

اثر کاربرد پلیمرهای طبیعی و تولیدی بر سرعت دانه سازی در سامانه UASB

Natural and Synthetic Polymers Effect on Rate of Granulation in UASB System

حسین گنجی دوست*، بیتا آیتی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی عمران، گروه محیط زیست،

صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۴۸۳۸

دریافت: ۸۳/۶/۲۵، پذیرش: ۸۳/۱۰/۱

چکیده

امروزه پلیمرها کاربرد گسترده‌ای در مراحل مختلف تصفیه آب و فاضلاب دارند و سالیانه میلیونها دلار صرف بهینه‌سازی مصرف آنها می‌شود. استفاده از آنها در فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی، صاف کردن و بی‌آب کردن لجن از جمله کاربردهای این مواد است. یکی از مصارف مؤثر و جدید مطرح شده برای پلیمرها، اثر آنها در تولید سریعتر زیست‌دانه‌ها در سامانه بیستر لجن بی‌هوای با جریان روبه بالا (UASB) است. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، بررسی نقش پلیمرهای کیتوسان، هگزامتیلن دی‌آمین‌اپی‌کلروهیدرین (HE) و پلی‌اتیلن‌ایمین در لخته‌سازی لجن و سرعت تشکیل دانه با حداقل دوز مصرفی و در نتیجه تصفیه فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با لیاف سلولوزی در سامانه UASB در مقیاس آزمایشگاهی است. بدین منظور از غلظتهای یکسان پلیمرها در حجم مشخص لجن بی‌هوای استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که در غلظتهای بررسی شده، پلیمر HE دانه‌های بزرگتر، مشخص‌تر و منسجم‌تر با تعداد بیشتر نسبت به دو پلیمر دیگر ایجاد می‌کند و آب روی آن پس از ته‌نشینی دانه‌ها شفاف‌تر است، اما با افزایش غلظت در مورد پلیمر طبیعی کیتوسان، دانه‌های درشت‌تری حاصل می‌شود. همچنین، بعد از ۸ ماه بررسی روی انطباق لجن و تشکیل دانه‌ها، بازده حذف COD از ۵۰ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

دانه، لیاف چوب (سلولوزی)،
فاضلاب، پلیمر،
کیتوسان

مقدمه

در واحدهای انعقاد و لخته‌سازی برای تثبیت مواد جامد معلق و تشکیل مواد قابل ته‌نشین، به عنوان کمک صافی (filter-aid) برای بهتر صاف کردن مواد جامد، افزایش توان جذب محیط صافی یا به شکل پوشش محیط صافی و عامل بهسازی آن و بی‌آب کردن لجن برای تهیه لجن

پلیمرها زنجیره‌هایی از واحدهای کوچک یا به عبارتی مونومرها هستند. نوع طبیعی یا تولیدی آنها اعم از کاتیونی، آنیونی و غیریونی کاربرد گسترده‌ای در مراحل مختلف تصفیه آب و فاضلاب دارند و سالیانه میلیونها دلار صرف بهینه‌سازی مصرف آنها می‌شود. از این پلیمرها

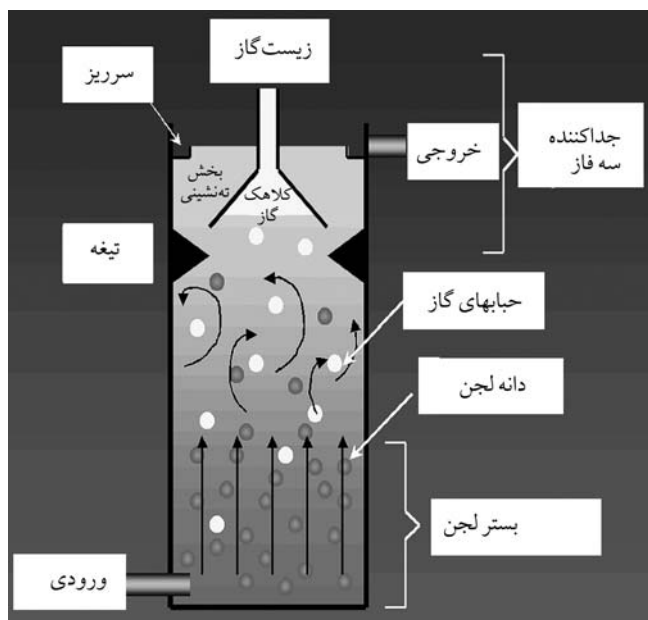
Key Words

granule, wood fiber,
wastewater, polymer,
chitosan

سامانه هوازی شامل قابلیت بارگذاری بسیار بیشتر، مصرف کمتر مواد مغذی و انرژی (هوادهی)، تولید کمتر لجن و در نتیجه کاهش مشکلات ناشی از دفع آن، تولید زیست گاز (biogas) و ارزش اقتصادی آن، راه اندازی مجدد و سریعتر پس از وقفه های طولانی، فضای کمتر مورد نیاز و هزینه های کمتر راهبری، ویژگیهای دیگری نیز دارد. ساخت راحت، داشتن بازده زیاد در حداقل فضا، هزینه کم نگهداری، قابلیت کاربرد در تصفیه فاضلابها با نیاز شیمیایی به اکسیژن (COD chemical oxygen demand, حدود ۱۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰ mg/L) [۹] و داشتن مواد لجن ناپایدار که در نتیجه تولید بو و جلب حشرات را حین تخلیه به حداقل می رساند، از دیگر محاسن این سامانه محسوب می شود [۱۰]. این سامانه با هدف افزایش کارایی و کاهش زمان ماند طراحی شده است [۹]، زیرا داشتن زمان ماند به نسبت طولانی و مهیا بودن شرایط فیزیکی و شیمیایی منجر به تشکیل زیست توده و تبدیل تدریجی به دانه با اندازه طبیعی حدود ۱-۳ mm می شود.

عوامل مؤثر بر تشکیل دانه یا افزایش سرعت دانه سازی

- وجود مواد خنثی حاوی دانه های خرد شده به لجن،
- دما که عمل دانه سازی در در میکروارگانیسم گرمادوست (thermophilic) نسبت به معتدل دوست (mesophilic) سریعتر انجام می شود، ولی ساز و کار تشکیل در آنها بسیار مشابه یکدیگر است.
- وجود یون کلسیم و در نتیجه کاهش زمان ماند راکتور یا افزایش خاصیت توده پذیری لجن، افزایش فعالیت لجن و سرعت ته نشینی آن در ابتدای راه اندازی و افزایش قطر دانه تشکیل شده،



شکل ۱ نمای راکتور UASB.

بدون آب با کیفیت بهتر استفاده می شود. حذف مواد جامد معلق، کدورت و رنگ به وسیله پلیمرهای کاتیونی و کاهش نیاز زیست شیمیایی به اکسیژن (biochemical oxygen demand, BOD)، مواد جامد معلق و فسفات به وسیله پلیمرهای آنیونی از جمله نتایج حاصل است. پلی الکترولیتها یا پلیمرهای آلی نیز نقش بسزایی در بهبود کیفیت خروجی صافی دارند. یکی از کاربردهای مؤثر پلیمرها که امروزه مطرح شده است، اثر آنها در تولید سریعتر زیست دانه ها (biogranule) در سامانه بستر لجن بی هوازی با جریان رو به بالا (UASB upflow anaerobic sludge blanket)، زیست دانه ها مجموعه ای از سه گروه باکتری بی هوازی تولیدکننده اسید، استات و متان هستند که آلاینده ها را در نهایت به متان تبدیل می کنند و دو مزیت اصلی نسبت به زیست توده های معلق دارند. اولاً بستر لجن حاوی زیست دانه ها ممکن است دارای ۵۰ g/L جامدات معلق فرار باشد که بسیار بیشتر از مقدار آن در بستر لجن معلق است. ثانیاً به علت بزرگتر بودن، راحت تر و بهتر ته نشین (بین ۲۰ تا ۸۰ m/s) می شوند و در نتیجه تمایل کمتری به سسته شدن دارند [۱]. اما، فرایند تشکیل آنها و در واقع مشکل اصلی سامانه UASB طولانی بودن دوره دانه سازی است. به این منظور، با توجه به محاسن بی شمار سامانه، مطالعات زیادی در رابطه با افزایش طبیعی سرعت تشکیل دانه انجام شده است که در این رابطه عوامل فیزیکی - شیمیایی و زیستی بهبود دهنده تشکیل دانه گزارش شده اند [۱-۳]. مثلاً، در بررسی دو پلیمر کاتیونی Percol-۷۶۳ و کیتوسان در مقیاس آزمایشگاهی افزایش سرعت دانه سازی مشاهده شده است. در مقایسه، کیتوسان بازده بیشتری دارد که احتمالاً بدلیل ساختار پلی ساکاریدی و عملکرد مشابه آن با مواد پلیمری برون سلولی بوده است [۴]. در پژوهشهای دیگری در راکتورهای بی هوازی، پلیمرها بطور عمده برای تثبیت لجن با ایجاد زنجیر، برای تقویت قدرت دانه های موجود یا برای پوشش سطوح دانه با لایه ای از پلیمر استفاده شده و نتایج خوبی بدنبال داشته اند [۵-۷]. همچنین، در سطح ریززیستی (میکروبیولوژیکی)، باکتریهای استوژن و Methanosaeta Spp شناسایی شده اند که جمعیت کلیدی و غالب را تشکیل داده، سرعت تشکیل دانه را افزایش می دهند [۸]. البته، توزیع میکروبی در زیست دانه به ماهیت تجزیه ماده اولیه (substrate) بستگی دارد که مطالعات در این زمینه همچنان ادامه دارد [۱]. سامانه UASB (شکل ۱) که اولین بار در سال ۱۹۷۱ در هلند ساخته و در سال ۱۹۸۰ توسط Lettinga معرفی گردید، امروزه به عنوان روشی شناخته شده در تصفیه فاضلابهای قوی محتوی الکل و کربوهیدراتها کاربرد وسیعی دارد، ولی اخیراً در تصفیه فاضلابهای محتوی آلاینده های آروماتیکی و فاضلابهای با قدرت کم نیز استفاده شده است. این سامانه افزون بر داشتن محاسن سامانه های بی هوازی در مقایسه با



- وجود ترکیبات نیتروژن دار،
- اثر سمیت اکسیژن مولکولی و
- اثر جریان هیدرولیکی از لحاظ شسته شدن لجن و خروج مواد سبک و ناخواسته از فاز لجن که برای جلوگیری از متلاشی شدن لجن و کنترل آن و همچنین حفظ پوشش لجن در حالت معلق.
سرعت جریان خطی رو به بالا $0.6-0.9$ m/s در نظر گرفته می شود [۱۰]. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر پلیمرهای طبیعی کاتیونی کیتوسان و تولیدی هگزامتیلن دی آمین اپی کلرو هیدرین (HE) و پلی اتیلن ایمین (PEI) در لخته سازی لجن و سرعت دانه سازی در حداقل دوز مصرفی و در نتیجه تصفیه فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با الیاف سلولوزی (فیبر) در سامانه UASB در مقیاس آزمایشگاهی است. فرض انجام شده بهبود وضعیت دانه سازی و کوتاه کردن دوره راه اندازی سامانه UASB با استفاده از پلیمرها بوده که در نتیجه این پژوهش به اثبات رسیده است.

تجربی

مواد

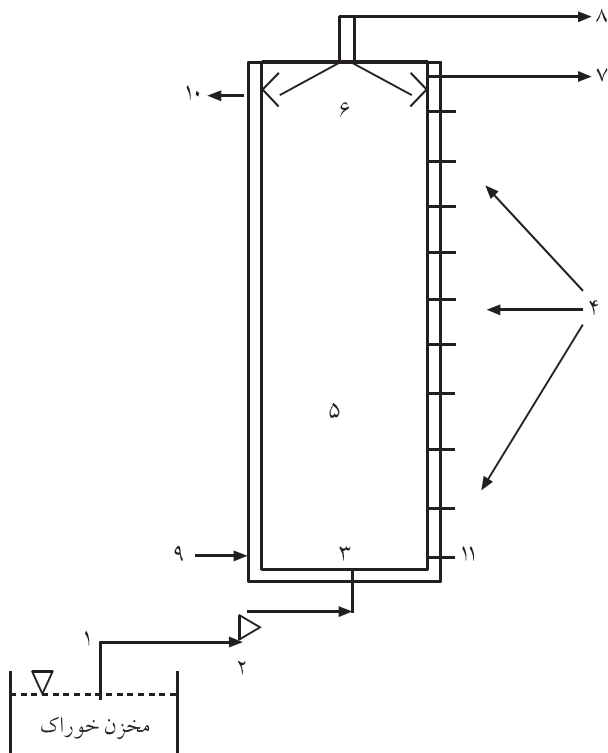
تمام مواد شیمیایی مصرفی ساخت شرکت مرک بودند. پلیمرها نیز از کشور ژاپن تهیه شدند که مشخصات آنها در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است که کلیه آزمایشها بر اساس کتاب روش استاندارد انجام شد [۱۲].

دستگاهها

در این پژوهش راکتور HATCH با ۱۶ جا لوله ای برای اندازه گیری COD به روش آمپول، طیف نورسنج ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Lambda EZ ۱۵۰ رقمی برای تعیین مقدار جذب رنگ، pH متر ساخت شرکت Metrohm با الکتروود رقمی، ترازو Sartorius با دقت 0.0001 g با حداکثر وزن قابل اندازه گیری ۱۶۰g برای توزین مواد شیمیایی مصرفی، بوته های چینی و کاغذهای صافی، میکروسکوپ نوری دو چشمی ساخت شرکت ZEISS با بزرگنمایی حداکثر ۱۰۰ برابر ساخت کشور آلمان، DO متر یا دستگاه اندازه گیری اکسیژن محلول مدل OX۱۹۶ از نوع قابل حمل و حسگر الکترونیکی EO۹۶WTW ساخت کشور آلمان بکار گرفته شد.

روشها

پژوهش و بررسی تشکیل دانه در سامانه و تصفیه پذیری فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با الیاف سلولوزی در راکتور دو جداره برای تنظیم دما با استفاده از گردش آب در جداره بیرونی در مقیاس



شکل ۲ سامانه مورد استفاده در این پژوهش: (۱) ورودی فاضلاب، (۲) پمپ، (۳) توزیع کننده جریان، (۴) نقاط نمونه برداری، (۵) بخش UASB، (۶) جداکننده گاز، مایع و جامد، (۷) فاضلاب تصفیه شده، (۸) زیست گاز تولید شده، (۹) ورودی آب گرم، (۱۰) خروجی آب گرم و (۱۱) شیر تخلیه لجن اضافی.

جدول ۱ مشخصات پلیمرهای مورد استفاده.

مشخصه	پلیمر	کیتوسان	HE	PEI
میانگین وزن مولکولی		۵۸۰۰۰۰	۴۰۰۰	۱۰۰۰
چگالی (g/cm ³)		۷۵	۷۰۰۳	۷۱-۷۲
درجه استیل زدایی (%)		۹۲/۴	-	-

آزمایشگاهی (شکل ۲) با حجم مفید ۵ لیتر بخش UASB انجام شد. جدول ۲ مشخصات فاضلاب کارخانه را نشان می دهد که در آزمایشگاه مهندسی محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس، پس از تعیین عوامل مختلف آن نظیر pH، COD، جامدات کل (total solids, TS) و جامدات معلق (suspended solids, SS) مورد تصفیه زیستی قرار گرفت.

در ابتدا، پس از تهیه مخلوط لجن گنداب (septic) شهرک غرب، پهن گاو، لجن فعال و محلول گلوکوز، این مجموعه به مدت ۲۰ روز به حال خود رها شد و در این مدت تنها pH کنترل شد. بعد از طی این مدت، افزودن تدریجی فاضلاب تک لایه با الیاف سلولوزی و کاهش متناسب میزان گلوکوز، مخلوط لجن با فاضلاب صنعتی انطباق پیدا کرد که پس از افزایش بازده، افزایش پله ای بار آلی آغاز شد و طی مدت ۸ ماه میزان COD ورودی به ۲۰۰۰۰ mg/L رسید. به موازات نیز اثر کاربرد پلیمر در تشکیل دانه بررسی شد. طی راه اندازی و افزایش بار، اندازه گیری و کنترل عوامل زیر انجام شده است:

- pH: با توجه به اهمیت pH در موفق بودن عملکرد سامانه بی هوازی، بطور روزانه این عامل اندازه گیری شد و فاضلاب به وسیله محلول سدیم هیدروکسید و فسفریک اسید در محدوده ۶/۷-۸/۲ مناسب برای رشد میکروارگانیسمها تنظیم شد.

- نسبت TS به COD: طبق مراجع مقدار ۲۰ درصد برای این نسبت در سامانه UASB مناسب است. مقدار این نسبت هر دو هفته یکبار برای

جدول ۲ متوسط عوامل پساب مورد استفاده.

عامل	مقدار* (mg/L)
pH	۵/۵
COD	۱۰۰۰۰
BOD ₅	۱۰۰۰
TS	۴۶۰۰
SS	۲۵۰۰

*: به غیر از pH.

خوراک ورودی جدید به سامانه اندازه گیری شد که در کلیه موارد در محدوده مجاز یاد شده قرار داشت [۱۱].

- نسبت کربن، نیتروژن و فسفر: با استفاده از اوره، KH_2PO_4 و K_2HPO_4 تنظیم $\text{C/N/P} = ۳۵۰/۵/۱$ انجام شد که خاصیت بافری نیز به سامانه می داد.

- مقدار اکسیژن محلول (Dissolved oxygen, DO): با توجه به اثر سمیت اکسیژن مولکولی بر سامانه بی هوازی و بویژه دانه سازی، مقدار DO هر هفته اندازه گیری شد که در سامانه کاملاً بی هوازی مقدار آن برابر صفر است. تولید گاز متان نیز دلیلی بر این مدعاست که بطور متوسط هر ماه یک بار کیفیت آن بررسی شد.

- اندازه دانه ها: در هر مرحله افزودن پلیمر، حداقل ۱۰ نمونه دانه برای اندازه گیری و بررسیهای لازم برداشته شد.

- دما: به علت اثر دما در سرعت دانه سازی، دما در محدوده $۳۵ \pm ۲^\circ\text{C}$ با استفاده از گردش آب گرم در جداره بیرونی تنظیم شد.

- مقدار اسید و بازهای چرب فرار: این مقادیر به ترتیب در محدوده $۳۰۰-۳۰۰۰ \text{ mg CH}_3\text{COOH/L}$ و $۲۰۰۰ \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ مجاز کمتر از حاکی از شرایط مناسب در سامانه بی هوازی بود [۱۱].

جامدات معلق در مایع، جامدات معلق فرار در مایع، سرعت ته نشینی، قطر و وزن مخصوص دانه ها از دیگر عوامل اندازه گیری بودند.

نتایج و بحث

بررسی اثر پلیمر

با توجه به عوامل مؤثر در سرعت دانه سازی موارد زیر طی پژوهش مورد توجه قرار گرفت:

- در ابتدای راه اندازی از لجن فاضلاب شهری استفاده شد. در نتیجه مواد خنثی هیچ اثری در این قسمت نداشتند. هر چند که نتایج پژوهشها، حاکی از سرعت بیشتر دانه سازی در حالت استفاده از لجن دانه ای نطفه است، اما هدف بررسی شرایط بدون استفاده از مواد خنثی حاوی دانه های خرد شده به لجن بود.

- برای داشتن نتایج خالص حاصل از اثر پلیمر و همچنین تولید لجن زیاد به جای آهک از سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH استفاده شد.

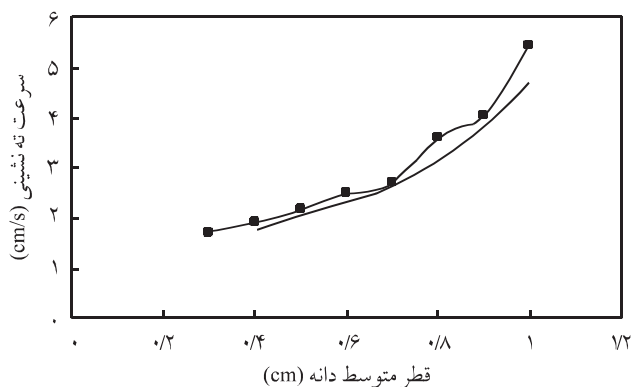
- سرعت رو به بالا طوری تنظیم شد که مشکل شسته شدن لجن پیش نیاید، البته با توجه به عدم تشکیل دانه این مسأله در ابتدای راه اندازی وجود داشت که پس از تشکیل دانه این مشکل مرتفع شد.

- با توجه به اثر دما بر سرعت تشکیل دانه، دما در محدوده ثابت یاد

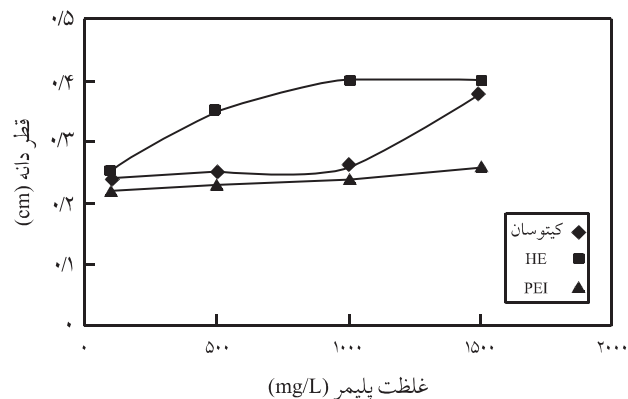
بهتری نسبت به دو پلیمر دیگر و کیتوسان نسبت به PEI در فرایند تشکیل دانه است. با توجه به امکانات موجود پژوهشهای بیشتری در رابطه با پلیمر طبیعی کیتوسان انجام و با افزایش غلظت آن، دانه‌های درشت‌تری بدست آمد. به این دلیل، اثر غلظتهای مختلف کیتوسان در تشکیل دانه در pH مناسب میکروارگانیسمها (۶/۷-۸/۲) بررسی شد. شکل ۴ نمایانگر افزایش کم میانگین قطر دانه تشکیل شده در غلظت ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ و ۲۲۰۰ تا ۴۰۰۰ mg/L کیتوسان و افزایش زیاد در غلظت ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ mg/L است. بنابراین، محدوده غلظت ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ mg/L دارای اثر بهتری برای افزایش سرعت فرایند و میانگین قطر دانه تشکیل شده است. افزایش میانگین قطر دانه از ۰/۳ تا ۱ cm، موجب افزایش سرعت ته نشینی لجن و دانه‌های تشکیل شده از ۱۷ تا ۵/۴ cm/s می‌شود (شکل ۵). این دانه‌ها با محتوای متوسط ۷۰ درصد مواد آلی به رنگ قهوه‌ای تیره بودند. نمونه‌ای از دانه‌های بدست آمده در غلظتهای مختلف کیتوسان، در شکل ۶ مشاهده می‌شود. با توجه به کاتیونی بودن کیتوسان، افزایش غلظت پلیمر تا حد مشخصی باعث تجمع ذرات با بار منفی شده و دانه‌های درشت‌تری حاصل می‌شوند، اما افزایش بیش از حد اثر زیادی بر افزایش میانگین قطر دانه ندارد و حتی ممکن است تجمع بار مثبت موجب گسستگی شود که البته با توجه به غلظت بکار رفته در این پژوهش، چنین وضعیتی اتفاق نیفتاد.

بررسی دانه‌ها در سامانه UASB

طی ۴ ماه پژوهش بعد از انطباق، مقدار جامدات معلق در مایع در بخش پایینی راکتور به بیش از ۱۵ برابر نسبت به مرحله انطباق افزایش یافت که طبق مراجع مختلف این مقدار تا ۷۰ g/L قابل افزایش است. طی دوره پژوهش بطور منظم بررسی میکروسکوپی انجام شد. میکروارگانیسمهای عمده شامل انواع باسیلها و کوکسیها بودند. ۸ ماه بعد از اولین



شکل ۵ سرعت ته نشینی لجن و دانه‌های تشکیل شده در اثر کاربرد کیتوسان.



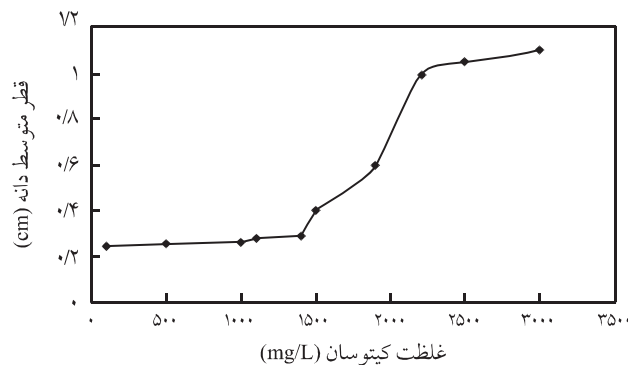
شکل ۳ مقایسه تغییر میانگین قطر دانه‌های لجن تشکیل شده حاصل از کاربرد سه پلیمر.

شده نگه داشته شد.

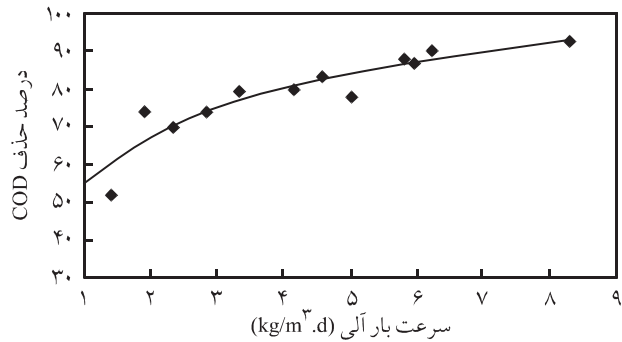
- با توجه به اثر وجود ترکیبات نیتروژن دار بر رشد دانه‌ها نسبت $C/N/P = ۳۵۰/۵/۱$ تنظیم شد.
- اندازه گیری DO حاکی از وجود شرایط بی‌هوازی و عدم اثر سمیت اکسیژن مولکولی بود.

با توجه به موارد یاد شده و به منظور مقایسه اثر HE (محلول ۱ درصد در HCl)، PEI و کیتوسان از غلظتهای یکسان در حجم مشخص لجن بی‌هوازی در pH (محلول ۳۰ درصد در استیک اسید ۲۰ درصد) مناسب میکروارگانیسمها (۶/۷-۸/۲) استفاده شد.

شکل ۳ تغییر میانگین قطر دانه‌ها را در غلظتهای متفاوت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در چهار غلظت بررسی شده، پلیمر HE، دانه‌های بزرگتر، مشخص‌تر و منسجم‌تر با تعداد بیشتر نسبت به دو پلیمر دیگر ایجاد کرده است. همچنین، آب روی آن پس از ته نشینی دانه‌ها شفاف‌تر بود. بنابراین، HE در شرایط یکسان دارای اثر



شکل ۴ تغییر میانگین قطر دانه‌های لجن تشکیل شده در اثر کاربرد کیتوسان.



شکل ۹ تغییرات حذف COD نسبت به بار آلی فاضلاب.

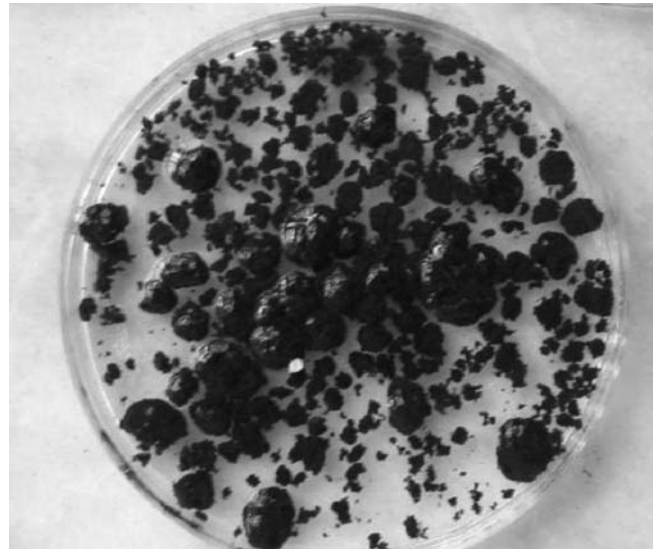
راه اندازی، دانه ها در بخش UASB در حد قابل قبولی رشد کردند. شکل ۷ نمونه ای از دانه های تشکیل شده را با قطر حدود ۵ mm و وزن مخصوص $1.1-1.6 \text{ g/cm}^3$ در سامانه نشان می دهد. در شکل ۸ نیز سطح دانه با بزرگنمایی ۶۶ نشان داده شده است.

بازده حذف COD

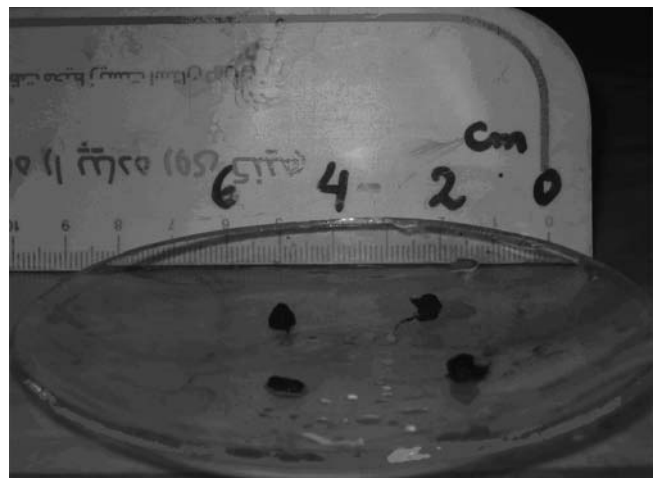
پس از انطباق لجن با فاضلاب حاوی الیاف سلولوزی، بازده حذف COD با بار آلی ۱ تا ۱۰ کیلوگرم COD بر مترمکعب در روز بررسی شد. طبق بررسیهای انجام شده با گذشت زمان، انطباق لجن و تشکیل دانه ها در سامانه با وجود افزایش بار آلی، بازده حذف نیز زیاد شد بطوری که از حدود ۵۰ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش یافت. این موضوع در شکل ۹ به شکل بازده حذف COD برحسب سرعت بار آلی (organic loading rate) ورودی آمده است.

نتیجه گیری

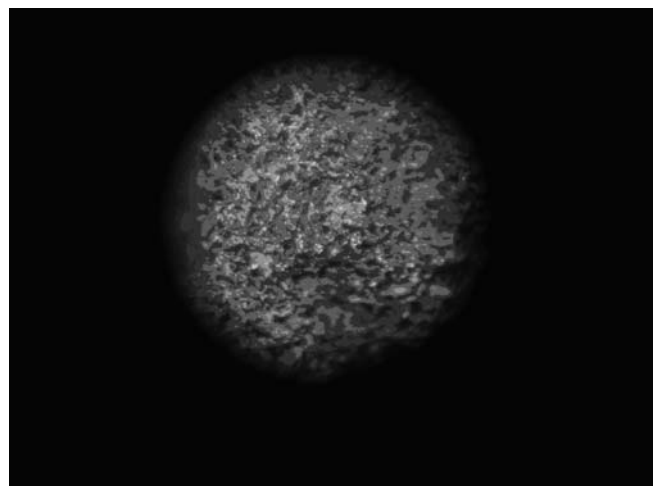
بیشتر پژوهشهای انجام شده در خصوص دانه شدن لجن، مبنای نظری قاطعی ندارند و بطور تصادفی و در عمل حاصل شده اند. با این روش قواعد حاکم بر دانه سازی باید بر اساس تجربیات فراوان شکل بگیرد، بنابراین به دلیل تنوع بیش از حد فاضلاب، این قواعد همواره مورد سؤال خواهند بود. در بررسی کاربرد پلیمر در تصفیه فاضلاب تک لایه با الیاف سلولوزی، اثر مثبت این مواد مشاهده شد. افزایش سرعت تشکیل دانه و در نتیجه کاهش دوره راه اندازی در سامانه UASB که از جمله سامانه های انتخاب شده برای تصفیه فاضلابها با بار آلی بالاست از جمله نتایج حاصل بودند. از بین سه پلیمر بررسی شده در غلظتهای یکسان، HE دارای نتایج بهتری بود. همچنین، این سامانه قابلیت حذف بیش از ۹۰ درصد COD در بار آلی $10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ را دارد که حاکی از



شکل ۶ دانه های لجن تشکیل شده حاصل از کاربرد کیتوسان در غلظتهای مختلف.



شکل ۷ دانه های لجن مشاهده شده در سامانه UASB.



شکل ۸ سطح دانه لجن با بزرگنمایی ۶۶.