

بررسی آزمایشگاهی و ارزیابی مدل‌های سینتیک واجذب کادمیم از بار رسوبی بستر در یک کانال دایره‌ای

چکیده

در سراسر دنیا، بیشتر منابع آب‌های سطحی و رودخانه‌ها با آلودگی‌های مختلفی در تماس هستند. یکی از آلودگی‌های صنعتی، ورود فلزات سنگین به رودخانه‌ها و جذب آنها توسط رسوبات است. از سوی دیگر، فلزات سنگین در برخی شرایط محیطی ممکن است از رسوبات آزاد شوند. در این تحقیق، به منظور بررسی پدیده واجذب کادمیم توسط رسوبات، ابتدا رسوبات با قطر متوسط ۰/۵۴ میلی‌متر به طور مصنوعی با کادمیم با غلظت‌های مختلف آلوده شدند. سپس اثر غلظت کادمیم و همچنین سرعت جریان بر نرخ واجذب از رسوبات آلوده به صورت آزمایشگاهی در یک فلوم دایره‌ای با قطر ۱/۶ متر و عرض ۰/۲ متر در سرعت‌های ۰/۱۸ و ۰/۳۵ متر بر ثانیه بررسی شد. نتایج آزمایش‌های واجذب نشان داد که بیشتر کادمیم قابل واجذب در حدود ۰/۵ ساعت از رسوبات دفع می‌شوند. با افزایش غلظت کادمیم، نرخ واجذب نیز افزایش یافت به طوری که با افزایش غلظت از ۷ mg/kg تا ۴۹/۵ mg/kg نرخ واجذب از ۱۰/۷ تا ۳۰ درصد افزایش یافت. همچنین افزایش سرعت جریان تأثیر ناچیزی بر نرخ واجذب داشت، به طوری که در حداکثر غلظت نرخ واجذب به ازای سرعت‌های ۰/۱۸ و ۰/۳۵ متر بر ثانیه به ترتیب ۲۵ و ۴۰ درصد مشاهده شد. پس از بررسی مدل‌های سینتیک واجذب مشخص شد که معادله‌های پخشیدگی سهموی دوگانه با $R^2 = 0.99$ ، $SSE = 5.77$ ، $KGE = 0.85$ و خطای متوسط نسبی 7.02% درصد دقت بیشتری نسبت به معادله‌های دیگر دارند. نتایج آزمایش‌های این تحقیق نشان داد که بیشتر ذرات رسوب و کادمیم پیوند قوی از نوع شیمیایی با هم برقرار کرده‌اند و فرایندهای جذب و واجذب فلزهای سنگین توسط رسوبات برگشت‌ناپذیر هستند.

کلیدواژه‌ها: نرخ واجذب، کادمیم، رسوبات رودخانه‌ای، مدل‌های سینتیک واجذب

ABSTRACT

Most surface water sources and rivers are exposed to various pollutants in all around the world. One of the industrial pollutants is the entry of heavy metals into rivers and their absorption by sediments. On the other hand, heavy metals may be released from sediments under various environmental conditions. In this study, in order to investigate the cadmium desorption from sediments, the sediments with an average diameter of 0.54 mm were first artificially contaminated with cadmium at different concentrations. Then, the effect of cadmium concentration and flow velocity on the desorption rate from contaminated sediments was investigated experimentally in a circular flume with a diameter of 1.6 m and a width of 0.2 m at velocities of 0.18 and 0.35 m/s. Desorption experiments revealed that nearly all of the desorbable cadmium was extracted from the sediments in about 30 min. With increasing cadmium concentration, the desorption rate also increased, so that with increasing concentration from 7 mg/kg to 49.5 mg/kg, the desorption rate increased from 10.7 to 30%. Also, increasing the flow rate had a negligible effect on the desorption rate; so that at the maximum concentration, the desorption rate was observed to be 25 and 30% for velocities of 0.18 and 0.35 m/s, respectively. After examining the desorption kinetic models, it was found that the double parabolic diffusion equations with $R^2 = 0.99$ ، $SSE = 5.77$ ، $KGE = 0.85$ ، and mean relative error of 7.02% are more accurate than the other equations. The results of the experiments in this study showed that most sediment particles and cadmium have formed strong chemical bonds and that the processes of adsorption and desorption of heavy metals by sediments are irreversible.

Keywords: Desorption rate, cadmium, river sediments, desorption kinetic models.

مقدمه

به فرایندی که در اثر آن یک ماده محلول به سمت مواد جامد منتقل می شود و به آنها متصل می گردد، پدیده جذب گفته می شود. بسیاری از فلزهای سنگین (کادمیم، کبالت، سرب و ...)، مواد آلی و غیرآلی (یونهای آمونیم و فسفات و ...) میل زیادی به جذب به وسیله رسوبات دارند. به همین دلیل زمانی که آلودگی وارد رودخانه یا آبراهه رسوبی می شود، پدیده جذب، یا به عبارتی توزیع مواد آلوده بین فاز محلول و جامد شروع می شود و طی مدت زمانی که به خواص رسوب، مواد آلاینده و همچنین شرایط محیطی بستگی دارد، به حداکثر ظرفیت خود می رسد (مهدوی، ۱۳۸۸؛ نصرآبادی، ۱۳۹۵). از سوی دیگر، به فرایندی که طی آن مواد محلول از یک ذره جدا می شوند، پدیده واجذب گفته می شود. سازوکار جذب سطحی - واجذب یا تقسیم مواد شیمیایی بین ذرات دانه ای و فاز محلول نقش مهمی در فرایندهای درون آبراهه ای دارند. بخش زیادی از مواد آلاینده و به ویژه فلزهای سنگین پس از ورود به آبراهه جذب رسوبات معلق یا بستر می شوند. پژوهشی در رودخانه های ایالات متحده آمریکا نشان داده است که به ترتیب ۶۲، ۴۰، ۹۰ و ۸۰ درصد Pb و Cu و Cd و روی موجود در رودخانه های شرق کشور ایالات متحده آمریکا را با خود حمل می کنند (Windom et al., 1991). در نتیجه، با ورود مواد آلاینده به فاز جامد در اثر جذب مواد شیمیایی به رسوبات یا کربن آلی دانه ای، غلظت فاز محلول کاهش می یابد و در نتیجه پدیده جذب با دور کردن مواد شیمیایی از دسترس باکتری ها، سبب کاهش تجزیه زیستی به ویژه در حالت پایین بودن نرخ جذب/واجذب می شود. (Landrum et al. 1992؛ Neely et al., 1974). از سوی دیگر، فلزات سنگین ممکن است تحت شرایط محیطی مطلوب از رسوبات آلوده آزاد شده (فرایند واجذب) و به یک منبع آلودگی ثانویه برای سیستم های آبی تبدیل شوند. در همین حال، کسرهای غیرباقیمانده فلزات سنگین ممکن است از طریق آشفته گاهی مانند فعالیت های هیدرولوژیکی، فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به ستون آب آزاد شوند (Huang et al., 2018؛ Liu et al., 2018؛ Wan (1995؛ Huang (1986؛ Fornster and Gottfried, 1981؛ al., 2019).

اهمیت مطالعه جذب و واجذب مواد شیمیایی بین ذرات رسوبی و مواد محلول از دیدگاه های مختلف قابل بررسی است. نخست اینکه درصد قابل توجهی از مواد آلاینده به ویژه فلزهای سنگین پس از ورود به آبراهه جذب رسوبات معلق یا رسوبات بستر می شوند. دوم اینکه تعلیق دوباره رسوبات در اثر لایروبی، جزر و مد، سیلاب یا شستشوی حوضچه های رسوب گیر می تواند سبب ورود مجدد مواد آلاینده به داخل آبراهه شود. همچنین ذرات رسوبی آلوده شده در برخی از شرایط محیطی شاید فلزهای سنگین را آزاد کنند و به یک منبع آلودگی ثانویه تبدیل شوند (Huang, 2003a, b). بنابراین، شناخت ساز و کار جذب/واجذب فلزهای سنگین توسط رسوبات و پارامترهای مؤثر بر آن ضروری است. اگرچه به طور کلی نتایج نشان داده اند که عوامل یکسانی بر جذب و واجذب تأثیر می گذارند و قابلیت واجذب کادمیم به وسیله قدرت جذب کادمیم کنترل می شود (Loganathan et al., 2012).

مطالعات گسترده ای در مورد جذب فلزات سنگین توسط رسوبات رودخانه ای وجود دارد (Gardiner, 1974؛ Jain and Sharma, 2002؛ Jain and (1997) Ram؛ Mahdavi et al., 2008؛ Mahdavi et al., 2013؛ و Ghoveisi et al., 2013؛ Nasrabadi et al., 2017, 2018, 2021؛ با این وجود، مطالعه واجذب فلزات سنگین، به ویژه یون کادمیم (Cd)، از رسوبات رودخانه ای چندان مورد توجه قرار نگرفته است. Allen et al. (1995) ضرایب تقسیم خاک برای یون های کادمیم و تفاوت بین ضرایب تقسیم خاک به دست آمده از آزمایش های واجذب ستونی و جذب دسته ای را با خاک آلوده شده به صورت مصنوعی بررسی کردند. Franchi and Davis (1997) سینتیک واجذب کادمیم را از رسوبات رودخانه ای بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که بالاترین نرخ واجذب در pH کم به دلیل رقابت با پروتون ها و غلظت های بالای $CaCl_2$ و EDTA رخ می دهد، در حالی که در مقادیر pH زیادتر نرخ واجذب کاهش می یابد. آنها همچنین نتیجه گرفتند که جذب و واجذب کادمیم به ازای رسوبات غنی از رس، مواد آلی (OM) و ذرات ریزدانه، در مقایسه با رسوبات غنی از شن، بیشترین و کمترین میزان را دارد. (Huang et al. (1999). برای واجذب فلزات سنگین از رسوبات غیریکنواخت ارائه کردند. آنها نتیجه گرفتند که با افزایش مقدار اجزای جذب فعال، نرخ های جذب و واجذب رسوبات به ترتیب افزایش و کاهش می یابد. همچنین مشخص شد که مقدار کل فلز سنگین واجذب شده از رسوبات به طور مستقیم با غلظت رسوبات معلق متناسب است. (Loganathan et al. (2012). یک بررسی انتقادی در مورد مکانیسم ها و پسماند جذب و واجذب کادمیم به ازای خاک ها و عواملی مانند pH، قدرت یونی، کاتیون شاخص، سایر کاتیون های فلزات سنگین، آنیون های معدنی، لیگاندهای آلی، نرخ بارگذاری کادمیم و نوع و مقادیر ماده آلی و کلئیدهای معدنی تأثیرگذار بر این فرایندها ارائه کردند. Li et al. (2015) جذب و واجذب سلنیت را به ازای خاک های کشاورزی با خصوصیات فیزیکوشیمیایی و ترکیب کانی شناسی متفاوت جمع آوری شده در سراسر چین بررسی کردند. آنها دریافتند که واجذب سلنیت روند معکوسی نسبت به جذب نشان می دهد. همبستگی نرخ واجذب با pH خاک و آهن آمورف به ترتیب مثبت و منفی بود. آنها همچنین نتیجه گرفتند که خاک هایی که توانایی جذب سلنیت قوی دارند، اغلب نرخ واجذب پایینی را از خود نشان می دهند. Li et al. (2016) اثر اصلاح کننده های خاک را بر جذب و واجذب مس (Cu^{2+}) و کادمیم (Cd^{2+}) در یک خاک آلوده بررسی کردند. آنها دریافتند که افزایش pH خاک به طور قابل توجهی نرخ جذب مس و کادمیم را افزایش می دهد و به طور منفی بر واجذب مس و کادمیم جذب شده تأثیر می گذارد. Huang

et al. (2019) غلظت و گونه‌بندی سه فلز سنگین معمولی (Cu و Cr، Cd) را بررسی کردند. آنها همچنین رفتارهای جذب و واجذب فلزات سنگین را بر روی خاک شبیه‌سازی کردند. نتایج آنها نشان داد که جذب کادمیم یک فرآیند شیمیایی بوده و مواد آلی محلول (DOM) در خاک‌ها ترکیب کادمیم را با سطح خاک تقویت کرده و فرآیند واجذب را مهار می‌کنند. از سوی دیگر، کروم به‌صورت فیزیکی جذب شده و به‌راحتی رها می‌شود. آنها دریافتند که تبادل کاتیونی مکانیزم غالب در فرآیند جذب مس بود، در حالی که محتوی ماده آلی اثرات مثبتی بر واجذب این عنصر نشان داد. Fu et al. (2020) جذب و واجذب کادمیم را توسط بیوچارهای بدون خاکستر ارزیابی کردند. آنها نشان دادند که ایزوترم واجذب دارای هیستریزس بین جذب و واجذب است. مکانیزم اصلی جذب کادمیم بیوچارهای بدون خاکستر، یک تعامل پیچیده از واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی بود که عمدتاً شامل جذب الکترواستاتیک، کاتیونی و تبادل لیگاند می‌شود. Nasrabadi et al. (2022) نرخ واجذب کادمیم را در شرایط راکتوری در در غلظت‌های ۰/۲ تا ۱۰ ppm بررسی کردند که به این نتیجه رسیدند که نرخ واجذب کادمیم از رسوبات آلوده در محدوده ۷ تا ۲۹ درصد قرار دارد.

هنگامی که جذب/واجذب بسیار سریع‌تر از سایر فرآیندهای کنترل‌کننده انتقال املاح باشد، فرض تعادل لحظه‌ای برای مدل‌سازی سرنوشت و انتقال قابل قبول خواهد بود. با این وجود، به دلیل شرایط واکنش و دبی جریان متغیر روی بستر رسوبی در رودخانه‌ها، فرض تعادل ممکن است برای واکنش‌های جذب و واجذب فلز مناسب نباشد. بنابراین، مدل‌سازی براساس تعادل لحظه‌ای قادر به توصیف واکنش‌های جذب/واجذب فلز وابسته به زمان در رسوبات نخواهد بود (Putro et al., 2017; Amela et al., 2012; Cheng et al., 2012; Ahmaruzzaman, 2011). بنابراین، برای انجام ارزیابی بهتر ریسک و طراحی روش‌های پاک‌سازی برای مناطق آلوده، درک کمی از سینتیک واکنش‌های جذب و واجذب فلزات سنگین به‌/از رسوبات در شرایط محیطی متفاوت مورد نیاز است. این امر مبنایی برای رفتار دینامیکی بیشتر فلزات سنگین در فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی کوپل شده فراهم می‌کند (Ali et al., 2016). در دهه‌های اخیر، معادلات مختلفی برای سینتیک واجذب فلزات سنگین از جاذب‌ها توسعه یافته است. از مهم‌ترین مدل‌های سینتیک واجذب می‌توان به مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم (Dang et al., 1994)، انتشار سهموی (Khater and Zaghoul, 2002)، انتشار سهموی دوگانه (Dang et al., 1994)، نرخ دوتابیتی (Dang et al., 1994) و الویج ساده (Polyzopoulos et al., 1886) اشاره کرد.

مطالعات زیادی برای ارزیابی مدل‌های سینتیک واجذب انجام شده است؛ از جمله آنها، Krishnamurti et al. (1999) داده‌های سینتیک واجذب کادمیم را توسط نیترات آمونیوم (NH_4NO_3) و کلرید آمونیوم (NH_4Cl) از خاک‌های کشور کانادا گزارش کردند. آنها نشان دادند که سینتیک واجذب با استفاده از مدل پخشیدگی سهموی بهترین توصیف را دارد. Khater and Zaghoul (2002) نتیجه گرفتند که توابع توانی، انتشار سهموی و مدل مرتبه اول بهترین معادلات برازش شده برای توصیف واجذب مس بودند. Ghasemi Fasaei et al. (2006) نتیجه گرفتند که نرخ دوتابیتی و الویج ساده بهترین معادلات برازش شده برای توصیف واجذب مس از خاک‌های بسیار آهکی جنوب ایران بودند. Reyhanitabar and Karimian (2008) سینتیک واجذب مس را با DTPA از ۱۲ خاک آهکی مرکز ایران به‌صورت آزمایشگاهی بررسی کردند. آنها نشان دادند که معادلات نرخ دوتابیتی و الویج ساده بهترین معادلات در میان هفت مدل سینتیک بررسی شده بودند. Yongkui and Dingyong (2008) نتیجه گرفتند که معادلات نرخ دوتابیتی و الویج ساده برای توصیف فرآیندهای جذب و واجذب جیوه در خاک‌ها قابل استفاده بودند. Esfandbod et al. (2010) سینتیک واجذب Cd را از ۱۵ نمونه خاک سطحی آلوده به Cd جمع‌آوری شده از شمال ایران با طیف وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که معادلات نرخ دوتابیتی، پخشیدگی سهموی و الویج ساده بهترین معادلات در میان پنج مدل سینتیک استفاده شده بودند. Reyhanitabar and Gilkes (2010) سینتیک واجذب روی (Zn) توسط DTPA را از ۱۲ خاک آهکی با استفاده از نمونه‌های خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) بررسی کردند. آنها نتیجه گرفتند که معادلات مرتبه صفر، اول، دوم، سوم، پخشیدگی سهموی و الویج ساده سینتیک واجذب روی را به‌خوبی توصیف نمی‌کنند. بهترین مدل برای توصیف داده‌های واجذب برای همه خاک‌ها، معادله نرخ نمایی ($q = at^b$) بود. Mohammadi et al. (2018) سینتیک واجذب همزمان PAHs و فلزات سنگین (سرب، نیکل و روی) را از خاک‌های کاتولینیت مصنوعی آلوده با محتوای مواد آلی متفاوت ارزیابی کردند. داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های سینتیک واجذب با چهار مدل سینتیک شامل معادله شبه مرتبه دوم، تابع توانی تجربی، الویج و پخشیدگی سهموی برازش شدند. ضریب همبستگی معادله شبه مرتبه دوم بالاتر از سایر مدل‌ها بود. Nasrabadi et al. (2022) در مطالعه خود در زمینه بررسی آزمایشگاهی اثر غلظت و آشفتگی جریان بر نرخ واجذب کادمیم از رسوبات رودخانه‌ای، مدل‌های سینتیک واجذب شامل مدل مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، پخش سهموی، پخش سهموی دوگانه، نرخ دوتابیتی و الویج ساده را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که مدل‌های الویج ساده ($R^2 = 0/9925$)، پخشیدگی سهموی دوگانه ($R^2 = 0/9907$)، نرخ دوتابیتی ($R^2 = 0/98$) و مدل پخش سهموی ($R^2 = 0/877$) برتری نسبی دارند.

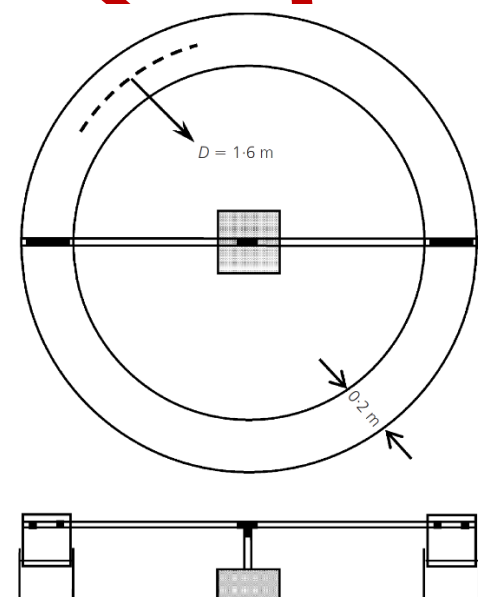
اگرچه مطالعات زیادی در مورد جذب/واجذب فلزات سنگین انجام شده است، هنوز شکاف‌هایی مطالعاتی برای پُر کردن وجود دارد. به عنوان مثال، هنوز مشخص نیست که چگونه سرعت جریان جریان می‌تواند نرخ‌های واجذب کادمیم را در غلظت‌های مختلف کنترل کند. بنابراین،

در مقایسه با مطالعات متعدد در مورد واجذب فلزات سنگین از رسوبات، مطالعات نسبتاً کمی به بررسی سینتیک واجذب کادمیم از رسوبات رودخانه‌ای (به‌ویژه رودخانه کرج به عنوان یک مطالعه موردی) پرداخته‌اند و حتی تعداد کمتری اثر آشفستگی جریان را به‌عنوان یک پدیده معمول در رودخانه‌های طبیعی بر نرخ واجذب تعیین کرده‌اند. همچنین به‌تقریب تمامی مطالعات تاکنون در شرایط راکتوری به بررسی پدیده‌های جذب و واجذب پرداخته‌اند و تاکنون هیچ مطالعه‌ای در یک کانال روباز، که شرایط جریان در آن شبیه به جریان در یک رودخانه باشد، انجام نشده است. علاوه بر این، در این تحقیق، سینتیک واجذب با استفاده از هشت مدل توسعه یافته در منابع ارزیابی شد. یافته‌های این مطالعه ممکن است برای پیش‌بینی کارایی روش‌های پاکسازی آلودگی فلزات سنگین در رودخانه‌ها مفید باشد. بنابراین اهداف کلی مطالعه حاضر عبارت‌اند از: ۱- بررسی عوامل مؤثر بر واجذب کادمیم (غلظت آلودگی و سرعت جریان) در یک کانال روباز و ۲- ارزیابی مدل‌های سینتیک مختلف در توصیف واجذب کادمیم.

مواد و روش‌ها

کانال آزمایشگاهی

در این مطالعه از یک فلوم دایره‌ای شکل با قطر متوسط $1/6$ متر، عرض $0/2$ متر و عمق $0/15$ متر استفاده شده است (شکل ۱). این فلوم روی یک سکوی ثابت با ابعاد 2×2 متر مربع قرار گرفته بود. جریان آب و رسوب درون فلوم توسط دو پدال چرخان ایجاد می‌شود (نصرآبادی، ۱۳۹۵).



شکل ۱. پلان و تصویری از فلوم دایره‌ای مورد استفاده برای انجام آزمایشات

نمونه‌های رسوب از بستر رودخانه کرج از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری در مناطقی که سرعت جریان آب کم بود و رسوب‌گذاری اتفاق افتاده بود برداشته شدند. پس از انتقال رسوبات به آزمایشگاه، ذرات با قطر متوسط $0/54$ میلی‌متر با استفاده از الک استاندارد ۲۰۰ تراش باقیمانده بین الک‌های شماره ۳۰ و ۴۰ جدا و با آب مقطر شسته شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 10.5 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب مشخصات دانه‌بندی رسوبات و همچنین نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه‌های رسوبات ارائه شده است.

جدول ۱. توزیع اندازه ذرات رسوب

σ_g	d_g	CC	CU	D_{90}	D_{60}	D_{50}	D_{30}	D_{10}
$1/13$	$0/52$	$0/98$	$1/33$	$0/6$	$0/54$	$0/53$	$0/485$	$0/44$

جدول ۲. نتایج آزمایش XRD بر روی رسوبات

Constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	S	L.O.I	OM
% By weight	۵۴	۱۴/۴	۷/۵	۰/۷	۶/۴	۳	۱/۹	۳	۰/۳	< ۱	۰/۲	-	۸/۳۴	< ۱

تهیه رسوبات آلوده به کادمیم

به‌طور کلی تاکنون دو روش بررسی پدیدهٔ واجذب کادمیم گزارش شده است. در گروه نخست، کادمیم به‌صورت مصنوعی به رسوبات اضافه می‌شود و پس از به تعادل رسیدن جذب کادمیم، میزان واجذب کادمیم جذب‌شده با استفاده از نمک‌های غیرآلی تعیین می‌شود. این گروه از مطالعه‌ها به‌طور معمول نشان داده‌اند که جذب و واجذب کادمیم واکنش‌های برگشت‌پذیری هستند (پیوند فیزیکی). در گروه دوم نمونه‌های رسوب از محل‌هایی که از مدت‌ها قبل در صحرا یا رودخانه آلوده شده‌اند، جمع‌آوری می‌شوند. این نوع مطالعه‌ها اغلب نشان داده‌اند که این دو فرایند برگشت‌ناپذیر هستند و پدیده هیسترسیس یا پسماند مشاهده می‌شود (پیوند شیمیایی). یک تفسیر احتمالی برای واجذب آرام این است که واکنش جذب شیمیایی به‌طور معمول نیازمند انرژی فعال‌سازی بیشتر در جهت واجذب نسبت به جذب است (Mcbride et al., 2000). بنابراین مقدار برگشت‌پذیری بیشتر به سازوکار جذب بستگی دارد (Shirvani et al., 2006).

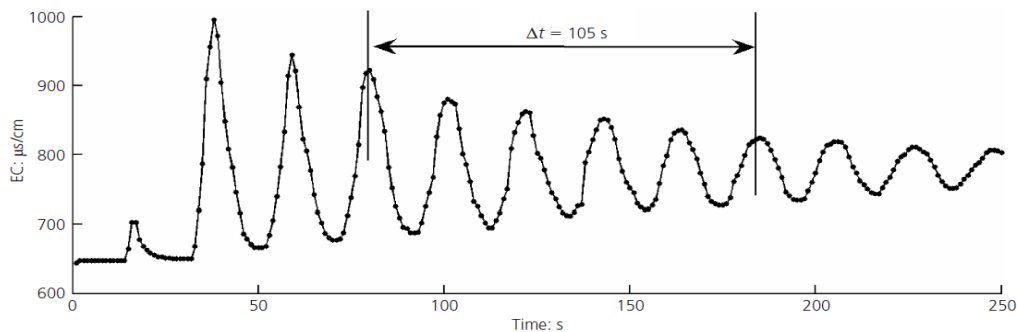
در این مطالعه، از روش اول استفاده شده است و رسوبات به‌صورت مصنوعی در فلوم دایره‌ای به کادمیم آلوده شدند. برای این منظور، محلول کادمیوم با غلظت‌های ۰/۱۵، ۰/۴۶، ۰/۷۷ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر به جریان با غلظت رسوب ۲۰ گرم بر لیتر (۲۶۰۰ گرم رسوب در ۱۳۰ لیتر حجم کل آب) اضافه شدند. در این مرحله از آزمایش‌ها، ابتدا محلول کادمیوم در فلوم تزریق شد. سپس این محلول در کل فلوم پخش شد تا زمانی که غلظت آن در تمام نقاط یکسان شود. در طول آزمایش، pH محلول به‌میزان 7.5 ± 0.1 ثابت نگه داشته شد که این کار با استفاده از محلول‌های رقیق HNO₃ و NaOH انجام شد. هدایت الکتریکی (EC) سیستم نیز با استفاده از کلرید سدیم (NaCl) به مقدار 800 ± 10 میکروزیمنس بر سانتی‌متر تنظیم شد. این مقادیر pH و EC به گونه‌ای انتخاب شدند که تا حد امکان به شرایط آب رودخانه کرج نزدیک باشند. علاوه بر این، تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شدند که دمای آن با استفاده از دو گرم‌کن آکواریوم ۳۰۰ وات تنظیم شد. جریان فلوم دایره‌ای با دو سرعت ثابت ۶ و ۱۰ دور در دقیقه برقرار می‌شد. پس از قرار گرفتن رسوبات در معرض غلظت‌های مختلف کادمیم به مدت ۱۲ ساعت برای اطمینان از میزان کادمیم جذب‌شده، یک نمونه از محلول روبی گرفته شد و مابقی محلول از روی رسوبات جدا شد. پس از تنظیم دما، pH و EC، آزمایش با برداشتن نمونه‌های ۵ میلی‌لیتری در فواصل زمانی مشخص (۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ و ۷۲۰ دقیقه) از یک نقطه مشخص در مرکز فلوم آغاز شد. این نمونه‌ها بلافاصله برای تجزیه و تحلیل کادمیوم توسط دستگاه ICP-OES به آزمایشگاه منتقل شدند. در پایان، رسوبات به آرامی از داخل فلوم دایره‌ای جدا شدند و به مدت یک هفته در دمای محیط آزمایشگاه قرار داده شدند تا در دمای محیط خشک شوند. سپس تمام نمونه‌ها برای استفاده‌های بعدی در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند. مقدار کادمیم محلول موجود در هر نمونه اندازه‌گیری شده و براساس آن مقدار فلز سنگین جذب‌شده در واحد وزن رسوب در هر زمان از روابط زیر تعیین می‌شود:

$$q_t = \frac{C_0 - C}{W} V \quad \text{(رابطه ۱)}$$

$$\text{Adsorption}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{(رابطه ۲)}$$

در این روابط، q_t مقدار فلز سنگین در واحد جرم رسوب در زمان t برحسب میکروگرم بر گرم، C_0 و C به ترتیب غلظت محلول در زمان‌های ۰ و t برحسب میکروگرم بر لیتر، V حجم آب برحسب لیتر (۱۳۰ لیتر) و W وزن خشک برحسب گرم (۲۶۰۰ گرم) است. با این روش، ۴ نمونه رسوب آلوده به کادمیم با غلظت‌های مختلف تهیه شده است که برای آزمایش‌های واجذب قابل استفاده است.

در این پژوهش، با توجه به اینکه در این فلوم دایره‌ای امکان نصب ابزار اندازه‌گیری سرعت (مولینه، ADV و ...) وجود نداشت، از سرعت انتقال نمک برای برآورد سرعت متوسط استفاده شد. برای این منظور، سرعت متوسط با نصب EC متر در یک نقطه از کانال و اندازه‌گیری تغییرات زمانی غلظت نمک (گام زمانی یک ثانیه) برآورد شده است. در شکل ۲ نمودار تغییرات زمانی غلظت نمک مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه ابر آلودگی با سرعتی برابر با سرعت جریان در داخل کانال حرکت می‌کند، بنابراین فاصله بین دو قله نشان‌دهنده مدت زمان یک دور چرخش آب آلوده درون کانال است. برای مثال، زمان معادل ۵ دور زدن توده ماده آلوده ۱۰۵ ثانیه است. بنابراین سرعت متوسط جریان با 0.239 متر بر ثانیه است. گفتمی است در این تحقیق سرعت متوسط جریان به‌ازای دور چرخش پدال ۶ rpm معادل 0.18 متر بر ثانیه و برای rpm ۱۰ معادل 0.35 متر بر ثانیه اندازه‌گیری شد.



شکل ۲. روش محاسبه سرعت متوسط جریان در فلوم دایره‌ای با استفاده از ردیابی غلظت نمک

آزمایش‌های واجذب

پیش از شروع آزمایش‌های واجذب فلوم دایره‌ای با ۰/۱ درصد اسید نیتریک (HNO_3) پر می‌شد و به مدت ۱ ساعت برای از بین بردن هرگونه ناخالصی احتمالی شستشو و سپس تخلیه می‌شد. سپس، فلوم به‌طور کامل با آب مقطر تا عمق ۰/۱۳ متر (معادل ۱۳۰ لیتر) پر می‌شد. پیش از شروع آزمایش‌های واجذب، محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم CaCl_2 برای تنظیم هدایت الکتریکی و از محلول رقیق HNO_3 برای تنظیم pH استفاده شد. دلیل استفاده از کلرید کلسیم این است که یون کلسیم دانسیته در واحد سطح زیادی دارد و راحت‌تر جذب می‌شود و در نتیجه به راحتی می‌تواند با فلزهای سنگین دوزافینی رقابت کند. همچنین کلرید کلسیم خاصیت بافری بالایی دارد. پس از تنظیم هدایت الکتریکی به میزان ۷۰۰-۸۰۰ دسی‌زیمنس بر سانتی‌متر و $\text{pH} = 7/5$ ، برای ایجاد غلظت ۲۰ گرم بر لیتر، ۲۶۰۰ گرم از نمونه‌های رسوب آلوده به کادمیم در فلوم دایره‌ای با حجم آب ۱۳۰ لیتر ریخته شد. جریان در فلوم دایره‌ای به مدت ۱۲ ساعت تا رسیدن به تعادل برقرار شد. غلظت یون کادمیم با برداشتن نمونه‌های ۵۰ میلی‌لیتری در فواصل زمانی مشخص (۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، و ۴۸۰ و ۷۲۰ دقیقه) از یک نقطه مشخص در مرکز فلوم اندازه‌گیری شد. این نمونه‌ها بلافاصله برای تجزیه و تحلیل توسط دستگاه ICP-OES به آزمایشگاه منتقل شدند. با این کار مقادیر کادمیم دفع‌شده از وزن واحد رسوبات و غلظت کادمیم محاسبه می‌شود. میزان کادمیم دفع‌شده از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D_s = \frac{CV}{m} \quad \text{رابطه ۳}$$

در این رابطه، D_s مقدار کادمیم دفع‌شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، V حجم محلول اضافه شده (میلی‌لیتر)، C غلظت فلز سنگین زمانی که واجذب به تعادل برسد و m وزن رسوب (گرم) است.

$$R = \frac{D_s}{S} \times 100\% \quad \text{رابطه ۴}$$

در این رابطه، R نرخ واجذب (درصد)، D_s مقدار فلز سنگین دفع‌شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و S مقدار کادمیم جذب‌شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) است.

مدل‌های سینتیک واجذب

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در این پژوهش، ۸ مدل سینتیک واجذب شامل مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، انتشار سهمی، انتشار سهمی دوگانه، نرخ دو ثابت و معادلات الویج ساده مورد ارزیابی قرار گرفت. جدول ۳ جزئیات و پارامترهای هر مدل را نشان می‌دهد.

جدول ۳. مدل‌های سینتیک واجذب مورد استفاده در این تحقیق

ردیف	مدل	معادله	پارامترها
۱	مرتبه صفر	$q_t = q_0 - k_0 t$	k_0 ثابت نرخ مرتبه صفر ($\text{mg Cd kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
۲	مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	k_1 ثابت نرخ مرتبه اول (s^{-1})

3	مرتبه دوم	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} - k_2 t$	k_2 ثابت نرخ مرتبه دوم $[(\text{mg Cdkg}^{-1})^{-1}]$
4	مرتبه سوم	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0^2} - k_3 t$	k_3 ثابت نرخ مرتبه سوم $[(\text{mg Cdkg}^{-1})^{-2}]$
5	پخش سهموی	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	k_p ثابت نرخ پخش $[(\text{mg Cdkg}^{-1})^{0.5}]$
6	پخش سهموی دوگانه	$q'_t = a_1 + k_1 t^{0.5}$ $q_t^n = a_2 + k_2 t^{0.5}$	k_1 و k_2 ثابت سرعت پخشیدگی مرحله اول و دوم $[(\text{mg Cdkg}^{-1})^{0.5}]$
7	نرخ دوثابتی	$q_t = at^b$	a ثابت نرخ واجذب کادمیم اولیه $[(\text{mg Cdkg}^{-1})^{0.5}]$ b ضریب نرخ واجذب
8	الویچ ساده	$q_t = \frac{1}{\beta_s} \ln \alpha_s \beta_s + \frac{1}{\beta_s} \ln t$	α_s نرخ واجذب اولیه کادمیم $(\text{mg Cdkg}^{-1}\text{s}^{-1})$ و β_s ثابت واجذب کادمیم $(\text{mg Cdkg}^{-1}\text{s}^{-1})$

شاخص‌های ارزیابی مدل‌ها

پس از آن، تحلیل آماری به منظور انتخاب بهترین مدل سینتیک واجذب کادمیم از رسوبات انجام می‌شود. به منظور تجزیه و تحلیل دقت مدل با بهترین برازش، ضریب تعیین (R^2)، خطای استاندارد برآورد (SSE)، خطای متوسط نسبی (MAE) به شرح زیر محاسبه شد:

$$R^2 = \left(\frac{\sum q_{\text{cal.}} q_{\text{meas.}}}{\sqrt{\sum q_{\text{cal.}}^2 \sum q_{\text{meas.}}^2}} \right)^2 \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$\text{SSE} = \left[\frac{\sum (q_{\text{cal.}} - q_{\text{meas.}})^2}{N - 2} \right]^{0.5} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\text{MAE} = \frac{\sum \left(\frac{q_{\text{cal.}} - q_{\text{meas.}}}{q_{\text{meas.}}} \right)}{N} \times 100 \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\text{RMSE} = \left[\frac{\sum (q_{\text{cal.}} - q_{\text{meas.}})^2}{N} \right]^{0.5} \quad (\text{رابطه ۸})$$

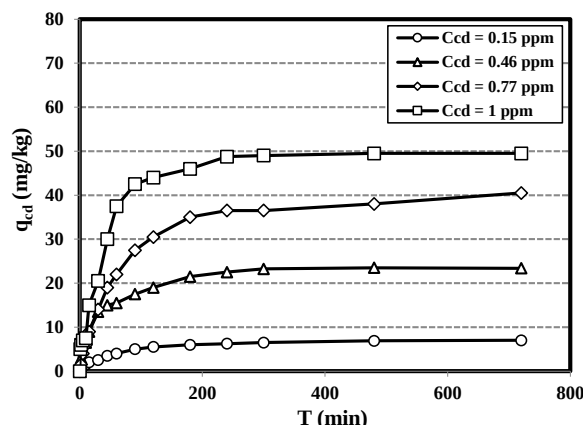
$$\text{KGE} = 1 - \sqrt{(R - 1)^2 + (\beta - 1)^2 + (\gamma - 1)^2} \quad (\text{رابطه ۹})$$

که در آن q_{cal} و q_{meas} به ترتیب مقادیر محاسبه شده و مشاهده شده، N تعداد نمونه، r ضریب همبستگی، β بایاس (سوگیری) و γ تنوع (واریابی) است. ضریب تعیین (R^2) یک پارامتر آماری است که در تحلیل رگرسیون برای ارزیابی میزان برازش مدل به کار می‌رود و هرچه مقدار R^2 به ۱ نزدیک‌تر باشد، نشان می‌دهد که مدل بهتر عمل کرده است و توانایی بیشتری در توضیح واریانس متغیر وابسته دارد. همچنین SSE و MAE کوچک به عنوان معیار برای بهترین مدل‌های برازش استفاده شد. خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) یک پارامتر آماری است که میانگین اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط یک مدل و مقادیر واقعی را اندازه‌گیری می‌کند. این پارامتر به عنوان یک معیار برای ارزیابی عملکرد مدل‌های پیش‌بینی (به ویژه در رگرسیون) استفاده می‌شود. واحد اندازه‌گیری همانند متغیر وابسته (متغیری که پیش‌بینی می‌شود) دارد و مقدار آن می‌تواند از صفر تا بی‌نهایت متغیر باشد. هرچه مقدار RMSE کمتر باشد، نشان‌دهنده دقت بالاتر مدل است. مقدار RMSE برابر با صفر به این معناست که مدل هیچ خطایی نداشته و پیش‌بینی‌ها کاملاً با مقادیر واقعی مطابقت دارند. شاخص کارایی کلاینگ-گوپتا (Kling-Gupta Efficiency یا KGE) برای ارزیابی میزان انطباق داده‌های شبیه‌سازی شده (توسط مدل) با داده‌های مشاهده شده طراحی شده است. مقدار این شاخص از $-\infty$ تا ۱ متغیر است. مقادیر KGE بین ۰/۷ تا ۱ عملکرد خیلی خوب، بین ۰/۶ تا ۰/۷ عملکرد خوب، بین ۰/۵ تا ۰/۶ عملکرد مناسب، بین ۰/۴ تا ۰/۵ عملکرد رضایت‌بخش، و کوچک‌تر از ۰/۴ عملکرد غیررضایت‌بخش را نشان می‌دهند (Mehri et al., 2019; Marashi et al., 2023; Abbaszadeh et al. 2023, 2024; Hassanzadeh and Abbaszadeh., 2023; Hassanzadeh et al. 2024).

نتایج

نتایج آزمایش‌های جذب سطحی

همان‌طور که گفته شد، برای تهیه رسوبات آلوده به کادمیم، ابتدا آزمایش‌هایی با استفاده از رسوبات رودخانه‌ای (رودخانه کرج) در یک فلوم دایره‌ای انجام شده است. در این آزمایش‌ها شرایط محیطی متناظر با این شرایط در یک رودخانه طبیعی تنظیم شده است. برای این منظور، آزمایش‌ها در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد، هدایت الکتریکی ۷۰۰-۸۰۰ و اسیدیته ۷/۵ انجام شده‌اند. در شکل ۳ مقادیر جذب کادمیم توسط رسوبات رودخانه‌ای در غلظت‌های مختلف کادمیم نشان داده شده است.



شکل ۳. نتایج آزمایش‌های جذب سطحی برای آلوده کردن رسوبات

همان‌طور که در شکل بالا مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کادمیم در محلول، میزان جذب در واحد جرم رسوبات افزایش می‌یابد. این در حالی است که درصد کادمیم حذف‌شده از محلول نیز با افزایش غلظت افزایش یافته است. به‌طوری که با افزایش غلظت کادمیم از ۱۵۰ به ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر، میزان جذب از ۷ به ۴۹/۵ میلی‌گرم در هر واحد جرم رسوبات افزایش می‌یابد، و درصد حذف کل رسوبات از ۸۷/۵ به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، غلظت باقیمانده کادمیم با محور زمان موازی می‌شود، به طوری که هیچ تغییر قابل توجهی در غلظت کادمیم پس از ۵ ساعت رخ نمی‌دهد. می‌توان گفت که این زمان، زمان رسیدن به تعادل است که مستقل از غلظت کادمیم و غلظت رسوبات در جریان است.

در جدول ۴ نتایج جذب سطحی کادمیم در انتهای هر آزمایش به همراه درصد جذب سطحی نشان داده شده است. برای آگاهی از اینکه رسوبات به چه میزان آلوده شده‌اند، ابتدا با استفاده از رابطه $q = (C - C_0)V/W$ میزان کادمیم جذب‌شده بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم محاسبه می‌شود. این مقادیر برای غلظت‌های ۰/۱۵، ۰/۴۶، ۰/۷۷ و ۱ ppm به ترتیب برابرند با: ۷، ۲۳/۴، ۴۰/۵ و ۴۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است.

جدول ۴. نتایج جذب سطحی کادمیم توسط رسوبات در فلوم دایره‌ای

	C ₀ (ppb)	C _e (mg/lit)	Sorption (%)	q _e (mg/kg)
C ₁ = 0.15 ppm	۱۶۰	۲۰	۸۷/۵	۷
C ₂ = 0.46 ppm	۵۳۰	۶۲	۸۸/۳	۲۳/۴
C ₃ = 0.77 ppm	۹۱۰	۱۰۰	۸۹/۰۱	۴۰/۵
C ₄ = 1 ppm	۱۱۰۰	۱۱۰	۹۰	۴۹/۵

پس از اینکه رسوبات به طور مصنوعی آلوده شدند، فرایند واجذب کادمیم از آنها در غلظت‌های مختلف آغاز شد. به این ترتیب که مقدار ۲۶۰۰ گرم رسوب بستر فلوم دایره‌ای که با ۱۳۰ لیتر آب مقطر پر شده است محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم ریخته شد و میزان واجذب کادمیم در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد.

در جدول ۵ نتایج اندازه‌گیری واجذب کادمیم در غلظت‌های مختلف ارائه شده است. همان‌طور که در شکل و جدول زیر مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کادمیم، میزان واجذب آن از رسوبات نیز افزایش یافته است. به طوری که درصد واجذب کادمیم (R) برای غلظت‌های کم تا حدود ۱۰/۷ درصد و با افزایش میزان آلودگی کادمیم، میزان درصد رهاسازی کادمیم به ۳۰ درصد می‌رسد.

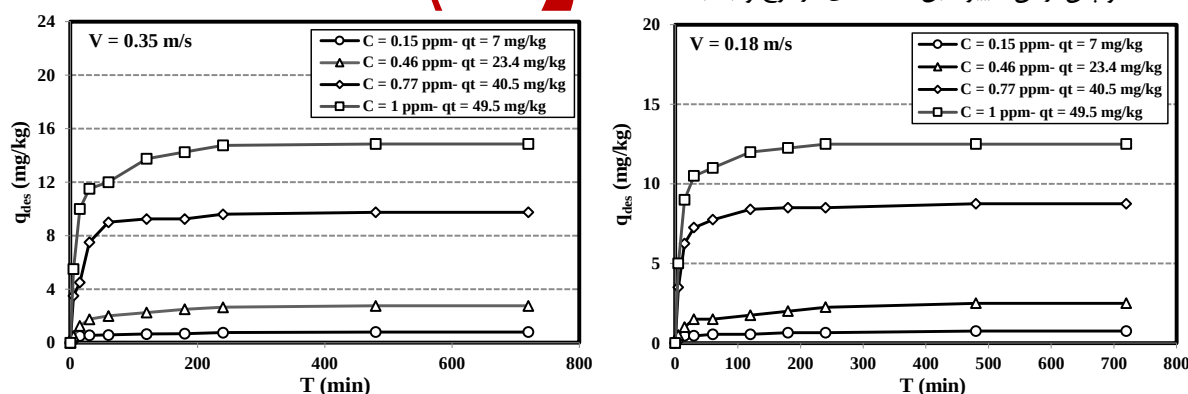
جدول ۵. مقادیر کادمیم جذب و واجذب شده به همراه درصد واجذب در غلظت‌های مختلف

V (m/s)	C (ppm)	q _{cd} (mg/kg)	D _s (mg/kg)	R (%)
۰/۱۸	۱۵۰	۷	۰/۷۵	۱۰/۷
	۴۶۰	۲۳/۴	۲/۵	۱۰/۶۸
	۷۷۰	۴۰/۵	۸/۷۵	۲۱/۶
	۱۰۰۰	۴۹/۵	۱۲/۵	۲۵/۲۵
۰/۳۵	۱۵۰	۷	۰/۸	۱۱/۴۲
	۴۶۰	۲۳/۴	۲/۷۵	۱۱/۷۵
	۷۷۰	۴۰/۵	۹/۷۵	۲۴/۰۷
	۱۰۰۰	۴۹/۵	۱۴/۸۵	۳۰

اثر غلظت آلودگی بر نرخ واجذب

در شکل ۴ نتایج میزان واجذب کادمیم از رسوبات آلوده به ازای غلظت‌های مختلف ۰/۱۵، ۰/۴۶، ۰/۷۷ و ۱ میلی گرم بر لیتر ارایه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی آزادسازی کادمیم در تمام نمونه‌های رسوبات شامل یک مرحله سریع (سرعت زیاد) کوتاه‌مدت و یک مرحله کند (سرعت کم) طولانی‌مدت است که از ابتدا شروع و تا پایان ادامه دارد و به احتمال زیاد نشان‌دهنده تفاوت در مکان آزادسازی در دو مرحله (مثل سطوح خارجی و داخلی خاکدانه‌ها) یا آزادسازی کادمیم از ترکیبات مختلف جذب‌کننده است که با انرژی متفاوتی کادمیم را جذب کرده‌اند.

شکل ۴ نشان می‌دهد که واجذب اولیه کادمیم از این رسوبات یک فرایند سریع است. بیشتر کادمیم قابل‌واجذب در حدود ۰/۵ ساعت از رسوبات دفع شده است، اگرچه مقداری از فرایند واجذب تا پایان آزمایش هنوز در حال پیشرفت است. این روند نشان داد که دو سازوکار متفاوت نرخ واجذب کادمیم را کنترل می‌کنند. به احتمال زیاد در ۰/۵ ساعت اولیه واجذب کادمیم از سطوح داخلی یا خارجی تجمع‌های ریز رخ داده است. قابلیت واجذب کمتر ممکن است به دلیل به دام افتادن کادمیم درون شکاف‌ها در ساختار ذرات رسوب یا به دلیل جذب سطحی ویژه بر محل‌های با انرژی زیاد در رسوبات باشد. یافته‌های (Dang et al. (1994 در زمینه سینتیک واجذب روی نشان داده است که بیشتر واجذب روی در طول ۴ ساعت رخ داده است. نتایج Nasrabadi et al. (2022 نشان داد که بیشتر کادمیم در ۲۰۰ دقیقه اول آزمایش از رسوبات آزاد شدند و پس از آن تغییر قابل‌ملاحظه‌ای در نرخ واجذب مشاهده نشد.

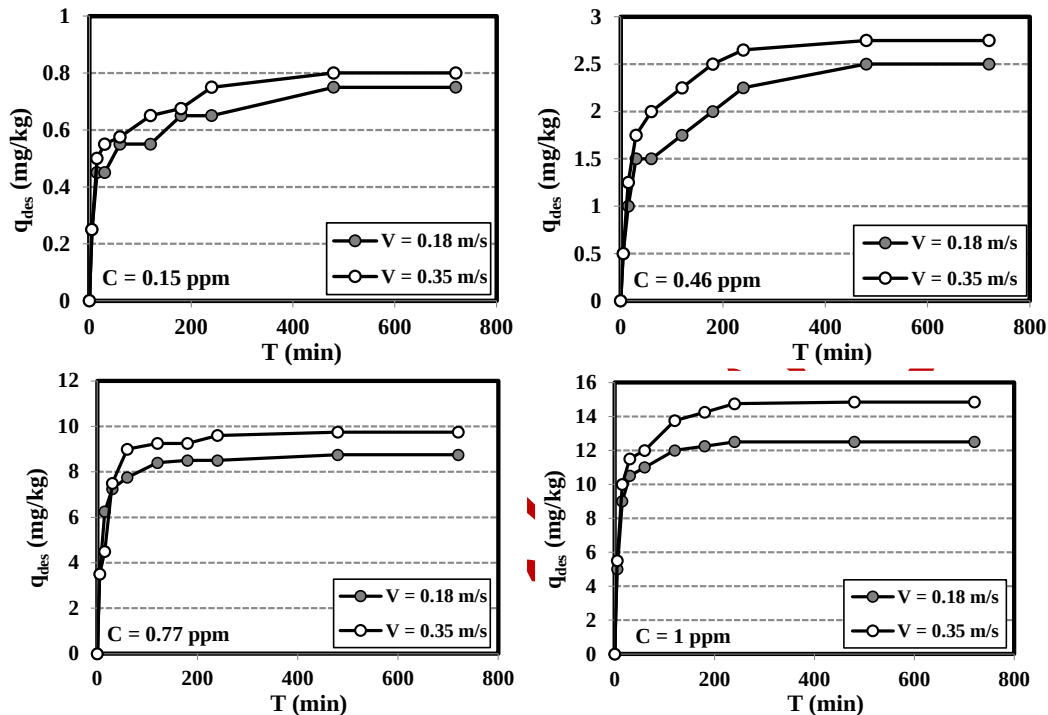


شکل ۴. میزان واجذب کادمیم از رسوبات آلوده به ازای غلظت‌های مختلف

همچنین در شکل ۴ مشاهده می‌شود که زمان رسیدن فرایند واجذب کادمیم به تعادل، در حدود ۲ ساعت است و از آن به میزان واجذب به مقدار ثابتی می‌رسد. ناچیز بودن میزان واجذب کادمیم بیانگر پیوند قوی و مستحکم یون کادمیم با ذرات رسوب است. همان‌طور که در بخش پیشین اشاره شد، نتیجه قابل پیش‌بینی در مطالعاتی که رسوبات به‌صورت مصنوعی آلوده می‌شوند این است که جذب و واجذب کادمیم فرایندهای برگشت‌پذیری هستند (پیوند فیزیکی). اما نتایج آزمایش‌های این تحقیق نشان داد که بیشتر ذرات رسوب و کادمیم پیوند قوی از نوع شیمیایی با هم برقرار کرده‌اند. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که فرایندهای جذب و واجذب فلزهای سنگین توسط رسوبات رودخانه کرج برگشت‌ناپذیر هستند.

اثر سرعت جریان بر واجذب

با توجه به اینکه در رودخانه‌ها و آب‌های سطحی، تلاطم می‌تواند نقش مهمی در واجذب و آزادسازی فلزهای سنگین از رسوبات داشته باشد، در این تحقیق، فرایند واجذب به ازای دو سرعت ۰/۱۸ و ۰/۳۵ متر بر ثانیه بررسی شد. سرعت جریان با تغییر دور چرخش پدال در فلوم دایره‌ای تغییر داده شد. گفتنی است با افزایش سرعت از ۰/۱۸ و ۰/۳۵ متر بر ثانیه (افزایش تلاطم جریان) دمای محلول تغییر محسوس و قابل توجهی نکرد. در شکل ۵ واجذب کادمیم در سرعت‌های مختلف جریان با هم مقایسه شده‌اند.



شکل ۵. میزان واجذب کادمیم از رسوبات آلوده به ازای غلظت‌های مختلف

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت جریان، میزان واجذب کادمیم نیز به میزان ناچیزی افزایش یافته است (جدول ۵). همچنین در غلظت‌های کم، میزان اختلاف واجذب کادمیم در هر دو سرعت جریان بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. یکی از تفاوت‌های اساسی در حرکت رسوبات در دو سرعت ۰/۱۸ و ۰/۳۵ متر بر ثانیه این بود که در سرعت ۰/۱۸ متر بر ثانیه رسوبات به آستانه حرکت نرسیده بودند و تقریباً در کف فلوم ساکن بودند. این درحالی است که در سرعت ۰/۳۵ متر بر ثانیه رسوبات به‌طور کامل در مسیر حرکت می‌کردند و غلتش و لغزش زیادی داشتند. در نتیجه افزایش سرعت جریان و در نتیجه افزایش آشفته‌گی سبب افزایش برخورد ذرات رسوبات با یکدیگر می‌شود و در نتیجه مقدار کادمیم بیشتری از رسوبات رها خواهد شد. این نتایج نشان می‌دهند که در رودخانه‌های فصلی که همواره جریان‌های سیلابی در آنها جریان دارند، تلاطم ناشی از سیلاب می‌تواند سبب رهاسازی فلزهای سنگین از رسوبات به جریان شوند. این پدیده برای رسوبات آلوده تجمع‌یافته در بالادست مخازن سدها نیز قابل توجه است.

بررسی مدل‌های سینتیک واجذب

مدل‌های سینتیک واجذب کادمیم در فصل دوم معرفی شدند. در این رساله این معادله‌ها با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی بررسی و ارزیابی می‌شوند. تا به حال پژوهشگران زیادی این مدل‌ها را بررسی کرده‌اند و به تقریب تمامی آنها چهار مدل اول را بسیار نامناسب و نادرست توصیف کرده‌اند. نتایج این تحقیق نیز مؤید این نکته است. در جدول ۶ نحوه خطی‌سازی معادله‌های سینتیک واجذب ارائه شده است.

جدول ۶- نحوه خطی‌سازی معادله‌های سینتیک واجذب

ردیف	مدل	معادله	ترسیم نمودار
------	-----	--------	--------------

ترسیم q_t در مقابل t	$q_t = q_0 - k_0 t$	مرتبه صفر	۱
ترسیم $\ln q_t$ در مقابل t	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	مرتبه اول	۲
ترسیم $1/q_t$ در مقابل t	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} - k_2 t$	مرتبه دوم	۳
ترسیم $1/q_t$ در مقابل t	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0^2} - k_3 t$	مرتبه سوم	۴
ترسیم q_t در مقابل $t^{0.5}$	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	پخش سهموی	۵
ترسیم q_t در مقابل $t^{0.5}$	$q'_t = a_1 + k_1 t^{0.5}$ $q_t^n = a_2 + k_2 t^{0.5}$	پخش سهموی دوگانه	۶
ترسیم q_t در مقابل t	$q_t = at^b$	نرخ دوتابیتی	۷
ترسیم q_t در مقابل $\ln t$	$q_t = \frac{1}{\beta_s} \ln \alpha_s \beta_s + \frac{1}{\beta_s} \ln t$	الویج ساده	۸

در جدول ۷ مقادیر پارامترهای برآوردی به روش‌های مختلف در آزمایش‌های واجذب کادمیم از رسوبات در ۸ مدل مورد مطالعه ارایه شده است. همچنین در جدول ۸ نتایج محاسبه شاخص‌های ارزیابی مدل‌های سینتیک واجذب ارایه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همان‌طور که مشاهده می‌شود، معادله‌های مرتبه صفر تا مرتبه سوم خطای زیادی در برآورد مقدار واجذب دارند. از سوی دیگر، در حداکثر غلظت کادمیم، مدل‌های پخش سهموی دوگانه (با $R^2 = ۰/۸۹۶$ ، $SSE = ۱/۲۶$ ، $RMSE = ۰/۹۴$ و $KGE = ۰/۸۱۴$)، نرخ دوتابیتی (با $R^2 = ۰/۷۳۷$ ، $SSE = ۱/۷۲$ ، $RMSE = ۱/۲۸۶$ و $KGE = ۰/۸۴۷$) و پخش سهموی (با $R^2 = ۰/۹۹$ ، $SSE = ۵/۷۶$ ، $RMSE = ۴/۳$ و $KGE = ۰$) مدل‌های مناسبی برای برآورد نرخ واجذب هستند، ولی پس از محاسبه خطای متوسط نسبی (MAE) مشاهده گردید که مدل پخش سهموی دوگانه با خطای متوسط ۷/۰۲ درصد بهتر از دو مدل نرخ دوتابیتی (با خطای متوسط ۱۰ درصد) و پخش سهموی (با خطای متوسط ۵۷ درصد) است.

جدول ۷. مقادیر پارامترهای برآوردی به روش‌های مختلف در آزمایش‌های واجذب کادمیم از رسوبات

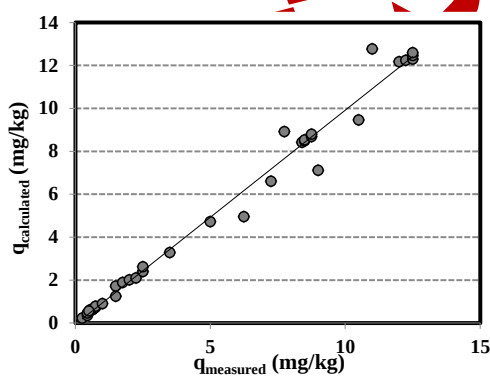
مدل	پارامتر	غلظت (mg/kg)			
		۴۹/۵	۴۰/۵	۲۳/۴	۷
مرتبه صفر	k_0	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۷
	q_0	۰/۳۷۶	۱/۰۴۹	۵/۵۶	۸۱/۰۷
مرتبه اول	k_1	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۵
	q_0	۰/۴۳۶	۱/۱۵۸	۶/۳۸۹	۹/۱۹
مرتبه دوم	k_2	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۷
	q_0	۰/۴۱۶	۱/۰۳۱	۶/۰۴۷	۸/۶۸۵
مرتبه سوم	k_3	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۷
	q_0	۰/۶۴۵	۱/۰۱۵	۲/۴۵۹	۲/۹۴۷
پخش سهموی	k_p	۰/۰۲۳	۰/۰۸۷	۰/۲۴۲	۰/۳۴۷
	q_0	۰/۲۵۴	۰/۶	۴/۱۵۲	۵/۹۷۷
پخش سهموی دوگانه	a_1	۰/۰۶۹	۰/۲۱	۱/۰۲	۱/۴۶
	k_1	۰/۰۷	۰/۰۸۵	۰/۹۹	۱/۴۵۲
	a_2	۰/۰۱۱۸	۰/۰۴۵	۰/۰۲۳	۰/۰۲۶۲
	k_2	۰/۴۶	۱/۳۸۷	۸/۱۶۲	۱۱/۸۸
نرخ دوتابیتی	a	۰/۲۲۱	۰/۴۱	۳/۶۳۸	۵/۲۱۶
	b	۰/۱۹۸	۰/۳	۰/۱۵۵	۰/۱۵۶
الویج ساده	α_s	۱۰/۸۳	۴/۰۹۶	۶۱۴/۱۹	۳۹۴۱۱

β_s	۰/۰۹۶	۰/۴۰۸	۰/۹۵۵	۱/۳۷۴
-----------	-------	-------	-------	-------

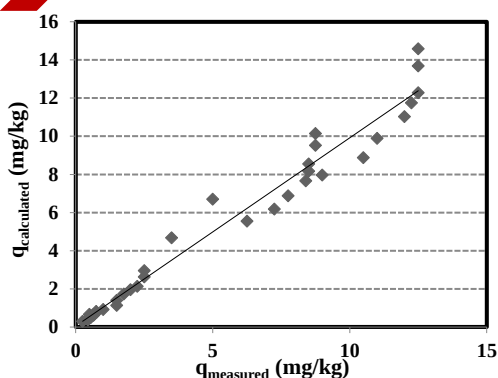
جدول ۸. مقادیر شاخص‌های آماری محاسبه شده برای ارزیابی عملکرد مدل‌های سینتیک واجذب در غلظت‌های مختلف

۴۹/۵				۴۰/۵				۲۳/۴				۷				مدل سینتیک واجذب
KGE	RMSE	SE	R ²	KGE	RMSE	SE	R ²	KGE	RMSE	SE	R ²	KGE	RMSE	SE	R ²	
۰/۵۵۹	۲/۲۵۴	۳/۰۲۴	۰/۳۳۱	۰/۵۷۱	۱/۵۵۳	۲/۰۸۳	۰/۳۴۲	۰/۷۹۸	۰/۴۰۵	۰/۵۴۳	۰/۶۵۹	۰/۷۸۸	۰/۱۰۶	۰/۱۴۲	۰/۶۵۴	مرتب‌بندی صفر
-۰/۰۱	۲/۸۳۳	۳/۸۰۱	۰/۹۸۵	-۰/۰۱	۰/۹۶۸	۲/۶۴۱	۰/۹۸۵	-۰/۰۵	۰/۸۵۱	۱/۱۴۲	۰/۹۴۳	-۰/۰۲	۰/۱۹۷	۰/۲۶۴	۰/۹۶۷	مرتب‌بندی اول
-۱/۱۱	۱۰/۹۴	۱۴/۶۸	۰/۳۳۲	-۱/۱۲	۲/۵۲۸	۱۰/۱	۰/۳۴۴	-۱/۱۳	۱/۵۴	۱/۵۸۶	۰/۷۷۲	-۳/۰۲	۱/۲۳۶	۱/۶۴۵	۰/۸۷۹	مرتب‌بندی دوم
-۱/۱۱	۱۰/۹۴	۱۴/۶۸	۰/۳۳۲	-۱/۱۲	۲/۵۲۸	۱۰/۱	۰/۳۴۴	-۱/۱۱	۱/۸۳	۱/۵۸۶	۰/۷۷۲	-۳/۱۱	۱/۲۳۶	۱/۶۴۵	۰/۸۷۹	مرتب‌بندی سوم
۰	۴/۳	۵/۷۶۹	۰/۹۹۶	-۰/۳۲	۶/۸۶۳	۹/۲۰۸	۰/۹۹۶	-۰/۱۳	۱/۸۲	۱/۵۵۵	۰/۹۸۵	-۰/۱۱	۰/۳۳۶	۰/۴۳۷	۰/۹۹۱	پخش سهموی
۰/۸۱۴	۰/۹۴	۱/۲۶۱	۰/۸۹۶	۰/۸۱۲	۰/۶۲۶	۰/۸۳۹	۰/۹۰۷	۰/۹۷۱	۰/۱۴۸	۰/۱۹۸	۰/۹۴۸	۰/۸۸۳	۰/۰۴۸	۰/۰۶۴	۰/۹۲۱	پخش سهموی دوگانه
۰/۸۴۷	۱/۲۸۶	۱/۷۲۵	۰/۷۳۷	۰/۸۵۱	۰/۸۵۸	۱/۱۷۸	۰/۷۴۵	۰/۸۵۶	۰/۲۱۶	۰/۲۸۹	۰/۹۱۸	۰/۹۲۷	۰/۰۴۳	۰/۰۵۱	۰/۹۲۸	نرخ دوتابیتی
۰/۴۴۱	۲/۴۶۷	۳/۳۱	۰/۸۲۷	۰/۴۸۶	۳/۸۶۷	۵/۱۸۸	۰/۸۳۳	-۶/۸۱	۱۰/۹۰۵	۱۴/۶۳	۰/۹۷۵	-۱۳۱	۴۸/۱۶	۶۵/۳۱	۰/۰۹۶	الویج ساده

در شکل‌های ۶ و ۷ مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده توسط مدل‌های پخش سهموی دوگانه و نرخ دوتابیتی به عنوان دقیق‌ترین مدل‌های برآورد نرخ واجذب کادمیم از رسوبات رودخانه‌ای ترسیم شده است.



شکل ۶. مدل پخش سهموی دوگانه برای غلظت‌های مختلف



شکل ۷. نتایج مدل نرخ دوتابیتی برای غلظت‌های مختلف

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نرخ واجذب کادمیم با استفاده از رسوبات به‌طور مصنوعی آلوده شده بررسی گردید. اثر دو عامل غلظت اولیه آلودگی و همچنین سرعت متوسط جریان بر واجذب کادمیم از رسوبات رودخانه کرج در یک فلوام دایره‌ای روباز ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که:

- نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که واجذب اولیه کادمیم از این رسوبات یک فرایند سریع است. بیشتر کادمیم قابل واجذب در حدود ۰/۵ ساعت از رسوبات دفع می‌شوند، اگرچه مقداری از فرایند واجذب تا پایان آزمایش هنوز در حال پیشرفت است.
- نتایج آزمایش‌های این تحقیق نشان داد که بیشتر ذرات رسوب و کادمیم پیوند قوی از نوع شیمیایی با هم برقرار کرده‌اند. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که فرایندهای جذب و واجذب فلزهای سنگین توسط رسوبات رودخانه کرج برگشت‌ناپذیر هستند.
- با افزایش غلظت کادمیم، میزان واجذب آن از رسوبات نیز افزایش یافته است. به طوری که درصد واجذب کادمیم (R) برای غلظت‌های کم تا حدود ۱۰/۷ درصد و با افزایش میزان آلودگی کادمیم، میزان درصد رهاسازی کادمیم به ۳۰ درصد می‌رسد.
- با افزایش سرعت متوسط جریان، میزان واجذب کادمیم نیز افزایش یافته است. هرچند که میزان افزایش در ازای افزایش تلاطم بسیار ناچیز بوده است. همچنین در غلظت‌های زیاد، میزان اختلاف واجذب کادمیم در هر دو سرعت جریان بسیار ناچیز و در حدود ۵ درصد است.
- نتایج بررسی مدل‌های سینتیک واجذب نشان داد که مدل‌های پخش سهموی دوگانه (با $R^2 = ۰/۸۹۶$ ، $SSE = ۱/۲۶$ ، $KGE = ۰/۹۴$ ، $RMSE = ۰/۸۱۴$ و $KGE = ۰/۸۱۴$)، نرخ دوتابیتی (با $R^2 = ۰/۷۳۷$ ، $SSE = ۱/۷۲$ ، $RMSE = ۱/۲۸۶$ و $KGE = ۰/۸۴۷$) و پخش سهموی (با $R^2 = ۰/۹۹$ ، $SSE = ۵/۷۶$ ، $RMSE = ۴/۳$ و $KGE = ۰$)، مدل‌های مناسبی برای برآورد نرخ واجذب هستند، ولی پس از محاسبه خطای متوسط نسبی (MAE) مشاهده گردید که مدل پخش سهموی دوگانه با خطای متوسط ۷/۰۲ درصد بهتر از دو مدل نرخ دوتابیتی (با خطای متوسط ۱۰ درصد) و پخش سهموی (با خطای متوسط ۵۷ درصد) است.

"هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

فهرست منابع

مهدوی مزده، علی. (۱۳۸۸). مدلسازی جذب و انتقال آلودگی فلزات سنگین توسط بارهای رسوبی. رساله دکتری تخصصی. گروه مهندسی آبیاری و آبادانی دانشگاه تهران.

نصرآبادی. محسن. (۱۳۹۵). بررسی آزمایشگاهی، تحلیلی و عددی نقش رسوبات رودخانه‌ای بر فرایندهای انتقال و انتشار فلزهای سنگین. رساله دکتری تخصصی. گروه مهندسی آبیاری و آبادانی دانشگاه تهران.

REFERENCES

- Abbaszadeh, H., Daneshfaraz, R., Sume, V., & Abraham, J. 2024. Experimental investigation and application of soft computing models for predicting flow energy loss in arc-shaped constrictions. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 73(3), 637-661.
- Abbaszadeh, H., Norouzi, R., Sume, V., Kuriqi, A., Daneshfaraz, R., & Abraham, J. 2023. Sill role effect on the flow characteristics experimental and regression model analytical. *Fluids*, 8(8), p. 235.
- Ahmaruzzaman, M. 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci* 166: 36–59.
- Ali, R.M., Hamad, H.A., Hussein, M.M., Malash, G.F. 2016. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecol Eng* 91: 317–332.
- Allen, H.E., Chen, Y.T., Li, Y.M., Huang, C.P. 1995. Soil partition coefficients for Cadmium by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Envir Sci Technol* 29(8): 1887-1891.
- Amela, K., Hassen, M.A., Kerroum, D. 2012. Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana Peel. *Energy Procedia* 19: 286–295.
- Cheng, H., Hu, E., Hu, Y. 2012. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. *J Contam Hydrol* 129–130: 80–90.
- Esfandbod, M., Adhami, E., Rezaei Rashti, C.M., Esfandbod, M. 2010. Kinetics of cadmium desorption from some soils of Iran. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. 1–6 August, Brisbane, Australia, 154-157.
- Fornster, U. and Gottfried, T. W. 1981. Metal pollution in the aquatic environment, 2nd Ed., Berlin: Springer-Verlag.
- Franchi, A., Davis, A.P. 1997. Desorption of cadmium (ii) from artificially contaminated sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 100: 181–196.
- Fu, L., Xu, X., Fu, G., Zhang, R., Liu, H. 2020. Adsorption and desorption characteristics of cadmium ion by ash-free biochars, *Journal of Renewable Materials* 8(7): 801–818, doi:10.32604/jrm.2020.09369.

- Gardiner, J. 1974. The chemistry of cadmium in natural waters. The adsorption of cadmium in river muds and naturally occurring soils. *Water Res* 8: 157-164.
- Ghasemi Fasaie, R., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N., Yasrebi, J., Assad, M.T., Ippolito, J.A. 2006. Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. *Commun Soil Sci Plant Analysis* 37: 797-809.
- Ghoveisi, H., Farhoudi, J., Omid, M.H., Mahdavi Mazdeh, A. 2013. Comparison of Different Methods for Linear Regression of Pseudo Second Order Adsorption Kinetics of Cadmium. *J. Civil Eng. Urban*, 3 (2): 73-76.
- Hart, B.T. 1986. *Water Quality Management - The role of particulate matter in the transport and fate of pollutants*, Water Studies Center, Chisholm Institute of Technology, Melbourne.
- Hassanzadeh, Y. & Abbaszadeh, H. 2023. Investigating Discharge Coefficient of Slide Gate-Sill Combination Using Expert Soft Computing Models. *Journal of Hydraulic Structures*, 9(1), pp.63-80.
- Hassanzadeh, Y. & Abbaszadeh, H. 2023. Investigating Discharge Coefficient of Slide Gate-Sill Combination Using Expert Soft Computing Models. *Journal of Hydraulic Structures*, 9(1), pp.63-80.
- Hassanzadeh, Y., Abbaszadeh, H., Abedi, A., & Abraham, J. 2024. Numerical simulation of the effect of downstream material on scouring-sediment profile of combined spillway-gate. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, jws2024360.
- Huang, S. L. 2003a. Adsorption of cadmium ions onto the Yellow River sediments. *Water Qual. Res. J. Can.* 38 (2), 413–432.
- Huang, S. L. 2003b. Investigation of cadmium desorption from different sized sediments. *J. Environ. Eng. ASCE* 129 (3), 241–247.
- Huang, S. L. and Wan, Z. H. 1995. Present state of experimental research on heavy metal pollutant adsorption-desorption by sediment, *International Journal of Sediment Research*, 10(3), 69–81.
- Huang, S.L., Onyx Wai, W.H., Sheung, Li, Y. 1999. Determination of cadmium ion desorption from non-uniform sediment particles, *Toxicological & Environmental Chemistry* 72(3-4): 195–213.
- Huang, Y., Fu, C., Li, Z., Fang, F., Ouyang, W., Guo, J. 2019. Effect of dissolved organic matters on adsorption and desorption behavior of heavy metals in a water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 185: 109695. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109695.
- Jain, C. K. and Ram, D. 1997b. Adsorption of metal ions on bed sediments, *Hydrol. Sci. J.*, Vol.42, No.5, 713–723.
- Jain, C.K. and Sharma, M. K. 2002. Adsorption of cadmium on bed sediment of river Hindon: adsorption models and kinetics, *Water, Air, and soil pollution*, Vol.137, 1-19.
- Khater, A.H., Zaghoul, A.M. 2002. Copper and zink desorption kinetics from soil: Effect of pH, paper presented in 17th World Conference on Soil science, 14-21 August, Thailand, 47: 1-9.
- Krishnamurti, G.S.R., Cieslinski, G., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J. 1999. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: Implication in cadmium availability. *J Environ Qual* 26: 271–277.
- Landrum P.F., Lee H., Lydy M.J. 1992. Toxicokinetics in aquatic systems: model comparisons and use in hazard assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 11: 1709-1725.
- Li, P., Lang, M., Wang, X.X., Zhang, T.L. 2016. Sorption and desorption of copper and cadmium in a contaminated soil affected by soil amendments. *CLEAN-Soil, Air*, 44(11): 1547-1556. doi:10.1002/clen.201500555
- Li, Z., Man, N., Wang, S., Liang, D. 2015. Selenite adsorption and desorption in main Chinese soils with their characteristics and physicochemical properties. *J Soils Sediments* 15(5): 1150–1158.
- Liu, J., Liu, Y.J., Liu, Y., Liu, Z., Ning Zhang, A. 2018. Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China. *Ecotoxicol Environ Saf* 164: 261–269. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.08.030.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42(5): 489–533. doi:10.1080/10643389.2010.520234.
- Mahdavi Mazdeh, A. 2009. Modeling the absorption and transport of heavy metal pollution by sediment loads. PhD thesis. Department of Irrigation and Reclamation Engineering, University of Tehran. (in Persian)
- Mahdavi, A., Kashefipour, S. M. and Omid, M. H. 2013. *Proc. ICE-Water Management*. 166(3) (2013) 152.
- Mahdavi, A., Omid, M.H. and Ganjali, M.R. 2008. Effect of bed load transport on kinetic sorption in a circular flume. *Proceedings of International Conference on Fluvial Hydraulics, RiverFlow2008*, Cesme-Izmir, Turkey. Kubaba Congress Department and Travel Services, Ankara, Turkey, pp. 2485–2491.
- Marashi, A., Kouchakzadeh, S. & Yonesi, H.A. 2023. Rotary gate discharge determination for inclusive data from free to submerged flow conditions using ENN, ENN–GA, and SVM–SA. *Journal of Hydroinformatics*. 25(4), 1312-1328.
- Mcbride, M. B., Richards, B. K., Steenhuis, T., Russo, J. J., Sauve, S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, 162(7): 487–500.
- Mehri, Y., Soltani, J. & Khashehchi, M. 2019. Predicting the coefficient of discharge for piano key side weirs using GMDH and DGMDH techniques. *Flow Measurement and Instrumentation*, 65, pp. 1-6.

- Mohammadi, A., Saeedi, M., Mollahoseini, A. 2018. Simultaneous desorption and desorption kinetics of phenanthrene, anthracene, and heavy metals from kaolinite with different organic matter content. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 27(3): 200-220. doi: 10.1080/15320383.2017.1339666.
- Nasrabadi, M., Omid, M. H., Mahdavi Mazdeh, A. 2022. Experimental Study of Flow Turbulence Effect on Cadmium Desorption Kinetics from Riverbed Sands, *Environmental Process*, (2022) 9:10. <https://doi.org/10.1007/s40710-022-00558-y>
- Nasrabadi, M., Omid, M.H., Mahdavi Mazdeh, A. 2017. Cadmium adsorption characteristics for Karaj Riverbed Sands. *Journal of Materials and Environmental Sciences* 8(5): 1729-1736.
- Nasrabadi, M., Omid, M.H., Mahdavi Mazdeh, A. 2021. Effect of cadmium sorption by river sediments on longitudinal dispersion, *Water Science & Technology-Water Supply*, doi: 10.2166/ws.2021.368.
- Nasrabadi, M., Omid, M.H., Mazdeh, A., Shahriari, T. 2018. Cadmium adsorption by natural zeolite in a circular flume. *International Journal of Environmental Technology and Management* 21(3-4): 174-189.
- Nasrabadi, M. 2016. Experimental, analytical and numerical study of the role of river sediments on the transport and dispersion processes of heavy metals. PhD thesis. Department of Irrigation and Landscaping Engineering, University of Tehran. (in Persian).
- Neely, B.W., Branson, D.R. and Blau, G.E. 1974. Partition Coefficient to Measure Bioconcentration Potential or Organic Chemicals in Fish. *Environ. Sci. Technol.* 8: 1113-1115.
- Polyzopoulos, N.A., Keramidas, V.Z., Kiosse, H. 1986. Phosphate sorption by some alfisols of Greece as Described by Commonly Used isotherms. *J Soil Sci* 37: 183-189. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900010016x>.
- Putro, J.N., Santoso, S.P., Ismadji, S., Ju, Y.H. 2017. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose—Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. *Microporous Mesoporous Mater* 246: 166–177.
- Reyhanitabar, A., Gilkes, R.J. 2010. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils from Iran. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1–6 August, Brisbane, Australia, 19-22.
- Reyhanitabar, A., Karimian, N. 2008. Kinetics of copper desorption of selected calcareous soils from Iran *American-Eurasian J Agric & Environ Sci* 4(3): 287-293.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., and Najafi, B. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65, 2178-2184.
- Windom, H.I., Byrd, J.T., Smith, R.G., and Huan, F. 1991. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ. Sci. Technol.* 25. 1137-1142.
- Yongkui, Y., Li, L., Dingyong, W. 2008. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils. *Journal of Environmental Sciences*. 20: 1097–1102.

Extended Abstract

Experimental Study and evaluation of kinetic models of cadmium desorption from bed sediment load in a circular Flume

Introduction

The importance of the adsorption and desorption of chemicals between sediment particles and dissolved materials can be examined from different points of view. First, a significant number of pollutants, especially heavy metals, are adsorbed by suspended sediments or bed sediments after entering the waterway. Second, resuspension of sediments due to dredging, tides, floods, or washing of sedimentation basins may cause pollutants to re-enter the waterway. Also, contaminated sediment particles may release heavy metals under some environmental conditions and become a source of secondary pollution (Huang, 2003a, b). Therefore, it is necessary to understand the mechanism of adsorption/desorption of heavy metals by sediments and the parameters affecting it. However, in general, the results have shown that the same factors affect adsorption and desorption, and the desorption capacity of cadmium is controlled by the cadmium adsorption capacity (Loganathan et al., 2012).

Although many studies have been conducted on the adsorption/desorption of heavy metals, there are still gaps in the literature to be filled. For example, it is still unclear how the flow velocity of a stream can control the desorption rates of cadmium at different concentrations. Therefore, compared to the numerous studies on the desorption of heavy metals from sediments, relatively few studies have investigated the cadmium desorption kinetics from river sediments (especially the Karaj River as a case study) and even fewer have determined the effect of flow turbulence, a common phenomenon in natural rivers, on the desorption rate. Also, almost all studies so far have investigated the adsorption and desorption phenomena under reactor conditions, and no study has been conducted in an open channel, where the flow conditions are similar to those in a river. In addition, in this study, the desorption kinetics were evaluated using eight models developed in the literature. The findings of this study may be useful for predicting the efficiency of heavy metal pollution cleanup methods in rivers. Therefore, the overall objectives of the present study are: 1. To investigate the factors affecting cadmium desorption (pollution concentration and flow velocity) in an open channel and 2. To evaluate different kinetic models in describing cadmium desorption.

Methodology

In this study, a circular flume with an average diameter of 1.6 m, a width of 0.2 m, and a depth of 0.15 m was used (Figure 1). This flume was placed on a fixed platform with dimensions of $2 \times 2 \text{ m}^2$. Sediments were artificially contaminated with cadmium in the circular flume. For this purpose, cadmium solutions with concentrations of 0.15, 0.46, 0.77, and 1 ppm were added to the flow with a sediment concentration of 20 g/L. Circular flume flow was maintained at two constant speeds of 6 and 10 rpm. After the sediments were exposed to different concentrations of cadmium for 12 hours to determine the amount of cadmium absorbed, a sample of the supernatant was taken and the remaining solution was separated from the sediments. After adjusting the temperature, pH and EC, the experiment began by taking samples at specific time intervals from a specific point in the center of the flume.

The flume was then completely filled with distilled water to a depth of 0.13 m. Before the desorption experiments began, a 0.01 M solution of calcium chloride CaCl_2 was used to adjust the electrical conductivity and a dilute solution of HNO_3 was used to adjust the pH. After adjusting the electrical conductivity and pH, to create a concentration of 20 g/L, 2600 g of cadmium-contaminated sediment samples were poured into a circular flume with a water volume of 130 L. The flow in the circular flume was maintained for 12 h until equilibrium was reached. The cadmium ion concentration was measured by taking 50 mL samples at specific time intervals (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 480, and 720 min) from a specific point in the center of the flume. These samples were immediately transported to the laboratory for analysis by ICP-OES.

Results and Discussion

The results of adsorption experiments showed that as the cadmium concentration in the solution increases, the adsorption rate per unit mass of sediment increases. Meanwhile, the percentage of cadmium removed from the solution also increased with increasing concentration. It can be said that this time is the time to reach equilibrium, which is independent of the cadmium concentration and the sediment concentration. The time for the cadmium desorption process to reach equilibrium is about 2 hours, and from then the desorption rate reaches a constant value. The negligible amount of cadmium desorption indicates a strong and strong bond between cadmium ions and sediment particles. The predictable result in studies where sediments are artificially contaminated is that cadmium adsorption and desorption are reversible processes (physical bonding). However, the results of the experiments in this study showed that most sediment particles and cadmium have established a strong chemical bond. The results of the experiments show that the adsorption and desorption processes of heavy metals by Karaj River sediments are irreversible.

With increasing flow velocity, the amount of cadmium desorption also increased slightly. Also, at low concentrations, the difference in cadmium desorption at both flow velocities is very small and negligible. One of the main differences in sediment movement at 0.18 and 0.35 m/s was that at 0.18 m/s, the sediments had not reached the threshold of movement and were almost stationary at the bottom of the flume. This is while at 0.35 m/s, the sediments were completely moving in the bed and had a lot of rolling and sliding. As a result, increasing the flow velocity and consequently increasing the turbulence causes an increase in the collision of sediment particles with each other, and as a result, a greater amount of cadmium will be released from the sediments. These results show that in seasonal rivers that always have flood currents flowing in them, the turbulence caused by floods can cause the release of heavy metals from the sediments into the flow. This phenomenon is also significant for contaminated sediments accumulated upstream of dam reservoirs.

Conclusions

The results of experiments showed that the initial desorption of cadmium from sediments is a rapid process. Most of the desorbable cadmium is removed from the sediments in about 0.5 hours, although some of the desorption process is still in progress by the end of the experiment. The results of the experiments in this study showed that most of the sediment and cadmium particles have established a strong chemical bond. The results of the experiments also show that the processes of adsorption and desorption of heavy metals by the sediments of the Karaj River are irreversible.

With increasing cadmium concentration, the rate of its desorption from the sediments has also increased. So that the percentage of cadmium desorption (R) for low concentrations is up to about 10.7 percent, and with increasing cadmium contamination, the percentage of cadmium release reaches 30 percent.

With increasing average flow velocity, the rate of cadmium desorption has also increased. Although the increase in the rate of increase in turbulence has been very small. Also, at high concentrations, the difference in cadmium desorption at both flow rates is very small and about 5%.

The results of the desorption kinetics models showed that the double parabolic diffusion models (with $R^2 = 0.896$ and $SSE = 1.26$), the two-constant rate (with $R^2 = 0.737$ and $SSE = 1.72$) and the parabolic diffusion (with $R^2 = 0.99$ and $SSE = 5.76$) are suitable models for estimating the desorption rate, but after calculating the mean relative error (MAE), it was observed that the double parabolic diffusion model with an average error of 7.02 percent is better than the two constant rate models (with an average error of 10 percent) and the parabolic diffusion (with an average error of 57 percent).

Keywords: Desorption rate, cadmium, river sediments, desorption kinetic model.

Author Contributions

“Conceptualization, M.N. and M.H.O.; methodology and validation, M.N. and M.H.O.; formal analysis, M.N.; investigation, M.N.; resources, M.H.O.; data curation, M.N.; writing—original draft preparation, M.N.; writing—review and editing, M.H.O.; visualization, M.N.; supervision, M.H.O.;

All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.”

Data Availability Statement

Not applicable

Acknowledgements

The authors would like to thank all participants of the present study.

Ethical considerations

The study was approved by the Ethics Committee of the Arak University. The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.