

## حذف اکریلونیتریل از پساب مصنوعی با استفاده از ASFFR در مقیاس

### آزمایشگاهی

محمد شاکرخطیبی<sup>۱\*</sup>، حسین گنجیدوست<sup>۲</sup>، بیتا آیتی<sup>۳</sup>، اسماعیل فاتحی‌فر<sup>۴</sup> و عبدالرسول صفائیان<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

<sup>۲</sup> استاد گروه مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۳</sup> استادیار گروه مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۴</sup> مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

<sup>۵</sup> مریمی گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

### چکیده

اکریلونیتریل به عنوان ماده اولیه اصلی در تولید رزین اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) به طور وسیعی در صنعت پتروشیمی و دیگر فرایندهای صنعتی و تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به دلیل ویژگی‌های سُمی، به آسانی توسط سیستم‌های تصفیه متداول حذف نمی‌شود و در صورت عدم تصفیه مناسب، تخلیه پساب حاوی آن می‌تواند سبب بروز آلودگی شدید محیط زیست شود. در این تحقیق، کارایی راکتور بیولوژیکی رشد چسبیده هوازی (ASFFR) در حذف اکریلونیتریل از پساب مصنوعی واحد ABS مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور، از یک راکتور بیولوژیکی در مقیاس آزمایشگاهی با حجم مفید  $44/2\text{ L}$  حاوی آکنه‌های پالی‌پروپیلن با سطح ویژه  $324\text{ m}^2/\text{m}^3$  و تخلخل  $87$  درصد استفاده شده است. آزمون‌های تصفیه، در دو مرحله و با اعمال مقادیر بار الی مختلف صورت گرفته است. در مرحله اول، راکتور بیولوژیکی در زمان ماند هیدرولیکی  $5, 7, 9$  و  $4$  و غلظت COD محلول  $300\text{ mg/L}$  را اندازی شده و در مرحله بعدی، را اندازی  $4\text{ hr}$  COD و  $400\text{ mg/L}$  و  $450\text{ mg/L}$  و  $4\text{ hr}$  COD به  $66$  درصد کاهش یافت. در نهایت، مدل‌های ریاضی مربوط به عملکرد راکتور، به منظور بررسی روابط بارگذاری الی و سطحی به عنوان متغیر مستقل و متغیرهای واپسخواست از جمله COD و VSS پساب خروجی تعیین گردید. براساس نتایج بدست آمده، سیستم ASFFR می‌تواند در شرایط پایدار در محدوده  $95-99$  درصد بوده است. همچنین، افزایش بار الی و سطحی به ترتیب به  $22/16\text{ g. COD/m}^2\text{.d}$  و  $2/7\text{ kg. COD/m}^3\text{.d}$  باعث بروز اختلال در سیستم شده و بازده حذف COD به  $66$  درصد کاهش یافت. در نهایت، مدل‌های ریاضی مربوط به عملکرد راکتور، به منظور بررسی روابط بارگذاری الی و سطحی به عنوان گزینه‌ای مناسب در تصفیه پساب پتروشیمی حاوی اکریلونیتریل مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: اکریلونیتریل، پساب پتروشیمی، تصفیه بیولوژیکی، سیستم ASFFR.

### ۱- مقدمه

ویژگی‌های کیفی پساب واحد ABS در جدول (۱) ارائه شده است.

جذب کردن فعال، اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی، از جمله روش‌های متداول تصفیه پساب واحد ABS به شمار می‌روند. اگرچه، روش‌های شیمیایی دیگری از جمله استفاده از ازن در تصفیه ارگانونیتریل‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، شرایط سخت واکنش، تولید آلاینده‌های ثانوی و هزینه‌های بالای راهبری، کاربرد این روش‌ها را محدود نموده است.<sup>[۱]</sup>

تصفیه بیولوژیکی پساب حاوی اکریلونیتریل با روش‌های متداول، نیاز به زمان ماند طولانی دارد و با توجه به اینکه حدود  $80$  درصد نیتروژن آلی موجود در پساب واحد ABS ناشی از اکریلونیتریل می‌باشد، استفاده از سیستم‌های بیولوژیکی متداول

کمیت و کیفیت پساب‌های صنعتی با توجه به نوع فرایند تولید، مواد اولیه و محصولات، از صنعتی به صنعت دیگر متفاوت می‌باشد. این تفاوت به دلیل وجود واحدهای فرایندی متعدد در صنعت پتروشیمی، در پساب خروجی از هر واحد اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. وجود ترکیبات سُمی از جمله اکریلونیتریل در پساب واحد تولید اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) و اثرات سوء بهداشتی و زیست‌محیطی آن از جمله مشکلاتی است که نیازمند انجام مطالعات بیشتر جهت انتخاب سیستم‌های تصفیه کارامدتر می‌باشد. با این حال، استفاده از سیستم‌های تصفیه متداول بدون انجام مطالعات سازمان‌یافته از یک سو و توسعه واحدهای صنعتی جدید با آلاینده‌های خروجی متفاوت از سوی دیگر، اغلب باعث بروز مشکلاتی در راهبری سیستم‌های تصفیه موجود شده است.

SCOD در محدوده ۹۱/۸-۹۶/۶ درصد بوده است [۹]. در مطالعه دیگری، عملکرد سیستم ASFFR در تصفیه پساب خروجی از کارخانه قند مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده نشان‌دهنده توانایی سیستم در تحمل بارگذاری آلی بود. BOD/m<sup>2</sup>.d ۱۲۰ g. بافت جزئی در بازده حذف مواد آلی از ۹۷/۹ به ۸۸/۵ درصد براساس BOD و از ۷۳/۶ به ۶۷/۸ درصد براساس COD بوده است [۱۰]. همچنین، نتایج بررسی عملکرد ASFFR در مقادیر بارگذاری آلی و آمونیاکی به ترتیب ۱۱۶-۳۱۸ mg. NH<sub>4</sub>-N/m<sup>2</sup>.d و ۱/۹۳-۵/۲۹ g. COD/m<sup>2</sup>.d نشان داد که در بار آلی تا ۳/۹۷ g. COD/m<sup>2</sup>.d، نیتریفیکاسیون به طور کامل انجام شده و در بار آلی ۵/۲۹ g. COD/m<sup>2</sup>.d، این فرایند متوقف شده است [۱۱]. در مطالعه دیگری، تاثیر بار آلی بر کارایی راکتور ASFF در تصفیه پساب نفتی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بدست آمده، نشان‌دهنده بازده حذف SCOD بین ۰/۸۴-۹/۴۱ g. SCOD/m<sup>2</sup>.d و ۸۳/۱۴-۹۷/۰۵ بوده است [۷].

در این تحقیق، از یک سیستم ASFFR در مقیاس آزمایشگاهی به منظور حذف اکریلونیتریل از پساب مصنوعی استفاده شده است. هدف از انجام این تحقیق، ارائه الگوی عملکرد راکتور در تصفیه پساب حاوی اکریلونیتریل تحت شرایط بارگذاری مختلف و ارائه مدل‌های ریاضی مربوطه بوده است. بر این اساس، انتظار می‌رود که نتایج بدست آمده بتواند به عنوان اطلاعات پایه در مطالعات آتی و طراحی سیستم‌های تصفیه جهت حذف اکریلونیتریل از پساب خروجی صنایع بویژه صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

**۲-۱- پایلوتها، مواد و تجهیزات مورد استفاده**  
در این تحقیق، از یک راکتور ASFF در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. مشخصات این راکتور در جدول (۲) و دیاگرام کلی سیستم در شکل (۱) نشان داده شده است. به منظور ایجاد محیط رشد میکروبی و تشکیل بیوفیلم، ۱۳۷۲ عدد آکنه از جنس پلی پروپیلن با سطح بویژه ۳۲۴ m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> و تخلخل ۸۷ درصد در داخل راکتور قرار داده شد. جریان هوا و پساب ورودی به راکتور، به صورت هم‌جهت و از پایین به بالا بوده و هوادهی توسط دیفیوزرهای تعییه شده در کف راکتور صورت گرفت. به منظور تزریق پساب ورودی، از یک پمپ پریستالتیک ۰-۳۰۰ rpm (EYELA Roller Pump RP-1000) استفاده شده و تأمین هوای مورد نیاز، با استفاده از کمپرسور مجهز به مخزن ذخیره با

از جمله لجن فعال متعارف، اغلب ناکارآمد بوده و جایگزینی سیستم‌های جدید اجتناب‌ناپذیر می‌باشد [۳ و ۴].

جدول ۱- مشخصات پساب خروجی یک واحد ABS [۲]

پارامتر	مقدار
pH	۶/۸-۷/۴
COD <sup>۱</sup>	۴۲۸۲-۶۹۸۵ mg. O <sub>2</sub> /L
BOD <sup>۲</sup>	۷۵-۳۷۰۰ mg. O <sub>2</sub> /L
اکریلونیتریل	۱۸۵-۲۹۲ mg/L
نیتروژن آمونیاکی	۳۶-۳۴۹ mg/L
نیتروژن آبی	۴۷۸-۸۸۰ mg. N/L
TKN <sup>۳</sup>	۶۲۶-۹۴۹ mg. N/L

در سال‌های اخیر، بیوراکتورهای رشد چسبیده به طور روزافزونی به جای انواع رشد معلق در تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته است. تجمع و ماندگاری توده بیولوژیکی در سیستم، اندازه کوچکتر راکتور، راهبری آسان و انعطاف‌پذیری بیشتر، این سیستم‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای صنعتی تبدیل نموده است [۵ و ۶]. در طول دو دهه اخیر، انواع جدید و اصلاح شده بیوراکتورهای رشد چسبیده از جمله SAGB<sup>۴</sup> و ASFFR<sup>۵</sup> مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از مواد بستر با سطح ویژه بسیار بالا در این سیستم‌ها باعث افزایش غلظت توده بیولوژیکی در داخل راکتور شده و در نتیجه، زمان ماند هیدرولیکی سیستم تا حد امکان کاهش یافته است [۷].

از کاربردهای موققیت‌آمیز سیستم ASFFR می‌توان به استفاده از آن به منظور تصفیه فاضلاب حاوی ساکارز در غلظت‌های تا ۹۰۰ mg/L تحت بارگذاری هیدرولیکی تا ۹۰ g. COD/m<sup>2</sup>.d<sup>۶</sup> و بار آلی (OLR)<sup>۷</sup> ۰/۱ m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d اشاره نمود. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده قابلیت راکتور در دستیابی به راندمان حذف ۹۷ درصدی SCOD<sup>۸</sup> و عملکرد مؤثر و پایدار در بارگذاری آلی و هیدرولیکی بالا بوده است ضمن اینکه، رژیم هیدرولیکی داخل راکتور از نوع اختلاط کامل گزارش شده است [۸]. همچنین، به منظور تصفیه پساب پتروشیمی، از سیستم ASFFR تحت بارگذاری آلی ۰/۲-۶/۲۱ kg. COD/m<sup>3</sup>.d استفاده شده و نتایج بدست آمده نشان‌دهنده بازده حذف

<sup>۱</sup> - Chemical Oxygen Demand

<sup>۲</sup> - Biochemical Oxygen Demand

<sup>۳</sup> - Total Kjeldahl Nitrogen

<sup>۴</sup> - Submerged Attached Growth Bioreactors

<sup>۵</sup> - Aerated Submerged Fixed Film Reactor

<sup>۶</sup> - Organic Loading Rate

<sup>۷</sup> - Soluble Chemical Oxygen Demand

گلوکر به عنوان منبع اصلی کربن استفاده گردید. همچنین، به منظور تامین مواد مغذی، از آمونیوم کلراید و دی‌هیدروژن پتانسیم سففات به ترتیب به عنوان منبع ازت و فسفر و جهت تأمین قلیائیت، از بی‌کربنات سدیم استفاده شد. نسبت COD:N:P به صورت ۱:۵:۱ در نظر گرفته شد.

در ابتدا به مدت ۱۲ روز، راکتور ASFF به صورت ناپیوسته راهاندازی گردید. مهمترین هدف این مرحله، رشد توده بیولوژیکی در اطراف آکنه‌ها بود. پس از تجمع توده بیولوژیکی در اطراف آکنه‌ها در سراسر راکتور، جریان پساب ورودی با هدف تشکیل بیوفیلم، از حالت ناپیوسته به حالت پیوسته تغییر یافته و COD ورودی ۵۵۰ mg/L زمان ماند ۱۴/۶۸ hr و دبی هوای ۴ L/min تا رسیدن به شرایط پایدار (دستیابی به محلول خروجی پایدار)، اعمال گردید.

آزمون‌های اصلی تصفیه، پس از تایید پایداری سیستم در ۷ نوبت به مدت بیش از ۵ ماه، با هدف بررسی عملکرد راکتور ASFF در تصفیه غلظت‌های مختلف اکریلونیتریل انجام گرفت. در این مرحله، از اکریلونیتریل به عنوان سوبسترای اصلی و منبع تأمین کربن و نیتروژن استفاده شد. ابتدا تغییرات بارگذاری آلی از طریق تغییر میزان جریان هیدرولیکی و در نتیجه، تغییر زمان ماند هیدرولیکی انجام گرفت و غلظت COD ورودی ثابت نگهداشته شد. در ادامه، با ثابت نگهداشتن میزان جریان هیدرولیکی، تغییر بارگذاری آلی از طریق تغییر COD ورودی انجام گرفت.

در ۴ نوبت ابتدایی، بارگذاری آلی و زمان به عنوان متغیرهای مستقل اصلی و پارامترهای AN<sup>۴</sup>, DO, TSS, COD, pH, نیترات، فسفر محلول، قلیائیت، ازت آمونیاکی و دما به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شد. در نوبت اول، غلظت COD پساب ورودی ۳۰۰ mg/L، دبی ورودی ۴/۹۱ L/hr و مقادیر بارگذاری آلی، بارگذاری سطحی (SLR)<sup>۵</sup> و زمان ماند هیدرولیکی به ترتیب ۰/۸ kg, AN/m<sup>3</sup>.d و ۶/۸۷ g.<sup>۵</sup> AN/m<sup>2</sup>.d و ۹ hr بود. ضمن اینکه، میزان هوای ورودی ۴ L/min بوده است. همچنین، در نوبت‌های دوم تا چهارم، با مقادیر ثابت COD, زمان ماند هیدرولیکی به ترتیب ۷, ۵ و ۴ ساعت در نظر گرفته شد.

ظرفیت ۲ m<sup>3</sup> انجام گرفت. همچنین، به منظور ذخیره پساب ورودی، از مخزن پلی‌اتیلنی با ظرفیت ۲۲۰ لیتر استفاده شد. نمونه‌برداری از پساب ورودی و خروجی با استفاده از ظروف پلاستیکی درپوش‌دار به حجم ۱۰۰ cc برای آزمایش ظروف شیشه‌ای رنگی درپوش‌دار به حجم ۲۵۰ cc برای آزمایش سایر پارامترها انجام گرفت. نمونه‌برداری از فاز مایع از طریق شیرهای نمونه‌برداری تعییه شده در مخزن ذخیره پساب ورودی، ستون بیولوژیکی و پایلوت تهشیینی صورت گرفت. در موارد لازم، قبل از آزمایش اقدام به صافسازی نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی با قطر منفذ ۰/۴۵ μm گردید. به منظور تنظیم و کنترل هوای ورودی به راکتور، از فلومتر مدرج با دبی اسمی صفر تا ۲۰ لیتر در دقیقه استفاده شده و قبل از نصب، بوسیله یک ستون پلکسی‌گلاس با قطر داخلی ۸ cm، کالبیره گردید.

جدول ۲- مشخصات فنی راکتور ASFF

مقدار	ویژگی
پلکسی‌گلاس	جنس بدنه ستون اصلی
پلی‌اتیلن	جنس اتصالات مورد استفاده در بدنه
۱۷/۸	قطر داخلی ستون (cm)
۱۸۰	ارتفاع کل ستون (cm)
۱۵۲	ارتفاع پر شده با مواد بستر (cm)
۵	تعداد شیر نمونه‌برداری
۱۴	ارتفاع کف تا صفحه مشبك نگهدارنده مواد بستر (cm)
۱۴	ارتفاع صفحه نگهدارنده فوقانی تا بالاترین نقطه ستون (cm)
۵۰	حجم کل بدون مواد بستر (L)
۴۴/۲	حجم مفید با مواد بستر (L)

## ۲-۲- روش اجرای تحقیق

### ۱- راهاندازی راکتور ASFF

راهاندازی راکتور بیولوژیکی رشد چسبیده هوایی که حدود ۲ ماه به طول انجامید، به منظور رشد میکروارگانیسم‌ها و تشکیل بیوفیلم در راکتور صورت گرفت و یکی از اهداف مهم آن، آماده‌سازی سیستم جهت انجام آزمون‌های اصلی تصفیه بیولوژیکی بود. در این مرحله، زمان به عنوان متغیر مستقل اصلی و pH, DO, TSS, SCOD, VSS<sup>۱</sup>,<sup>۲</sup>,<sup>۳</sup>,<sup>۴</sup>,<sup>۵</sup>,<sup>۶</sup> نیترات، فسفر محلول، قلیائیت، ازت آمونیاکی و دما به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شده و از

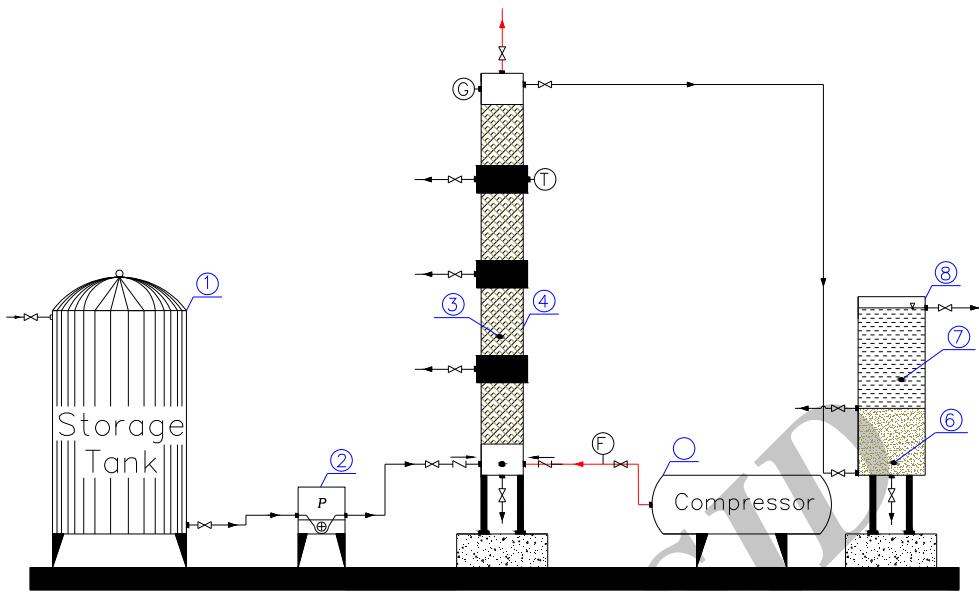
<sup>۱</sup> - Total Suspended Solids

<sup>۲</sup> - Volatile Suspended Solids

<sup>۳</sup> - Dissolved Oxygen

<sup>۴</sup> - Acrylonitrile

<sup>۵</sup> - Surface Loading Rate



(۱) مخزن ذخیره پساب ورودی، (۲) پمپ پریستالنیک، (۳) بستر رشد میکروبی، (۴) پایلوت تصفیه بیولوژیکی، (۵) کمپرسور،  
(۶) منطقه پساب تهشیین شده، (۷) پایلوت تهشیین لجن، (۸) منطقه تهشیین لجن

شکل ۱- دیاگرام کلی سیستم

گردید. تعیین غلظت اکریلونیتریل با استفاده از کروماتوگرافی گازی (Shimadzu-2010) مجهز به آشکارساز FID و ستون Capillary Column: Shimadzu-CBP-20) (با برنامه دمایی تنظیم شده برای قسمت تزریق، کوره و آشکارساز به ترتیب برابر ۲۲۰، ۲۲۰ و ۲۳۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. همچنین، به منظور کاهش اثرات تبعیض، در اندازه‌گیری اکریلونیتریل با دستگاه GC، از ترکیب هگرانول به عنوان استاندارد درونی استفاده گردید. جهت پایش مستمر سیستم و کنترل شرایط راهبری بهویژه در شرایط پایدار، اندازه‌گیری SCOD و اکریلونیتریل پساب ورودی و خروجی، TSS، قلیائیت، VSS، فسفر محلول، نیترات و آمونیاک پساب خروجی به صورت روزانه انجام شد. مقدار pH، دما و اکسیژن محلول نیز حداقل ۳ بار در روز در طول انجام تحقیق اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- راهاندازی راکتور

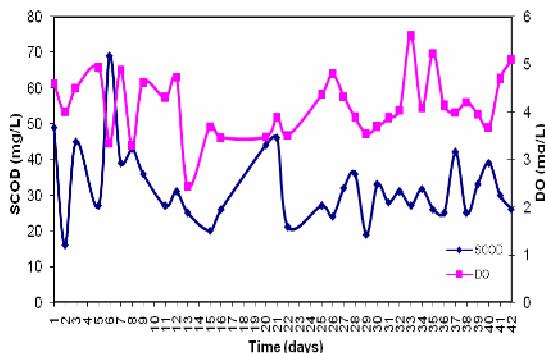
رشد توده بیولوژیکی و تشکیل بیوفیلم در طول مرحله راهاندازی، با گذشت زمان روند افزایشی داشته بطوری که، وجود بیوفیلم پایدار در تمام بستر در روزهای پایانی، قابل مشاهده بود. از سوی دیگر، مقدار COD محلول پساب خروجی

پس از تحقق شرایط پایدار در زمان ماند hr ۴، افزایش بار آلی از طریق افزایش COD پساب ورودی به مقدار ۴۰۰، ۳۵۰ mg/L به ترتیب در نوبت‌های پنجم تا هفتم انجام شد. در این سه نوبت نیز متغیرهای مستقل ووابسته مطابق با نوبت‌های راهاندازی قبلی در نظر گرفته شده و افزایش غلظت COD پساب ورودی تا بروز اختلال و کاهش بازده سیستم ادامه یافت. از سوی دیگر، به منظور تأمین اکسیژن محلول مورد نیاز، متناسب با افزایش بار آلی در هر نوبت، دبی هوای ورودی نیز افزایش یافت.

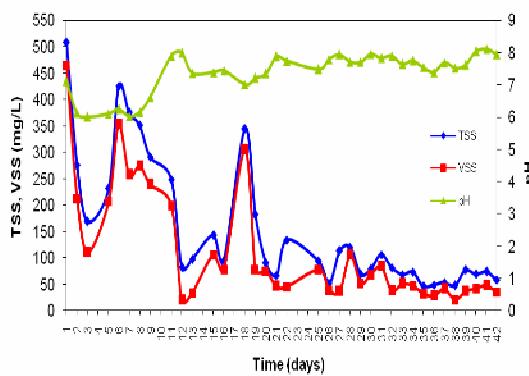
#### ۲-۲- آزمایش‌های انجام شده

کلیه آزمایش‌ها براساس کتاب مرجع روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (چاپ ۲۱) انجام گرفت [۱۲]. تعیین COD با استفاده از ترموراکتور (WTW-CR 2200) و اسپکتروفوتومتر (WTW-SpectroFlex 6100)، اندازه‌گیری اکسیژن محلول با استفاده از CyberScan DO 300 و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه pH 56 انجام گرفت. برای اندازه‌گیری TSS و VSS از کاغذ صافی فایبرگلاس-3 MN GF-3 با قطر منفذ  $0.45 \mu\text{m}$  استفاده گردید. به منظور تعیین غلظت یون آمونیوم، از الکترود آمونیوم Cole Parmer استفاده شده و قبل از هر دوره اندازه‌گیری، نسبت به کالیبراسیون الکترود اقدام

پیوسته نسبت داد. در ادامه، تغییرات غلظت TSS و VSS پساب خروجی کمتر شده و بیوفیلم داخل راکتور شرایط پایدارتری پیدا کرده است. همچنین، بدليل وجود قلیائیت مناسب در پساب ورودی ( $\text{CaCO}_3$ ) as  $500 \text{ mg/L}$ ، مقادیر pH در محدوده مناسب بین ۶ تا ۸ بوده است.



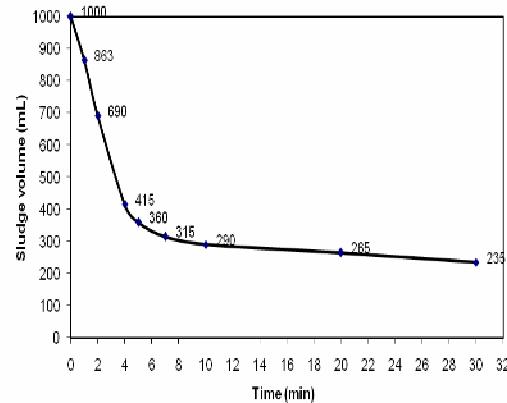
شکل ۳- تغییرات SCOD و DO پساب خروجی در مرحله راهاندازی با جریان پیوسته



شکل ۴- تغییرات TSS، VSS و pH پساب خروجی در مرحله راهاندازی با جریان پیوسته

همانگونه که قبلاً اشاره گردید، پس از حصول شرایط پایدار، به منظور اطمینان و تایید این شرایط، انجام آزمایش‌ها و ثبت نتایج به مدت ۱۴ روز دیگر ادامه یافت. با توجه به شکل (۵)، مشاهده می‌شود که مقادیر SCOD خروجی به عنوان شاخص اصلی مورد استفاده در تأیید شرایط پایدار، در روزهای انتهایی این مرحله از نوسان بسیار کمتری برخوردار بوده و مقدار متوسط آن در ۸ روز پایانی،  $30/6 \text{ mg/L}$  بوده است که نشان‌دهنده بازده حذف  $94/4$  درصد COD می‌باشد. همچنین، مقادیر متوسط فسفر محلول، نیترات، قلیائیت، TSS و VSS پساب خروجی در

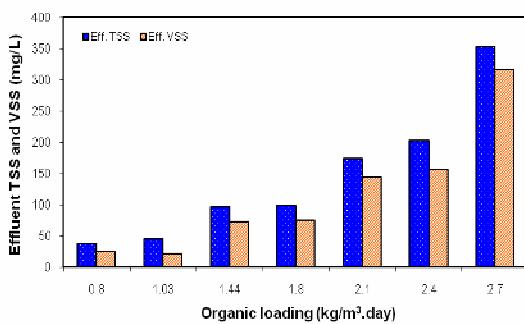
به عنوان شاخص تایید شرایط پایدار، در روزهای انتهایی این مرحله، نوسان کمتری داشته و با ادامه آزمایش‌ها به مدت ۱۴ روز دیگر، شرایط پایدار در سیستم تأیید شده است. نتایج بدست آمده از آزمایش سرعت تهشیینی لجن، نشان‌دهنده خصوصیات تهشیینی بسیار مطلوب لجن خروجی از راکتور بیولوژیکی بود. متراتم بودن جرم سلولی خروجی از راکتور رشد چسیده و چگالی بیشتر آن نسبت به میکروارگانیسم‌های موجود در لجن خروجی از سیستم‌های رشد معلق از دلایل اصلی تهشیینی مناسب لجن به شمار می‌رود. حجم لجن در ۱۰ دقیقه ابتدایی آزمایش تهشیینی، به درصد حجم اولیه کاهش یافته است (شکل (۲)). از سوی دیگر، بدليل تهشیینی مناسب لجن، پساب خروجی از مخزن تهشیینی از شفافیت بالایی برخوردار بود.



شکل ۲- سرعت تهشیینی لجن خروجی در شرایط پایدار مرحله راهاندازی

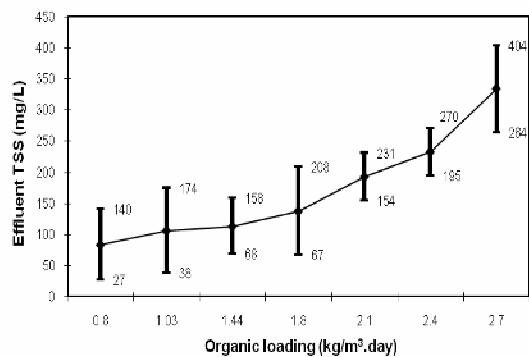
شکل (۳)، تغییرات غلظت SCOD و DO را در مرحله راهاندازی پس از برقراری جریان پیوسته نشان می‌دهد. در روزهای ابتدایی پس از برقراری جریان پیوسته، غلظت خروجی دارای نوسان بوده ولی با گذشت زمان، تغییرات این پارامتر در پساب خروجی کمتر و سیستم به شرایط پایدار نزدیکتر شده است. در شرایط پایدار، غلظت SCOD خروجی به حدود  $30 \text{ mg/L}$  رسیده ضمن اینکه، مقدار DO در اغلب روزها بین ۳ تا  $5 \text{ mg/L}$  در نوسان بوده است.

تغییرات TSS، VSS و pH پساب خروجی در مرحله راهاندازی، در شکل (۴) ارائه شده است. همچنانکه ملاحظه می‌گردد، تغییرات غلظت مواد جامد معلق خروجی در روزهای ابتدایی نسبت به شرایط پایدار بیشتر بوده است. دلیل این امر را می‌توان به عدم تشکیل بیوفیلم پایدار و ضعیف بودن چسبندگی میکروارگانیسم‌ها در روزهای ابتدایی پس از برقراری جریان



شکل ۶- غلظت TSS و VSS پساب خروجی در شرایط پایدار براساس بارگذاری آلی

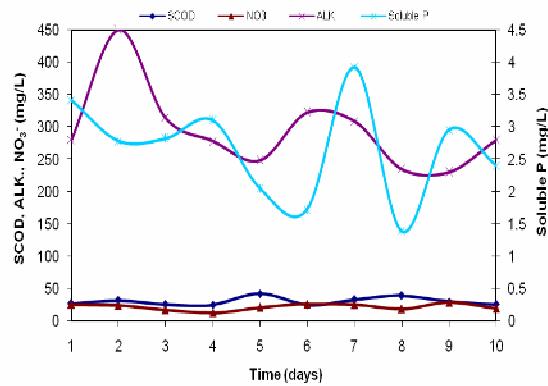
تغییرات غلظت TSS پساب خروجی در مقابل بار آلی، در شکل (۷) نشان داده است. همچنانکه ملاحظه می‌شود، با افزایش بار آلی، غلظت TSS خروجی نیز افزایش یافته است. در مجموع، تغییرات TSS خروجی در مقادیر بارگذاری آلی ۷۵-۲۷ mg/L COD/m<sup>3</sup>.d بوده است.



شکل ۷- تغییرات غلظت TSS پساب خروجی به ازای بارگذاری آلی

در شکل (۸)، تغییرات SCOD خروجی بر اساس بارگذاری آلی  $0.8-2.7 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  ارائه شده است. بر این اساس، این تغییرات در محدوده  $0.8-1.8 \text{ mg/L}$  بوده است. همچنین، بازده حذف SCOD به صورت تابعی از بارگذاری آلی با مقادیر  $0.8-2.7 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  داشته است. با توجه به این شکل ملاحظه می‌گردد، با افزایش بار آلی، بازده حذف SCOD کاهش یافته است. نتایج بدست آمده نشان دهنده بازده حذف  $0.8-2.7 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  درصدی SCOD در محدوده بارگذاری  $0.8-2.4 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  بوده است. این نتایج، قابل مقایسه با نتایج کاربرد راکتور ASFF در تصفیه

روز پایانی بجهه ترتیب ۳۶/۴ mg/L ۳۶/۴ اندازه‌گیری شده است. نکته حائز اهمیت در این شکل، مقادیر نیترات و قلیائیت می‌باشد که با توجه به عدم وجود منبع نیترات در پساب ورودی و کاهش میزان قلیائیت از  $500 \text{ mg/L}$  اولیه، می‌تواند دلیل خوبی برای انجام فرایند نیتریفیکاسیون در راکتور باشد.

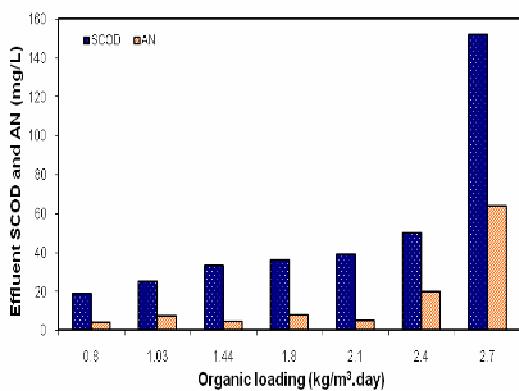


شکل ۵- تغییرات SCOD، نیترات، فسفر و قلیائیت خروجی در شرایط پایدار مرحله راهاندازی

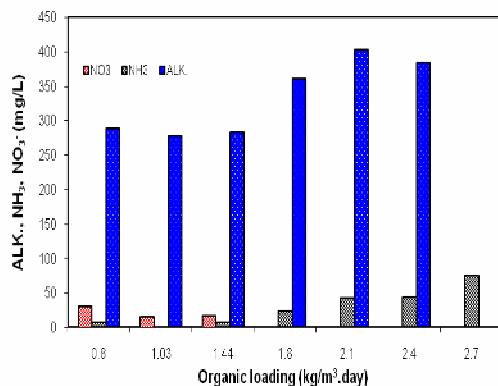
## ۲-۳- حذف اکریلونیتریل

این مرحله در طی ۷ نوبت، با مقادیر بارگذاری آلی بین  $0.8-2.7 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  متناسب با افزایش بار آلی و بهمنظور تأمین اکسیژن محلول مناسب، میزان جریان هوای ورودی به راکتور از  $4 \text{ L/min}$  در نوبت اول به تدریج به  $20 \text{ L/min}$  در نوبت هفتم افزایش یافت. غلظت TSS و VSS پساب خروجی در شرایط پایدار در مقابل بارگذاری آلی، در شکل (۶) نشان داده شده است. بر این اساس، غلظت TSS خروجی در مقادیر بار آلی  $0.8-2.7 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  در محدوده  $353-414 \text{ mg/L}$  بوده است. همچنین، در بارگذاری آلی تا  $100 \text{ mg/L}$  TSS کمتر از  $100 \text{ mg/L}$  بوده و با افزایش بار آلی به  $21 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  غلظت TSS خروجی به سرعت به  $174 \text{ mg/L}$  افزایش یافته و در ادامه، افزایش مجدد بار آلی باعث افزایش شدید TSS تا  $414 \text{ mg/L}$  شده است. با این حال، نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده توسط Park [۹] مبنی بر غلظت TSS در محدوده  $76-374 \text{ mg/L}$  در پساب بتروشیمی خروجی از راکتور ASFF در مقادیر بارگذاری آلی  $6.21-10.2 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  مطابقت دارد. همچنین براساس Park، در مقادیر بار آلی کمتر از  $2 \text{ kg. COD/m}^3.\text{d}$  گزارش TSS خروجی از راکتور کمتر از  $100 \text{ mg/L}$  بوده است.

اکریلونیتریل، علت اصلی افزایش غلظت آن در مقادیر بارگذاری بالاتر بوده است. در شکل (۱۱)، غلظت آمونیاک، نیترات و قلیائیت پساب خروجی به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری آلی نشان داده شده است. فرایند نیتریفیکاسیون که تبدیل آمونیاک به نیتریت و نیترات در دو مرحله توسط باکتری‌های نیتریفایر می‌باشد، با افزایش بار آلی (از طریق کاهش زمان ماند هیدرولیکی) از  $0.8$  به  $1.8$  kg. COD/m<sup>3</sup>.d متمرکز شد. به تدریج کاهش یافته است. با توجه به این شکل، ملاحظه می‌گردد که در مقادیر بار هیدرولیکی طولانی‌تر، غلظت آمونیاک در پساب خروجی کمتر و غلظت نیترات در آن بیشتر بوده که نشان‌دهنده مؤثر بودن فرایند نیتریفیکاسیون در مقادیر زمان ماند هیدرولیکی طولانی‌تر می‌باشد. این نتایج، تأیید کننده نتایج ارائه شده توسط [۱۰] Hamoda مبنی بر کاهش سرعت فرایند نیتریفیکاسیون با کاهش زمان ماند هیدرولیکی در راکتور ASFF می‌باشد.

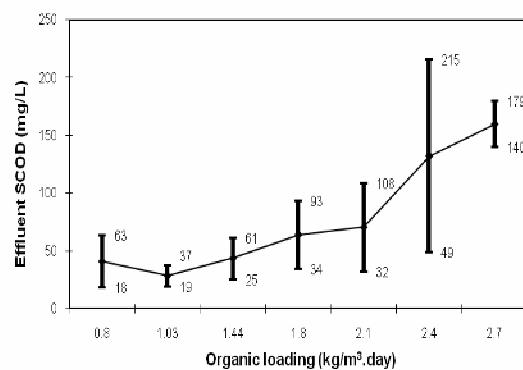


شکل ۱۰- غلظت SCOD و اکریلونیتریل پساب خروجی به صورت تابعی از بارگذاری آلی

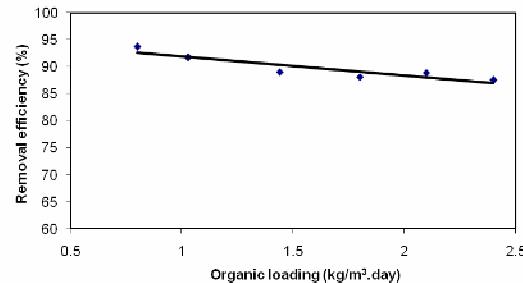


شکل ۱۱- غلظت آمونیاک، نیترات و قلیائیت پساب خروجی به صورت تابعی از بارگذاری آلی

پساب پتروشیمی با بار آلی  $0.2-6/21$  kg. COD/m<sup>3</sup>.d بازده حذف  $96/6-91/8$  درصد [۹] و همچنین کاربرد این سیستم در تصفیه پساب پتروشیمی با میزان بارگذاری آلی  $12/6-90$  g. COD/m<sup>2</sup>.d بازده حذف  $88/9-97$  درصد [۸] می‌باشد.



شکل ۸- تغییرات SCOD پساب خروجی براساس مقادیر بارگذاری آلی



شکل ۹- بازده حذف SCOD به صورت تابعی از بارگذاری آلی

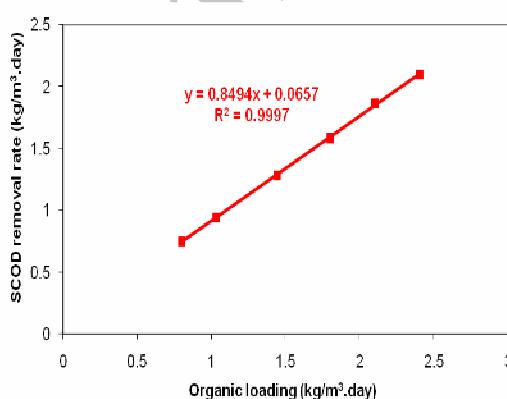
در شکل (۱۰)، غلظت SCOD و اکریلونیتریل پساب خروجی براساس بارگذاری آلی، نشان داده شده است. همچنانکه ملاحظه می‌گردد، با افزایش بارگذاری آلی، غلظت SCOD و اکریلونیتریل پساب خروجی افزایش یافته است. در مقادیر بارگذاری آلی کمتر از  $2/4$  kg. COD/m<sup>3</sup>.d، غلظت SCOD از  $20$  mg/L. COD/m<sup>3</sup>.d بوده است. همچنین، با افزایش بار آلی به  $2/7$  kg. COD/m<sup>3</sup>.d، غلظت SCOD و اکریلونیتریل پساب خروجی به ترتیب کمتر از  $50$  و  $20$  mg/L. COD/m<sup>3</sup>.d می‌باشد. همچنانکه، غلظت آمونیاک، نیترات و قلیائیت پساب خروجی به شدت افزایش یافته که با نتایج گزارش شده توسط Hu [۱۳] مبنی بر حذف موثر اکریلونیتریل با استفاده از بیوفیلتر غوطه‌ور هوازی در بارگذاری آلی کمتر از  $2/2$  kg. COD/m<sup>3</sup>.d مطابقت دارد. در واقع، محدودیت ظرفیت راکتور بیولوژیکی در حذف

### ۳-۳- مدل‌های ریاضی ارائه شده

شکل (۱۴)، میزان حذف SCOD را به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری آلی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، رابطه بین OLR و نرخ حذف SCOD در مقادیر بارگذاری آلی می‌باشد:  $OLR = 2.7 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  از مقادیر بدست آمده در نوبت هفتم صرف نظر نماییم، در محدوده بارگذاری آلی  $0.8 - 2.4 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$ ، این رابطه خطی خواهد بود. این نتایج، با نتایج ارائه شده مبنی بر وجود رابطه خطی بین نرخ حذف BOD و بارگذاری آلی در محدوده  $5 - 120 \text{ g. BOD/m}^2 \cdot \text{d}$  افزایش بارگذاری آلی تا  $2.4 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  SCOD افزایش یافته و با ادامه روند افزایشی بار آلی تا  $2.7 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  از میزان حذف SCOD کاسته شده است. این نتایج، نشان‌دهنده محدود بودن ظرفیت راکتور در حذف اکریلونیتریل در بارهای آلی بالاتر از  $2.4 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  می‌باشد که با نتایج ارائه شده مبنی بر توانایی حذف موثر اکریلونیتریل با استفاده از بیوفیلتر غوطه‌ور هوایی در مقادیر بارگذاری آلی تا  $2.2 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  مطابقت می‌نماید [۱۳].

بر این اساس، رابطه نرخ حذف SCOD به ازای بارگذاری آلی بین  $0.8 - 2.4 \text{ kg. COD/m}^3 \cdot \text{d}$  به صورت معادله (۱) خواهد بود.

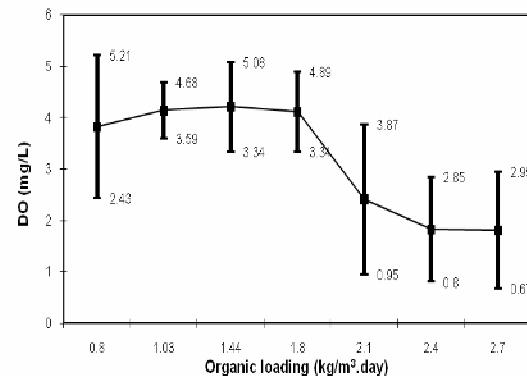
$$\text{SCOD RemovalRate} = 0.8494(\text{OLR}) + 0.0657 \quad (1)$$



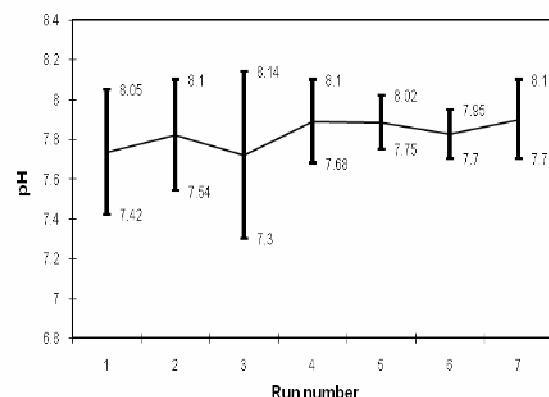
شکل ۱۴- نرخ حذف SCOD به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری آلی

تغییرات غلظت اکسیژن محلول پساب در مقادیر بارگذاری آلی مختلف، در شکل (۱۲) نشان داده شده است. همچنانکه ملاحظه می‌گردد، غلظت اکسیژن محلول پساب در تمامی مقادیر بارگذاری آلی در حد مطلوب و بالاتر از  $2 \text{ mg/L}$  بوده است. مقادیر کمتر از  $2 \text{ mg/L}$  که در این نمونه نشان داده شده است، مربوط به شروع بارگذاری بوده و پس از افزایش جریان هوای ورودی به راکتور، این مقادیر به بالاتر از  $2 \text{ mg/L}$  افزایش یافته و در شرایط پایدار نیز حفظ شده است.

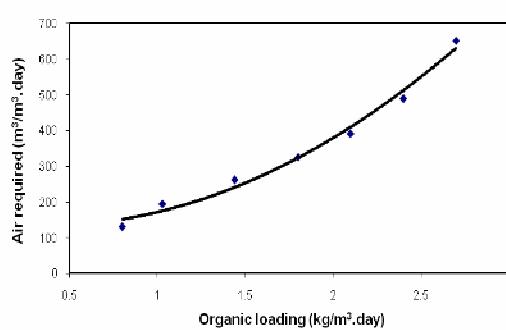
مقادیر pH پساب خروجی در نوبت‌های مختلف بارگذاری راکتور بیولوژیکی، در شکل (۱۳) ارائه شده است. با توجه به این شکل ملاحظه می‌گردد که مقدار pH در تمامی نوبت‌های بارگذاری در محدوده  $7/3 - 8/14$  بوده است. لازم به ذکر است که دمای پساب در داخل راکتور در طول انجام تحقیق در محدوده  $18 - 29^\circ\text{C}$  بوده است.



شکل ۱۲- تغییرات غلظت اکسیژن محلول پساب در مقادیر بارگذاری آلی مختلف



شکل ۱۳- تغییرات pH پساب خروجی در نوبت‌های مختلف بارگذاری راکتور بیولوژیکی



شکل ۱۶- مقادیر هوای مورد نیاز به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری آلی

#### ۴-۴- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده در طول ۷ نوبت راهاندازی پایلوت، با استفاده از نرم‌افزار SPSS و به روش آنالیز واریانس تک‌متغیره و برای متغیر وابسته SCOD پساب خروجی انجام گرفت. نتایج آنالیز واریانس در جدول (۳) ارائه شده است. حاصل از آنالیز واریانس در جدول (۳) نشان‌دهنده وجود تفاوت معنی‌دار از لحاظ SCOD پساب خروجی بین نوبت‌های مختلف می‌باشد. همچنان، با مقایسه مقادیر بدست آمده در ستون حد بالا در این جدول ملاحظه می‌گردد که نتایج بدست آمده در نوبت پنجم، شرایط بهتری نسبت به نوبت‌های دیگر داشته است.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس تک‌متغیره برای نوبت‌های بارگذاری ۱ تا ۷ (متغیر وابسته: SCOD خروجی)

نوبت بارگذاری	میانگین	خطای معیار	حد پایین	حد بالا	ضریب اطمینان٪ ۹۵
۱	۹/۹۰۰	۰/۳۶۹	۹/۱۶۸	۱۰/۶۳۲	
۲	۱۳/۰۶۰	۰/۴۴۷	۱۲/۱۷۴	۱۳/۹۴۷	
۳	۱۷/۳۸۷	۰/۴۴۷	۱۶/۵۰۰	۱۸/۲۷۳	
۴	۲۰/۴۴۰	۰/۴۲۰	۱۹/۶۰۸	۲۱/۲۷۳	
۵	۲۰/۴۷۱	۰/۴۳۳	۱۹/۶۱۲	۲۱/۳۲۹	
۶	۱۹/۲۴۶	۰/۴۳۳	۱۸/۳۸۸	۲۰/۱۰۵	
۷	۱۶/۱۴۸	۰/۴۸۰	۱۵/۱۹۶	۱۷/۱۰۰	

#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج و بحث ارائه شده، مهمترین دستاوردهای این تحقیق را می‌توان بصورت زیر جمع‌بندی نمود:

- زمان مورد نیاز برای راهاندازی سیستم ASFFR حدود ۲۲ روز تعیین گردید و زمان بازگشت سیستم به شرایط پایدار پس از تغییر بارگذاری آلی، به طور متوسط حدود ۱۰-۱۶ روز بوده است.

در شکل (۱۵)، پساب خروجی به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری سطحی TSS و VSS می‌باشد. ملاحظه می‌گردد که با افزایش بارگذاری سطحی ارائه شده است، با توجه به این شکل، نتایج گزارش شده از تصفیه پساب پتروشیمی با استفاده از راکتور ASFFR مبنی بر افزایش نرخ TSS خروجی در اثر افزایش ضخامت بیوفیلم مطابقت می‌نماید [۹].

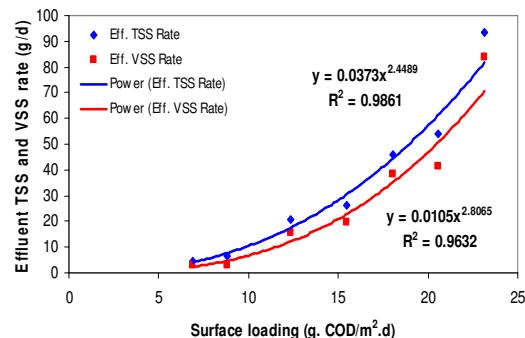
در این مطالعه نیز به نظر رسید که افزایش میزان لجن خروجی در اثر افزایش بار سطحی، به دلیل افزایش ضخامت بیوفیلم و کنده‌شدن بخشی از توده بیولوژیکی بوده باشد. رابطه TSS و VSS خروجی در شرایط پایدار به ازای مقادیر بارگذاری سطحی، به ترتیب به صورت معادله (۲) و (۳) قابل ارائه می‌باشد.

$$\text{Eff. TSS Rate} = 0.0373(\text{SLR})^{2.4489} \quad (2)$$

$$\text{Eff. VSS Rate} = 0.0105(\text{SLR})^{2.8065} \quad (3)$$

مقادیر هوای مورد نیاز به صورت تابعی از مقادیر بارگذاری آلی با در نظر گرفتن شرایط پایدار و تأمین اکسیژن محلول مناسب در راکتور بیولوژیکی، در شکل (۱۶) ارائه شده است. معادله بدست آمده به صورت رابطه (۴) خواهد بود.

$$\text{Air Required} = 88.942(\text{OLR})^2 - 59.538(\text{OLR}) + 142.53 \quad (4)$$



شکل ۱۵- نرخ TSS و VSS خروجی به صورت تابعی از بارگذاری سطحی

ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر از نظر بیولوژیکی از جمله اکریلونیتریل را در محدوده غلظت‌های اعمال شده از طریق تجزیه بیولوژیکی حذف نماید.

### ۵- قدردانی

این تحقیق با حمایت‌های مالی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی (شماره پروزه-۸۳۰۸۵) انجام شده است. لذا نویسنده‌گان مقاله از دکتر محمدی و مهندس عنايت‌زاده قدردانی می‌نمایند.

### ۶- مراجع

- [1] Li, T., Liu, J., Bai, R., Ohandja, D.G., Wong, F.S., "Biodegradation of organonitriles by adapted activated sludge consortium with acetonitrile-degrading microorganisms", Water Research, 2007, 41, 3465-3473.
- [2] Wang, C.C., Lee, C.M., Cheng, P.W., "Acrylonitrile removal from synthetic wastewater and actual industrial wastewater with high strength nitrogen using a pure bacteria culture", Water Science and Technology, 2001, 43 (2), 349-354.
- [3] Chang, J.S., Chang, C.Y., Chen, A.C., Erdei, L., Vigneswaran, S., "Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: Effect of hydraulic retention time", Desalination, 2006, 191, 45-51.
- [4] Hu, T.L., Kung, K.T., "Study of heterotrophic nitrifying bacteria from wastewater treatment systems treating acrylonitrile, butadiene and styrene resin wastewater", Water Science and Technology, 2000, 42 (3-4), 315-321.
- [5] Riefler, R.G., Ahlfeld, D.P., Smets, B.F., "Respirometric assay for biofilm kinetics estimation: Parameter identifiability and retrievability", Biotechnology and Bioengineering, 1998, 57 (1), 35-45.
- [6] Khursheed, K., Vaishya, R.C., "Biological wastewater treatment in a reactor filled with coconut coir", [www.uark.edu](http://www.uark.edu).
- [7] Izanloo, H., Mesdaghinia, A., Nabizadeh, R., Nasseri, S., Naddafi, K., Mahvi, A.H., Nazmara, Sh., "Effect of organic loading on the performance of aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) for crude oil-containing wastewater treatment", Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2006, 3 (2), 85-90.

بدین ترتیب، کوتاه بودن زمان رسیدن به شرایط پایدار یکی از مزایای قابل توجه این سیستم بهشمار می‌رود.

- نتایج حاصل از آزمایش سرعت تهشیینی لجن نشان داد که پس از گذشت حدود ۱۰ دقیقه، حجم لجن در مخزن تهشیینی به ۲۹ درصد حجم اولیه کاهش یافت که حاکی از ویژگی‌های تهشیینی مناسب لجن خروجی می‌باشد و در طراحی واحد تهشیینی بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

- بازده حذف اکریلونیتریل در بار آلی  $d_{\text{AN}}/m^3 \cdot d = 8/2/4$  kg.AN/m<sup>3</sup>.d بین ۹۵-۹۹ درصد بوده که این نتایج مطابق با نتایج ارائه شده توسط  $H_u$  [۱۳] مبنی بر حذف کامل اکریلونیتریل از پساب با استفاده از بیوفیلتر غوطه‌ور هوایی در بارگذاری آلی

$d_{\text{AN}}/m^3 = 2/2$  kg.AN/m<sup>3</sup>.d می‌باشد.

- با توجه به غلظت ناچیز آمونیاک و غلظت قابل توجه نیترات در پساب خروجی و با درنظر گرفتن اینکه آمونیاک به عنوان یکی از محصولات نهایی حاصل از تجزیه اکریلونیتریل می‌باشد، می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که فرایند نیتریفیکاسیون در بارگذاری آلی  $d_{\text{AN}}/m^3 = 1/44$  kg.AN/m<sup>3</sup>.d تقریباً به طور کامل انجام گرفته و در ادامه با افزایش بار آلی، این فرایند دچار اختلال شده و به تدریج متوقف شده است.

- عملکرد سیستم در شرایط اعمال بارهای آلی تا  $d_{\text{AN}}/m^3 = 2/4$  kg.AN/m<sup>3</sup>.d نشان داد که این سیستم قادر به تأمین استانداردهای تخلیه پساب با غلظت COD محلول خروجی کمتر از  $50 \text{ mg/L}$  بوده و می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر در تصفیه پساب‌های حاوی تا  $400 \text{ mg/L}$  اکریلونیتریل در زمان ماند هیدرولیکی حدود  $4 \text{ hr}$  مورد استفاده قرار گیرد.

- افزایش بارگذاری آلی و سطحی به ترتیب به مقدار  $d_{\text{AN}}/m^3 = 2/7$  kg.AN/m<sup>3</sup>.d و  $d_{\text{g}}/m^2 = 16/23$  g.AN/m<sup>2</sup>.d باعث بروز اختلال در سیستم شده و بازده حذف COD به ۶۶ درصد کاهش یافته و نیتریفیکاسیون به طور کامل متوقف شده است.

- با توقف نیتریفیکاسیون، قلیائیت پساب خروجی به تدریج افزایش یافت و با افزایش بارگذاری آلی، همزمان با افزایش جرم سلولی خروجی از سیستم، غلظت فسفر محلول پساب خروجی نیز افزایش پیدا کرد.

- راکتور ASFF انعطاف‌پذیری مناسبی در شرایط اعمال شوک ناشی از تغییرات بار آلی نشان داد.

به طور کلی، براساس نتایج بدست‌آمده در این تحقیق می‌توان گفت که سیستم بیولوژیکی رشد چسبیده هوایی مورد مطالعه دارای قابلیت بسیار مناسبی در حذف ترکیبات آلی موجود در پساب‌های صنعتی می‌باشد. این سیستم قادر است

- ammonium loading", Journal of Environmental Quality, 2006, 35, 742-748.
- [12] APHA, AWWA, WPCF, "Standard methods for examination of water and wastewater", 21<sup>th</sup> Edition, Washington D.C., USA, 2000.
- [13] Hu, H.Y., Fujie, K., Nozawa, M., Makabe, T., Urano, K., "Effects of biodegradable substrates and microbial concentration on the acclimation of microbes to acrylonitrile in aerobic submerged biofilter", Water Science and Technology, 1998, 38 (7), 81-89.
- [8] Hamoda, M.F., Abd-El-Bary, M.F., "Operating characteristics of the aerated submerged fixed-film (ASFF) bioreactor", Water Research, 1987, 21 (8), 939-947.
- [9] Park, T.J., Lee, K.H., Kim, D.S., Kim, C.W., "Petrochemical wastewater treatment with aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) under high organic loading rate", Water Science and Technology, 1996, 34 (10), 9-16.
- [10] Hamoda, M.F., Al-Sharekh, H.A., "Sugar wastewater treatment with aerated fixed-film biological systems", Water Science and Technology, 1999, 40 (1), 313-321.
- [11] Nabizadeh, R., Mesdaghinia, A., "Behavior of an aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) under simultaneous organic and