ORIGINAL ARTICLE

Mineralization and Decolorization of Fermentation Industry Wastewater by Catalytic Ozonation Process: Kinetics and Mechanism

Elham Rahimi[1],
Yousef Dadban Shahamat[2],
Farideh Atabi[3],
Seyed Mostafa Khezri[4]

[1] MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Environment, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran
[2] Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran
[3] Associate Professor, Department of Environment and Energy, Faculty of Environment and Energy, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran
[4] Associate Professor, Department of Environment and Energy, Faculty of Environment, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

(Received March 2, 2016 ; Accepted June 13, 2016)

Abstract

Background and purpose: Molasses is colored, toxic and non-biodegradable compound which is found in the wastewater of fermentation industries. This study investigated the kinetic and efficiency of molass dye removal and mineralization in the yeast wastewater using nanocomposite catalysts in ozonation process.

Materials and methods: The catalytic ozonation process (COP) of colored effluent of biological treatment of yeast production factory was carried out using semi-continuous flow cylindrical reactor and the effects of operational parameters such as initial pH value (4-10) and reaction time (5-60 min) on removal efficiency of dye and mineralization were investigated. After determining the kinetic parameters of reaction, the effects of some other parameters such as adsorption and reuse of the catalyst were calculated and the efficiency was compared with single ozonation process (SOP) and granular carbon as catalyst.

Results: The removal efficiency of dye of molass factories effluent and its kinetic, at the condition of initial dye concentration 4521 ADMI, catalyst concentration 2 g/L and 60 min reaction time were 95% and 0.045 min^{-1}, respectively; while these parameters in SOP and granular activated carbon as catalyst were 71% with 0.018 min^{-1} and 86% with 0.028 min^{-1}, respectively. But, the mineralization and its kinetic in COP were 74% and 0.023 min^{-1}, respectively, in which initial TOC was decreased from 510 mg/L to 132 mg/L.

Conclusion: The nanocomposite was found to have the best efficiency in dye degradation and TOC removal and it is easy to recover and reuse over and over by magnet. The main mechanism of dye degradation in COP was chemical oxidation and less occurred by adsorption.

Keywords: catalytic ozonation, dye removal, fermentation industry, mineralization, wastewater

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(140): 115-126 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۰ شهریور سال ۱۳۹۵ (۱۲۶-۱۱۵)

بررسی رنگ زدایی و معدنی سازی پساب صنایع تخمیری توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری: مطالعه سینتیکی و فرایند

الهام رحیمی[۱]
یوسف دادبان شهامت[۲]
فریده عتابی[۳]
سید مصطفی خضری[۴]

چکیده

سابقه و هدف: ملاس یک ترکیب رنگی، سمی و تجزیه ناپذیر است که در فاضلاب صنایع تخمیری وجود دارد. در این تحقیق راندمان و سینتیک حذف رنگ و معدنی‌سازی ملاس پساب کارخانه خمیرمایه توسط کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری و منفرد بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: پساب رنگی خروجی از سیستم تصفیه بیولوژیکی، لجن فعال کارخانه تولید خمیرمایه از ملاس در راکتور استوانه‌ای جریان نیمه پیوسته ازن زنی کاتالیزوری (COP) شد و تاثیر پارامترهای pH اولیه (۴-۱۰)، زمان ماند (۵- ۶۰ دقیقه)، بر راندمان حذف رنگ و معدنی‌سازی مورد بررسی قرار گرفتند؛ پس از تعیین سینتیک فرایندها، اثر جذب سطحی و استفاده مجدد کاتالیست محاسبه شد و راندمان آن با فرایند ازن زنی منفرد (SOP) و کاتالیست کربنی گرانوله مقایسه گردید.

یافته‌ها: راندمان حذف رنگ ملاس موجود در پساب (ADMI ۴۵۲۱) و سینتیک آن در فرایند COP در شرایط بهینه، پس از ۶۰ دقیقه زمان واکنش با غلظت کاتالیست ۲g/L، به‌ترتیب به معادل ۹۵ درصد و $0.045\ min^{-1}$ بود، که این مقادیر در SOP به ترتیب معادل ۷۱ درصد و $0.018\ min^{-1}$ و هم‌چنین کاتالیست کربنی گرانوله ۸۶ درصد و $0.028\ min^{-1}$ بوده است. این در حالی است که راندمان معدنی‌سازی در فرایند COP معادل ۷۴ درصد تعیین گردید که در آن مقدار TOC اولیه از ۵۱۰mg/L با سینتیک حذف $0.023\ min^{-1}$ به ۱۳۲ mg/L کاهش یافت.

استنتاج: کاتالیست نانو کامپوزیتی دارای بالاترین راندمان تجزیه رنگ و حذف مواد آلی در فرایند COP می‌باشد و می‌توان آن را براحتی توسط آهن ربا بازیافت کرده و بارها مورد استفاده مجدد قرار داد. عمده‌ترین مکانیسم حذف رنگ اکسیداسیون شیمیایی بوده و سهم اندکی به‌واسطه جذب می‌باشد.

واژه های کلیدی: ازناسیون کاتالیزوری، صنعت تخمیر، فاضلاب، حذف رنگ، معدنی‌سازی

مقدمه

افزایش مواد شیمیایی دیر تجزیه به‌خصوص مواد رنگی با خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی در پساب صنایع باشند(۱)، و نیز تشدید قوانین سخت گیرانه زیست محیطی و هم‌چنین ناکارآمدی روش‌های سنتی در حذف

مولف مسئول: یوسف دادبان شهامت– گرگان: دانشگاه علوم پزشکی گلستان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط E-mail: ydadban@gmail.com
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران
۲. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۳. دانشیار، گروه محیط زیست و انرژی، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران
۴. دانشیار، گروه محیط زیست و انرژی، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱۲/۱۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۵/۱/۳۰ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۳/۲۴

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

این آلاینده ها موجب شده یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های محققین در تصفیه فاضلاب‌ها می‌باشد که ضرورت جستجو برای روش‌های جدید و موثر را برای حذف این آلاینده‌ها را پر رنگ‌تر می نماید(۲). ملاس یکی از محصولات فرعی کارخانجات قند می‌باشد که مخلوطی از ساکارز و سایر قندهای یک و چند واحدی است و آخرین پسابی است که در تصفیه خانه های شکر بدست می‌آید(۳). ملاس کاربردهای بسیاری در صنعت از جمله خوراک دام، قندگیری، کود، خوراک انسان، صنایع تخمیری، تهیه الکل، تهیه خمیرمایه نانوایی دارد(۴). از طرف دیگر تخلیه پساب صنایع تخمیری به محیط زیست پتانسیل خطرزایی بالایی دارد که علت آن بار آلی بالا، محتوای ترکیبات نیتروژن و فسفر بسیار زیاد می‌باشد که سبب بی‌هوازی شدن و یوتریفیکاسیون پیکره‌های آبی دریافت‌کننده این پساب‌ها می‌گردد(۵). هم‌چنین ترکیبات شدیداً رنگی، سمی و تجزیه ناپذیر ملاس در پساب این صنایع سبب سمیت و کاهش نفوذ نور به رودخانه و دریاچه‌ها شده و در نتیجه کاهش فتوسنتز و کمبود اکسیژن و مرگ آبزیان را بدنبال خواهد داشت(۶) دفع این نوع پساب در خاک سبب از بین رفتن گیاهان، کاهش قلیائیت خاک، تغییرات فیزیکو شیمیایی نظیر رنگ، pH و هدایت الکتریکی شده(۷)، و باعث کاهش باکتریهای تثبیت‌کننده نیتروژن مانند ریزوبیوم و ازتوباکتر می‌گردد(۸). فاضلاب ملاس هنگامی که بر سطح خاک پخش می‌شود خاک را اسیدی می‌کند و بر محصولات کشاورزی تأثیر منفی می‌گذارد(۹). در تایلند اکثر صنایع تولید الکل از ملاس به‌عنوان ماده خام استفاده می‌کنند و فاضلاب آنرا که حدود ۱۰ برابر الکل تولیدی است در محیط رها می‌سازند. چندین کارخانه تقطیر الکل سعی کرده‌اند تا بوسیله شیوه‌های غیرهوازی مانند تخمیر متان و سیستم استخر تثبیت بی‌هوازی فاضلاب و بدنبال آن روش‌های هوازی مانند سیستم لجن فعال یا حوض هوادهی، فاضلاب حاصل را مورد تصفیه قرار دهند(۱۰). با این حال پس از همه این فرآیندهای تصفیه تقریباً در همه پساب‌ها تقطیر رنگ حاصل از ملانوئیدها باقی ماند و مقدار نیاز اکسیژن شیمیایی (COD) فاضلاب عمل آوری شده بالاتر از حد استاندارد مقدار تعیین شده توسط اداره فعالیت‌های صنعتی وزارت صنایع گزارش شد(۱۱).

روش‌های متعددی از قبیل روش‌های بیولوژیکی، حرارتی، فیزیکی و شیمیایی نظیر تبخیر، فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب، کواگولاسیون، اکسیداسیون شیمیایی و تعویض یون برای تصفیه ملاس به کار رفته است که هر کدام به دلیل مشکلات خاص خود از قبیل مصرف انرژی زیاد و تحمیل هزینه‌های بالا، مکانیسم‌ها و فرایندهای بهره‌برداری پیچیده و اضافه نمودن مواد شیمیایی به پساب و تولید آلاینده جدید از مقبولیت کم‌تری برخوردار می‌باشند. فرایند ازن زنی کاتالیزوری Catalytic Ozonation Process (COP) به صورت ناهمگن در واقع یک روش جدیدی از اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که با اضافه نمودن کاتالیست سبب کاهش مدت زمان واکنش، معدنی سازی موثر و در نهایت کاهش هزینه می‌گردد(۱۲)؛ که در آن دیگر مشکلات کاربرد نور UV، فشار و دمای بالا وجود نخواهد داشت(۱۳). اگر چه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزور های رایج در فرایند ازن زنی می باشند ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ و یا سایر آلاینده‌های آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی‌های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه‌های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند(۱۴). از آن‌جایی که کاربرد آهن به عنوان کاتالیست در فرایند ازن زنی مطرح می‌باشد، با نشاندن نانوذرات آهن مغناطیسی، ذرات سوپر پارامگنتیک یا کربن فعال مغناطیسی تهیه خواهد شد که امکان وجود اثر سینرژیستی کاتالیست و تاثیر بیش‌تر آن و بازیافت آسان آن برای استفاده های مکرر فراهم خواهد آمد، که در این صورت مشکلات بازیافت و اثر بخشی موجود در کاتالیست‌های قبل نیز بر طرف خواهد شد و راندمان حذف آلاینده ارتقاء خواهد یافت. هدف از این

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

تحقیق بررسی کارایی این روش در حذف و معدنی‌سازی رنگ ملاس پساب توسط کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی در فرآیند ازن زنی و مقایسه آن با راندمان فرایند ازن زنی منفرد (SOP) و کاتالیست کربنی گرانوله می‌باشد.

مواد و روش ها

- مشخصات راکتور و کاتالیست

همه مواد آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند و در سنتز کاتالیست نانوکامپوزیت کربنی برای تثبیت نانوذرات Fe_3O_4 روی بستر کربنی از روش همرسوبی استفاده شد(۱۵)؛ بدین صورت که پس از اختلاط کلرید آهن III، سولفات آهن II و کربن فعال پودری (مرک، CAS No.: 1.02183..1000) با مقادیر بترتیب ۸، ۲/۵ و ۱۰ گرم در ارلن حاوی ۴۰۰ سی سی آب مقطر و ورود گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و محلول احیا کننده آمونیوم ۲۵ درصد نانوذرات Fe_3O_4 بر روی کربن فعال تثبیت شدند(۱۶)؛ (جدول شماره ۱). سپس راندمان فرایند COP با این کاتالیست با فرایند ازن زنی منفرد و هم‌چنین کاتالیست کربن فعال گرانوله مورد مقایسه قرار گرفت. راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس ایمپینجر شیشه‌ای و به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر در محل آزمایشگاه دانشکده بهداشت گلستان بود. نوع جریان سیال در راکتور به صورت نیمه پیوسته طراحی شده بود؛ به‌طوری که گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان پساب رنگی به صورت منقطع وارد آن می گردید و جهت بدام انداختن گاز ازن اضافی خروجی از راکتور از دو بدام انداز گاز حاوی یدید پتاسیم استفاده شد. برای کلیه اتصالات بین اجزای راکتور و ازن ژنراتور از شیلنگ سیلیکونی مقاوم به تاثیر تخریبی ازن، استفاده گردید. برای تعیین فلاسک گاز ازن ورودی به سیستم از روش یدید پتاسیم استفاده شد(۱۷)؛ به‌طوری که با استفاده از جریان اکسیژن خلوص بالای موجود در کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی با دبی ۰/۵ لیتر در دقیقه و دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA-COG 0A با ظرفیت ۱ گرم در ساعت و ساخت کشور فرانسه جریان ازن (mg/(L.min ۳۳ تولید و به راکتور تزریق شد.

- مراحل و روش انجام تحقیق

برای انجام این مطالعه ابتدا نمونه پساب خروجی از سیستم تصفیه بیولوژیکی لجن فعال به روش هوادهی گسترده کارخانه تولید خمیرمایه از ملاس مشهد تهیه گردید و سپس نسبت به تعیین مشخصات پساب اقدام گردید(۱۷). مشخصات کاتالیست نیز از طرح‌های قبلی، به‌دست آمد(۱۶،۱۲) و در ادامه بمنظور تعیین کارایی حذف رنگ با استفاده از روش ADMI (American Dye Manufacturer Institute) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis DR 5000 و اسکن طول موج مرئی ۴۲۰ تا ۷۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر CECIL 7400 ساخت کشور انگلستان و هم‌چنین برای تعیین معدنی‌سازی و مواد آلی کربنی باقی‌مانده پساب با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر (شیمادزو مدل ۵۰۰۰) مطابق روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد اقدام گردید(۱۷). به طور کلی مراحل و شرایط آزمایش بر اساس مطالعات مشابه شامل تعیین اثر پارامترهای مختلف بهره برداری، مانند pH اولیه (در چهار سطح ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان ماند (در شش سطح ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) در غلظت ثابت کاتالیست 2g/L، بر راندمان حذف رنگ و سینتیک آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند و راندمان فرایند ازن زنی با کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی با فرایند SOP و ازن زنی با کاتالیست کربنی گرانوله بررسی شد. برای تعیین سهم فرایند جذب سطحی رنگ در فرایند COP، ۲ گرم کاتالیست در مجاورت غلظت رنگ ملاس ADMI ۴۵۲۱ بر روی شیکر به مدت ۴۸ ساعت تا ایجاد غلظت باقیمانده ثابت، اشباع گردید. پس از خشک کردن کاتالیست در دمای آزمایشگاه در طول شب و کاربرد

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

آن در COP، نسبت به سنجش راندمان حذف رنگ در سیستم COP در زمان های مختلف با استفاده از فرمول زیر اقدام گردید.

$$\text{راندمان حذف رنگ}(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

که در آن C_{in} و C_{out} به ترتیب غلظت رنگ ورودی و خروجی از سیستم می‌باشند.

در انتها برای ارزیابی توانایی استفاده مجدد کاتالیست در COP، آزمایش‌هایی بر اساس شرایط بهینه انجام شد؛ که در آن کاتالیست ۵ دوره توسط آهن‌ربا با قدرت یک تسلا از پساب جدا شده و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. حجم نمونه‌ها شامل ۷۷ نمونه سنجش رنگ بر حسب ADMI، ۱۸ نمونه اسکن طول موج مرئی و ۷ نمونه TOC است که شرایط پارامترهای مختلف بر اساس طراحی آزمایش برمبنای "One factor at a time" می‌باشد.

یافته ها

- مشخصات پارامترهای کیفی پساب

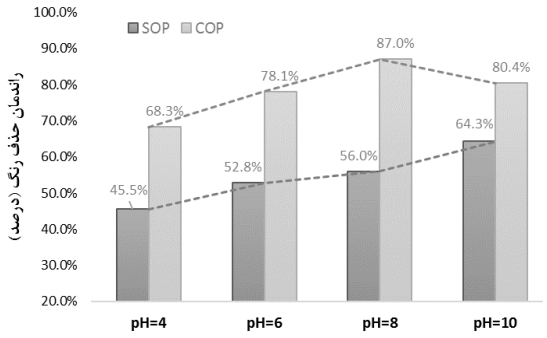
نتایج مشخصات کیفی پساب مربوط به کارخانه تولید خیرمایه از ملاس، که در جدول شماره ۱ ارائه شده است، نشان می‌دهد که غلظت رنگ در آن ADMI ۵۴۲۱ است و مقدار نسبت BOD به COD معادل ۰/۱۵ می‌باشد.

جدول شماره ۱: مشخصات پساب خروجی تصفیه بیولوژیکی کارخانه تولید خمیر مایه

پارامترها	مقدار و مشخصات
اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	673 mg/L O_2
اکسیژن مورد نیاز بیو شیمیایی (BOD_5)	101 mg/L O_2
کل کربن آلی (TOC)	510 mg/L CO_2
غلظت رنگ (ADMI)	4521
pH	7.8
نسبت BOD_5/COD	0.15
رنگ	قهوه ای تیره کاراملی

- تاثیر pH اولیه

نتایج نشان داد که در فرایند SOP با افزایش pH راندمان حذف رنگ از pH =۴ (۴۵ درصد) تا pH=۱۰ (۶۴درصد) در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه حدود ۱۹ درصد افزایش یافته است و این افزایش راندمان بصورت روند یکنواخت با افزایش pH می باشد؛ در حالی که بیشترین راندمان حذف رنگ در فرایند COP در pH =۸ (۸۷ درصد) صورت گرفت(تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: نمودار تجزیه رنگ ملاس برحسب ADMI در pH های اولیه مختلف در فرایند COP و SOP؛ غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱، کاتالیست= g/L ۲، زمان ۳۰ دقیقه

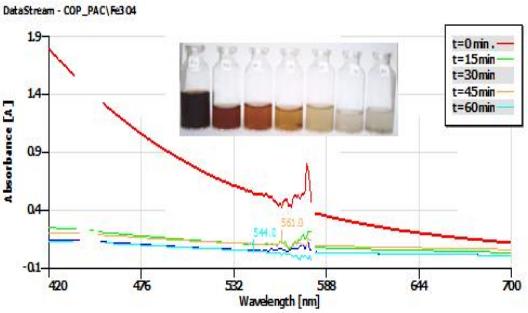
- راندمان حذف رنگ در فرایند های مختلف

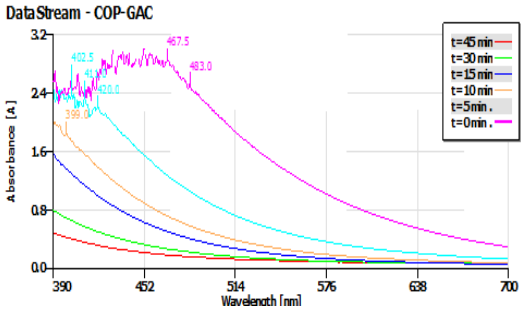
در این قسمت حذف مقدار رنگ ملاس در تمام طول موج‌های مرئی در فرایند COP توسط کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی و کربن فعال گرانوله و همچنین SOP در قسمت‌های الف، ب و ج تصویر شماره ۲ نشان داده شد و مقایسه راندمان این فرایندها در تصویر شماره ۳ ارائه گردید. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف رنگ توسط سه روش COP با کاتالیست، GAC/O_3 و SOP به‌ترتیب ۹۵، ۸۶ و ۷۱ درصد می‌باشد؛ به‌طوری که سینتیک‌های هر کدام به ترتیب min^{-1} ۰/۰۴۵، ۰/۰۲۸ و ۰/۰۱۸ می‌باشد و کاتالیست سنتز شده دارای بیش‌ترین اثر کاتالیتیکی در فرایند ازناسیون می‌باشد.

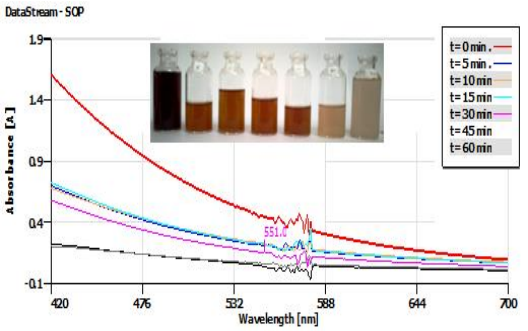
- سهم فرایند جذب سطحی

سهم عوامل جذب سطحی توسط کاتالیست در فرایند ازن زنی در تصویر شماره۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود راندمان فرایند COP با کاتالیست اشباع شده (۹۲ درصد) پس از زمان واکنش ۶۰ دقیقه تنها ۳ درصد از فرایند COP با کاتالیست تازه کم‌تر است.

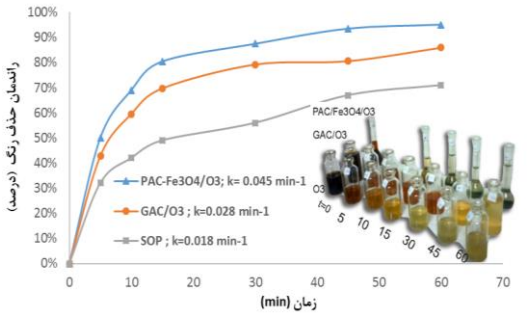
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]



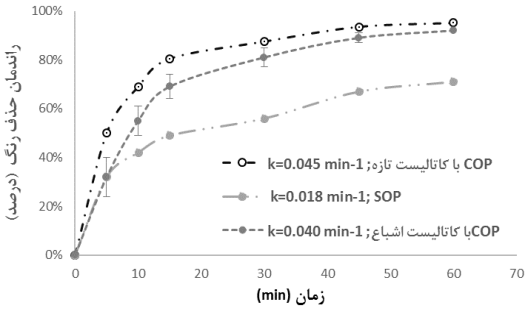




تصویر شماره ۲: نمودار حذف رنگ در طول زمان ها و موج های مختلف مرئی در فرایند COP با غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و غلظت کاتالیست g/L ۲ و pH=۸؛ (الف) با کاتالیست سنتز شده؛ (ب) فرایند SOP؛ (ج) فرایند ازن زنی با کربن فعال گرانوله با غلظت کاتالیست g/L ۲.



تصویر شماره ۳: مقایسه راندمان حذف رنگ بر حسب ADMI در سه فرایند COP با کاتالیست، GAC/O_3 و SOP؛ غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ ، کاتالیست= g/L ۲ و pH =۸.

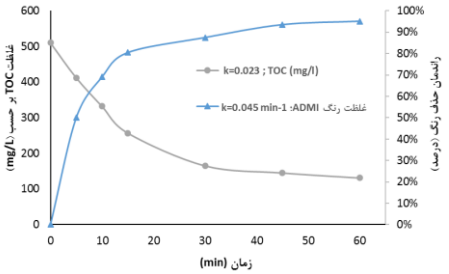


تصویر شماره ۴: نمودار نمایش اثر جذب بر راندمان کاتالیست بر حذف رنگ بر حسب ADMI در فرایند COP ؛ pH=۸، غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و غلظت کربن فعال g/L ۲

همان‌گونه که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود با افزودن کاتالیست تازه، راندمان و سرعت حذف آلاینده افزایش می‌یابد و در صورت استفاده از کاتالیست اشباع راندمان و سرعت حذف به‌ترتیب ۳ و ۱۱ درصد کاهش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان در سطح گسترده کاتالیست تازه نسبت به مقدار آلاینده در فرایند COP جستجو نمود(۱۶). از دیگر علت‌های این‌که راندمان کم‌تر حذف رنگ در کاتالیست اشباع شده اتفاق می افتد این است که به علت اختلاف پتانسیل الکتریکی سطح کاتالیست و آلاینده، عامل رنگی به سرعت جذب سطح کاتالیست شده و با اشباع شدن سطح، مانع دسترسی ملکول‌های ازن به گروه‌های اکسیژن دار فعال برای تولید رادیکال‌های فعال می‌شود و روند حذف فقط بر اساس ازناسیون مستقیم از طریق حذف رنگ توسط ملکول‌های ازن در محلول اتفاق می‌افتد. با پیشرفت فرایند و آزاد شدن سطح کاتالیست از رنگ‌های اشباع شده در آن، مشاهده می ردد که در انتهای زمان واکنش سرعت تجزیه مجدداً افزایش یافته و راندمان حذف رنگ توسط کاتالیست اشباع به راندمان حذف توسط کاتالیست تازه نزدیک می‌شوند. این موضوع پدیده‌ای است که در سایر مطالعات مشابه نیز اتفاق افتاده است(۱۶). اثر سینرژتیکی کاتالیست با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید و نتایج آن در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است(۱۸).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

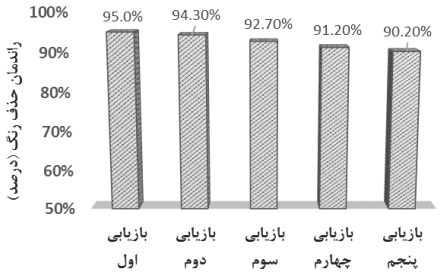
همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهد، جذب سطحی، سهم اندکی در فرایند حذف آلاینده دارد؛ بطوری که تا انتهای زمان واکنش تنها سهم ۲۰ درصدی از فرایند حذف دارد و موثرترین مکانیسم حذف، تخریب و تجزیه رنگ می‌باشد. همان‌طور که نشان داده شده است، بیش‌ترین اثر سینرژیستی کاتالیست بر راندمان حذف رنگ معادل ۱۵ درصد می‌باشد؛ که در ۱۵ دقیقه اول واکنش رخ داده و تا انتهای زمان واکنش کاهش یافته است. همان‌طوری که در اکثر مطالعات فرایند های جذب به آن اشاره شده است یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر راندمان بالای جاذب در حذف آلاینده، سطح ویژه آن می باشد؛ هم‌چنین بعضی گروه‌های عامل، مانند گروه‌های سطحی اکسیژن‌دار سبب تجزیه ازن به رادیکال‌های فعال می‌گردند(۱۹). در مطالعه حاضر نیز از دلایل بالا بودن اثر سینرژیستی کاتالیست اصلاح آن توسط خود فرایند ازن زنی از طریق افزایش سطح ویژه کاتالیست و ایجاد حفره‌های ریز و هم‌چنین ایجاد گروه‌های عامل اکسیژندار می‌باشد(۲۰).



تصویر شماره ۵: نمودار حذف TOC و رنگ در فرایند COP؛ غلظت اولیه رنگ بر حسب ADMI ۴۵۲۱، کاتالیست= ۲ g/L، pH =۸.

- معدنی سازی رنگ پساب

همان‌طوری که تصویر شماره ۵ نشان می دهد، مقدار TOC اولیه معادل ۶۳۷mg/L می‌باشد که با راندمان حذف ۷۴ درصد در انتهای زمان واکنش به غلظت mg/L ۱۳۱ رسیده است. هم‌چنین سینتیک معدنی‌سازی نیز از مدل شبه درجه اول پیروی می کند که مقدار آن معادل $۰/۰۲۳ \ min^{-1}$ می‌باشد.



تصویر شماره ۶: نمودار تغییرات راندمان حذف رنگ ملاس بر حسب ADMI پس از هر مرتبه بازیافت کاتالیست؛ کاتالیست=۲g/l و pH=۸

- استفاده مجدد کاتالیست

نتایج استفاده مجدد کاتالیست در ۵ مرتبه بازیابی متوالی از کاتالیست توسط آهن‌ربا نشان داد که کاهش راندمان حذف رنگ از ۹۵ درصد برای کاتالیست تازه به راندمان ۹۰ درصد برای کاتالیست بازیابی شده برای مرتبه پنجم تنها ۵ درصد بوده است.

بحث

- تاثیر pH اولیه

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH محلول، راندمان تجزیه رنگ ملاس فرایند SOP افزایش می‌یابد. این پدیده در اکثر مطالعات ازن زنی منفرد مشاهده شده است و علت آن را می‌توان به افزایش ضریب انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع، افزایش میزان تجزیه ازن به رادیکال‌های فعال در اثر افزایش میزان آنیون‌های OH^- نسبت داد(۲۱)؛ زیرا این ترکیبات دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می‌باشند(۲۲) و پتانسیل اکسیداسیون بیش‌تری (۱/۳۴ برابر) نسبت به ازن دارند و سبب حذف بیش‌تر رنگ می‌گردند. نتایج نشان دادند که بیش‌ترین راندمان حذف رنگ در فرایند COP، در pH=۸ (۸۷ درصد)، به‌طوری که این راندمان حتی بالاتر از pH= ۱۰ (۸۰ درصد) است. این پدیده می‌تواند به علت ویژگی‌های سطح کاتالیست باشد(۲۳) که در فرایند COP، تغییرات pH می‌توانند سبب تغییر در مقدار یون‌های محلول، حالت یونیزه ملکول‌های عامل

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

رنگی و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. هم‌چنین سطح کاتالیست کربنی دارای عواملی از قبیل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل می‌باشد که نقش عمده‌ای در تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند، که به‌دنبال آن افزایش سرعت تجزیه ازن را به‌دنبال خواهد داشت(۲۴). باتوجه به این‌که pHzpc کاتالیست ۷/۷ می‌باشد در بالای این pH سطح کاتالیست دارای بار منفی گشته و سبب تسریع بیش‌تر ازن به رادیکال هیدروکسیل می‌گردد و اگر pKa آلاینده بالاتر از pHzpc کاتالیست باشد، مناسب‌ترین pH برای جذب آلاینده به سطح کاتالیست در محدوده این دو سطح از pH می‌باشد که در تحقیق‌های مشابه نیز همین نتیجه گزارش شده است(۲۵).

- تعیین سینتیک فرایند

از آن‌جایی که توانایی اکسیداسیون فرایند COP هم به‌واسطه ملکول‌های ازن و هم رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید شده می‌باشد، سینتیک تجزیه رنگ به‌صورت معادله ۲ تعیین می‌گردد:

$$-\frac{d[mol]}{dt} = k_O[mol][O_3] + k_{OH}[mol][OH^\circ]$$

که در آن (mol) معادل غلظت رنگ ملاس بوده و (O_3) و (OH°) به‌ترتیب معادل غلظت ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. k_O و k_{OH} نیز ثوابت سینتیکی مربوطه می‌باشند. با توجه به این‌که مقدار گاز ازن در این فرایند اضافه بر مقدار مصرف است و مقداری از آن پس از اشباع کامل در راکتور از سیستم خارج شده و در ایمپینجرهای حاوی KI بدام انداخته می‌شوند، معادله ۲ را می‌توان بصورت معادبه شبه درجه یک (معادله ۳) بازنویسی کرد؛ که در آن k ثابت شبه درجه یک یا ثابت کلی می باشد:

$$\frac{d[DNP]}{dt} = -(k_0[O_3] + k_{OH}[OH^\circ])[DNP] = -k[DNP]$$

نتایج تصویر شماره ۲ نشان می‌دهد که راندمان حذف در محدوده همه طول موج‌های مرئی رنگ توسط سه روش فوق صورت گرفته است؛ بدین‌معنی که رنگ مذکور پس از فرایند اکسیداسیون به رنگ دیگری تغییر شکل نداده است و به سمت بی رنگی پیش رفته است و این گراف‌های اسکن محدوده مرئی، مطابق گراف‌های سایر مقالات حذف رنگ در مجلات معتبر، نشان دهنده کاهش تمام طول موج‌های محدوده مرئی و در نتیجه حذف همه مواد رنگی در فاضلاب می‌باشد. هم‌چنین به‌طوری که راندمان و سینتیک‌های هر کدام از این روش‌ها نشان داده است، بیش‌ترین مقادیر مربوط به روش COP با کاتالیست سنتز شده است، که دارای خاصیت سوپرپارامگنتیکی می‌باشد، و مقدار آن به ترتیب معادل ۹۵ درصد و ۰/۰۴۵ min^{-1} است و این کاتالیست دارای بیش‌ترین اثر کاتالیتیکی در فرایند ازناسیون می‌باشد؛ به‌طوری سرعت حذف رنگ در آن ۱/۳۷ برابر فرایند ازن زنی با کربن فعال و ۱/۶ برابر فرایند SOP می‌باشد؛ به‌طوری که سینتیک کربن فعال نیز ۱/۳۵ برابر فرایند SOP می‌باشد. علت این پدیده قابلیت بالای کاتالیست در حذف سریع و موثر آلاینده نسبت به دو روش دیگر است؛ به‌طوری که در مطالعات دیگر به افزایش اثر کاتالیستی با افزودن ترکیبات آهن‌دار به کاتالیست گزارش شده است(۲۶).

-تعیین مکانیسم حذف رنگ

در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری رنگ مقداری از ازن محلول در واکنش با کاتالیست برای تولید رادیکال‌های فعال مصرف می‌شوند، که این رادیکال‌ها دارای توان بالاتری جهت تجزیه رنگ به مواد معدنی و ترکیبات هیدروکسیله واسطه می‌باشند. مقدار دیگری از ازن نیز در واکنش مستقیم با مولکول‌های و ترکیبات واسطه آن وارد می‌گردند. با توجه به این‌که در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری، رنگ به‌طور مؤثری حذف می‌گردد، مقدار مصرف آن در فرآیند پارامتر مهمی در بهره‌برداری از این فرآیند محسوب می‌گردد. افزایش تجزیه ازن در سطح کربن فعال منجر به افزایش غلظت رادیکال‌ها بویژه رادیکال هیدروکسیل در سطح و حجم

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

مایع می‌شود(۲۷). همان‌طوری که در تصویر شماره ۴، راندمان و سنتیک COP با استفاده از کاتالیست اشباع شده از رنگ مورد بررسی قرار گرفته است، اشباع بودن کاتالیست در دقایق اولیه واکنش، اثر بیشتری بر کاهش راندمان حذف رنگ داشته است (۱۸درصد)، ولی با پیشرفت واکنش، اشباع بودن کاتالیست هیچ‌گونه تأثیر محسوسی بر فرآیند حذف رنگ نداشته است (۳ درصد). به عبارت دیگر عامل جذب سطحی سهم اندکی در فرآیند حذف آلاینده دارد و مؤثرترین مکانیسم حذف، اکسیداسیون کاتالیزوری می‌باشد. در تحقیقات مشابه نیز این روند مشاهده گردید و گزارش گردید که مکانیسم غالب در حذف رنگ به این صورت است که در این فرایند ملکول‌های آلاینده به سبب اختلاف بارالکتریکی به سرعت جذب کاتالیست می‌شوند و سپس آلاینده جذب شده در سطح کاتالیست، به واسطه رادیکال‌های فعال تشکیل شده توسط واکنش ازن و گروه‌های عامل، اکسید می‌شوند(۲۸).

مطابق نتایج سایر تحقیقات مشابه، کربن فعال به تجزیه ازن کمک نموده و منجر به تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن دار که مسئول بهبود معدنی سازی ترکیبات آلی هستند، می شود. هم‌چنین ازن مواد بدام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نموده و در نتیجه کاربرد هم‌زمان کاتالیست کربنی و ازن سبب افزایش راندمان حذف شد(۲۷).

- معدنی سازی

همان‌طوری که در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است، میزان حذف رنگ و TOC پس از زمان ۱۰ دقیقه از شروع فرآیند به ترتیب معادل ۶۹ و ۳۵ درصد می‌باشد که در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) به ۹۵ و۷۴ درصد می‌رسد. این در حالی است که مطابق جدول شماره ۲، راندمان حذف رنگ و TOC آن از سایر روش‌ها و هم‌چنین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بیش‌تر می باشد. کاهش راندمان معدنی‌سازی نسبت به حذف رنگ را می توان در اکثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مشاهده شده نمود. این علت می‌تواند ناشی از تولید ترکیبات واسطه ای مولد مواد کربنی باشد که به‌طور کامل معدنی‌سازی نشده‌اند(۳۴،۱۸).

- قابلیت استفاده مجدد

از مشکلات کاتالیست‌های ناهمگن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نشت آن‌ها در پساب تصفیه شده و ایجاد آلاینده ثانویه، تخریب ساختار کاتالیست و از بین رفتن آن، کاهش خاصیت کاتالیستی در استفاده های متوالی و مشکلات جداسازی آنها از پساب تصفیه شده می باشد. از مهم‌ترین ویژگی‌های این کاتالیست، از نظر بهره‌برداری در عمل، تخریب حداقل، حفظ خاصیت کاتالیستی در استفاده های مکرر، و قابلیت بازیافت ساده آن از طریق آهنربا می‌باشد. برای ارزیابی توانایی کاتالیست استفاده شده در COP برای استفاده مجدد، آزمایش تعریف شد که در آن کاتالیست توسط آهنربا ۵ مرتبه از پساب جدا شده و در شرایط بهینه، غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و کاتالیست g/L ۲، مورد استفاده مجدد قرار گرفت. راندمان تجزیه رنگ در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) در تصویر شماره ۶ نشان می‌دهد که این کاتالیست با خاصیت سوپر پارامگنتیکی خاصیت کاتالیستی خود را پس از ۵ مرتبه استفاده مجدد حفظ نموده است و تنها ۵ درصد از راندمان حذف فنل

جدول شماره ۲: مقایسه راندمان حذف رنگ ملاس توسط روش های مختلف

نوع فرایند تصفیه	عامل رنگی	راندمان حذف رنگ (درصد)	راندمان حذف COD	راندمان حذف TOC	منبع
منعقد کننده معدنی $(Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2})_m$	ملاس	۹۴	–	٪۷۳	(۲۹)
ازناسیون منفرد	ملاس	۹۳ - ۷۱	٪۱۵ - ٪۲۵	–	(۳۰)
روش بیولوژیکی توسط یک نوع مخمر	ملاس	۷۵	–	–	(۳۱)
ازناسیون در حضور کاتالیست اکسید آهن	ملاس	۸۵	٪۶۰	–	(۳۲)
UV/H_2O_2و بیولوژیکی SBAR	رنگ آزوی RB 171	۱۰۰	٪۸۶	–	(۳۳)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

در زمان استفاده پنجم نسبت به اولین استفاده کم شده است که نشان دهنده غلبه خاصیت کاتالیستی بر خاصیت جذب و احیاء کاتالیست درون خود سیستم می‌باشد(۳۵). بعضی از مطالعات مشابه گزارش کرده‌اند که راندمان حذف آلاینده در استفاده‌های مجدد کاتالیست، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، بهبود هم یافته است؛ که آن می‌تواند به علت اصلاح گروه‌های شیمیایی فعال سطح کاتالیست توسط ازناسیون و افزایش حجم حفرات و سطح ویژه کاتالیست باشد(۱۸). از این رو COP با استفاده از این کاتالیست یک روش پایدار و قابل اعتماد برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ ملاس می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به طور کلی، نتایج نشان دادند که این کاتالیست نانو کامپوزیتی دارای بیش‌ترین اثر مثبت بر تجزیه رنگ در فرایند COP نسبت به فرایند SOP و کاتالیست کربن فعال می‌باشد. هم‌چنین با سوپر پارامغناطیس نمودن کربن فعال پودری با نانوذرات Fe_3O_4، هم می‌توان بر مشکل فرار کاتالیست فائق آمد و آن را بارها مورد استفاده مجدد قرار داد و هم سبب افزایش خاصیت کاتالیستی آن گردید؛ که با توجه به مدت زمان کم ازن زنی، بازیابی آن، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون بصرفه به نظر می رسد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح پژوهشی با عنوان " بررسی حذف رنگ ملاس توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست نانو Fe_3O_4 تثبیت شده بر بستر کربن فعال پودری از پساب صنایع تخمیری" در سال ۱۳۹۳ و کد ۲۶۷۰۶۰ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان اجرا شده است که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Zazouli MA, Cherati JY, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the removal rate of acid blue 113 from aqueous solution by canola (Brassica Napus). J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2): 70-78 (Persian).
2. Taghizadeh MM. Biological Evaporation by Composting for Alcohol Industries Waste Water. Journal of Environtal Studies 2011; 36(56): 69-74.
3. Onodera T, Sase S, Choeisai P, Yoochatchaval W, Sumino H, Yamaguchi T, et al. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation inhibition on the anaerobic degradation process. Bioresour Technol 2013; 131: 295-302.
4. Grabowska E, Reszczyńska J, Zaleska A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO2: A review. Water Res 2012; 46(17): 5453-5471.
5. Kumar V, Wati L, FitzGibbon F, Nigam P, Banat I, Singh D, et al. Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spent wash. Biotechnology Letter 1997; 19(4): 311-314.
6. Kumar S, Sahay S, Sinha M. Bioassay of distillery effluent on common guppy, Lebistes reticulatus (Peter). Bull Environ Contam Toxicol 1995; 54(2): 309-316.
7. Jain N, Bhatia A, Kaushik R, Kumar S, Joshi H, Pathak H. Impact of post-methanation distillery effluent irrigation on groundwater quality. Environ Monit Assess 2005; 110(1-3): 243-255
8. Juwarkar A, Dutta S. Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. Environ Monit Assess 1990; 15(2): 201-210.
9. Raghukumar C, Mohandass C, Kamat S, Shailaja M. Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spent wash by the

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

immobilized white-rot fungus Flavodon flavus isolated from a marine habitat. Enzyme and Microbial Technology 2004; 35(2): 197-202.

10. Hammer DA. Constructed wetlands for wastewater treatment: Municipal, industrial, and agricultural. CRC Press; 1989.
11. Thia- Eng, Len R. Problems and trends of waste management in Thailand. Waste Management in the Coastal Areas of the ASEAN Region: Roles of Governments, Banking Institutions, Donor Agencies, Private Sector and Communities 1992; 10: 71-76.
12. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 50.
13. Li X, Zhang Q, Tang L, Lu P, Sun F, Li L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. J Hazard Mater 2009; 163(1): 115-120.
14. Alvarez PM, Pocostales JP, Beltran FJ. Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. J Hazard Mater 2011; 185(2-3): 776-783.
15. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe3O4-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. Materals Letters 2008; 62(4-5): 645-647.
16. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
17. Eaton AD, Ann HM. American Public Health Association (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th ed. USA: Washington DC; 2005.
18. Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. J Hazard Mater 2009; 171(1-3): 175-181.
19. Chiang H-L, Huang C, Chiang P. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. Chemosphere 2002; 47(3): 257-265.
20. Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. J Hazard Mater 2010; 175(1-3): 673-679.
21. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresour Technol 2012; 119: 66-71.
22. Esplugas S, Giménez J, Contreras S, Pascual E, Rodrıguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Res 2002; 36(4): 1034-1042.
23. Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. Journal of Central South University Technology 2010; 17(2): 300-306.
24. Valdés H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. Chemosphere 2006; 65(7): 1131-1136.
25. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]

Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. Desalination and Water Treatment 2015: 1-10.

26. Singer PC, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. Water Res 2002; 36(16): 4009-4022.
27. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Applied Catalysis B: Environment 2010; 99(1-2): 27-42.
28. Asgari G, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Daraie Z, Akbari S. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 24(122): 252-262 (Persian).
29. Migo VP, Matsumura M, Del Rosario EJ, Kataoka H. Decolorization of molasses wastewater using an inorganic flocculant. J Ferment Bioeng 1993; 75(6): 438-442.
30. More T, Yan S, Tyagi R, Surampalli R. Applications of Membrane Processes for Concentrated Industrial Wastewater Treatment. Membr erance Technology Environmental Applications 2012; 217-238.
31. Vahabzadeh F, Mehranian M, Saatari A. Color removal ability of Phanerochaete chrysosporium in relation to lignin peroxidase and manganese peroxidase produced in molasses wastewater. World J Microb Biot 2004; 20(8): 859-864.
32. Sreethawong T, Chavadej S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. J Hazard Mater 2008; 155(3): 486-493.
33. Moradi Pasand L, Ayati B. Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H2O2 & SBAR. Iranian Journal of Health and Environment 2014; 6(3): 393-406 (Persian).
34. Suárez-Ojeda ME, Carrera J, Metcalfe IS, Font J. Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates. Chemical Engineering Journal 2008; 144(2): 205-212.
35. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. J Colloid Interface Sci 2007; 309(2): 429-434.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-15]