقال آلودگی به آب‌های زیرزمینی که با توجه به مصرف بیش از حد و افت سطح آن در طول سال‌های اخیر آسیب‌پذیری زیادی دارند، از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از پارامترهای مهم انتقال آلاینده به آبهای زیرزمینی، حضور ذرات کلوئیدی است. این ذرات اغلب باعث تسهیل انتقال آلاینده‌ها به عمق‌های پایین‌تر خاک در شرایط اشباع می‌شوند، ولی در شرایط خاصی، تأخیر در انتقال آلاینده نیز ایجاد می‌کنند. بنابراین بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر انتقال آلاینده در حضور کلوئید امری ضروری است. در این پژوهش به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای مختلف و همچنین تأثیر حضور کلوئید بر انتقال آلاینده، ابتدا یک آزمایش انتقال کروم شش ظرفیتی در حضور ذرات کلوئیدی بنتونیت در یک ستون با محیط متخلخل اشباع انجام شد. سپس مدل عددی یک‌بعدی بر مبنای معادلات و اندرکنش‌های سه فاز خاک، ذرات کلوئید و آلاینده در محیط متخلخل اشباع توسعه داده شد. معادلات استفاده شده در این پژوهش که بر اساس مطالعات گذشته بوده است، شامل ۶ معادله دیفرانسیلی به‌همراه ۶ مجهول بود که از طریق روش عددی تفاضل محدود با استفاده از دو نقطه تقریبی بازگشتی برای مشتق زمان و تفاضل مرکزی برای مکان حل شد. مدل عددی این پژوهش با مقدار ضریب تعیین ۰/۹۸ با نتایج آزمایشگاهی واسنجی شد و ضرایب ثابت معادلات بهینه شدند. بررسی پارامترهای مهم نشان داد که با افزایش نرخ رسوب ذرات کلوییدی بر روی ماتریس جامد، مقدار آلاینده کمتری انتقال پیدا می‌کند که اثباتی بر تأثیر ذرات کلوئیدی بر انتقال آلاینده است. همچنین افزایش نرخ جذب ذرات آلاینده توسط ذرات کلوئیدی و سرعت جریان، باعث افزایش انتقال آلاینده می‌شود. بررسی نتایج نشان داد که ۲ برابر کردن ضریب پخش هیدرودینامیکی ذرات آلاینده و کلوییدی باعث افزایش بیش از ۱۰۰ برابری در ابتدای آزمایش و افزایش تقریباً ۱۵ درصدی در انتهای آزمایش می‌شود. در نهایت، افزایش تخلخل نیز باعث بیشتر شدن فضای خالی میان ذرات و انتقال بیشتر کروم می‌شود. نتایج این پژوهش حاکی از تأثیر بسزای ذرات کلوئیدی بنتونیت در تسهیل و افزایش انتقال کروم در محیط متخلخل اشباع است. همچنین ضریب پخش بیشترین تأثیر را در انتقال کروم در حضور ذرات کلوئیدی در محیط متخلخل اشباع دارد. در نتیجه در محیط‌های مستعد آلودگی آب‌های زیرزمینی باید حضور ذرات کلوئیدی بررسی شود و با انجام مدل‌سازی، تأثیر پارامترها در آن محیط مشخص شود تا تدابیر لازم برای کنترل آن انجام شود.

واژه‌های کلیدی: ذرات کلوئید، انتقال آلاینده، آلودگی آب زیرزمینی، مدل عددی، تفاضل محدود

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.197231.2910

۱- مقدمه

بررسی گزارش‌های وزارت نیرو نشان می‌دهد که با وجود کاهش سالانه ۶۰۸۲ میلیون مترمکعب از ذخایر آبی کشور به‌طور متوسط سهم آب‌های زیرزمینی از کل مصارف بیش از ۶۰ درصد است (Iran water statistical yearbook, 2018, Energy, 2018). در کنار کاهش کمیّت منابع آب، انتشار پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری نیز از دیگر عوامل تهدیدکننده منابع محدود آب زیرزمینی کشور محسوب می‌شود. هر فعالیتی که منجر به انتشار مواد شیمیایی یا هر نوع پسماندی به محیط شود، چه به‌صورت عمدی یا تصادفی، این پتانسیل را دارد که آب زیرزمینی را آلوده سازد. زمانی که آب زیرزمینی آلوده شود، پاک‌سازی آن بسیار زمان‌بر است و از نظر اقتصادی به صرفه نیست (Burri et al., 2019).

بسیاری از فرایندها می‌توانند بر مقدار انتشار آلودگی‌ها و آنچه که در آب‌های زیرزمینی اتفاق می‌افتد، تأثیرگذار باشد و به‌طور بالقوه باعث افزایش یا کاهش مقدار مضر یا سمّی بودن آلاینده شود. بعضی از مهم‌ترین فرایندهای مؤثر بر مواد خطرناک در آب‌های زیرزمینی، انتقال، جذب و تجزیه بیولوژیکی هستند (Speight, 2019). انتقال، زمانی رخ می‌دهد که آلاینده‌ها با آب‌های زیرزمینی حرکت می‌کنند. این شکل اصلی انتقال آلودگی در آب‌های زیرزمینی است. جذب، زمانی رخ می‌دهد که آلاینده‌ها خود را به ذرات خاک یا کلوئید متصل می‌کنند. جذب می‌تواند باعث کندتر شدن یا تسهیل حرکت آلودگی در آب‌های زیرزمینی شود و همچنین پاک‌سازی آلودگی را نیز سخت‌تر می‌کند. تجزیه بیولوژیکی، زمانی اتفاق می‌افتد که میکروارگانیسم‌ها، مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها، از مواد خطرناک به‌عنوان یک منبع غذایی و انرژی استفاده کنند. در این فرایند، آلاینده‌ها از بین می‌روند و مواد خطرناک اغلب به موادی دارای ضرر کمتر تبدیل می‌شوند (Speight, 2019).

انواع آلاینده‌ها به سیستم‌های زیرسطحی راه می‌یابند که راه انتقال آنها می‌تواند خاک یا جریان آب باشد. ولی مطابق پژوهش‌های انجام شده، تحت شرایط خاص انتقال آلاینده توسط ذرات کلوئیدی به زیرسطح امکان‌پذیر می‌شود. این انتقال با عنوان "انتقال تسهیل شده آلاینده توسط کلوئید[1]" شناخته می‌شود. انتقال ذرات کلوئیدی موجود در محیط‌های متخلخل طبیعی به‌عنوان یک نگرانی در آلودگی آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شود (De Jonge et al., 2004, Saiers, 2002, Sen and Khilar, 2006).

ذرات کلوئیدی، ذرات جامد یا نیمه جامد گسسته کوچکی هستند که به‌طور ذاتی در محیط متخلخل طبیعی، مثل سنگ یا توده خاکی وجود دارند و به وسیله نیروهای کلوئیدی، هیدرودینامیکی و نیروهای دیگر قابل‌حرکت هستند. این ذرات کلوئیدی را ذرات انتقالی با بعد یک نانومتر و یک Am می‌نامند که معمولاً دارای بارهای سطحی الکتریکی در سطوح خود هستند (Hunter, 2001). تنوعی از مواد ارگانیک و غیرارگانیک برای کلوئیدها و ذرات کوچک در آب‌های زیرزمینی وجود دارد که شامل رسوبات معدنی مانند معمولاً آهن، آلومینیوم، کلسیم، اکسیدهای منگنز، هیدروکسید، کربنات‌ها، سیلیکات‌ها و فسفات‌ها و همچنین خرده‌های سنگ و مواد معدنی، بیوکلوئیدها شامل ویروس، باکتری و پروتوزن‌ها و اجزای درشت مولکولی ماده ارگانیک طبیعی است (Mccarthy and Mckay, 2004). این ذرات در دامنه وسیعی از فرایندهای محیطی قرار گرفته‌اند. برخی از منابع بالقوه ذرات کلوئیدی متحرک، در محیط زیرزمینی شناسایی شده‌اند. این نوع منابع شامل تحرک داخل آب ذراتی است که به‌طور طبیعی مانند تشکیل ذرات کلوئیدی از طریق رسوب محلول‌های فوق‌اشباع و ورود مستقیم ذرات کلوئیدی زیرزمینی از طریق پروسه‌های مدیریت پسماند مثل محل‌های دفن پسماند در زیر خاک، مخازن فاضلاب یا تغذیه آب‌های زیرزمینی وجود دارند. در نتیجه، مدل‌سازی انتقال آلاینده در حضور ذرات کلوئیدی ابزاری برای بررسی و طراحی مکان‌های دارای آلاینده آب زیرزمینی است. مدل‌های عددی بسیاری به‌منظور مدل‌سازی انتقال آلاینده توسعه یافته‌اند که با حضور ذرات کلوئیدی، از دو فاز جامد ثابت و مایع متحرک به سه فاز شامل مواد کلوئیدی تبدیل می‌شوند و روابط و فرایندهای این مدل‌ها پیچیده‌تر می‌شود (Sen et al., 2006, Saiers, 2002, De Jonge et al., 2004).

پس از روشن شدن تأثیر ذرات کلوئید بر انتقال آلاینده‌ها، مطالعات مدل‌سازی عددی در سال ۱۹۹۱ توسط میلز و همکاران و در سال ۱۹۹۳ به‌طور کامل‌تر توسط کوراپسی‌اوغلو و جیانگ آغاز شد و در دوره ۱۵ ساله، تمرکز پژوهش‌ها در این زمینه به سمت مدل‌سازی عددی یا تحلیلی با استفاده از نتایج آزمایش‌های به‌دست آمده در پژوهش‌های آزمایشگاهی هدایت شد. مطالعات عددی با معادلات و شرایط مختلفی گسترش یافت. زیرا هر کدام از این

[1] Colloid – Facilitated Contaminant Transport

مدل‌های عددی بر روی یک پدیده خاص که طی نتایج آزمایشگاهی به‌دست می‌آید، تمرکز دارد و باعث تنوع مدل‌های عددی می‌شود (Corapcioglu et al., 1993, Mills et al., 1991).

در سال‌های اخیر نیز پژوهش‌های مدل‌سازی بسیاری انجام شده است. در اغلب این پژوهش‌ها برهم‌کنش‌های موازنه بین ذرات کلوئیدی و آلاینده در فاز محلول با استفاده از مدل توسعه یافته توسط کوراپسی‌اوغلو و جیانگ به‌دست آمده است. مدل‌های ریاضی انتقال کلوئیدی و تسهیل شده با کلوئید معمولاً بر مبنای معادله انتقال-پخش ذرات کلوئیدی، رسوب و آزاد شدن از سطح محیط متخلخل ثابت و برهم‌کنش‌های میان آلاینده‌ها و سه فاز جامد (فازهای کلوئیدی متصل و معلق و فاز جامد ثابت) است (Kheirabadi et al., 2017). معادله انتقال - پخش نیز با انواع مختلف برهم‌کنش‌های کلوئید- آلاینده- خاک- ماتریس پیوند شده است (Kheirabadi et al., 2017, Corapcioglu and Jiang, 1993) برهم‌کنش‌های کلوئیدی با فاز جامد ساکن معمولاً به وسیله نظریه فیلتراسیون توصیف می‌شود که واکنش کلی را می‌توان با سینتیک درجه یک بیان کرد (Sen and Khilar, 2006).

مدل انتقال کلوئیدها/فلزات توسعه داده شده توسط میلز و همکاران به‌منظور شبیه‌سازی کلوئید و انتقال ذرات حل شده چندگانه از لندفیل در یک ناحیه غیر اشباع به یک پذیرنده در یک ناحیه اشباع انجام شده است. یک محدودیت این مدل این است که تنها تعادل جذب خطی میان کلوئیدها و ماتریس متخلخل را فرض می‌کند. این فرض فرایند کنترل شده جذب تعادلی و سینتیک غیر خطی را در نظر نمی‌گیرد (Mills et al., 1991).

کوراپسی‌اوغلو و همکاران اولین بار یک مدل ریاضی توصیف‌کننده انتقال آلاینده تسهیل شده که علاوه بر آلاینده، شامل معادلات تعادل جرمی ذرات ریز هستند را مطرح کردند. به‌دلیل اینکه گونه‌های آلاینده در چهار محل مختلف شامل ذرات متحرک، ذرات محبوس، فاز سیال و جامد وجود دارد، معادلات تعادل جرمی هر محل نوشته شده است (Corapcioglu et al., 1993).

روی و دیزومباک انتقال تسهیل شده با کلوئید فنانترین را در ستون‌های فشرده شده از ماسه‌های طبیعی بررسی کردند. محاسبات مدل نشان می‌دهد که سینتیک کند رهاسازی آلاینده از ذرات کلوئیدی یک پیش‌نیاز ضروری معنی‌دار انتقال تسهیل‌شده با کلوئید است (Roy and Dzombak, 1997).

سایرس و هورن برگر یک مدل سه فازی را در قیاس با مدل گسترش یافته توسط کوراپسی‌اوغلو و جیانگ توسعه دادند که رفتار انتقال سزیم ۱۳۷ (^{137}Cs) را در غیاب و حضور کلوئیدهای کائولینیتی از طریق ستون فشرده شده از ماسه، به‌طور خوبی توضیح می‌دهد. مدل آنها بر اساس پارامترهای مستقل مشخص شده برای سینتیک مرتبه اول رسوب ذرات کلوئیدی، تعادل جذب ^{137}Cs روی ماسه کوارتز و کائولینیت و همچنین انتشار هیدرودینامیکی ماده حل شده است (Saiers and Hornberger, 1999).

سن و همکاران در دو پژوهش، مدل ریاضی یک‌بعدی جامعی را توسعه دادند که در مقایسه با مدل‌های موجود همچون مدل توسعه یافته توسط کوراپسی‌اوغلو و جیانگ فرمول نویسی شده است. مدل آنها نیز بر مبنای جذب موازنه آلاینده، آزاد شدن هیدرودینامیکی، انتقال و حبس ذرات کلوئیدی در جریان‌های آب زیرزمینی است (Sen et al., 2004, Sen et al., 2002).

بخیت و حسن مدل دو بعدی انتقال کلوئید— آلاینده را در محیط متخلخل ناهمگن فیزیکی و ژئوشیمیایی گسترش کردند. در این مدل ضریب توزیع متغیر فضایی و رسانایی متغیر فضایی (ناهمگنی فیزیکی) و ضریب اتصال کلوئید (ناهمگنی شیمیایی) در نظر گرفته شده است (Bekhit and Hassan, 2005).

سیمونک و همکاران مدلی را برای بررسی انتقال ذرات آلاینده توسط کلوئید در محیط متخلخل ارائه کردند. برای بررسی تسریع انتقال آلاینده توسط کلوئید در محیط‌های متخلخل، یک مدل عددی یک‌بعدی بر پایه بسته نرم‌افزاری HYDRUS – 1D توسعه داده شده است که سازوکارهای مربوط با کلوئید و انتقال مواد محلول تسهیل شده توسط کلوئید در محیط متخلخل متغیر را ترکیب می‌کند (Šimůnek et al., 2006).

بخیت و همکاران مدلی را برای بررسی انتقال آلاینده در آب زیرزمینی در حضور کلوئید و باکتری توسعه داده‌اند. مدل ریاضی با ۱۴ معادله دیفرانسیل جزئی که تعادل جرم و فرایندهای واکنش‌ها را شرح می‌دهد، بیان شده است. معادلات بقای جرم به‌صورت عددی برای سیستم دو بعدی آب زیرزمینی و با استفاده از روش "تغییرات کل از بین برنده[1] مرتبه سوم" برای روابط انتشار، حل شده است (Bekhit et al., 2009).

کاتزوراکیس و چریسیکوپولوس به توسعه مدل ریاضی انتقال

[1] Total Variance-Diminishing scheme (TVD)

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.197231.2910

کلوئید و ویروس با هم در محیط متخلخل و کاربرد آن در داده‌های آزمایشگاهی پرداخته‌اند. در این پژوهش یک مدل مفهومی ریاضی برای شرح انتقال ویروس و کلوئید با هم در سه بعد، حالت اشباع و محیط متخلخل همگن با جریان یکنواخت توسعه داده شده است (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014).

خیرآبادی و همکاران نیز به مدل‌سازی سینتیکی و تعادلی انتقال آلاینده در حضور ذرات کلوئیدی پرداختند و تأثیر حضور ذرات کلوئیدی، مقدار غلظت آن و ضرایب ثابت را بررسی کردند (Kheirabadi et al., 2017).

بردفورد و لیج انتقال و گیرافتادگی ذرات کلوئیدی معلق در محیط متخلخل را مدل‌سازی کردند. نتایج این پژوهش نشان‌دهنده تأثیر دانه‌بندی بر شکل منحنی انتقال و همچنین تأثیر افزایش مسافت انتقال و مقدار ذرات معلق کلوئیدی بر گیر افتادگی است (Bradford and Leij, 2018).

در سال ۲۰۱۹ نیز پژوهش‌هایی مانند مدل‌سازی انتقال همراه با هم ذرات معلق کلوئیدی و ذرات نانو توسط مالگارسی و همکاران و انتقال هم‌زمان BTEX و مواد میکربی در محیط متخلخل توسط والسالا و گویندراجان انجام شده است (Valsala and Govindarajan, 2019, Malgaresi et al., 2019).

در اغلب پژوهش‌های گذشته، تمرکز بر روی انجام یک آزمایش و بررسی یک موضوع مهم مانند تأثیر گیر افتادگی، انتقال ویروس، انتقال نانوذرات و مدل‌سازی عددی آن آزمایش بوده است. مطالعات اندکی صرفاً به موضوع مدل‌سازی عددی و بررسی تأثیر پارامترهای مهم در انتقال آلاینده توسط ذرات کلوئیدی پرداخته‌اند که در آنها نیز ابتدا، تنها تأثیر ضرایب ثابت و غلظت اولیه کلوئید دیده شده است و تأثیر متغیر مهمی همچون دانه‌بندی محیط متخلخل که در قالب پارامتر تخلخل (n) تأثیر خود را در نتایج مدل‌سازی عددی نشان می‌دهد، بررسی نشده است. سپس نتایج آزمایش صرفاً برای کالیبره کردن مدل عددی استفاده شد و به‌منظور صحت‌سنجی نتایج آنالیز حساسیت مدل عددی، مقایسه‌ای با نتایج آزمایش‌های انجام نشده و بحث مفهومی نیز انجام نشده است. به‌عبارتی نتایج مدل عددی و تأثیر پارامترهای مهم را نمی‌توان بدون اثبات این نتایج توسط آزمایش‌های انجام شده، پذیرفت. در نهایت نیز مطالعات مدل‌سازی عددی که تأثیر پارامترهای مهم را بررسی کرده‌اند، با استفاده از داده‌های آزمایش‌های قدیمی بازه زمانی ۱۹۹۰ تا ۲۰۰۰ بوده‌اند. بنابراین در مطالعات جدید باید از داده‌های آزمایشگاهی جدیدی استفاده شود.

بر مبنای نقاط ضعف بیان شده پژوهش‌های گذشته، هدف این پژوهش بررسی تأثیر پارامترهای مهم بر انتقال آلاینده در حضور کلوئید، در طول ستون متخلخل اشباع و همچنین تأثیراتی که ذرات کلوئیدی در انتقال آلاینده ایجاد می‌کند، بود. به‌عبارتی نوآوری این پژوهش، برطرف کردن ضعف‌های اشاره شده در پژوهش‌های مشابه قبلی شامل استفاده از نتایج آزمایشگاهی جدید و انجام شده توسط پژوهشگران، بررسی تأثیر و آنالیز حساسیت پارامترهای مهم با مدل واسنجی شده توسط نتایج آزمایشگاهی جدید، بررسی مفهومی و تأثیر دانه‌بندی ذرات بر انتقال و در انتها بررسی مفهومی و صحت نتایج حاصل از آنالیز حساسیت مدل عددی با نتایج آزمایشگاهی است. به این منظور ابتدا طراحی آزمایش انجام شد و نتایج آن در مدل عددی استفاده شد. در ادامه، یک مدل عددی یک‌بعدی بر مبنای معادلات موجود توسعه داده شد. به‌منظور اثبات نتایج مدل عددی، از داده‌های آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش استفاده شد تا مفهوم تأثیر این پارامترها روشن شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آزمایش ستون متخلخل

به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای مهم در انتقال آلاینده در حضور ذرات کلوئیدی در محیط متخلخل اشباع، یک آزمایش انتقال آلاینده با حضور ذرات کلوئیدی در محیط متخلخل اشباع در یک ستون یک‌بعدی طراحی شد. این آزمایش با وجود محدودیت‌هایی همچون یک‌بعدی بودن (به‌منظور نمونه‌برداری از مرکز لوله و در یک نقطه)، سرعتی بیش از سرعت واقعی آب در مسیر انتقال به آبخوان (به‌دلیل محدودیت زمانی) و عدم طراحی دقیق دانه‌بندی مسیر انتقال آب به آبخوان (در نظر گرفتن دانه‌بندی یکنواخت و متفاوت برای بررسی تأثیر آن)، تأثیر حضور ذرات کلوئیدی و پارامترهای مختلف را به‌خوبی نشان داد و می‌توان از نتایج آن در شرایط واقعی بهره برد. فلز سنگین کروم شش ظرفیتی به‌دلیل مهم بودن در آبهای زیرزمینی به‌عنوان آلاینده و بنتونیت به‌عنوان ذرات کلوئیدی رسی انتخاب شد. محیط متخلخل آزمایش، شامل یک ستون از جنس پلاکسی‌گلاس به‌طول ۳۵ سانتی‌متر و شعاع داخلی ۴/۸ سانتی‌متر و دانه‌های شن و ماسه شسته شده که دارای قطر

ذراتی بین ۲/۳۶ تا ۴/۷۵ (بین دو الک شماره ۴ و ۸ استاندارد ASTM) بود. در ستون آزمایش آب از پایین به بالا و با سرعت مشخص شده جریان یافت. به‌منظور برآورد زمان کل آزمایش، ابتدا محلول رنگی به ستون تزریق شد و منحنی انتقال بررسی شد. زمان انجام آزمایش و نمونه‌گیری بر اساس بازه از زمان ورود نخستین ذرات رنگی به محل خروج ستون تا زمان پخش کامل تعیین شد.

در این آزمایش مخلوط آماده شده بنتونیت با کروم با سرعت یکنواخت به ستون تزریق شد و نمونه‌ها به‌عنوان حجم ۱۰ میلی‌لیتر گرفته شد. حجم سلول دستگاه‌های DR-2000 و DR-5000، ۲۵ و ۱۰ میلی‌لیتر بود. برای دستگاه DR-2000 حجم نمونه حداکثر ۲۵ میلی‌لیتر است. غلظت بنتونیت و کروم به‌ترتیب با استفاده از دستگاه‌های اسپکتوفتومتری DR-2000 و DR-5000 اندازه‌گیری شد. در این آزمایش‌ها غلظت ورودی کروم و بنتونیت به محیط متخلخل به‌ترتیب برابر ۰/۵ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود.

۲-۲- مدل عددی

در مدل انتقال آلاینده توسط کلوئید، شش جزء در سیستم وجود دارد به شیوه‌ای پویا در سیستم در اندرکنش هستند. دو جزء اول شامل ۱) کلوئید متحرک که دارای غلظت جرمی به شکل Cc (M/L^3) است و ۲) کلوئید بی حرکت که دارای غلظت حجمی به شکل σc (L/L^3) است. چسبیدن و جدا شدن کلوئیدها از ماتریس جامد به عوامل بسیاری از جمله نیروهای بین ذرات بین کلوئید و سطوح ماتریس، مانند نیروی واندروالس و اندرکنش دو لایه الکتریکی و نیروهای هیدرودینامیکی بستگی دارد. بنابراین غلظت کلوئیدی، Cc و σc، بر اساس سینتیک چسبیدن و جدا شدن ذرات کلوئیدی در سیستم تعیین می‌شوند (Kheirabadi et al., 2017, Corapcioglu et al., 1993).

چهار جزء باقیمانده متعلق به آلاینده‌ها هستند و نشان‌دهنده و توصیف‌کننده اشکال مختلفی که می‌توانند در سیستم داشته باشند. این اجزا شامل موارد زیر هستند (Corapcioglu et al., 1993):

- غلظت جرمی آلاینده محلول در فاز آبی، Cd (M/L^3)
- جرم آلاینده متصل به ذرات کلوئیدی متحرک نسبت به جرم واحد ذرات کلوئیدی متحرک، σcm (بدون بعد)
- جرم آلاینده متصل به ذرات کلوئیدی غیرمتحرک نسبت به جرم واحد ذرات کلوئیدی غیرمتحرک، σcc (بدون بعد)
- جرم آلاینده جذب شده بر روی ذرات ثابت خاک نسبت به جرم واحد محیط متخلخل، σd (بدون بعد)

دو مؤلفه اول، غلظت‌های فاز متحرک و دو جزء آخرین غلظت‌های فاز بی‌حرکت را بیان می‌کنند. برای بیان نرخ مهاجرت آلاینده‌ها و الگوهای مربوط به آن، معمولاً دو جزء اول با یکدیگر جمع می‌شوند تا غلظت کلی آلاینده‌های منتقل شده را بیان کنند. شکل ۱، واکنش بین آلاینده‌ها، کلوئیدها و ماتریس جامد و همچنین ضرایب بین آنها را نشان می‌دهد.

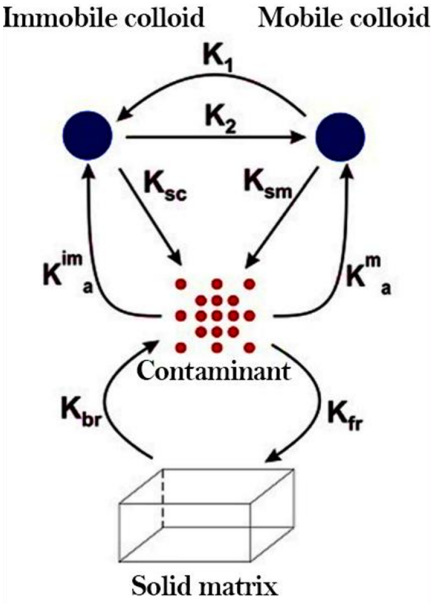

Fig. 1. Conceptual schematic of the process interactions between contaminants, colloids and solid matrix. (Kheirabadi et al., 2017)

شکل ۱- شماتیک مفهومی از پروسه واکنش بین آلاینده‌ها، کلوئیدها و ماتریس جامد (Kheirabadi et al., 2017)

آزمایش انجام شده در این پژوهش به‌منظور بررسی انتقال کروم در حضور ذرات بنتونیت به‌صورت یک‌بعدی طراحی شد (نمونه‌برداری مرکزی و در راستای طول ستون). بنابراین به‌دلیل عدم وجود داده‌های آزمایش‌های دوبعدی (نمونه‌برداری جانبی) و نبود مقدار ضریب پخش جانبی، مدل عددی در این پژوهش نیز به صورت یک‌بعدی توسعه داده شد.

مجموعه‌ای کامل از معادلات مدل با بیان مرتبه اول جنبشی که

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.197231.2910

توصیف‌کننده اندرکنش ذرات کلوئیدی/ آلاینده‌ها و بخش‌بندی جرم ذرات کلوئیدی/ ماتریس جامد هستند را می‌توان در شکل یک‌بعدی که بیشتر قابل پاسخ‌گویی با یک راه حل عددی است، به‌صورت معادله ۱ بیان کرد.

معادله موازنه جرم برای ذرات کلوئیدی معلق در فاز آبی (Kheirabadi et al., 2017)

$$\frac{\partial C_c^*}{\partial t} = D^*\left(\frac{\partial^2 C_c^*}{\partial x^2}\right) - V\left(\frac{\partial C_c^*}{\partial x}\right) - K_1 C_c^* + K_2 \sigma_c^* \qquad (۱)$$

نرخ رسوب جرم ذرات کلوئیدی (Kheirabadi et al., 2017)

$$\frac{\partial \sigma_c^*}{\partial t} = K_1 C_c^* - K_2 \sigma_c^* \qquad (۲)$$

که در آن

$C_c^* = \theta \times C_c$ و $\sigma_c^* = \rho_c \times \sigma_c$

در این معادلات C_c^* غلظت جرمی ذرات کلوئید معلق (متحرک) نسبت به حجم کل محیط متخلخل (جرم ذرات کلوئیدی در واحد حجم کل محیط متخلخل) است. θ تخلخل و $D^*(L^2/T)$ تانسور پراکندگی ذرات کلوئیدی است (فرض می‌شود همان تانسور پراکندگی آلاینده نیز است). V بردار سرعت است، $K_1(1/T)$ ضریب نرخ رسوب کلوئیدی است، $K_2(1/T)$ ضریب نرخ رهاشدن (آزاد شدگی) کلوئیدی است، σ_c^* جرم کلوئید گیر افتاده در ذرات ماسه (کلوئید بی‌حرکت) در هر واحد حجم کل محیط متخلخل و t زمان است.

معادله موازنه جرم برای آلاینده‌های چسبیده به سطوح ذرات کلوئیدی متحرک به صورت معادله ۳ بیان می‌شود (Kheirabadi et al., 2017).

$$\frac{\partial(\sigma_{cm} C_c^*)}{\partial t} = D^* \times \sigma_{cm}\left(\frac{\partial^2 C_c^*}{\partial x^2}\right) - V \times \sigma_{cm}\left(\frac{\partial C_c^*}{\partial x}\right) + K_a^m C_d^* - K_{sm}\sigma_{cm} C_c^* - K_1 \sigma_{cm} C_c^* + K_2 \sigma_c^* \sigma_{cc} \qquad (۳)$$

معادله موازنه جرم برای آلاینده چسبیده به ذرات کلوئیدی گیر افتاده در ماتریس جامد مطابق معادله ۴ است (Kheirabadi et al., 2017)

$$\frac{\partial(\sigma_{cc}\sigma_c^*)}{\partial t} = K_a^{im} C_d^* - K_{sc}\sigma_{cc}\sigma_c^* + K_1 \sigma_{cm} C_c^* - K_2 \sigma_c^* \sigma_{cc} \qquad (۴)$$

معادله ۵ معادله موازنه جرم برای آلاینده‌ها در فاز آبی را نشان می‌دهد (Kheirabadi et al., 2017)

$$\frac{\partial C_d^*}{\partial t} + \frac{\partial \sigma_d^*}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C_d^*}{\partial x^2} - V\frac{\partial C_d^*}{\partial x} - K_a^m C_d^* - K_a^{im} C_d^* - K_{sm}\sigma_{cm} C_c^* - K_{sc}\sigma_c^* \sigma_{cc} \qquad (۵)$$

که در آن

$C_d^* = \theta \times C_d$ و $\sigma_d^* = \rho_b \times \sigma_d$

مقدار جذب آلاینده‌ها به ماتریس جامد با معادله واکنش جنبشی بیان می‌شود (Kheirabadi et al., 2017)

$$\frac{\partial \sigma_d^*}{\partial t} = K_{br} C_d^* - K_{fr}\sigma_d^* \qquad (۶)$$

در این معادلات

$K_a^m(1/T)$ و $K_a^{im}(1/T)$ به‌ترتیب ضرایب نرخ جذب آلاینده در ذرات کلوئیدی متحرک و بی‌حرکت، $K_{sm}(1/T)$ ضریب نرخ آزاد شدن آلاینده از کلوئید متحرک، $K_{sc}(1/T)$ ضریب نرخ آزاد شدن آلاینده از کلوئید بی‌حرکت، $K_{br}(1/T)$ و $K_{fr}(1/T)$ به‌ترتیب ضرایب نرخ جذب و دفع آلاینده بر روی ماتریس جامد هستند و σ_{cc} غلظت جرمی آلاینده‌های چسبیده به سطوح کلوئیدی بی‌حرکت در واحد جرم کلوئید است.

این معادلات مجموعه کاملی از معادلات با ۶ متغیر نامعلوم را تشکیل می‌دهند. کاملاً مشخص است که یک راه‌حل تحلیلی از مجموعه کاملی از معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی بسیار دشوار و یا غیرممکن است. حل عددی معادلات با استفاده از روش تفاضل محدود کاملاً ضمنی، که با به‌کار بردن دو نقطه تقریب تفاضلی رو به عقب برای مشتقات زمان و تقریب تفاضل مرکزی برای مشتقات فضایی (مکانی) به‌دست آمده است، انجام شد. در این پژوهش از روش تفاضلی رو به عقب در زمان و مرکزی در مکان[1] استفاده شد. تقریب پس‌رو در زمان و متمرکز در مکان از معادله پخش، یک تقریب ضمنی، تک گام، سازگار، با درجه دقت $O(\Delta t)+O(\Delta x^2)$، به‌طور غیر مشروط پایدار و همگراست. در نتیجه، گام زمان بر اساس دقت موردنیاز انتخاب می‌شود و نه به دلیل الزامات پایداری روش عددی. معادلات ۱ و ۲ با هم و برای به دست

[1] The Backward Time, Centered Space Method (BTCS)

آوردن غلظت ذرات کلوئیدی متحرک و بی‌حرکت حل می‌شوند. راه‌حل این دو معادله مستقل از چهار معادله باقی‌مانده است.

روش تفاضل محدود برای معادلات ذکر شده با فرضیات زیر استفاده شد

$$K_a^m = K_a^{im} = K_a \quad (۷)$$

شرایط مرزی برای حل ۲ معادله اول و ۴ معادله دوم به شرح زیر است. غلظت اولیه کل کلوئید و آلاینده در نقطه ورودی در طول زمان ثابت است و برای بخش‌های مختلف آن برابر صفر است. تغییرات مکانی غلظت آلاینده و کلوئید در انتهای ستون و در طول زمان برابر صفر است و غلظت کل آلاینده، کل کلوئید و تمام بخش‌های آنها در تمام نقاط ستون در زمان شروع آزمایش، برابر صفر است.

$$C_c^*(0,t) = C_{c0}^*, \frac{\partial C_c^*(L,t)}{\partial x} = 0, C_c^*(x,0) = 0, \sigma_c^*(x,0) = 0 \quad (۸)$$

$$C_d^*(0,t) = C_{d0}^*, \frac{\partial C_d^*(L,t)}{\partial x} = 0, C_d^*(x,0) = 0, \sigma_{cm}^*(0,t) = 0 \quad (۹)$$

$$\sigma_{cm}(x,0) = 0, \sigma_{cc}(x,0) = 0, \sigma_d^*(x,0) = 0 \quad (۱۰)$$

۳- نتایج و بحث

کد مدل عددی یک‌بعدی انتقال آلاینده با حضور ذرات کلوئیدی در محیط متخلخل اشباع، در محیط نرم‌افزار MATLAB با زمان کل ۱۰۲۰ ثانیه و بازه زمانی (dt) یک ثانیه و همچنین بازه طولی (dx) ۰/۲ سانتی‌متر اجرا شد.

نتایج آزمایش انجام شده به‌منظور واسنجی مدل عددی استفاده شد. با بهینه‌سازی ضرایب ثابت در مدل عددی، در نهایت مدل واسنجی شده مطابق شکل ۲ به‌دست آمد. مقدار ورودی مدل عددی و ضرایب ثابت بهینه شده در جدول ۱ ارائه شده است.

مقایسه منحنی به‌دست آمده از مدل عددی و نتایج آزمایش، نشان از دقت مناسب مدل عددی دارد، به‌طوری که مقدار ضریب تعیین (R^2) میان نتایج آزمایش و مدل عددی ۰/۹۹ و مقدار RMSE برابر ۰/۰۴۴ به‌دست آمد.

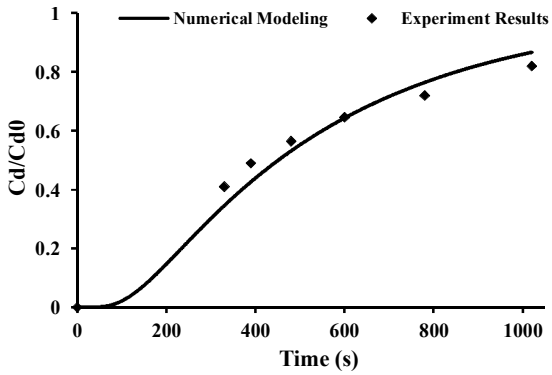

Fig. 2. Comparison of numerical modeling with experimental data

شکل ۲- مقایسه مدل‌سازی عددی با داده‌های آزمایشگاهی

جدول ۱- مقدار آزمایشگاهی و ضرایب بهینه شده مورد استفاده در مدل عددی

Table 1. The coefficients and initial values used in the numerical model

Parameter	Value
n	0.4875
V	0.033 cm/s
D	1.6 cm^2/s
D^*	1.15 cm^2/s
K_1	0.015 1/s
K_2	0.015 1/s
K_{br}	0.12 1/s
K_{fr}	0.27 1/s
K_a	0.05 1/s
K_{SC}	5 1/s
K_{sm}	5 1/s

پس از بهینه شدن ضرایب ثابت و واسنجی مدل عددی، تأثیر تغییرات ۵ پارامتر مهم در مکانیسم انتقال آلاینده در حضور کلوئید، بررسی شد. این بررسی با تغییر ضرایب ثابت به مقادیری بیشتر و کمتر از مقادیر بهینه شده و مقایسه منحنی حاصل شده با منحنی واسنجی انجام شد.

در مرحله اول، پارامتر K_1 بررسی شد. نمودارهای ارائه شده به‌صورت تغییرات نسبت غلظت کروم به غلظت اولیه آن در طی زمان برحسب ثانیه هستند. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، هر چقدر ضریب نرخ رسوب کلوئیدی (K_1) بیشتر باشد، آلاینده کمتر در طول ستون انتقال پیدا کرده است. این موضوع نقش مهم ذرات کلوئیدی در انتقال آلاینده را دارد که در پژوهش‌های اخیر

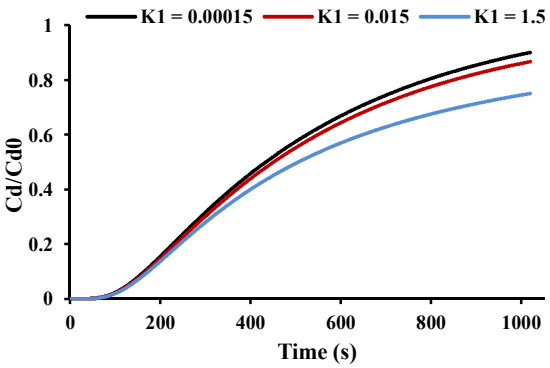

Fig. 3. The effect of the K1 parameter on the concentration ratio of the contaminant in distance

شکل ۳- تأثیر پارامتر K_1 در نسبت غلظت آلاینده در مکان

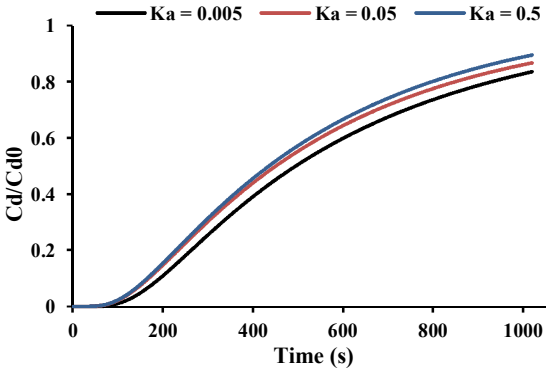

Fig. 4. The effect of the Ka parameter on the concentration ratio of the contaminant in distance

شکل ۴- تأثیر پارامتر K_a در نسبت غلظت آلاینده در مکان

نیز به آن اشاره شده است (Kheirabadi et al., 2017, Corapcioglu et al., 1993).

با بررسی تغییرات ضرایب نرخ جذب آلاینده بر ذرات کلوئیدی متحرک (Ka) که در شکل ۴ نشان داده شده است، این موضوع مشخص می‌شود که افزایش این ضریب منجر به افزایش انتقال آلاینده می‌شود، یعنی افزایش آلاینده‌های جذب شده بر روی ذرات کلوئیدی، باعث انتقال بیشتر مقدار آلاینده می‌شود. این موضوع دلیل دیگری برای تسهیل انتقال آلاینده توسط ذرات کلوئیدی است که توسط پژوهشگران اخیر نیز تأیید شده است (Kheirabadi et al., 2017, Corapcioglu et al., 1993).

مطابق شکل ۵، افزایش ضریب انتشار هیدرودینامیکی کلوئید و آلاینده، منجر به انتقال بیشتر در زمان برابر می‌شود به‌طوری که ۲ برابر کردن ضریب پخش هیدرودینامیکی ذرات آلاینده و کلوییدی باعث افزایش بیش از ۱۰۰ برابری در ابتدای آزمایش و افزایش تقریبا ۱۵ درصدی در انتهای آزمایش می‌شود. این موضوع با توجه به مفهوم ضریب انتشار، قابل درک است. مقایسه نتایج شکل ۵ با دیگر پارامترها تأثیر بیشتر ضریب پخش را نشان می‌دهد که حساسیت انتقال کروم در مدل ریاضی به مقدار ضریب پخش بیشتر است. در ادامه تأثیر سرعت جریان بر انتقال آلاینده بررسی شده است.

مطابق شکل ۶، مشاهده می‌شود که افزایش سرعت باعث افزایش انتقال ذرات آلاینده می‌شود، به‌طوری که ۳ برابر کردن

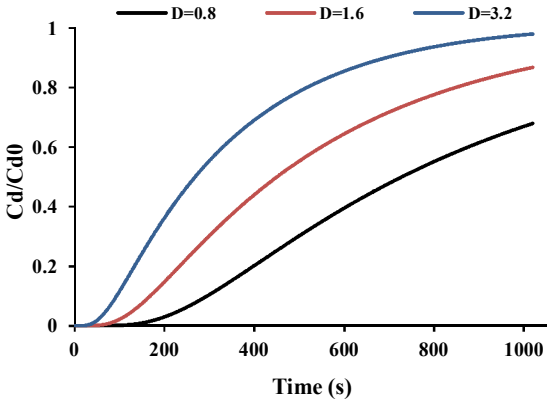

Fig. 5. The effect of the D parameter on the concentration ratio of the contaminant in distance

شکل ۵- تأثیر پارامتر D در نسبت غلظت آلاینده در مکان

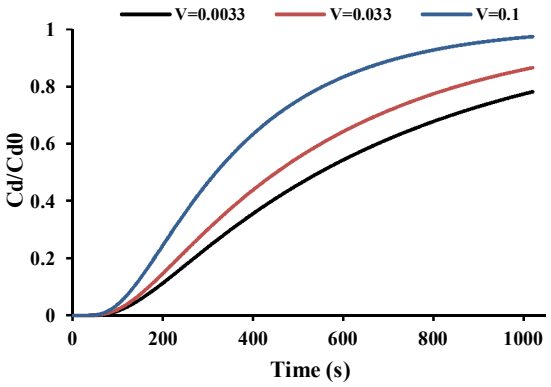

Fig. 6. The effect of the V parameter on the concentration ratio of the contaminant in distance

شکل ۶- تأثیر پارامتر V در نسبت غلظت آلاینده در مکان

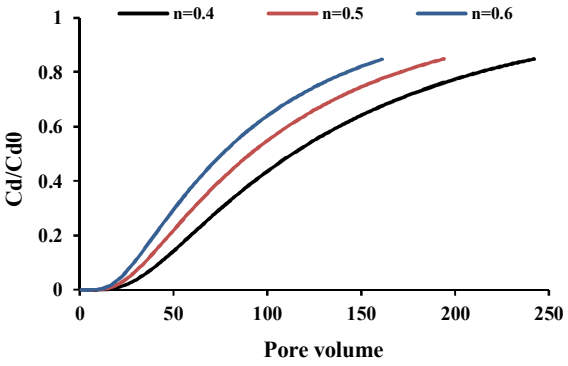

Fig. 7. The effect of the porosity parameter on the concentration ratio of the contaminant in pore volume

شکل ۷- تأثیر پارامتر تخلخل در نسبت غلظت آلاینده در واحد حجم فضای خالی

سرعت جریان، باعث تقریباً ۳ برابر شدن انتقال کروم در ابتدای آزمایش و افزایش ۲۵ درصدی انتقال در انتهای آزمایش می‌شود.

در نهایت نیز تأثیر دانه‌بندی محیط متخلخل در قالب پارامتر تخلخل در شکل ۷ بررسی شد. با توجه به اینکه اثر دانه‌بندی در واحد زمان تأثیر خود را به‌صورت قابل مشاهده نشان نمی‌دهد، در این قسمت از حجم فضای خالی برای محور طولی استفاده شد.

نتایج این قسمت نشان داد با تخلخل بیشتر، مقدار آلاینده بیشتری در حجم فضای خالی کمتر، انتقال پیدا می‌کند. به‌عبارتی با افزایش تخلخل، فضای خالی بین ذرات افزایش پیدا می‌کند و مقدار بیشتری از آلاینده در زمان کمتری به انتهای ستون می‌رسد. این تأثیر دانه‌بندی و تخلخل در پژوهش‌های آزمایشگاهی اخیر نیز گزارش شده است (Li et al., 2019, He et al., 2019, Chen et al., 2018).

۴- نتیجه‌گیری

آلودگی آب زیرزمینی با توجه به توسعه مصرف و کمبود منابع موجود، اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. یکی از مهم‌ترین روش‌های اثبات شده، انتقال آلاینده به منابع آب زیرزمینی، روش جذب آلاینده و انتقال آنها توسط ذرات کلوئیدی است. بنابراین مدل‌سازی انتقال آلاینده‌ها در حضور ذرات کلوئیدی در آب‌های زیرزمینی امری ضروری است. در این پژوهش به‌منظور شبیه‌سازی این انتقال در طبیعت، ابتدا یک آزمایش انتقال کروم در حضور ذرات کلوئیدی بنتونیت در محیط متخلخل اشباع طراحی و انجام شد. سپس مدل یک‌بعدی انتقال آلاینده در محیط متخلخل اشباع در حضور کلوئید توسعه داده شد تا تأثیر پارامترهای مهم بر انتقال آلاینده بررسی شوند. مهم‌ترین نتیجه این پژوهش تأثیر بسزای ذرات کلوئیدی بنتونیت در تسهیل انتقال کروم در طول ستون است.

این موضوع در بررسی پارامترهای نرخ رسوب کلوئید بر روی ذرات ماسه و نرخ جذب کروم بر روی ذرات کلوئیدی بنتونیت به اثبات رسید. همچنین افزایش ضریب پخش، سرعت جریان و تخلخل، موجب افزایش انتقال کروم در محیط متخلخل اشباع می‌شود.

نتایج این پژوهش نشان داد که بیشترین حساسیت مدل عددی روی پارامتر ضریب پخش است. در نتیجه در محیط‌های با حضور ذرات کلوئیدی، احتمال افزایش انتقال آلاینده به آب زیرزمینی بیشتر است و با مدل‌سازی می‌توان دریافت که با چه رویکردی می‌توان این انتقال را کاهش داد.

References

Bekhit, H. M., El-Kordy, M. A. & Hassan, A. E. 2009. Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: model development and verification. *Journal of Contaminant Hydrology*, 108(3-4), 152-167.

Bekhit, H. M. & Hassan, A. E. 2005. Two-dimensional modeling of contaminant transport in porous media in the presence of colloids. *Advances in Water Resources*, 28(12), 1320-1335.

Bradford, S. A. & Leij, F. J. 2018. Modeling the transport and retention of polydispersed colloidal suspensions in porous media. *Chemical Engineering Science*, 192, 972-980.

Burri, N. M., Weatherl, R., Moeck, C. & Schirmer, M. 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of the Total Environment*, 684, 136-154.

Chen, C., Liu, K. & Shang, J. 2018. Effects of ionic strength, electrolyte type, pH, and flow rate on transport and retention of atmospheric deposition particles in saturated porous media. *Journal of Soils and Sediments*, 18(3)**,** 1066-1075.

Corapcioglu, M. Y. & Jiang, S. 1993. Colloid-facilitated groundwater contaminant transport. *Water Resources Research*, 29(7)**,** 2215-2226.

De Jonge, L. W., Kjærgaard, C. & Moldrup, P. 2004. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils. *Vadose Zone Journal*, 3(2)**,** 321-325.

Energy, I. R. O. I. M. O. 2018. *Iran Water Statistical Yearbook*. (In Persian)

He, J., Wang, D. & Zhou, D. 2019. Transport and retention of silver nanoparticles in soil: Effects of input concentration, particle size and surface coating. *Science of the Total Environment*, 648**,** 102-108.

Hunter, R. J. 2001. *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press.

Katzourakis, V. E. & Chrysikopoulos, C. V. 2014. Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: application to experimental data. *Advances in Water Resources*, 68**,** 62-73.

Kheirabadi, M., Niksokhan, M. H. & Omidvar, B. 2017. Colloid-associated groundwater contaminant transport in homogeneous saturated porous media: mathematical and numerical modeling. *Environmental Modeling and Assessment*, 22(1)**,** 79-90.

Li, X., Zhang, W., Qin, Y., Ma, T., Zhou, J. & Du, S. 2019. Fe–colloid cotransport through saturated porous media under different hydrochemical and hydrodynamic conditions. *Science of the Total Environment*, 647**,** 494-506.

Malgaresi, G., Zhang, H., Chrysikopoulos, C. & Bedrikovetsky, P. 2019. Cotransport of suspended colloids and nanoparticles in porous media. *Transport in Porous Media*, 128(1)**,** 153-177.

Mccarthy, J. F. & Mckay, L. D. 2004. Colloid transport in the subsurface: past, present and future challenges. *Vadose Zone Journal*, 3(2)**,** 326-337.

Mills, W. B., Liu, S. & Fong, F. K. 1991. Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media. *Groundwater*, 29(2)**,** 199-208.

Roy, S. B. & Dzombak, D. A. 1997. Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environmental Science and Technology*, 31(3)**,** 656-664.

Saiers, J. E. 2002. Laboratory observations and mathematical modeling of colloid-facilitated contaminant transport in chemically heterogeneous systems. *Water Resources Research*, 38(4)**,** 3-1-3-13.

Saiers, J. E. & Hornberger, G. M. 1999. The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids. *Water Resources Research*, 35(6)**,** 1713-1727.

Sen, T. K. & Khilar, K. C. 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(2-3)**,** 71-96.

Sen, T. K., Nalwaya, N. & Khilar, K. C. 2002. Colloid-associated contaminant transport in porous media: 2. Mathematical modeling. *AIChE Journal*, 48(10)**,** 2375-2385.

Sen, T. K., Shanbhag, S. & Khilar, K. C. 2004. Subsurface colloids in groundwater contamination: a mathematical model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 232(1)**,** 29-38.

Šimůnek, J., He, C., Pang, L. & Bradford, S. A. 2006. Colloid-facilitated solute transport in variably saturated porous media: numerical model and experimental verification. *Vadose Zone Journal*, 5(3)**,** 1035-1047.

Speight, J. G. 2019. *Natural Water Remediation: Chemistry and Technology*, Butterworth-Heinemann.

Valsala, R. & Govindarajan, S. K. 2019. Co-colloidal BTEX and microbial transport in a saturated porous system: numerical modeling and sensitivity analysis. *Transport in Porous Media*, 127(2)**,** 269-294.