

# Application of Optimum Sodium Ferrate in Zayandehrud River Water Turbidity Removal (Normal and High Turbidity)

H. Momtazpour<sup>1</sup>, A.A. Azimi<sup>2</sup>, S. Jorfi<sup>3</sup>, T. Tabatabaei<sup>4</sup>, A. Pazira<sup>4</sup>

1. PhD Student, Dept. of Environmental Engineering, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran  
(Corresponding Author) hmen1394@gmail.com
2. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
4. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

(Received Sep. 10, 2017 Accepted Nov. 21, 2017)

#### To cite this article :

Momtazpour, H., Azimi, A.A., Jorfi, S., Tabatabaei, T., Pazira, A., 2019, "Application of optimum sodium ferrate in Zayandehrud river water turbidity removal (Normal and High Turbidity)" Journal of Water and Wastewater, 30(2), 1-12 Doi: 10.22093/wwj.2017.97917.2489 (In Persian)

#### Abstract

In drinking water treatments, for coagulation and sedimentation of suspended particles, several coagulants are used such as Alum, PAC and ferric chloride. In spite of their positive effect on turbidity removal, these chemicals cause some problems like corrosion and harmful by-products which result in bad effects on human and environmental health. Therefore, finding and using better and more effective materials without such adverse effects is a necessity. The aim of this research was to study the effect of chemically synthesized sodium ferrate (S.F.) in liquid state for the turbidity removal from Zayandehrud River in two conditions: normal turbidity (less than 100 NTU) and high turbidity (more than 900NTU). This research was performed in four states of 30×60, 40×60, 60×60, and 30×40; in each state, one of the water independent variables effective on water turbidity was changed. These four states were S.F. dosing rate, gentle mixing speed, rapid mixing time and pH. For the experiment design, analysis and optimization of independent variables effective on turbidity removal were used. In addition, the surface response method (RSM-D-Optimal) plus Design Expert-v10 optimization software were used for this study. Finally, in this research, according to the standard methods, the residual total Fe (due to sodium ferrate) was checked in the research in order to ensure that its value was in the allowable range for drinking water. The results showed optimum conditions as: pH of 8.5 and gentle mixing oscillating speed of 60rpm for 7min, 50rpm for 7min and 40rpm for 6min, (instead of 40rpm constant speed for 20min) and rapid mixing time of 30s with 120rpm (instead of 60s, which was conventional in Esfahan water treatment plant). In addition, the results showed that by using only 1.54mg/L of S.F. in the above-mentioned optimum condition, the water turbidity removal efficiencies were 95.17% and 99.07% for normal and high turbidity states, respectively. A comparison was made in this research between using S.F. and poly aluminum chloride (PAC) for both normal and high turbidity. The results showed the better effect of S.F. than PAC. The results also showed that the residual total Fe was in the allowable range before and after the filter (because of the reactivity of ferrate with Fe). From the results of this research, it can be concluded that using S.F. has a positive effect, technically and economically, on water turbidity removal (better effect than conventional chemicals) in both normal and high turbidity. Moreover, the results showed that residual total Fe remains in the allowable range.

**Keywords:** Turbidity, Sodium Ferrate, RSM, D-Optimal Method, Design Expert Software.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۱۲-۱

## کاربرد بهینه فرات سدیم در فرایند حذف کدورت آب رودخانه زاینده‌رود (کدورت معمولی و بالا)

حمید ممتازپور<sup>۱</sup>، علی اکبر عظیمی<sup>۲</sup>، سهند جرفی<sup>۳</sup>، طیبه طباطبایی<sup>۴</sup>، عبدالرحیم پذیرا<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی محیط زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران  
(نویسنده مسئول) hmen1394@gmail.com

۲- استادیار، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

(دریافت ۹۶۷/۱۹ پذیرش ۹۶۸/۳۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

ممتازپور، ح.، عظیمی، ع.، جرفی، س.، طباطبایی، ط.، پذیرا، ع.، ۱۳۹۸، کاربرد بهینه فرات سدیم در فرایند حذف کدورت آب رودخانه زاینده‌رود

(کدورت معمولی و بالا) مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۱۲-۱. Doi: 10.22093/wwj.2017. 97917.2489

### چکیده

در تصفیه‌خانه‌های آب شرب به‌منظور ته‌نشینی ذرات کلوییدی از مواد منعقدکننده مختلفی مانند سولفات آلومینیوم (آلوم)، پلی آلومینیوم کلراید و کلرید فریک استفاده می‌شود. این مواد تأثیرات مثبتی در حذف کدورت دارند، اما به‌دلیل محدودیت‌ها و مشکلاتی مانند خوردگی، تولید محصول جانبی مضر و محدودیت‌های دیگر، اثرات نامطلوبی بر روی سلامت انسان و محیط زیست دارند. بنابراین لازم است از مواد شیمیایی کارآمدتر که مشکلات ذکر شده را به حداقل رسانند و باعث ارتقای کیفیت فرایند شوند، استفاده شود. هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر فرات سدیم تولید شده به روش شیمیایی، بر حذف کدورت آب رودخانه زاینده‌رود در دو وضعیت کدورت معمولی و کدورت بالا بود. این پژوهش در چهار حالت پیشنهادی توسط نرم‌افزار Design Expert که حالت‌های (۶۰×۶۰، ۴۰×۶۰، ۳۰×۴۰، ۶۰×۳۰) نامیده می‌شود، انجام گرفت. در هر حالت یکی از متغیرهای مستقل اثرگذار روی کدورت از جمله میزان تزریق ماده، سرعت اختلاط آرام، زمان اختلاط سریع و pH آب تغییر داده شد و تأثیر فرات سدیم بر ارتقای راندمان حذف کدورت سنجیده شد. به‌منظور طراحی آزمایش، آنالیز و بهینه‌سازی مجموعه متغیرهای مستقل مؤثر بر حذف کدورت، از روش سطح پاسخ استفاده شد. به‌علاوه در این پژوهش میزان آهن کل باقیمانده ناشی از کاربرد فرات سدیم بر اساس روش استاندارد متد اندازه‌گیری شد. نتیجه پژوهش نشان داد با کاربرد ۱/۵۴ میلی‌گرم در لیتر فرات سدیم، در شرایط بهینه pH معادل ۸/۵، سرعت اختلاط آرام نوسانی ۶۰ دور در دقیقه به مدت ۷ دقیقه، ۵۰ دور در دقیقه به مدت ۷ دقیقه و ۴۰ دور در دقیقه به مدت ۶ دقیقه و زمان اختلاط سریع ۳۰ ثانیه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه بهینه‌ترین نتایج حذف کدورت در دو وضعیت کدورت معمولی و کدورت وضعیت سیلابی به ترتیب با مقادیر حذف ۹۵/۲۷ و ۹۵/۰۷ درصد به دست می‌آید. این مقادیر در شرایط متداول تصفیه‌خانه‌های آب معادل ۴۰ دور در دقیقه به صورت ثابت به مدت ۲۰ دقیقه و شرایط اختلاط ۶۰ دقیقه است. در این پژوهش همچنین مقایسه‌ای بین تأثیر تزریق پلی‌آلومینیوم کلراید (در حالات سیلابی به همراه پلی‌الکترولیت) با تأثیر فرات سدیم بر حذف پارامتر کدورت آب انجام شد. نتایج حاصل تأثیر بالاتر فرات سدیم با میزان تزریق کمتر را نشان داد. همچنین نتایج پژوهش نشان داد آهن باقیمانده در هر دو مقطع قبل و پس از فیلتر در دامنه استاندارد بود که این امر به‌دلیل خاصیت واکنش‌پذیری فرات در حذف فلزات است. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که فرات سدیم در فرایند حذف کدورت، در دو وضعیت کدورت معمولی و کدورت بالا، دارای تأثیر مثبت است بدون اینکه آهن کل باقیمانده از حد استاندارد تجاوز نماید.

واژه‌های کلیدی: کدورت، فرات سدیم، روش سطح پاسخ، روش بهینه‌سازی D-Optimal، نرم افزار Design Expert

## ۱- مقدمه

در فرایندهای متداول در تصفیه‌خانه‌های آب، برای رسیدن به کیفیت استاندارد آب شرب، از واحدهای مختلفی استفاده می‌شود. کاربرد این واحدها بهبود و سرعت بخشیدن به حذف یا کاهش آلاینده‌های آب است که امکان حذف آنها توسط روش‌های دیگر میسر نیست و یا با چالش همراه است، یکی از این واحدها، واحد انعقاد است که غالباً به منظور حذف یا کاهش پارامترهای آب به‌ویژه کدورت مورد استفاده قرار می‌گیرد. تاکنون تلاش‌های زیادی در مورد کاهش کدورت با مواد منعقدکننده‌ای مثل آلوم، پلی‌آلومینیوم کلراید، کلرید فریک و غیره انجام شده است. این مواد، علی‌رغم تأثیرات مثبت در حذف کدورت، مشکلات یا محدودیت‌هایی دارند که از آن جمله می‌توان به عملکرد و دامنه تأثیرگذاری محدود، بهره‌برداری - نگهداری و ایمن‌سازی متفاوت، خاصیت خورندگی بالا و تولید مواد جانبی مضر محیط زیستی یا بهداشتی اشاره کرد؛ لذا توجه به کاربرد مواد کارآمدتر با حداقل مشکلات ضروری است (Kawamura, 1991, Gersberg et al., 1988).

## ۱-۱- ضرورت کاهش کدورت

کدورت در اثر وجود مواد معلق کلوئیدی در آب ایجاد می‌شود و معیاری برای میزان جذب نور و یا پراکندگی نور توسط مواد معلق در آب است (Alexander et al., 2012). از جمله عوامل ایجاد کدورت، تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی، رواناب‌های سطحی ناشی از بارش‌های جوی، میکروارگانیزم‌ها، مواد حاصل از فساد و تجزیه جلبک‌ها و سایر گیاهان آبی، اسیدهای هیومیک و سایر ترکیبات آلی منابع آب است. از جمله تأثیرات منفی کدورت آب می‌توان به کاهش مقبولیت عمومی و افزایش شرایط جذب سطحی مواد شیمیایی و بیولوژیکی و رشد جلبک اشاره کرد (Audette et al., 1971).

در شرایط سیلابی، عدم توانایی تصفیه‌خانه‌ها در کاهش کدورت در زمان استاندارد، منجر به کاهش راندمان فرایند تصفیه و لزوم کاربرد مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده با دامنه تزریق بالاتر و در نتیجه هزینه بیشتر می‌شود. به همین منظور امکان کاربرد مواد شیمیایی جایگزین، که ضمن دارا بودن مزیت‌های مواد منعقدکننده موجود، حداقل مشکلات را داشته باشد، از جمله اهداف این پژوهش بود. در این پژوهش از ماده مناسب محیط زیستی

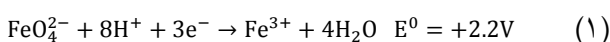
## ۱-۲- معرفی فرات و مکانیسم آن

آهن در طبیعت به صورت دو و سه ظرفیتی موجود است. ساختارهای ظرفیت بالاتر (۴ تا ۸ ظرفیتی) نیز وجود دارد که به نام فرات معروف است. انواع فرات ناپایدار و دارای تجزیه‌پذیری سریع هستند ولی فرات شش ظرفیتی، پایدارترین ترکیب بین آنهاست (Jun and Wei, 2002).

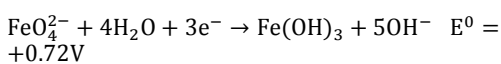
این ماده به دلیل عدم تولید محصول جانبی مضر، یک ماده دوستدار محیط زیست تلقی می‌شود (Chroder and Kraget, 1971, Goff and Murmann, 2012) و به همین دلیل با کاربرد آن چالش اصلی مواد منعقدکننده فعلی یعنی تولید مواد مضر بهداشتی و محیط زیستی تا حدودی مرتفع می‌شود.

فرات شش ظرفیتی دارای بالاترین قدرت اکسیداسیون و احیا بین اکسیدکننده‌ها و ضدعفونی‌کننده‌های متداول مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب است به نحوی که برای pH صفر تا ۱۴ دارای پتانسیل ۲/۲ تا ۰/۷۲ ولت است (Lalsaimawia et al., 2015, Luo et al., 2011).

واکنش‌های اکسیداسیون و احیای فرات در دو حالت اسیدی و قلیایی در معادلات ۱ و ۲ ارائه شده است (Macova, 2009)



(۲)



در جدول ۱ مقایسه بین قدرت اکسیداسیون و احیای فرات با سایر مواد ارائه شده است. فرات دارای ساختار تتراهیدرال شامل چهار باند مشابه اکسیژن است که به یک اتم آهن شش ظرفیتی متصل است و قابلیت اتصال به یک کاتیون را دارد. از جمله ترکیبات تولیدی آن می‌توان به فرات سدیم و فرات پتاسیم اشاره کرد (Jun and Wei, 2002).



جدول ۱- مقایسه قدرت اکسیداسیون و احیای فرات نسبت به سایر مواد شیمیایی

**Table 1.** Oxidation and reduction power for Ferrate compared to other chemical material

Oxidants	pH	Reaction	Potential (V)
Ferrate	acidic	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20
	basic	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	0.70
Hypochlorite	acidic	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.48
	basic	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.84
Ozone	acidic	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.08
	basic	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
Hydrogen peroxide	acidic	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
Permanganate	acidic	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
	basic	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.59

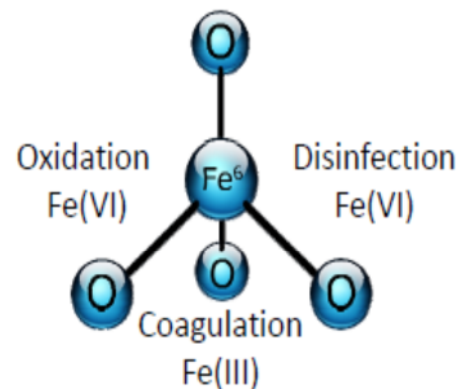
می‌کند که محصولات غیر مضر می‌باشند. در شکل ۱ ساختار تتراهیدرال فرات نشان داده شده است.

در دهه‌های گذشته پژوهش‌های زیادی در مورد تولید فرات به انجام رسیده و بر این اساس روش‌های مختلفی شامل روش حرارتی یا خشک، روش تر یا شیمیایی و روش الکتریکی یا الکتروشیمیایی برای تولید فرات انتخاب شده است (Hongyu et al., 2015).

ایراد اساسی فرات، ناپایداری شدید و تجزیه سریع آن پس از تولید است که امکان تولید در یک محل و انتقال به محل استفاده را با محدودیت مواجه می‌کند. در سال‌های گذشته پژوهشگران برای پایدارسازی این ماده (خالص‌سازی و جامدسازی آن) به شکل فرات پتاسیم جامد با خلوص بالا در مقیاس آزمایشگاهی پژوهش‌های گسترده‌ای انجام داده‌اند ولی علی‌رغم تأثیرات مثبت این ماده بر پارامترهای کیفی آب و به ویژه کدورت، چون فرایند مذکور وقت‌گیر، پیچیده و پرهزینه است، عملاً استفاده از این ماده، به ویژه در صنعت تصفیه آب، از توجیه‌پذیری لازم برخوردار نبوده است.

تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه تأثیر مثبت استفاده از فرات پتاسیم در کاهش کدورت آب شرب انجام شده است (Jiang and Lloyd, 2002, Hongyu et al., 2015, Rios, 2014).

یکی از اهداف پژوهش حاضر، تولید فرات با هزینه کمتر و بررسی تأثیر آن بر راندمان حذف کدورت بالا و کدورت معمولی بود. متغیرهای مستقل تأثیرگذار چهارگانه (میزان تزریق، سرعت



**Fig. 1.** Tetrahedral structure of Ferrate including the similar Oxygen bonds with 6valent Ferrous (Sharma 2009)

شکل ۱- ساختار تتراهیدرال فرات شامل باندهای همسان اکسیژن با آهن شش ظرفیتی (Sharma 2010)

مکانیسم تأثیرگذاری فرات، به‌عنوان یک منعقدکننده، حاصل تجزیه فرات در تماس با آب است که منجر به تبدیل آهن شش ظرفیتی  $\text{Fe(VI)}$  به  $\text{Fe(V)}$ ،  $\text{Fe(IV)}$ ،  $\text{Fe(III)}$  و نهایتاً  $\text{Fe(0)}$  می‌شود.

فرات شش ظرفیتی با از دست دادن یک الکترون به فرات ۵ ظرفیتی و با از دست دادن دو الکترون به هیدروکسید سه ظرفیتی تبدیل می‌شود که این هیدروکسید نقش منعقدکنندگی بالایی برای حذف کدورت دارد (Maohong and Ames, 2013). همچنین واکنش فرات با آب اکسیژن،  $\text{OH}^-$  و آهن سه ظرفیتی تولید



اصفهان) در دو دامنه کدورت معمولی و کدورت بالا (مربوط به شرایط سیلابی) انجام پذیرفت. در بخش اول این پژوهش، فرات سدیم به روش شیمیایی با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۱۴ درصد، سود سوزآور ۵۰/۵ درصد و کلرید فریک ۴۰ درصد تولید شد (Momtazpour et al., 2017). به منظور بررسی ساختار و درصد ترکیبات فرات سنتز شده، آزمایش‌های SEM، EDS، XRD انجام گرفت. همچنین از دستگاه UV-VIS برای تعیین طول موج پیک جذب فرات سدیم تولیدی استفاده شد. در بخش دوم، تأثیر فرات سدیم برای ارتقای راندمان حذف کدورت، تحت تأثیر متغیرهای چهارگانه اثرگذار بر حذف کدورت شامل زمان اختلاط سریع در دو سطح ۳۰ و ۶۰ ثانیه، سرعت اختلاط آرام در دو سطح rpm ۴۰ به صورت ثابت به مدت ۲۰ دقیقه و سرعت نوسانی اختلاط با سرعت rpm ۶۰ به مدت ۷ دقیقه، rpm ۵۰ به مدت ۷ دقیقه و rpm ۴۰ به مدت ۶ دقیقه همچنین میزان تزریق فرات در ۵ سطح تزریق از ۱ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر و pH در سه سطح ۷/۵، ۸/۵ و ۹/۵ مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر آن، به منظور بررسی همزمان متغیرهای چهارگانه وابسته (حذف کدورت)، طرح آزمایش، آنالیز و بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار Design Expert با استفاده از روش سطح پاسخ D-Optimal-RSM انجام گرفت. در جدول ۲ متغیرهای مستقل چهارگانه و سطوح مدنظر ارائه شده است.

پس از طرح آزمایش و مشخص شدن آزمایش‌هایی که نرم‌افزار پیشنهاد می‌کند، مقادیر مشخصی از فرات سدیم در آب خام تزریق شد و پس از طی مراحل انعقاد، لخته‌سازی و ته‌نشینی (شیه‌سازی شده در دستگاه جارتست مدل JLT6 ساخت شرکت Volap ایتالیا)

اختلاط آرام، زمان اختلاط سریع و pH) بر حذف کدورت، برای اولین بار در ایران در این پژوهش بر روی آب رودخانه بررسی شد. به منظور طراحی، آنالیز و بهینه‌سازی تأثیر همزمان متغیرها بر تابع هدف از روش سطح پاسخ (RSM-D-Optimal) و از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. هدف دیگر پژوهش، مقایسه نتیجه بهینه به دست آمده از این پژوهش با کاربرد PAC و سایر مواد منعقدکننده مورد استفاده در تصفیه‌خانه اصفهان بود. با توجه به افزایش آهن کل باقیمانده در نتیجه تزریق فرات در آب، بررسی مقدار آهن کل باقیمانده در آب تصفیه پس از طی مراحل انعقاد و ته‌نشینی و فیلتر از دیگر اهداف مورد بررسی در این پژوهش بود. از جمله نوآوری و نقاط قوت پژوهش می‌توان به کاربرد فرات برای اولین بار در ایران با هزینه کمتر و روش ساده‌تر و ارائه راه حل برای کاهش مشکل کدورت بالا اشاره نمود (Momtazpour et al., 2017).

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

برای سنتز فرات سدیم از هیپوکلریت سدیم ۱۳/۴ درصد، سود سوزآور (NaOH) ۵۰/۵ درصد و کلرید فریک ۵۰ درصد ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. به منظور تنظیم pH از سود سوزآور ۵۰/۵ درصد و اسید کلریدریک رقیق شده استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از آزمایش جارتست به منظور بررسی تأثیر فرات سدیم بر متغیر وابسته کدورت آب خام رودخانه زاینده‌رود (در محل آبگیر تصفیه‌خانه آب

جدول ۲- متغیرها و پارامترهای تعریف شده به نرم‌افزار  
Table 2. Variables and parameters of the software

Factors	Unit	Code	Levels				
Code			-2	-1	0	+1	+2
Sodium ferrate dose	mg/L	A	1	2	3	4	5
Code			-1	0	+1		
pH		B	6.5	7.5	8.5		
Code			-1	+1			
Gentle Speed mixing	rpm	C	40	*60-50-40(60)			
Flash mixing time	sec	D	30	60			

\*Necessary range of 40,50,60 RPM which is equal to 7,7,6 min

جدول ۳- حالات مورد بررسی در پژوهش بر مبنای متغیرها  
**Table 3.** Different states in the research based on variables

States	Symbol	Flash mixing condition		Gentle mixing condition		Sedimentation time (min)
		Time(sec)	Speed(rpm)	Time(sec)	Speed(rpm)	
One (conventional)	60*40	60		20	40*	30
Two	40*30	30	120	7-7-6	60-50-40(60)**	
Three	60*60	30		20	40	
Four (optimum)	30*60	60	7-7-6	60-50-40(60)		

\* Current condition of Esfahan water treatment plant

\*\* Alternative 60 means the oscillating speeds of 60, 50, 40 rpm in the time ranges of 7,7,6 minutes, respectively (instead of speed 40rpm for 20minutes)

بررسی تأثیر همزمان دو متغیر نسبت به شرایط حالت اول تغییر داده شدند. در جدول ۳ جزئیات حالات ذکر شده ارائه شده است. ضمناً، با توجه به اینکه استفاده از فرات سدیم منجر به افزایش آهن در آب می‌شود، تأثیر حضور آهن کل باقیمانده بر آب تصفیه شده در دو مقطع قبل و پس از فیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفت. برای شبیه‌سازی فرایند فیلتراسیون از پایلوت فیلتر به شکل استوانه‌ای به ارتفاع ۱۲۵ سانتی‌متر و قطر ۱۵ سانتی‌متر حاوی ۸۰ سانتی‌متر ماسه سیلیس به چگالی ۲/۶۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و ۴۰ سانتی‌متر آنتراسیت با چگالی ۱/۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب استفاده شد. در جدول ۲ مشخصات متغیرهای مستقل مؤثر بر پارامتر حذف کدورت و سطوح آن معرفی شده است.

### ۳-۲- روش‌های اندازه‌گیری

کدورت با روش نفلومتری بر اساس روش استاندارد متد به شماره B2130 با دستگاه مدل ۲۸۰۰ ساخت شرکت هج آمریکا اندازه‌گیری شد.

به منظور تعیین pH آب از pH متر مدل 340I (WTW) استفاده شد. برای تعیین آهن کل باقیمانده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-VIS-2800) ساخت شرکت هج آمریکا استفاده شد و آزمایش‌ها بر اساس روش استاندارد متد به شماره 3111B انجام شد. در جدول ۴ مشخصات کیفی آب خام مورد استفاده در پژوهش و همچنین شماره استاندارد آزمایش‌ها ارائه شده است.

مقادیر کدورت در دو سطح کدورت معمولی و کدورت بالا طبق روش استاندارد متد اندازه‌گیری شد. پس از معرفی مقادیر به دست آمده به نرم‌افزار، نتایج از روش سطح پاسخ و نرم‌افزار مربوطه آنالیز و از روش ANOVA برای تحلیل آماری نتایج به دست آمده استفاده شد.

مدل پیشنهادی نرم‌افزار بر اساس آنالیز صورت گرفته توسط نمودارهای باقیمانده داخلی و خارجی، نرمال و نسبت مقادیر واقعی به آزمایش، بر اساس مقادیر شاخص‌های جدول ANOVA (شاخص  $R^2$ , Adj  $R^2$ , Pre  $R^2$ , CV%) اعتبارسنجی و بهینه‌ترین حالت مورد انتظار در شرایط همزمان متغیرهای چهارگانه مستقل با هدف حداکثر نمودن کاهش کدورت به دست آمد.

به منظور بررسی تأثیر تغییر در دو متغیر سرعت اختلاط آرام و زمان اختلاط سریع بر تابع هدف پژوهش، بر مبنای آزمایش‌های پیشنهادی حاصل از طرح آزمایش توسط نرم‌افزار، چهار حالت کلی بر مبنای سطوح تعریف شده این دو متغیر مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

حالت اول بر مبنای شرایط متداول انعقاد و لخته‌سازی تصفیه‌خانه اصفهان بود. در حالت دوم زمان اختلاط سریع به نصف مقدار حالت اول کاهش یافت و سرعت اختلاط آرام بدون تغییر نسبت به حالت اول باقی ماند.

حالت سوم با هدف بررسی تأثیر نوسانی نمودن سرعت اختلاط آرام انجام شد. حالت چهارم (حالت بهینه) هر دو متغیر با هدف

<sup>1</sup> HACH



جدول ۴- مشخصات کیفی آب خام  
Table 4. Quality specifications of the raw water

Parameter	Unit	Abbreviation	Standard method number	Value
Normal TU	NTU	TU	B2130	5-83.4
High TU		H-TU		>1000
Fe	mg/L	Fe	3111B.3	4-0.77
TSS	mg/L	TSS	D2540	30-178
pH		pH		7.7-8.47
T	C	T		8-20
TOC	mg/L	TOC	5310	9-6.6
Fecal Coliform	MPN	F.Coli	C9121	210-9300
Total Coliform	MPN	T.Coli		16000
Nematode	Number		A-C10550	5-12

این علامت در مورد ماده تولیدی در این پژوهش نیز صادق بود. به علاوه برای صحت‌سنجی کامل‌تر فرات تولیدی آزمایش‌های XRD, SEM, EDSA و UV-Visble بر روی نمونه سنتز شده انجام شد.

نتایج آنالیزها که در مرجع (Momtazpour et al., 2017) موجود است، صحت ماده سنتز شده را تأیید کرد.

### ۳-۲- تأثیر فرات سدیم بر حذف کدورت معمولی و کدورت بالا

آزمایش سنجش کدورت (معمولی و کدورت بالا) طبق روش استاندارد متد به شماره B2130 توسط دستگاه کدورت‌سنج مدل N2100 ساخت شرکت هج آمریکا، بر روی نمونه‌های ۲۳ گانه معرفی شده توسط نرم‌افزار با رعایت تأثیر متغیرهای چهارگانه طی فرایند اختلاط سریع، اختلاط آرام و ته‌نشینی در دامنه‌های تعریف شده انجام شد. مراحل طراحی و آنالیز به روش ANOVA توسط نسخه ۱۰ نرم‌افزار Design Expert انجام شد. نتایج حاصل از تحلیل ANOVA نشان داد مدل قابل برآزش به توابع هدف پژوهش (راندمان حذف کدورت بالا و معمولی) با کاربرد فرات سدیم تحت تأثیر همزمان متغیرها برای هر دو کدورت از درجه دوم بوده است. در کدورت معمولی مقدار P-Value متغیرهای میزان تزریق (A)، pH (B)، سرعت اختلاط آرام (C) و زمان اختلاط سریع (D) و حاصل ضرب (C×D) و همچنین مربع میزان تزریق کمتر از ۰/۰۵ است. برای کدورت بالا علاوه بر عوامل تأثیرگذار

### ۲-۴- سنتز فرات سدیم با مواد اولیه اصلی

ابتدا ۳۱ میلی لیتر NaClO ۱۴ درصد محلول در یک ظرف ریخته شد و به وسیله حمام یخ که در اطراف ظرف ایجاد شد، دما در محدوده ۱۵ درجه سلسیوس و کمتر تنظیم شد (Maghraoui et al., 2015).

ظرف حاوی هیپوکلریت سدیم واقع در حمام یخ روی همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. به ظرف، ۵۶ گرم سود سوزآور ۵/۵ درصد اضافه شد و به تدریج ۳/۷۱ گرم کلرید فریک نیز به مخلوط اضافه شد. پس از انجام عمل اختلاط توسط یک همزن مغناطیسی به مدت مشخص، ماده بنفش تیره رنگ فرات سدیم تولید شد.

### ۲-۵- نحوه تحلیل و نرم‌افزار مورد استفاده

در این پژوهش به منظور طرح آزمایش، آنالیز، تحلیل و بهینه‌سازی متغیرهای وابسته و مستقل، از روش RSM- D-Optimal با کمک نسخه ۱۰ نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. همچنین به منظور تحلیل آماری نتایج حاصله از آنالیز ANOVA استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- صحت‌سنجی فرات

یکی از علائم ظاهری تشکیل فرات پس از ترکیب و واکنش مواد مورد استفاده، تولید رنگ بنفش تیره است (Jiang et al., 2001).



$$y_{TU} = 92.978 + 2.97A + 3.037 B + 2.972 C - 1.35 D - 1.25 C \times D - 3.7952A^2 + 1.74 B^2 \quad (4)$$

#### ۴- بهینه‌سازی

به منظور حداکثر نمودن راندمان حذف کدورت بالا و معمولی و تعیین مقادیر بهینه متغیرهای چهارگانه مستقل، با کاربرد روش سطح پاسخ D-Optimal و با این فرض که میزان تزریق حداقل شود و سایر متغیرها در دامنه مجاز باشد، بهینه‌سازی انجام شد. نتایج حاصل از بهینه‌سازی مدل، ناشی از تأثیر همزمان متغیرهای چهارگانه بر پارامتر کدورت در شرایط معمولی و سیلابی، مبین برتری حالت چهارم (۶۰×۳۰) است.

به عبارت دیگر، بیشترین دامنه حذف پارامترهای پژوهش، در شرایط کاهش زمان اختلاط سریع از ۶۰ ثانیه به ۳۰ ثانیه با دور اختلاط ۱۲۰ rpm و نوسانی نمودن سرعت فلوک‌سازی با سرعت ثابت ۴۰ rpm برای ۲۰ دقیقه (حالت اول) به مقدار نوسانی rpm ۶۰ برای ۷ دقیقه، rpm ۵۰ برای ۷ دقیقه و rpm ۴۰ برای ۶ دقیقه به دست آمد. در جدول ۶ نتیجه بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار ارائه شده است.

ذکر شده مربع میزان pH نیز از این اصل تبعیت می‌کند. بنابراین متغیرهای مستقل یاده شده به خوبی متغیر وابسته را تعیین نموده و مدل تا اینجا معنی‌دار است.

ضرائب تعیین، اصلاح شده و پیش‌بینی شده  $(R^2, Adj R^2, Pre R^2)$  در هر دو نوع کدورت، نتایج نزدیکی به یکدیگر نشان دادند که نشانه همبستگی مناسب بین مقادیر به دست آمده از آزمایش با مدل پیشگویی متغیر وابسته است. ضمناً مقادیر ضریب تغییر (CV%) برای کدورت معمولی و بالا به ترتیب معادل ۳/۰۳ و ۲/۲۹ درصد، در دامنه مجاز (کمتر از ۱۰ درصد) بوده است. بر اساس مطالب اشاره شده، مدل قابل برازش به توابع هدف کدورت معمولی و بالا در معادلات ۳ و ۴ ارائه شده است.

حداکثر تأثیر مثبت در بین متغیرهای مستقل، برای کدورت معمولی میزان تزریق و برای کدورت بالا، pH است. مقادیر انحراف معیار برای کدورت معمولی و کدورت بالا به ترتیب ۲/۶۷۱۴۹- و ۲/۰۸۳۷۴- به دست آمد. در جدول ۵ نتایج آنالیز ANOVA ارائه شده است.

$$y_{TU} = 91.058 + 4.23A + 3.265 B + 2.972 C - 1.955 D - 1.079 C \times D - 3.728A^2 \quad (3)$$

جدول ۵- نتایج حاصل از آنالیز ANOVA برای متغیر کدورت در مقادیر متداول  
Table 5. Results of ANOVA analysis for turbidity variable for normal values

Source	Sum of squares	df	Mean square	F	p-value	Indices
TU						
Regression	701.21	6	116.87	16.38	<0.0001	Significant $R^2$ 0.86
Residual	114.19	16	7.14			$R^2$ Adjusted 0.8074
Lack of fit	71.04	11	6.49	0.76	0.6747	Not adequate precision 14.646
Pure error	42.79	5	8.56			Pred $R^2$ 0.7035
Core total	815.4	22				coefficient of variation 3.03 %
High TU						
Regression	555.79	7	79.4	18.29	<0.0001	Significant $R^2$ 0.895
Residual	65.13	15	4.34			$R^2$ Adjusted 0.8464
Lack of fit	56.58	10	5.66	3.31	0.0993	Not adequate precision 13.386
Pure error	8.55	5	1.71			Pred $R^2$ 0.755
Core total	620.92	22				coefficient of variation 2.29 %





جدول ۶- نتایج بهینه سازی تأثیر متقابل متغیرهای مختلف بر پارامترها و متغیرهای پژوهش در شرایط استفاده از فرات سدیم

**Table 6.** Optimization result for interaction of different variables with parameters and research variables in application of Sodium Ferrate

Dose (mg/L)	Variables			Removal efficiency (%)	
	pH	Speed (rpm)	Nematode	TU	High TU
1.543	8.5	60	30	95.27	99.07
2.42		60	60	92.72	96.94
2.56		40	30	91.12	94.04
2.63		40	60	89.57	93.99

راندمان حذف بهتر شد. در شکل ۲ نمودارهای سه سطحی ارائه شده توسط نرم افزار، نشان داده شده است.

در نهایت بررسی همزمان همه متغیرهای مستقل و وابسته در تمام سطوح تعریف شده منجر به تعیین شرایط بهینه (جدول ۶) شد که نتیجه حالت بهینه (حالت چهارم) به صورت نمودار همپوشانی در شکل ۳ ارائه شده است.

برای اطمینان پذیری بیشتر نتایج به دست آمده از نرم افزار، شرایط بهینه سه بار آزمایش شد و در هر بار وضعیت کدورت نسبت به مقدار به دست آمده در پژوهش مقایسه شد که متوسط درصد اختلاف نتایج، ۲/۶ درصد بود. این موضوع نشانگر قابل اعتماد بودن نتایج آزمایش‌های پژوهش و مدل مربوطه است.

#### ۵- مقایسه شرایط بهینه با کاربرد مواد منعقدکننده موجود

نتایج بهینه با نتایج کاربرد PAC به میزان ۳ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر برای کدورت معمولی و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر PAC به اضافه ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر پلی‌الکترولیت برای شرایط کدورت بالا مقایسه شد. نتایج نشان داد که در کدورت معمولی با حداقل تزریق فرات سدیم معادل ۱/۵۴ میلی‌گرم در لیتر، حذف کدورت معادل حذف در شرایط تصفیه‌خانه با تزریق بالاتر است. این مطلب برای کدورت بالا از شرایط بهتری برخوردار است به نحوی که با تزریق حداقل فرات یاد شده در برابر مقادیر بالاتر PAC و پلی‌الکترولیت، راندمان حذف ۵ درصد افزایش داشت. در جدول ۷ جزئیات مقایسه انجام شده ارائه شد.

#### ۶- بررسی وضعیت آهن باقیمانده

در مورد کاربرد فرات سدیم که یک ماده پایه آهنی است یکی از

از جمله دلایل برتری سرعت آرام نوسانی به جای ثابت نگه داشتن سرعت اختلاط آرام، احتمالاً جلوگیری از شکسته شدن لخته‌ها در این شرایط نسبت به کاربرد دور ثابت سرعت به مدت زیاد بوده است.

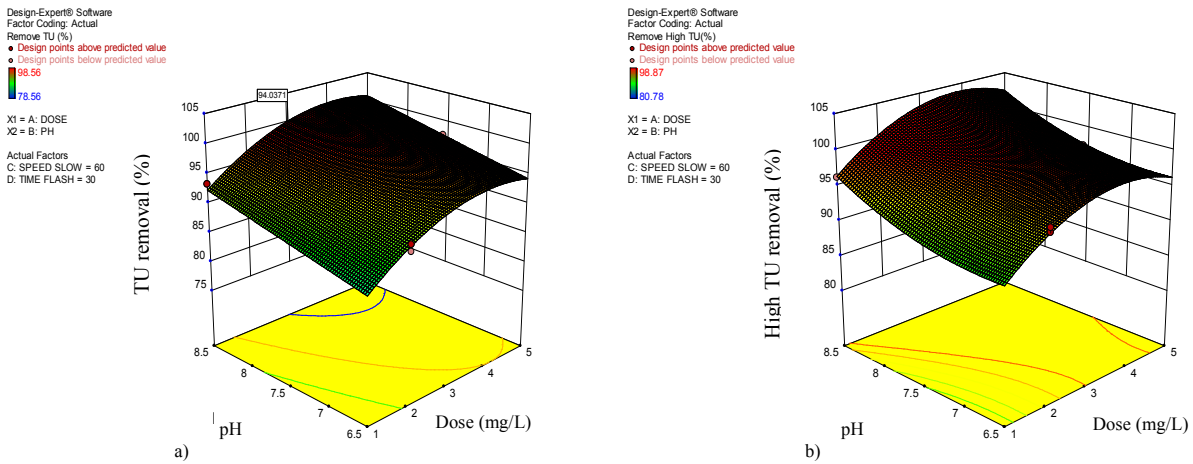
با افزایش pH، راندمان حذف کدورت روند صعودی داشت و بهترین شرایط حذف در pH معادل ۸/۵ حاصل شد. همزمان خود تجزیه پذیری و واکنش پذیری فرات با آلاینده‌های آب، موجب تجزیه فرات شش ظرفیتی به ظرفیت‌های پایین‌تر و تولید محصول نهایی اکسیژن و منعقدکننده قوی هیدروکسید آهن سه ظرفیتی می‌شود. با این مکانیسم، حذف کدورت، به شکل تجمع ذرات و تشکیل لخته‌های درشت که قابلیت ته‌نشینی در زمان کوتاهی دارند، خود را نشان می‌دهد.

این تغییرات برای کدورت بالاتر از شدت بیشتری برخوردار است به نحوی که تحت شرایط بهینه، راندمان حذف کدورت در دو حالت معمولی و بالا به ترتیب به ۹۵/۲۷ و ۹۹/۰۷ درصد رسید. مقایسه نتایج فوق با نتایج تأثیر فرات سدیم تحت شرایط متداول تصفیه‌خانه (حالت ۱) نشان از ارتقای ۶ درصدی حذف در کدورت بالا و کدورت معمولی دارد.

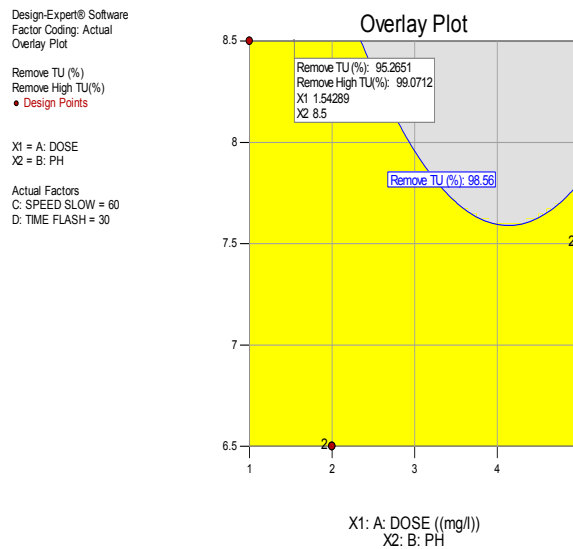
به منظور تبیین بهتر مطالب اشاره شده در بالا، نمودارهای سه سطحی (3D-Surface) که مبین تأثیر متغیرهای مستقل در شرایط بهینه بر حذف هریک از توابع هدف است، در شکل ۲ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان تزریق، تا مرحله مشخصی راندمان حذف کدورت (بالا و معمولی) افزایش یافت و از آن به بعد تغییرات قابل توجه نبود و در مورد کدورت بالا، افزایش تزریق منجر به تأثیر منفی بر حذف کدورت شد.





**Fig. 2.** Three surface graphs showing the turbidity removal efficiency in a) normal turbidity and b) high turbidity  
 شکل ۲- نمودارهای سه سطحی برای متغیر راندمان حذف کدورت در شرایط متداول (a) و شرایط کدورت بالا (b)



**Fig. 3.** Overlap graph for dependent and independent variables in optimum condition  
 شکل ۳- نمودار همپوشانی متغیرهای وابسته و مستقل حاصل از شرایط بهینه

جدول ۷- مقایسه گزینه بهینه حذف پارامترهای پژوهش به دست آمده از نرم افزار نسبت به شرایط متداول با تزریق فرات سدیم با تزریق مواد شیمیایی متداول در تصفیه آب

**Table 7.** Optimum software-based alternative for turbidity removal by applying Sodium Ferrate compared to usual chemical material

Independent Variables				Dependent Variables (removal efficiency(%))	
Dose(mg/L)	pH	Speed (rpm)	Time flash(sec)	TU	High TU
Sodium Ferrate					
1.543	8.5	60	30	95.27	99.07
*Application conventional chemical		40	60	95.53	94.11

\* (3 mg/l PAC for normal turbidity & 15mg/L PAC +0.2 mg/L Polyelectrolit)



جدول ۸- بررسی وضعیت آهن کل باقیمانده ناشی از تزریق فرات سدیم بر کیفیت آب بلافاصله پس از تزریق، قبل و پس از فیلتراسیون

Table 8. Residual total Fe after injection and before and after filtration

Variable	Unit	Water drinking standard	Raw water	After injection	Before filtration	After filtration
TU	mg/L	0.3	0.03	0.87	0.23	0.14
High TU	mg/L		0.09	0.96	0.17	0.091

حالت کدورت معمولی و بالا نشان داد تأثیر این ماده بر این پارامترها قابل قبول است به نحوی که میزان تزریق فقط ۱/۵۴ میلی‌گرم در لیتر در کدورت بالا منجر به ارتقای راندمان حذف به میزان ۵ درصد نسبت به استفاده از مواد شیمیایی متداول (۱۵ میلی‌گرم در لیتر PAC به اضافه ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر پلی‌الکترولیت) شد. در حذف کدورت معمولی نیز نتیجه مشابه حذف کدورت (معادل ۹۵ درصد) در شرایط متداول تصفیه‌خانه آب اصفهان (تزریق ۱/۵۴ میلی‌گرم در لیتر فرات سدیم بجای ۳ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر PAC) حاصل شد. با کاربرد نتایج این پژوهش، ضمن کاهش هزینه خرید مواد شیمیایی و همچنین کاهش هزینه احداث تجهیزات و تأسیسات برای تصفیه‌خانه‌های جدید، می‌توان به افزایش دبی آب تصفیه شده به‌ویژه برای حالت سیلابی رودخانه در تصفیه‌خانه موجود کمک نمود.

نتایج حاصله نشان داد مقادیر آهن کل باقیمانده که در زمان تزریق فرات سدیم افزایش داشته است، با طی مراحل انعقاد، لخته‌سازی و ته‌نشینی (به دلیل خاصیت واکنش‌پذیری فرات سدیم با آهن) به میزان ۷۴ درصد کاهش می‌یابد. با انجام فیلتراسیون نیز کاهش ۸۵ درصد نسبت به آهن موجود ناشی از تزریق اولیه فرات حاصل شده است.

روند تغییرات، با افزایش pH نیز صعودی بود و در pH بالاتر، نگرانی‌ها مقدار آهن کل باقیمانده مازاد بر استاندارد آب شرب در خروجی آب تصفیه شده است. به‌منظور بررسی این موضوع، میزان آهن کل باقیمانده بر اساس روش استاندارد متد در چهار محل (آب خام ورودی، پس از تزریق فرات، آب خروجی از ته‌نشینی و آب خروجی از فیلتر) انجام شد. نتیجه بررسی نشان داد میزان آهن باقیمانده پس از تزریق فرات نسبت به آب خام روند صعودی دارد و از حد استاندارد تجاوز نموده است زیرا پس از طی مراحل انعقاد و ته‌نشینی، میزان آهن به یک سوم کاهش یافته است. به‌نظر می‌رسد علت این کاهش نقش مؤثر فرات در حذف فلزات سنگین باشد (Jiang et al., 2001). اگرچه مقادیر آهن باقیمانده تا قبل از مرحله فیلتراسیون در دامنه استاندارد است، ولی نتیجه آهن باقیمانده در آب پس از پایلوت فیلتر، مبین کاهش ۴۰ تا ۴۶ درصدی حذف آهن باقیمانده نسبت به قبل از فیلتر است. در جدول ۸ مقادیر به‌دست آمده میزان حذف آهن باقیمانده در مراحل مختلف نشان داده شده است.

## ۷- نتیجه‌گیری

تأثیر فرات سدیم (تولیدی به شکل مایع) بر پارامتر کدورت در دو

## References

- Alexander, J., Faisal, I., Hai, K. & Turki, K. 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: current state and future potential. *Journal of Environmental Management*, 48(1), 22-28.
- Audette, R.J., Quail, J.W. & Smith, P.J. 1971. Ferrate (VI) ion, a novel oxidizing agent. *Tetrahedron Letters*, 3, 279-282.
- Anquandah, G. & Sharma, V. 2013. Ferrate (VI) oxidation of propranolol: kinetics and products. *Chemosphere*, 91(1), 105-109.
- Chroder, C. & Kragert, B. 2012. *Oxidation technologies for water and wastewater treatment papiepflienger*. Clausthal-zellerfeld, Germany.



- Goff, H. & Murmann, R. 1971. Studies on the mechanism of isotopic oxygen exchange and reduction of ferrate(vi) ion( $\text{FeO}_4$ ). *Journal of American Water Works Association*, 93, 6058-6065.
- Gersberg, R.M., Lyon, S.R., Brenner, R. & Elkin, B.V. 1988. Performance of clay-alum flocculation (ccba) process for virus removal from municipal wastewater. *Water Research*, 22(11), 1449-1453.
- Hongyu, W., Yibing, L., Fancheng, Z. & Shuang, S. 2015. Electrochemical synthesis of ferrate (VI) by regular anodic replacement. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 7966 -7976.
- Jiang, J., Lloyd, B. & Grigore, L. 2001. Disinfection and coagulation performance of potassium ferrate for potable water treatment. *Journal of Environmental Engineering Science*, 18(5), 323-328.
- Jiang, J. & Lloyd, B. 2002. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Journal of Water Research*, 36(6), 1397-1408.
- Jun, M. & Wei, L. 2002. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters. *Journal of Water Research*, 36, 4959-4962.
- Kawamura, S. 1991. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *Journal American Water Works Association*, 83(10), 88-91.
- Lalsaimawia, S., Lalramnghaki, P. & Tiwari, R. 2015. Efficient use of ferrate (VI) for the remediation of wastewater contaminated with metal complexes. *Journal of Environmental Engineering Research*, 20(1), 89-97.
- Luo, Z., Strouse, M., Jiang, J. & Sharma, V. 2011. Methodologies for the analytical determination of ferrate (VI): A review. *Journal of Environmental Science and Health*, 46, 453-460.
- Macova, Z. 2009. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI). *Journal of Electrochimica Acta*, 54(10), 2673-2683.
- Maghraoui, A., Zerouale, A. & Ijjaali, M. 2015. Effect of degree of  $\text{ClO}^-$  hypochlorite on the wet synthesis of ferrate (VI). *International Journal of Advances in Materials Physics and Chemistry*, 6(2), 1053-1058.
- Momtazpour, H. 2017. The evaluation of ferrate influence for improvement and reduction of chemical materials using in the water treatment with the use steel and chlorine factory wastes for producing Ferrate. PhD Thesis, Boushehr Islamic Azad University, Science & Research Boushehr Branch, Bushehr, Iran. (In Persian)
- Maohong, F. & Ames, I. 2013. *Method for synthesis of multifunctional  $\text{Fe}^{+6}$ - $\text{Fe}^{+3}$  Agent*, Pub. No:Us2013/0200009 al, United States Patent Application Publication.
- Rios, A. 2014. Dewatering of biosolids By S.F. PhD Thesis, University of Central Florida, Orlando, Florida.
- Sharma, V. 2010. Disinfection performance of Fe (VI) in water and wastewater: A review. *Water Science and Technology*, 55(1-2), 225-232.

