رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الكيمياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر مهني في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية مهني

من إعداد الطلبة :

عطية آسيا –هزلة صفاء

تحت عنوان

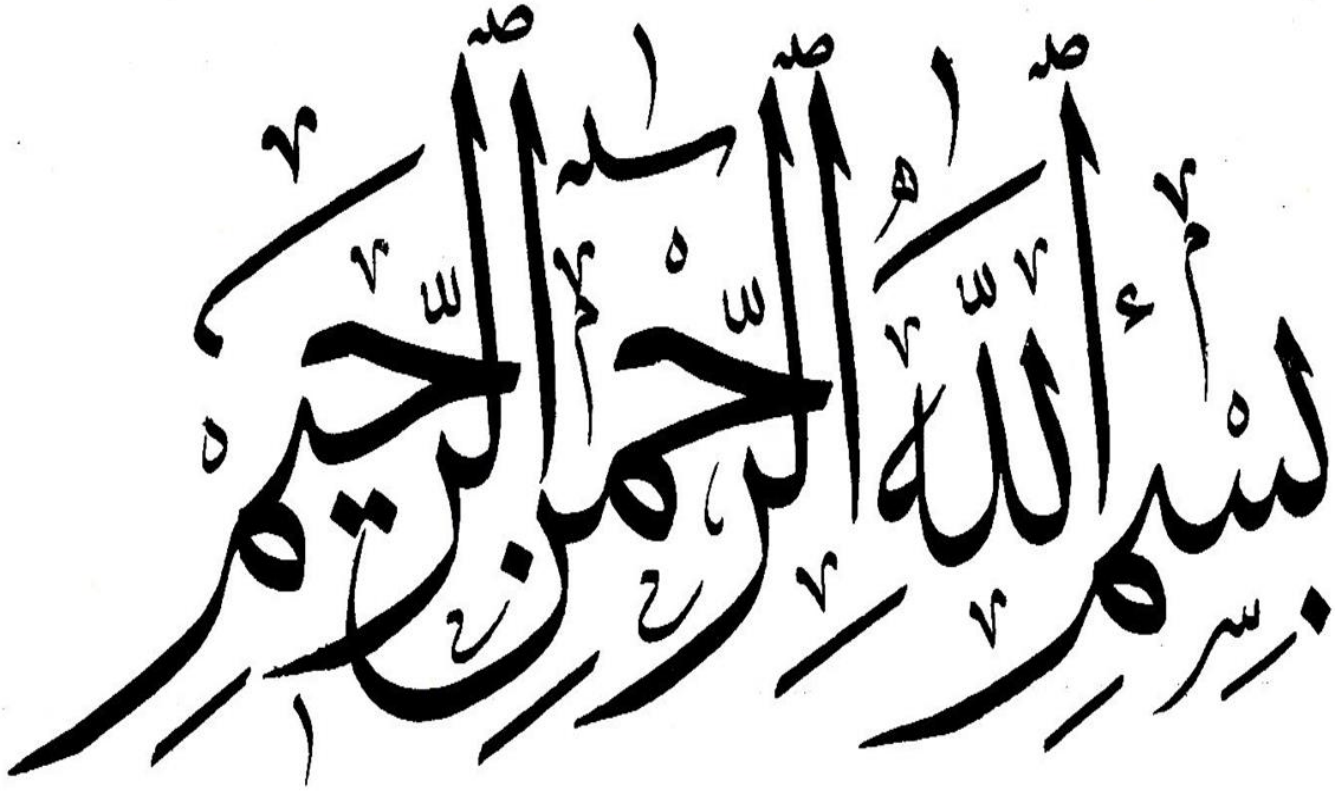
تطبيق الكهروديناميز المدعم بعملية الأكسدة المتقدمة لمعالجة تلوث المياه

نوقشت علنا يوم: 27/05/ 2025

أمام لجنة المناقشة:

حداد العربي	أستاذ محاضر قسم ـ أ	رئيسا
خلف عبد الحميد	أستاذ التعليم العالي	مناقشا
محلو أحمد	أستاذ محاضر قسم ـ أ	مؤطرا

السنة الجامعية : 2025/2024


بسم الله الرحمن الرحيم

الشكر والتقدير

الحمد لله أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً، على توفيقه وفضله، والصلاة والسلام على من أرسله الله رحمة للعالمين، سيدنا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين.

وها نحن نضع آخر لمساتنا على هذا العمل، ولا يسعنا إلا أن نرفع أكفّ الشكر لله عز وجل، الذي أمدّنا بعونه، ووفقنا لإتمام هذا الجهد المتواضع.

نتوجه بخالص عبارات الشكر والعرفان لمشرفنا الفاضل، الدكتور محلو أحمد، لما قدمه من دعم وتوجيه كريم كان له بالغ الأثر في إتمام هذا العمل على الوجه الأكمل، فله منا أسمى آيات التقدير والاحترام.

كما نثمّن عالياً جهود أعضاء لجنة المناقشة: الدكتور العربي حداد (رئيسا) و الأستاذ الدكتور خلف عبد الحميد (مناقشا) لقبولهم مناقشة هذا العمل وتقييمه.

ولا يفوتنا أن نتوجه بالشكر الجزيل لكل أساتذة قسم الكيمياء، والطاقم المخبري على تعاونهم ودعمهم المستمر.

وفي الختام، نسأل الله أن يتقبل هذا العمل بقبول حسن، وأن يجعله خالصاً لوجهه الكريم، فله الحمد أولاً وآخراً.

الإهداء

أُهْدِي هٰذَا الْعَمَلَ إِلَىٰ مَنْ لَهُ الْفَضْلُ أَوَّلًا وَآخِرًا،

إِلَى اللهِ سُبْحَانَهُ وَتَعَالَى، الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَتِمُّ الصَّالِحَاتُ، وَبِفَضْلِهِ تَتَيَسَّرُ الْخُطَى، فَلَهُ الْحَمْدُ كَمَا يَنْبَغِي .

وَإِلَىٰ وَالِدَيَّ الْعَزِيزَيْنِ، أُمِّي وَأَبِي،

مَصْدَرِ عَطَائِي وَسِرِّ ثَبَاتِي، شُكْرًا لَكُمَا عَلَىٰ مَا بَذَلْتُمَاهُ مِنْ حُبٍّ، وَصَبْرٍ، وَتَضْحِيَاتٍ لَا تُعَدُّ وَلَا تُحْصَى .

وَإِلَىٰ إِخْوَتِي وَأَخَوَاتِي،

الَّذِينَ كَانُوا لِي دَوْمًا مَصْدَرَ دَعْمٍ وَمَحَبَّةٍ، جَزَاكُمُ اللهُ عَنِّي خَيْرَ الْجَزَاءِ .

وَإِلَىٰ أُسْتَاذِي الْفَاضِلِ،

الَّذِي كَانَ لِي عَوْنًا وَدَاعِمًا صَادِقًا فِي مَسِيرَتِي، جَزَاهُ اللهُ عَنِّي كُلَّ خَيْرٍ.

وَإِلَىٰ أَصْدِقَائِي الَّذِينَ رَافَقُونِي فِي رِحْلَتِي الدِّرَاسِيَّةِ، وَسَانَدُونِي فِي مَرَاحِلِ الْعَمَلِ وَالتَّجَارِبِ الْمَخْبَرِيَّةِ،

وَإِلَىٰ أُولَئِكَ الَّذِينَ لَمْ تَتَحْ لَهُمُ الْفُرْصَةُ لِمُرَافَقَتِي، وَلَكِنْ بَقِيَ دَعْمُهُمْ فِي قَلْبِي حَاضِرًا،

لَكُمْ جَمِيعًا أَصْدَقُ مَشَاعِرِ الِامْتِنَانِ وَالتَّقْدِيرِ

آسيا

الإهداء

الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ، وَالصَّلَاةُ وَالسَّلَامُ عَلَى سَيِّدِنَا مُحَمَّدٍ خَاتَمِ النَّبِيِّينَ وَعَلَى آلِهِ وَصَحْبِهِ أَجْمَعِينَ

أُهْدِي هَذَا الْعَمَلَ:

إِلَى اللهِ تَعَالَى أَوَّلًا وَآخِرًا، فَمَا كَانَ فِيهِ مِنْ صَوَابٍ فَمِنْ فَضْلِهِ وَحْدَهُ

وَإِلَى رَسُولِ اللهِ صَلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ نُورِ الْهُدَى وَالشِّفَاءِ

وَإِلَى وَالِدَيَّ الْعَزِيزَيْنِ، أُسْتَاذَيَّ الْأَوَّلَيْنِ فِي مَدْرَسَةِ الْحَيَاةِ

وَإِلَى إِخْوَتِي أَفْضَالِ قَلْبِي وَذِكْرَى الطُّفُولَةِ

وَإِلَى أُسَاتِذَتِي الْأَجِلَّاءِ، بُنَاةِ الْعُقُولِ وَالْفِكْرِ

وَإِلَى الْمُشْرِفِ الْفَاضِلِ، الَّذِي لَمْ يَبْخَلْ بِعِلْمِهِ وَتَوْجِيهَاتِهِ

وَإِلَى صَدِيقَتِي الْغَالِيَةِ آسِيَا، التي كانت خير معين وسند .

وَإِلَى زَوْجِي وَرُكْنِي عَبْدِ الْعَالِي، الَّذِي جَعَلَ التَّعَبَ رَاحَةً وَالْجِدَّ سَكِينَةً

رَاجِيَةً مِنَ اللهِ أَنْ يَجْعَلَهُ عَمَلًا خَالِصًا لِوَجْهِهِ الْكَرِيمِ، وَأَنْ يَنْفَعَ بِهِ، وَأَنْ يَتَقَبَّلَهُ مِنِّي كَقَلِيلِ الْبِرِّ لِكَثِيرِ الْإِحْسَانِ.

صفاء

قائمة الاشكال

قـائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1.II	رسم تخطيطي لنظام ED	12
الشكل 2.II	رسم تخطيطي لنظام EF	19
الشكل1.III	الغشاء (A) تبادل أنيوني AMX و (B) تبادل كاتيوني CMX	28
الشكل 2.III	صبغة Méthyle orange وملح NaCl.	31
الشكل 3.III	مخطط لتركيبة الـكهروفنتون (EF).	32
الشكل4.III	صورة فوتوغرافية لتركيبة الـكهروفنتون (EF)	32
الشكل 5.III	مخطط تمثيلي لخلية الكهروديالیز (ED)	33
الشكل 6.III	صورة فوتوغرافية لخلية الكهروديالیز (ED)	34
الشكل 7.III	مخطط تمثيلي للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديالیز الوحيد(Single ED).	35
الشكل 8.III	صورة فوتوغرافية للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديالیز الوحيد (Single ED)	35
الشكل 9.III	مخطط تمثيلي للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديالیز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)	36
الشكل 10.III	صورة فوتوغرافية للتركيبة التجريبية لعملية الـ ED-EF	37
الشكل 11.III	جهاز مطيافية التحليل (UV-Vis)	38
الشكل 12.III	رسم تخطيطي ل (UV-Vis)	39
الشكل 13.III	طيف امتصاص méthyle orange في نطاق UV-Visible	40
الشكل 14.III	المحاليل القياسية للMO	40
الشكل 15.III	منحنى المعايرة للميثيل البرتقالي méthyle orange	41
الشكل 16.III	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل Fourrier	42
الشكل 17.III	جهاز SEM المستخدم.	43
الشكل 1.IV	a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: تغير فرق الكمون بين قطبي خلية الـEF خلال التجربة بدلالة طبيعة الكاتود	47
الشكل 2.IV	a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة نوع الكهروليت الداعم	49
الشكل 3.IV	a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة شدة التيار المطبق	51
الشكل 4.IV	a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة تركيز Fe^{2+}	53
الشكل 5.IV	تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة الـpH	55

الشكل IV.6	تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة في عمليتي ED و ED-EF	**56**
الشكل IV.7	تغير المقاومة لخلية الكهروديناليز خلال التجربة في عمليتي ED و ED-EF	**57**
الشكل IV.8	صورة الغشاء أنيوني AMX (A): جديد.(B): مستخدم في ED التقليدي. (C): مستخدم فيED-EF	**58**
الشكل IV.9	نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج بعمليتي ED و ED-EF.	**58**
الشكل IV.10	طيف الغشاء FT- IR:: للأغشية المستخدمة	**59**
الشكل IV.11	صور مجهر الماسح الإلكتروني MEB للاغشية	**62**
الشكل IV.12	أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) للأغشية.	**63**
الشكل IV.13	تغير نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج بدلالة التركيز الإبتدائي للـ MO في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.	**64**
الشكل IV.14	نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج بعمليتي ED و ED-EF	**65**
الشكل IV.15	تغير المقاومة الكهربائية لخلية الكهروديناليز بدلالة التركيز الإبتدائي للـ MO في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.	**66**
الشكل IV.16	تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج بدلالة التركيز الإبتدائي للـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.	**67**
الشكل IV.17	تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة التركيز الإبتدائي للـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.	**68**
الشكل IV.18	تغير المقاومة الكهربائية لخلية الكهروديناليز بدلالة التركيز الإبتدائي للـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF	**69**
الشكل IV.19	تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة شدة التيار المطبق في خلية الـ ED خلال عملية ED-EF.	**70**
الشكل IV.20	تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة شدة تدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED خلال عملية ED-EF.	**71**

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول I .1	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لل MO	**9**
الجدول III .1	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لل MEIs	**29**
الجدول III.2	المواد الكيميائية	**30**

قائمة الاختصارات والرموز

قائمة الإختصارات والرموز

الرمز	تسمية بالانجليزية	تسمية بالعربية
ED	Electrodialysis	الكهروديناميز
EF	Electrocoagulation	الكهروفنتون
IEMs	Ion-exchange membranes	أغشية التبادل الأيوني أو المبادلة للأيونات
CEMs	Cation-exchange membranes	أغشية تبادل الكاتيونات
AEMs	Anion-exchange membranes	أغشية تبادل الأنيونات
BPMs	Bipolar membranes	الأغشية ثنائية القطب
CMX	Cationic exchange membrane	الغشاء المبادل للكاتيونات
AMX	Anionic exchange membrane	الغشاء المبادل الأنيونات
MO	Methyl Orange	الميثيل البرتقالي
ED-EF	Electrodialysis and	الكهروديناميز و الكهروفنتون
pH	Hydrogen potential	الاس الهيدروجين
SEM	Scanning Electron Microscopy	الفحص المجهري الإلكتروني
EDS	Electron diffraction spectrometry	قياس طيف حيود الإلكترون
UV-Vis	UV-Visible Absorption Spectrophotometry	قياس طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية
λ_{max}	Wavelength	الطول الموجي
R	Resistance	المقاومة
U	Tension	التوتر الكهربائي
I	Current intensity	شدة التيار
I_0	Reference Density	الكثافة المرجعية
M	Molar mass	الكتلة المولية
C	Molar concentration	التركيز المولي
V	Molar volume	الحجم المولي
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	طيف تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء

الفهرس

الفهرس

الملخص	
المقدمة العامة	1
مراجع المقدمة	3
الجزء النظري	
الفصل I : عموميات حول تلوث المياه والأصبغة	
1.I مقدمة	4
2.I تلوث المياه	4
1.2.I تعريف	4
2.2.I مصادر تلوث المياه	4
3.2.I أنواع تلوث المياه	5
3.I تلوث المياه بالأصباغ	6
1.3.I تعريف	6
2.3.I تصنيف الاصباغ	7
3.3.I صبغة الميثيل البرتقالي	8
تعريف	8
خصائصه	9
المراجع	10
الفصل II : عموميات حول الكهروديناميز والكهروفنتون	
1.II الكهروديناميز (Electrodialysis)	11
1.1.II تعريف الكهروديناميز	11
2.1.II لمحة تاريخية عن الكهروديناميز	11
3.1.II مبدأ عمل تقنية الكهروديناميز	12
4.1.II الاغشية المبادلة للايونات (Ion-exchange membranes)(IEMs)	13
5.1.II تطبيقات الكروديناميز	14
6.1.II العوامل المؤثرة على التقنية	14
7.1.II إجابيات التقنية	14
8.1.II التحديات (السلبيات) التي تواجه تقنية الكهروديناميز	15
9.1.II دراسات سابقة حول الـ ED	16
2.II تقنية الكهروفنتون (Electro-Fenton Technology)	18

1.2.II نبذة تاريخية	**18**
2.2.II تعريف تقنية الكهروفنتون	**18**
3.2.II مبدأ عمل تقنية الكهروفنتون	**18**
4.2.II تطبيقات الكهروفنتون	**20**
5.2.II العوامل المؤثرة على التقنية الكهروفنتون	**21**
6.2.II ايجابيات التقنية	**21**
7.2.II سلبيات تقنية الكهروفنتون	**22**
8.2.II بعض الدراسات السابقة حول تطبيقات الـ EF	**23**
المراجع	**26**
الجزء العملي	
الفصل III : المواد والطرق المستعملة	
1.III المواد والمنتجات	**28**
1.1.III أغشية التبادل الأيوني	**28**
2.1.III المعالجة المسبقة للأغشية المبادلة الأيونية	**29**
3.1.III غسل و إعادة تجديد الأغشية	**29**
4.1.III المواد الكيميائية	**30**
5.1.III المحلول المدروس	**30**
2.III التركيبات والبروتوكولات التجريبية	**31**
1.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروفنتون (EF)	**31**
2.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروديالز (ED)	**33**
1.2.2.III خلية الـكهروديااليز	**33**
2.2.2.III التركيبة التجريبية لعملية الـكهروديااليز الوحيد (Sigle ED)	**34**
3.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروديالز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)	**36**
3.III أدوات التحليل والتمييز	**38**
1.3.III مطيافية التحليل للاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)	**38**
1.1.3.III مبدأ العمل	**38**
2.1.3.III تحديد طول الموجة الأعضمي للامتصاص (λ_{max}) للـميثيل البرتقالي (MO)	**39**
3.1.3.III المنحنى القياسي لتحديد تركيز méthyle orange	**40**

2.3.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه Fourrier (FTIR)	**41**
3.3.III التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS)	**42**
1.3.3.III مبدأ التقنية	**42**
2.3.3.III الجهاز والإجراءات التشغيلية	**42**
4.III تعبيرات النتائج التجريبية	**43**
1.4.III التركيز المتوسط لـ MO في المحلول المُخفف	**43**
2.4.III معدل الإزالة	**43**
3.4.III المقاومة الكهربائية للخلية	**44**
3.4.III نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج	**44**
المراجع	**45**
الفصل IV : النتائج والمناقشة	
1.IV إختيار الشروط المثلى لإزالة صبغة الميثيل البرتقالي بعملية الـ EF	**46**
1.1.IV تأثير طبيعة الكاثود على أداء تقنية EF في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي	**46**
2.1.IV تأثير نوع الكهروليت الداعم على أداء تقنية الEF	**48**
3.1.IV تأثير شدة التيار المطبق على أداء تقنية الEF	**50**
4.1.IV تأثير تركيز ايونات ال Fe^{2+} على أداء التقنية	**52**
5.1.IV تأثير الـ pH على أداء تقنية الـEF	**54**
2.IV مقارنة كفاءة الكهروديناميز (ED) الوحيد مقارنة بالكهروديناميز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)	**56**
3.IV تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على كفاءة تقنية الكهروديناميز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)	**64**
1.3.IV تأثير التركيز الإبتدائي لصبغة الميثيل البرتقالي في المحلول المعالج	**64**
2.3.IV تأثير التركيز الإبتدائي لملح الـ NaCl في المحلول المعالج	**66**
3.3.IV تأثير شدة التيار المطبق في خلية الـ ED	**69**
4.3.IV تأثير شدة تدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED	**70**
المراجع	**73**
الخلاصة العامة	
الخلاصة العامة	**76**

ملـخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطبيق تقنية هجينة تجمع بين الكهروديناميك (ED) الكلاسيكي والكهروفنتون (EF) لمعالجة محلول يحتوي على صبغة الميثيل البرتقالي (MO) وملح معدني ، مع التركيز على التقليل من ظاهرة انسداد الاغشية بالمواد العضوية.

في البداية تم إجراء تجارب أولية لتحسين شروط عمل تقنية الكهروفنتون، حيث أظهرت نتائج هاته الدراسة أن قطب الكربون الصلب ككاتود ، ملح الـNaCl ككهروليت داعم، شدة التيار الكهربائي $5\ mA.cm^{-2}$ ، التركيز 0.1mM لأيونات الحديد الثنائي و الـpH ذو القيمة 3.5 تُعد الشروط المثلى لتحقيق آداء عالي لعملية الـEF في إزالة صبغة الـMO (≈ 96 %).

وفي جزء ثاني، تم مقارنة فعالية تقنية الـED الوحيد مع تقنية الكهروديناميك المدعّم بالكهروفنتون (ED-EF)، حيث أظهرت النتائج تحسنًا كبيرا في الأداء عند إستخدام التقنية الهجينة، تتمثل في زيادة كفاءة الإزالة لكل من الصبغة العضوية (من 25 إلى 94%) والملح المعدني (من 14 إلى 24.5%)، وانخفاض في المقاومة الكهربائية لخلية الـED، إضافةً إلى التقليل من انسداد الأغشية، وهذا ما أكدته كذلك توصيفات الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDX).

في النهاية أظهرت نتائج دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية على تقنية الـED-EF أن كفاءة العملية تبقى عالية مع زيادة التركيز الأولي للـMO إلى غاية التركيز $75\ mg.l^{-1}$. بينما نسبة إزالة الملح تتناقص تدريجيا بزيادة هذا التركيز. الزيادة في التركيز الأولي للـ NaCl لا يؤثر على قيمة نسبة إزالة الـMO في نهاية التجربة وإنما يعمل على تعزيز سرعة الإزالة خلال التجربة وتخفيض المقاومة الكهربائية لخلية الـED. كما بينت هاته الدراسة كذلك أن التيار الكهربائي المطبَّق في خلية الـED لا يؤثر على إزالة الصبغة و إنما يؤثر بشكل ملحوظ على نسبة إزالة الملح و التي تزيد تدريجيا مع زيادة شدة التيار. وأخيرًا فإن الزيادة في شدة تدفق المحلول المعالج يقلل بشكل ملحوظ من نسبة إزالة الملح.

الكلمات المفتاحية : كهروديناميك، كهروفنتون، تقنيات هجينة، إزالة الأصباغ العضوية و إزالة الأملاح.

Abstract

The objective of this study was to apply a hybrid technique combining conventional electrodialysis (ED) and electro-Fenton (EF) to treat a solution containing the dye methyl orange (MO) and a metal salt, with a focus on preventing membrane fouling by organic substances.

First, preliminary experiments were carried out to optimize the operating conditions of the EF technique. The obtained results showed that the solid carbon electrode as a cathode, the NaCl salt as supporting electrolyte, the electric current of 5 $mA.cm^{-2}$, the concentration 0.1 mM of Fe^{2+} ions, and the pH of 3.5 were the optimal conditions for high performance of the EF process in removing the MO dye (≈ 96%).

Second, the efficiency of the single ED was compared with the ED assisted by EF (ED-EF). The results showed a significant improvement in performance in the case of hybrid technique (ED-EF), represented by an increase in the removal efficiency of the organic dye (from 25 to 94%) and of the metal salt (from 14 to 24.5%), a decrease in the electrical resistance of the ED cell, in addition a reduction in membrane fouling. This was also confirmed by characterizations using infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM-EDX).

Finally, the results of the study of the influence of certain operating parameters on the ED-EF technique showed that the process efficiency remains high with increase of initial OM concentration up to 75 $mg.l^{-1}$. While, the NaCl removal rate gradually decreases with increasing this concentration. The increase of the initial NaCl concentration does not affect the MO removal at the end of the experiment, but rather improves its degradation rate during the experiment and consequently reduces the electrical resistance of the ED cell. This study also showed that the electrical current applied in ED cell does not affect the dye removal, but significantly affects the salt removal rate, which gradually increases with current density. Finally, increasing the flow rate of the solution significantly reduces the salt removal rate.

Keywords: Electrodialysis, Electro-Fenton, Hybrid techniques, Organic dye removal and salt removal**.**

Résumé

L'objectif de cette étude est d'appliquer une technique hybride combinant l'électrodialyse classique (ED) et l'électro-Fenton (EF) pour traiter une solution contenant le colorant méthyle orange (MO) et un sel métallique, en mettant l'accent sur la prévention du colmatage de la membrane par les substances organiques.

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont été réalisées pour optimiser les conditions opératoires de la technique EF. Les résultats obtenus ont montré qu'une électrode de carbone solide comme cathode, un sel de NaCl comme électrolyte support, un courant électrique de 5 $mA.cm^{-2}$, une concentration de 0.1 mM d'ions Fe^{2+} et un pH de 3.5 sont les conditions optimales donnant des performances élevées du processus EF dans l'élimination du colorant MO (≈ 96%).

Dans une deuxième partie, l'efficacité de la technique ED simple a été comparée à la technique d'ED assistée par EF (ED-EF). Les résultats ont montré une amélioration significative des performances lors de l'utilisation de la technologie hybride, représentée par une augmentation de l'efficacité d'élimination du colorant organique (de 25 à 94%) et du sel métallique (de 14 à 24,5%), une diminution de la résistance électrique de la cellule ED, en plus de réduire le colmatage de la membrane. Ce qu'est confirmé également par les caractérisations avec analyse Infra-Rouge (FTIR) et microscope électronique à balayage (MEB-EDX).

Enfin, les résultats de l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires sur la technique ED-EF ont montré que l'efficacité du processus demeure élevée avec l'augmentation de la concentration initiale en MO jusqu'à 75 $mg.l^{-1}$. Alors que le taux d'élimination du sel NaCl diminue progressivement avec l'augmentation de cette concentration. L'augmentation de la concentration initiale en NaCl n'affecte pas le taux d'élimination de MO à la fin de l'expérience, mais elle améliore plutôt la vitesse de sa dégradation pendant l'expérience et réduit par conséquence la résistance électrique de la cellule ED. Cette étude a également montré que le courant électrique appliqué dans la cellule ED n'affecte pas l'élimination du colorant, mais elle affecte plutôt de manière significative le taux d'élimination du sel, qui augmente progressivement avec la densité du courant. Enfin, l'augmentation de l'intensité du flux de la solution à traiter réduit considérablement le taux d'élimination du sel.

Mots clés : Électrodialyse, Électro-Fenton, Techniques hybrides, Élimination des colorants organiques et élimination des sels.

المقدمة العامة

يُعد تلوث المياه مشكلة عالمية مستمرة تتطلب تقييمًا جادًا ومتواصلاً لسياسات إدارة الموارد المائية، وذلك للحد من آثاره السلبية [1] إذ تعاني كل من الدول المتقدمة والنامية من تحديات كبيرة ناتجة عن تلوث المياه، الذي يُعد أحد الأسباب الرئيسة للعديد من الأمراض والوفيات حول العالم. وتشير آخر الإحصائيات إلى أن نحو 14,000 شخص يفقدون حياتهم يوميًا بسبب المياه الملوثة.[2]

بشكل عام تتأثر جودة المياه بالعديد من العوامل الطبيعية مثل هطول الأمطار، و التغير المناخي، ونوع التربة و تركيبتها الجيولوجية ، طبيعة الغطاء النباتي ، و جودة المياه الجوفية ...إلخ، و الغير طبيعية كمختلف الأنشطة البشرية ، الصناعية منها أو الزراعية أو الحضرية [3]

تعتبر الأصباغ المستخدمة في العديد من الأنشطة الصناعية من بين أهم الملوثات الصناعية بسبب الكميات الهائلة من المياه النقية المستهلكة في عملياتها وتحويلها إلى مياه ملوثة بهاته المواد. قُدرت كمية الأصباغ المنتجة سنويًا في هذا القطاع بحوالي 700 ألف طن [4]. ومن بين الأصباغ الأكثر إستعمالا نجد الأصباغ العضوية ، وهي عبارة عن مركبات عضوية طبيعية أو اصطناعية

شهدت السنوات الأخيرة إعتماد عمليات متنوعة لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ العضوية بهدف إعادة استخدامها أو تصريفها في الطبيعة بدون أن تسبب أضرار بيئية. حيث يركز الاهتمام بشكل خاص على تقليل المخلفات الناتجة عن هذه العمليات، مثل تحسين أداء العملية واستعادة المواد ، بالإضافة إلى معالجة النفايات الخطرة الناتجة عن بعض الصناعات كطلاء الأسطح والصناعات النسيجية. ومن بين هذه العمليات ، تبرز التقنيات الكهروكيميائية التي تجمع بين العمليات الكيميائية والكهربائية. ورغم وجود تطبيقات معروفة لهذه التقنيات في معالجة المياه، فإن الأبحاث الحديثة تفتح آفاقًا واسعة لاستخدامات مستقبلية واعدة للكيمياء الكهربائية.[5]

تُعد تقنية الكهروديناميز (Electrodialysis) أوما يسمى كذلك بالتحليل الكهربائي الغشائي إحدى التقنيات الكهروكيميائية المتقدمة والمستخدمة في تنقية ومعالجة المياه المالحة والمُلوثة. ومع ذلك، تواجه هذه التقنية بعض التحديات الصعبة التي من شأنها أن تحد من فعاليتها وكفاءتها. و من أهم هذه التحديات هو انسداد الأغشية الأيونية أثناء عملية المعالجة، والذي ينتج عن ترسب أو تموضع جزيئات أو جسيمات كبيرة على سطح الغشاء أو داخله. يؤدي هذا الانسداد إلى زيادة كبيرة في مقاومة الغشاء، كما يحد من انتقال الأيونات من خلاله، مما يؤدي بعد ذلك إلى التقليل من كفاءة العملية وزيادة استهلاك الطاقة الكهربائية لذلك كان من الضروري جدًا البحث عن حلول ناجحة ومضمونة لتقليل مشكلة انسداد الأغشية هذه ومن ضمن الحلول المقترحة في الكثير من الأعمال البحثية السابقة هو اقتران عملية التحليل الكهربائي الغشائي مع إحدى تقنيات المعالجة الأخرى.[6]

تستند هذه الدراسة إلى الجمع بين عملية الكهروديناليز (ED) وتقنية الكهروفنتون (Electro-Fenton)، بهدف تقليل انسداد الأغشية الأيونية بواسطة المواد العضوية أثناء عملية تحلية المياه المالحة. يُستخدم الميثيل البرتقالي كمركب عضوي نموذجي تم اختياره في هذه الدراسة، وهو عبارة عن مُلوث سام واسع الاستخدام، في حين أن الملح المعدني المراد إزالته هو كلوريد الصوديوم (NaCl).

ويهدف هذا العمل في البداية إلى تحديد الظروف المثالية لعملية الكهروفنتون EF، حيث سيتم دراسة تأثير أهم العوامل التشغيلية المؤثرة على هاته العملية مثل نوع الكاتود، طبيعة الكهروليت الداعم، شدة التيار الكهربائي المطبق، تركيز أيونات الحديد الثنائي و pH المحلول المعالج. ثم في جزء ثاني يتم إثبات فعالية تدعيم الكهروديناليز (ED) بالكهروفنتون (EF). في النهاية يتطرق هذا العمل إلى دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على تقنية الكهروديناليز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF) مثل التركيز الأولي للصبغة (الميثيل البرتقالي، MO) والملح المعدني (NaCl)، وشدة التيار المطبق في عملية الـED، و شدة تدفق المحلول المعالج.

تم تقسيم مخطوطة هاته المذكرة إلى أربعة فصول رئيسية كالآتي :

- الفصل الأول يحتوي على عموميات حول تلوث المياه و عن الأصبغة.

- الفصل الثاني يسرد أهم المفاهيم و المبادئ النظرية حول الكهروديناليز و الكهروفنتون.

- الفصل الثالث يتطرق إلى توضيح المواد و البروتوكولات التجريبية المعتمدة في هذا العمل.

- الفصل الرابع يستعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها و مناقشتها.

المراجع

[1] D. H. Pink, "Investing in tomorrow's liquid gold," *Yahoo. Archived from the original on April*, vol. 23, p. 2006, 2006.

[2] F. N. Chaudhry and M. Malik, "Factors affecting water pollution: a review," *J. Ecosyst. Ecography*, vol. 7, pp. 225-231, 2017.

[3] D. Florescu, R. Ionete, C. Sandru, A. Iordache, and M. Culea, "The influence of pollution monitoring parameters in characterizing the surface water quality from Romania southern area," *Rom. J. Phys*, vol. 56, p. 1001, 2011.

[4] O. S. Omer, M. A. Hussein ،B. H. Hussein, and A. Mgaidi, "Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, pp. 615-623, 2018.

[5] Al-Amshawee, S., Yusoff, M. S., Aziz, M., Bashir, M. J. K., & Umar, M. (2020). Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. Chemical Engineering Journal, 380, 12223.

[6] A. Bernardes, M. A. S. Rodrigues, and J. Z. Ferreira, *Electrodialysis and water reuse*: Springer, 2016.

الجزء النظري

الفصل الأول (I):

عموميات حول تلوث المياه والاصبغة

1.I مقدمة

يعتبر الماء أساس الحياة وعنصرًا حيويًا لاستمرار الكائنات الحية، ومع التطور الصناعي والتكنولوجي الذي شهده العصر الحديث، برزت تحديات بيئية خطيرة، يأتي في مقدمتها تلوث المياه، الذي أصبح يهدد صحة الإنسان والكائنات الأخرى، ويُعرض التوازن البيئي للاختلال. يعد تلوث المياه من أخطر التحديات البيئية في عصرنا الحديث، نتيجة للتطور الصناعي وما يصاحبه من انبعاثات و مخلفات كيميائية ضارة، مثل الأصباغ الصناعية التي تُهدد جودة المياه وتُعرض حياة الكائنات الحية للخطر. حيث تكمن خطورة هذه الملوثات في صعوبة تحللها البيولوجي وتأثيرها طويل الأمد على النظم البيئية.

يهدف هذا الفصل إلى استعراض أهمية المياه، ومفهوم تلوثها، ومصادر هذا التلوث، مع التركيز على الآثار السلبية الناجمة عنه، سواء على البيئة أو صحة الإنسان. كما يتناول دور الأنشطة البشرية في تفاقم المشكلة.

2.I تلوث المياه

1.2.I تعريف

يعتبر الماء مُلوثًا إذا وُجدت فيه بعض المواد الخارجة عن تركيبته المعتادة أو وُجد في حالات تجعله غير صالح للاستخدام لغرض محدد. عرّف أولانيران (1995) تلوث المياه على أنه وجود كميات مفرطة من مادة خطرة (ملوثات) في الماء بحيث يصبح غير مناسب للشرب أو الاستحمام أو الطهي أو أي استخدامات أخرى. وينتج تلوث المياه عن النفايات الصناعية والتجارية، والممارسات الزراعية، وأنشطة البشر اليومية، وخاصة وسائل النقل. لا يهم أين تذهب أو ما تفعله الملوثات، فهناك آثار للتلوث تؤثر على بيئة الأرض وكائناتها بطرق عديدة. كما أن تلوث المياه يعتبر من أخطر أنواع التلوث بسبب الانتشار الواسع للمياه وارتباطها المباشر بحياة جميع الكائنات.[1]

2.2.I مصادر تلوث المياه

هناك العديد من مصادر تلوث المياه ونذكر منها :

- **المصادر الطبيعية :** المعادن الثقيلة، تحلل المواد النباتية، الجريان السطحي للأملاح والكيماويات.

- **المصادر الزراعية :** الانجراف المائي للتربة، مخلفات حيوانية مثل مزارع الإنتاج الحيواني والدواجن، الأسمدة الكيميائية والمبيدات، مياه الري .

- **مياه الصرف :** الصرف الصحي، الصرف الصناعي، المركبات البحرية، الحوادث البحرية.

- **مصادر أخرى :** أنشطة البناء، المناجم، أماكن تجمع القمامة، أماكن إنتاج الأسمنت...الخ [2]

3.2.I أنواع تلوث المياه

التلوث الحراري : ينتج عن تصريف المياه الساخنة من محطات الطاقة والمصانع إلى المجاري المائية، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة المياه، وانخفاض نسبة الأوكسجين المذاب، وهو ما يضر بالحياة المائية.

التلوث الإشعاعي : ينتج عن تسرب أو ترسيب عناصر مشعة مثل الراديوم واليورانيوم في المياه، سواء من مصادر طبيعية أو صناعية، ويعد من أخطر أنواع التلوث على صحة الإنسان والكائنات الحية.

التلوث الكيميائي : يتضمن وجود مركبات كيميائية ضارة في المياه مثل الأحماض، القواعد، المعادن الثقيلة، والمبيدات، وتُعتبر هذه المواد خطرة بسبب سميّتها وقدرتها على التراكم في السلسلة الغذائية.

التلوث الصناعي : ناتج عن تصريف المخلفات الصناعية بشكل مباشر إلى الأنهار والمسطحات المائية دون معالجة، مما يؤدي إلى تلوث المياه بمواد خطرة مثل المعادن الثقيلة والاصباغ تؤثر سلباً على البيئة والصحة العامة.

التلوث بالمخلفات الزراعية : ينتج عن تسرب بقايا المبيدات والأسمدة من الأراضي الزراعية إلى المياه، ما يؤدي إلى اختلال التوازن البيئي ونمو الطحالب الضارة.

التلوث البيولوجي : يتمثل في وجود كائنات دقيقة ممرضة مثل البكتيريا والفيروسات والطفيليات في المياه، وغالباً ما يكون مرتبطًا بتصريف مياه الصرف الصحي أو فضلات الحيوانات.

التلوث بمياه الصرف الصحي : يحدث نتيجة تصريف مياه الصرف غير المعالجة إلى الأنهار أو البحيرات، ما يؤدي إلى انتشار الجراثيم والروائح الكريهة، ويشكل خطراً على الصحة العامة.

التلوث بالأمطار الحمضية : تنتج الأمطار الحمضية عن تفاعل ملوثات الهواء مثل أكاسيد الكبريت والنيتروجين مع بخار الماء، وعند سقوطها تلوث المسطحات المائية وتؤثر على الكائنات الحية.

التلوث من المصادر غير المحددة : يحدث نتيجة جريان المياه من أراضٍ زراعية أو حضرية محمّلة بالملوثات، ويصعب تتبع مصدره بدقة، مما يجعل السيطرة عليه أكثر صعوبة.

تلوث المياه الجوفية : ينتج عن تسرب ملوثات مثل النترات من الأسمدة أو المواد الكيميائية الصناعية إلى المياه الجوفية، ما يهدد سلامة مياه الشرب.

تلوث مياه الأمطار الحضرية : تجرف مياه الأمطار في المناطق الحضرية ملوثات متنوعة مثل الزيوت والمعادن الثقيلة من الطرقات، وتدخل إلى المجاري المائية دون تنقية.

تلوث بالرواسب : تُسبب زيادة الرواسب في الماء عكارة تعيق وصول الضوء للنباتات المائية، وقد تحمل الرواسب ملوثات أخرى تزيد من الأثر البيئي السلبي.

التلوث الجوي للمياه : ينتج عن ذوبان ملوثات الهواء في مياه الأمطار مثل ثاني أكسيد الكبريت، مما يؤدي إلى تلوث المياه وتآكل البنية التحتية. [3]

3.I تلوث المياه بالأصباغ

1.3.I تعريف

هي عبارة عن مواد ملونة يمكنها الالتصاق بالمواد المراد صبغها وتكسبها الوانا زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والاوكسجين. كما تُعد الأصبغة مركبات كيميائية ذات خاصية لونية وقدرة على الارتباط بالركيزة المراد تلوينها عبر آليات تفاعلية متنوعة. وتكتسب هذه المركبات القدرة على امتصاص الإشعاع الضوئي ضمن نطاق الطيف المرئي (380-800 نانومتر) نتيجة لاحتوائها على الترافق غير متمركزة من نوع π في بنيتها الجزيئية [4].

تُستخدم الأصبغة على نطاق واسع في تلوين المنسوجات والأقمشة والجلود والأخشاب، كما أنها تشكل مكونًا أساسيًا في تركيب الطلاءات والمواد المستخدمة في البناء والمنتجات المنزلية وأغراض الزينة الداخلية والخارجية، وذلك بهدف توفير الحماية من العوامل الجوية وتعزيز المظهر الجمالي وزيادة جاذبية المنتجات. وتُعزى خاصية اللون في الأصبغة إلى وجود مجموعات وظيفية محددة في تركيبها الجزيئي، تُعرف باسم[5] :

- الكروموفور (Chromophore) :

هي مجاميع حاملة أو مولدة للون، تتميز بوجود روابط غير مشبعة مثل الرابطة الثنائية (-C=C-) والرابطة الثلاثية (-C≡C-) ومجموعة الكربونيل (-C=O) ومجموعة الآزو (-N=N-) ومجموعة الثايوكربونيل (-C=S-) ومجموعة النيترو ($-NO_2$).

- الأوكسوكروم (Auxochrome) : وهي مجاميع مُعَمِّقة للّون تعمل على زيادة شدة اللون وتثبيته على الركيزة، وكامثلة عليها : مجموعة الهيدروكسيل (-OH) ومجموعة السلفونيك ($-SO_3H$) ومجموعة الكربوكسيل ($-CO_2H$) ومجموعة الأمين ($-NH_2$).

تؤدي هذه الإستعمالات الواسعة للأصباغ الى تلوث المياه بشكل كبير نتيجة تصريفها في المسطحات المائية دون الخضوع الى معالجة مناسبة .

2.3.I تصنيف الاصباغ

يمكن تصنيف الاصباغ بناء على تركيبها الكيميائي و مجموعاتها الوظيفية او بناء على شحنة الأيون عندما تذوب في الماء وبالتالي يمكن تصنيفها الى :

- **التصنيف الكيميائي :[6]**

أصباغ الآزو : تتميز بوجود مجموعة آزوية (-N=N-) تربط بين حلقتين بنزين في الجزيء.

أصباغ التري فينيل ميثان : هي هيدروكربونات تحتوي على ثلاث حلقات فينيل متصلة بذرة كربون مركزية. [7]

أصباغ النيتروسيت والنيتروساتيد : يتميز تركيبها الجزيئي بوجود مجموعة نيترو ($-NO_2$) في الموضع *أورثو* بالنسبة لمجموعة مانحة للإلكترونات (مثل OH أو NH_2). [8]

أصباغ الإنديغو: اشتُق اسمها من لونها، وتُستخدم في صباغة الأنسجة، وكمواد مضافة في المستحضرات الصيدلانية والحلويات، بالإضافة إلى التشخيص الطبي. [9]

أصباغ الزانثين : تُشكل مشتقات من الفلوريسين، وتُستخدم في الأغذية ومستحضرات التجميل والنسيج والطباعة. [10]

أصباغ الكونغو الأحمر: صيغته الكيميائية ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)، ويُستخدم في صباغة الأقمشة، وحقق نجاحًا كبيرًا في تلوين خلايا الغشاء المخاطي للمعدة.

أصباغ الميثيلين الأزرق : يُستخدم على نطاق واسع في الصناعات مثل دباغة الجلود، والورق، والمنسوجات، والخشب، والحرير، والبلاستيك، بالإضافة إلى الأغذية والأدوية. [11]

أصباغ الأنثراكينون : صيغتها العامة مشتقة من الأنثراسين، وتُستخدم في صباغة ألياف البوليستر، والأسيتات، وتري أسيتات السليلوز، وتحتوي على كروموفورات أيونية .

- **التصنيف حسب الشحنة :**

الأصباغ الحمضية (الأنيونية) : تحتوي على مجموعات السلفونات أو الكربوكسيلات (SO_3^- ، COOH-).تمتلك ألفة عالية بفضل الروابط الأيونية التي تتكون بين الصبغة والألياف.

الأصباغ القاعدية (الكاتيونية) : تحتوي على مجموعات أمين رباعية أو أحيانًا ذرة أكسجين أو كبريت.تتكون الروابط بين مواقع الكاتيونات في الأصباغ والمواقع الأنيونية في الألياف.

الأصباغ المباشرة : تحتوي على بنية جزيئية طويلة ومسطحة تشمل مجموعات تساعد على الذوبان و مجموعات حمضية سلفونية أو كربوكسيلية متأينة في الوسط المائي.

الأصباغ التفاعلية : تُكوّن روابط تساهمية كيميائية قوية ومستقرة مع مجموعات الهيدروكسيل في السليلوز تكون هذه الروابط مع مجموعات NH_2 و NH في البولي أميد، ويصعب كسرها.

الأصباغ المشتتة : ترجع الألفة بين الصبغة والألياف إلى الروابط الهيدروجينية ، قوى فان دير فالس، تفاعلات ثنائي القطب/ثنائي القطب. [12]

3.3.I صبغة الميثيل البرتقالي

تعريف

الميثيل ألبرتقالي، المعروف أيضًا بالهيليانثين، هو صبغة على شكل بلورات لونها برتقالي. يُستخدم كمؤشر لوني في التجارب الكيميائية لتحديد ما إذا كان الوسط حمضيًا أو قاعديًا. يتغير لونه إلى الأحمر الوردي في الوسط الحمضي، وإلى الأصفر البرتقالي في الوسط القاعدي.

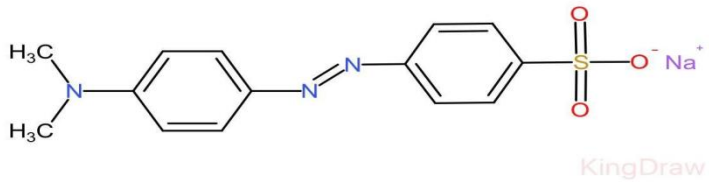
يحدث هذا التغير في اللون بسبب تغيّر في تركيب الجزيء عند وجود الأحماض أو القواعد، مما يؤدي إلى تغيّر في امتصاص الضوء. لذلك يُستخدم الميثيل أورانج بشكل شائع في معايرات الأحماض والقواعد.

الصيغة الكيميائية له على شكل ملح هي: $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-, Na^+$

زوج الحمض والقاعدة المرافق له يتكوّن من شكلين مختلفين للجزيء، ويبلغ pKa لهذا الزوج 3.39. [13]

خصائصه (Properties of methyl orange) : موضحة في الجدول التالي

الجدول (1.I) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للصبغة .

الاسم التجاري	Soduim;4-((4-(diméthylamino)phenyl)diazenyl)benzenesulfonate
البنية الجزيئية	
الاسم الكيميائي	orangeIII;Goldorange; ؛0-58-547 EniaméthylOrange ; Helianthine
الصيغة الجزيئية	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
الكتلة المولية	327.33 g/mol
pKa ال	3.39
λ max	في الوسط الحمضي 505(nm) ، في الوسط القاعدي 465(nm)

المراجع :

[1] M. R. Singh and A. Gupta, "Water pollution-sources, effects and control," Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University, pp. 1-16, 2016.

[2] F. Owa, "Water pollution: sources, effects, control and management," International Letters of Natural Sciences, vol. 3, 2014.

[3] F. N. Chaudhry and M. Malik, "Factors affecting water pollution: a review," J. Ecosyst. Ecography, vol. 7, pp. 225-231, 2017.

[4] A. Aleboyeh, H. Aleboyeh, and Y. Moussa, "Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H 2 O 2," Environmental Chemistry Letters, vol. 1, pp. 161-164, 2003.

[5] L. Leng, X. Yuan, G. Zeng, J. Shao, X. Chen, Z. Wu, et al., "Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption," Fuel, vol. 155, pp. 77-85, 2015.

[6] Dipu, S. (2022). Water pollution: Causes, effects and solutions. In B. B. Jana (Ed.), Water Resources: Management and Strategies (pp. 85–105). Springer.

[7] Bartram, J., & Balance, R. (Eds.). (1996). Water quality monitoring: A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes. World Health Organization.

[8] A. Benaissa, "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif," Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine, 2011.

[9] Y. Merzouk and M. Mazouze, "Clarification d une solution coloree par ue technique electrochiique," Universite laarbi tebessi tebessa, 2020.

[10] H. Khan, N. Ahmad, A. Yasar, and R. Shahid, "Advanced Oxidative Decolorization of Red Cl-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics," Polish journal of environmental studies, vol. 19, 2010.

[11] S. Attouti, "Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants," Thèse doctorat université de Mostaganem, 2013.

[12] التهامي نجاح هامل، فاطمة الزهراء، "دراسة إمتزاز الأصبغة العضوية من المحاليل المائية باستعمال الطين المحلي،" جامعـة قاصـدي مربـاح-ورقلـة-.

[13] M. F. Hanafi and N. Sapawe, "A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes," Materials Today: Proceedings, vol. 31, pp. A141-A150, 2020.

الفصل الثاني(II)

عموميات حول الكهروديناميز والكهروفنتون

تمهيد

تُعدّ التقنيات الكهروكيميائية من أكثر الطرق فعالية في معالجة المياه، حيث تتميز بكونها غير مكلفة وسهلة التطبيق مقارنة ببعض التقنيات التقليدية. كما أنها تُعدّ حلاً بيئيًا آمنًا، إذ تقلل الحاجة إلى استخدام المواد الكيميائية بكميات كبيرة، مما يقلل من النفايات الناتجة. تتميز هذه التقنيات بقدرتها على إزالة الملوثات العضوية والمعدنية بكفاءة عالية، مما يجعلها مناسبة لمعالجة مختلف أنواع المياه الملوثة سواء الصناعية أو المنزلية. ومن أبرزها :التحليل الكهربائي الغشائي (Electrodialysis) التخثير الكهربائي(Electrocoagulation - EC) الترسيب الكهربائي(Electrodeposition) و العديد من تقنيات الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes - AOPs) تتميز هذه الطرق بفعاليتها في إزالة الملوثات وتحسين جودة المياه بطرق صديقة للبيئة، مع تقليل الحاجة إلى المواد الكيميائية وتقليل التكاليف التشغيلية

1.II الكهروديناميز (Electrodialysis)

1.1.II تعريف الكهروديناميز

الكهروديناميز (ED) هو تقنية فصل كهروكيميائية تعتمد على انتقال الأيونات عبر أغشية تبادل أيوني مشحونة تحت تأثير فرق جهد كهربائي. يتكون النظام من أغشية موجبة وسالبة مرتبة بتّناوب بين قطبي الأنود والكاثود، حيث تنجذب الأيونات حسب شحنتها: الموجبة نحو الكاثود، والسالبة نحو الأنود. تمر الكاتيونات عبر الأغشية السالبة لكنها تُحجز عند الأغشية الموجبة، بينما تعبر الأنيونات بين قطبي الأنود والكاثود، حيث تنجذب الأيونات حسب شحنتها، الموجبة نحو الكاثود والسالبة نحو الانود و تعد هذه التقنية حلاً فعّالا لمعالجة المياه قليلة الملوحة، وإزالة المعادن الثقيلة، وتنقية مياه الصرف الصناعي والحضري، فضلاً عن إنتاج الأملاح والأحماض والقواعد. وقد توسع استخدامها بشكل ملحوظ بفضل تطوير أغشية تبادل أيوني متطورة ذات خصائص كهروكيميائية وفيزيائية محسنة [1]

2.1.II لمحة تاريخية عن الكهروديناميز

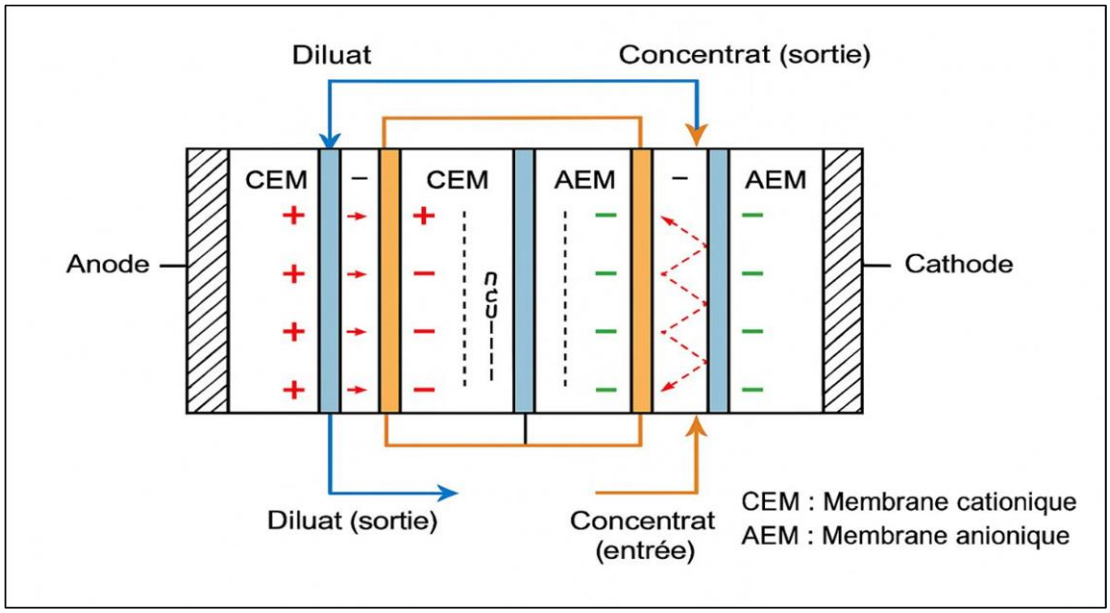
على الرغم من أن الاستخدام الصناعي الواسع النطاق للED قد بدأ منذ حوالي 20 عامًا، إلا ان مبدأ العملية معروف منذ حوالي 100 عام. إلا أنه بدأ تطوير عمليات الأغشية الكهربية في عام 1890مع أعمال أوستوالد، الذي درس خصائص الأغشية شبه المنفذة واكتشف أن الغشاء يكون غير منفذ لأي الكتروليت اذا كان غير منفذ اما للكاتيونات او الانيونات الخاصة به .

ولتوضيح ذلك، افترض ما يسمى بـ "جهد الغشاء" عند الحد الفاصل بين الغشاء والمحلول نتيجة

لاختلاف التركيز. في عام1911، أكد دونان هذا الافتراض لحدود غشاء التبادل الأيوني مع المحلول المحيط به. في الوقت نفسه طور معادلة رياضية تصف توازن التركيز، مما أدى إلى ما يسمى بـ "جهد استبعاد دونان". أجريت الدراسات الأساسية الأولى المتعلقة بأغشية التبادل الأيوني الانتقائية في عام 1925 من قبل مايكلس باستخدام كولوديون المتجانسة والضعيفة الحمضية [2]

3.1.II مبدأ عمل تقنية الكهروديناميز

يعد التحليل الكهربائي الغشائي من التقنيات المعتمدة على مبدأ بسيط وفعال في فصل الأملاح الذائبة من المياه، وذلك من خلال حركة الأيونات تحت تأثير فرق جهد كهربائي. كما يوضّح الشكل 1.II تقوم هذه التقنية على استخدام أغشية انتقائية مصممة للسماح بمرور نوع معين من الأيونات فقط، حيث تُرتّب الأغشية الكاتيونية (التي تسمح بمرور الأيونات الموجبة فقط) والأغشية الأنيونية (التي تسمح بمرور الأيونات السالبة فقط) بشكل متناوب داخل وحدة المعالجة.



الشكل 1.II: رسم تخطيطي لنظام ED

عندما يتم تطبيق تيار كهربائي بين قطبين أحدهما موجب (الأنود) والآخر سالب (الكاثود)، تبدأ الأيونات الذائبة في الماء بالحركة: فالأيونات الموجبة تتجه نحو القطب السالب، بينما تتجه الأيونات السالبة نحو القطب الموجب. ومع تحرك هذه الأيونات، تمر عبر الأغشية التي تسمح بمرورها، وتُمنع من المرور عبر الأغشية الأخرى، مما يؤدي إلى انتقال الأملاح من خلايا معينة إلى أخرى. ونتيجة لذلك، يتم تركيز الأملاح في بعض الخلايا (تُعرف بخلايا التركيز)، بينما يتم تخفيفها في خلايا أخرى (خلايا التخفيف أو التمييع)، مما يسمح بالحصول على ماء منخفض الملوحة. يُستخدم

هذا المبدأ في إنتاج مياه صالحة للاستخدام الصناعي أو البشري، كما أن هذه التقنية تتميز بكونها قابلة للتخصيص حسب درجة الملوحة المطلوبة، وتُعتبر حلاً فعالًا في كثير من تطبيقات معالجة المياه. [3]

4.1.II الاغشية المبادلة للايونات (IEMs)(Ion-exchange membranes) [4]

تتكوّن الأغشية الأيونية من مادة جزيئية تحمل مجموعات قابلة للتأين. حيث تحتوي هاته الأغشية على أيونات ثابتة مرتبطة بالهيكل، ويتم تعويض شحنتها كهربائيًا بواسطة شحنات متحركة ذات إشارة معاكسة تُسمى الأيونات المقابلة. تكون هذه الأخيرة موجبة في حالة الغشاء الكاتيوني وسالبة في حالة الغشاء الأنيوني و يجب أن تكون الأغشية فعالة ومقاومة. وتعتمد خصائصها على أربع سمات رئيسية:

- عدم النفاذية تجاه الأيونات المرافقة.
- التوصيلة الكهربائية العالية.
- مقاومة ميكانيكية جيدة واستقرار في الأبعاد.
- ثبات كيميائي وفيزيائي جيد.

ترتبط هذه الخصائص بمتغيرين رئيسيين، وهما طبيعة وبنية البوليمر الأساسي، ونوع وتركيز الشحنات الثابتة. توجد ثلاثة أنواع مختلفة من الأغشية المتبادلة للأيونات.

- **الأغشية المبادلة للكتيونات (Cation-exchange membranes) (CEMs) :** تحتوي الأغشية المبادلة للكتيونات على مجموعات سالبة الشحنة مثبتة على مصفوفة بوليمرية كارهة للماء. وهي تسمح بمرور الكاتيونات فقط.
- **الأغشية المبادلة للأنيونات (Anion-exchange membranes) (AEMs) :** تحتوي الأغشية المبادلة للأنيونات على مجموعات موجبة الشحنة مثبتة على مصفوفة بوليمرية كارهة للماء. هذا النوع من الأغشية يسمح بمرور الأنيونات فقط.
- **الأغشية ثنائية القطب (Bipolar membranes) :** تمثل الأغشية ثنائية القطب نوعًا خاصًا من الأغشية المتبادلة للأيونات، حيث تتكون من طبقتين من البوليمر تحملان شحنات ثابتة: طبقة أنيونية وأخرى كاتيونية. وعلى عكس الأغشية المستخدمة لأغراض الفصل، لا يُفترض أن يتم نقل أي شيء من جانب إلى آخر عبر الغشاء. الانتقال الوحيد المرغوب فيه هو انتقال جزيئات الماء بهدف حدوث تفاعل في وصلة الغشاء ثنائي القطب، حيث يتم فصل الماء إلى

أيونات الهيدروكسيد والبروتونات. وتحت تأثير المجال الكهربائي، تهاجر البروتونات وأيونات OH^- عبر الوجه الكاتيوني والأنيوتي على التوالي .

5.1.II تطبيقات الكروديناميز

كان التطبيق الصناعي الأول للتحليل الكهربائي باستخدام الاغشية ثنائية القطب موجها نحو استعادة الاملاح من المياه ومعالجتها واستعادة الاحماض والقواعد من تيارات الاملاح حالة استعمال الاغشية ثنائية القطب وفي الآونة الأخيرة أصبحت له استعمالات أوسع في عدة مجالات نذكر منها [5]

- ازالة المعادن من مياه البحر المالحة وتحليتها
- إزالة المعادن الثقيلة من المياه العادمة الصناعية
- إزالة الاملاح من مصل اللبن
- إزالة الاحماض من عصائر الفاكهة
- تثبيت النبيذ
- انتاج الاحماض والقواعد إنطلاقا من المحاليل الملحية

6.1.II العوامل المؤثرة على التقنية

تخضع عملية الكتروديناميز لتأثير مجموعة من العوامل التي تحدد كفاءتها التشغيلية وجودة أدائها

ونذكر من بين هذه العوامل [6]:

- طبيعة ونوع الاغشية
- تأثير درجة الحرارة
- الجهد الكهربائي المطبق (شدة التيار المطبق)
- التصميم الهندسي للأنظمة
- طبيعة المحلول : درجة ال pH ، تركيز العناصر الكيميائية ... إلخ

7.1.II إجابيات التقنية

استعادة الاملاح : يمكن استعادة الاملاح الناتجة عن التحليل الكهربائي دون ان تتغير طبيعتها الكيميائية والاستفادة منها .

نسبة استرجاع مياه عالية :الكهروديناميز يتيح استرجاع كمية أكبر من المياه مقارنة بتقنيات أخرى مثل التناضح العكسي (RO).

سهولة التشغيل والصيانة : النظام بسيط في التشغيل ولا يتطلب معالجة أولية أو لاحقة معقدة كما في بعض التقنيات الأخرى.

عمر طويل للأغشية : الأغشية الأيونية المستخدمة في ED تتمتع بعمر تشغيلي طويل نسبيًا.

عدم الحاجة إلى تغيير في الطور أو استخدام مواد كيميائية : لا يتطلب تبخير أو استخدام حرارة عالية أو مواد كيميائية بشكل مستمر، مما يقلل الأثر البيئي .

فصل انتقائي للأيونات : يمكنه فصل الأيونات أحادية التكافؤ (مثل Na^+, K^+, Cl^-) عن متعددة التكافؤ (مثل $Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}$) باستخدام أغشية مخصصة.

إمكانية الدمج مع الطاقة المتجددة : يمكن دمجه بسهولة مع أنظمة الطاقة الشمسية أو الرياح، لأنه يمكن أن يعمل بطاقة منخفضة نسبياً وبشكل متقطع.

قابلية التوسع : مناسب للاستخدام في محطات صغيرة أو أنظمة متنقلة وكذلك للتطبيقات الصناعية الكبيرة. **[7]**

8.1.II التحديات (السلبيات) التي تواجه تقنية الكهروديناميز

تراكم المواد على الأغشية (Fouling) : تتعرض أغشية تقنية التحليل الكهربائي الغشائي (ED) للتلف نتيجة ترسب المواد العضوية والجزيئات العالقة في محلول التغذية على سطح الأغشية، مما يؤدي إلى تكوّن طبقات عازلة. ولإزالة هذه الجزيئات الدقيقة، يُستخدم عادةً الترشيح الرملي أو الغشائي أو تقنيات ترشيح أخرى قبل دخول المحلول إلى الجهاز. ومع ذلك، قد تمر بعض الجسيمات الدقيقة للغاية من خلال المرشحات وتصل إلى داخل نظام ED، حيث تترسب على سطح الأغشية.

ويُعد التلوث العضوي من التحديات الأساسية التي تواجه أغشية تبادل الأيونات في هذه التقنية، إذ إن المواد العضوية، مثل الكربوهيدرات، يمكن أن تتفاعل مع الأغشية وتسبب مشاكل في أدائها. ونظرًا لأن أغلب الغرويات الموجودة في المياه الطبيعية مشحونة بشحنة سالبة، فإن أغشية تبادل الأيونات تكون أكثر عرضة للتأثر بها. كما يتم كذلك تبادل الأنيونات مسببةً زيادة ملحوظة في

المقاومة الكهربائية. وعلى الرغم من إمكانية إزالة هذه الرواسب باستخدام التنظيف الميكانيكي والمعالجة بالأحماض أو القواعد، إلا أن ذلك قد يؤثر سلبًا على الخصائص الأصلية للأغشية.

كما أن الأنيونات العضوية صغيرة الحجم قد تتغلغل في الأغشية وتسبب انسدادًا تدريجيًا يصعب التخلص منه، خاصةً مع حركتها الكيميائية المنخفضة. ويمكن لبعض المواد المنظفة (Tensioactifs) أن تكون فعالة في هذه الحالة، لكن استخدامها قد يسبب مشاكل إضافية، لذلك يُنصح دائمًا بمعالجة محلول التغذية بشكل مناسب قبل استخدامه.

زيادة المقاومة الكهربائية : مع تراكم الرواسب، تزداد مقاومة الغشاء، مما يتطلب تياراً كهربائياً أكبر ويزيد من استهلاك الطاقة.

الحاجة إلى التنظيف المتكرر : الأغشية تحتاج إلى تنظيف دوري باستخدام مواد كيميائية أو طرق ميكانيكية، مما يزيد من تكلفة التشغيل.

تلف الأغشية : التراكم المستمر يمكن أن يسبب تلفاً مادياً في بنية الغشاء بمرور الوقت، ويقلل من عمره الافتراضي.

تأثر الكفاءة بخصائص المياه الداخلة : وجود تركيزات عالية من بعض الأيونات أو المواد العالقة يمكن أن يزيد من احتمالية التراكم على الأغشية ويقلل من فعالية العملية.

تأثر الأداء بالتيار الكهربائي : استخدام تيار أعلى من الحد المناسب يمكن أن يسبب ظاهرة "الاستقطاب"، والتي تؤدي إلى انخفاض الكفاءة وزيادة تراكم الأنواع الكيميائية المشحونة كهربائيا على الغشاء. [8]

9.1.II دراسات سابقة حول الـ ED

ـ من أجل إزالة أيونات الفلوريد :

في دراسة سابقة قام الباحث (Nalan kabay) عام 2020 وآخرون بتقييم فعالية إزالة الفلوريد من المياه باستخدام تقنية ال ED مع تتبع تأثير بعض المتغيرات مثل تركيز الفلوريد الأولي ، فرق الجهد الكهربائي ، ومعدل التدفق للمحلول أوضحت النتائج ان زيادة تركيز الفلوريد أدت الى ارتفاع التوصيلة الكهربائية مما حسن من عملية انتقال الايونات واسفر عن نسب إزالة تفوق الـ 90 بالمئة في ظل ظروف تشغيل مثالية . كما تبين ان رفع فرق الجهد يقلل من زمن العملية للوصول الى تيار محدد ما يشير الى تحسين واضح في كفاءة الفصل ، كما شارت النتائج الى تنافس ملحوظ بين الفلوريد والايونات الأخرى خاصة الكلوريد مما يستدعي المزيد من البحث حول هذه الدراسة ،

تسهم هذه النتائج في دعم الاتجاه نحو حلول مستدامة وفعالة لمعالجة المياه باستخدام تقنية الكهروديناميز . [9]

ـ دراسة لدور الكهروديناميز في تعزيز كفاءة معالجة مياه الصرف الصباغي :

في دراسة حديثة (2020) من طرف Qing Wang في تطوير نظام متكامل لمعالجة مياه الصرف الصباغي، مع تركيز خاص على فعالية التحليل الكهربائي كعامل محوري في النظام. أظهر الكهروديناميز نتائج متميزة حيث:

- ساهم بشكل أساسي في ازالة المركبات العضوية

- خفض تركيز النونيل فينول (NP) بشكل ملحوظ

- حسن من بنية الغشاء الحيوي في المرشحات

- حقق انخفاضاً في السمية بنسب تراوحت بين 12.5% إلى67%

بالتوازي مع ذلك، سجل النظام كفاءة عالية في إزالة النيتروجين وصلت إلى 96%، مع معدل إزالة يومي بلغ $300.15\ g.m^3$ ، كما أدت الإضافة المدروسة للسيديريت والدولوميت إلى تحسين الأداء بنسبة تتراوح بين 9.3% إلى 12.6%.أكد الباحثون أن التآزر بين التحليل الكهربائي والمعالجة البيولوجية يمثل نقلة نوعية في مجال معالجة مياه الصرف الصناعي، مع إبرازهم للدور الحاسم للتحليل الكهربائي في تعزيز كفاءة النظام الشاملة. [10]

ـ تطبيق الكهروديناميز في استرجاع المعادن

في دراسة سابقة (Feijoo et al., 2021)، تم تقييم فعالية الكهروديناميز في استخلاص وتركيز أيونات Co^{2+} وCr^{3+} وMn^{2+} وMg^{2+} من محاليل معالجة خامات لاتيرايت النيكل، باستخدام نظام خلايا مزوّد بأغشية تبادل أيوني متخصصة وتحت ظروف تشغيل مضبوطة. أظهرت النتائج نسب استخلاص مرتفعة بلغت 98% للكوبالت والمنغنيز والمغنيسيوم، و83% فقط للكروم، نتيجة لاختلاف خواصه الفيزيوكيميائية. وقد كشفت تحاليل ICP-OES وكروماتوغرافيا الأيونات عن تتبع دقيق لتركيز الأيونات، فيما أظهر فحص SEM-EDS ترسبات على الأغشية وحدوث تفكك للماء عند التيارات العالية. كما سُجل ارتفاع ملحوظ في تركيز الأيونات بالمحلول المركز، إلى جانب كفاءة عالية في نقل الكبريتات والمغنيسيوم، مع تأثير واضح للاستقطاب التركيزي في المراحل المتأخرة. خلصت الدراسة إلى أن هذه التقنية واعدة لاسترجاع المعادن من النفايات السائلة، مع ضرورة تحسين نقل الأيونات متعددة التكافؤ والحد من تفكك الماء . [11]

2.II تقنية الكهروفنتون (Electro-Fenton Technology)

1.2.II نبذة تاريخية

يعود الفضل في الأساس الكيميائي لهذه الطريقة إلى العالم هنري جون هورستمان فينتون (H.J.H. Fenton)، الذي اكتشف في عام 1894 أن خليطًا من أيونات الحديد (Fe^{2+}) وبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ينتج جذور هيدروكسيل (OH•) شديدة التفاعل، القادرة على أكسدة العديد من المركبات العضوية منذ 1980، وبالرغم من استخدام عملية فنتون لمعالجة مياه الصرف الصناعي، إلا أن وجود عدد من السلبيات – مثل الحاجة إلى كميات كبيرة من المواد الكيميائية، وتوليد الحمأة الناتجة عن المعالجة، وانخفاض الكفاءة نتيجة التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها – أعاق تطورها .

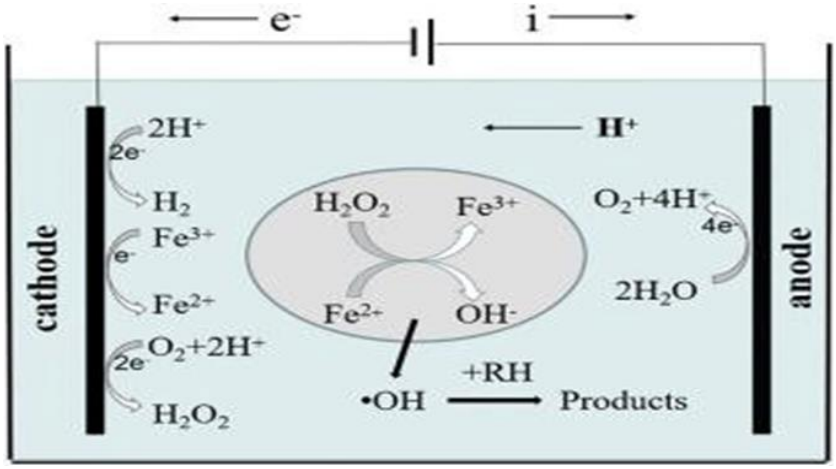
لذلك تم تطوير عملية كهروفنتون المحسّنة (Electro-Fenton – EF) في 1990 بنسختين؛ الأولى باستخدام كاثود نشر الغاز (بواسطة فريق برياس)(Brilla) والثانية باستخدام كاثود الكربون اللبيدي (بواسطة فريق أوتوران)(Oturan) وذلك بهدف التغلب على العيوب الرئيسية لعملية فنتون التقليدية . وتتمثل السمة الرئيسية لعملية EF في التوليد الكهروكيميائي المستمر لبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) داخل المحلول. [12]

2.2.II تعريف تقنية الكهروفنتون

تقنية الكهروفنتون هي إحدى عمليات الأكسدة المتقدمة الكهروكيميائية (AEOPs) التي تجمع بين تفاعل فنتون الكلاسيكي والتحفيز الكهربائي لتحليل الملوثات العضوية في المياه والتربة. تعتمد على توليد جذور الهيدروكسيل (• OH) وهي عوامل أكسدة قوية - عبر تفاعل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) ، مع إمكانية إعادة تدوير أيونات الحديديك (Fe^{3+}) إلى حديدوز (Fe^{2+}) على سطح الكاثود، مما يضمن كفاءة عالية واستدامة جيدة للعملية.[13]

3.2.II مبدأ عمل تقنية الكهروفنتون

الشكل التالي يوضح مبدأ عمل تقنية الكهروفنتون



الشكل (2.II) : رسم تخطيطي لمبدأ عمل نظام ال EF

تعتمد تقنية الكهروفنتون على آلية هجينة تجمع بين التحفيز الكهروكيميائي وتفاعلات فنتون الكلاسيكية لهدم الملوثات العضوية. تتم هاته العملية عبر ثلاث مراحل رئيسية متكاملة : [14]

- التوليد الكهروكيميائي لبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)

يتم إنتاج H_2O_2 مباشرةً في وسط التفاعل عبر اختزال جزيئات الأكسجين المذابة (O_2) على سطح الكاثود (المهبط) في خلية كهربائية، وفق التفاعل:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$$

تُعد هذه الخطوة حاسمةً لاستغلال الأكسجين الذائب (من الهواء أو من حقن خارجي) بدلًا من إضافة H_2O_2 إصطناعيا، مما يُقلل التكاليف والمخاطر البيئية.

- تفاعل فنتون لإنتاج الجذور الهيدروكسيل الحرة ($OH^•$)

يتفاعل H_2O_2 المُنتَج كهروكيميائيًا مع أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) المُضافة بتركيزات ضئيلة (كمحفز) لتوليد جذور الهيدروكسيل ($OH^•$)، وهي عوامل أكسدة قوية قادرة على تحطيم المركبات العضوية البسيطة منها أو المعقدة، وفق التفاعل:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH• + OH^-$$

- إعادة تدوير أيونات الحديد

تُعاد أيو أيونات الحديديك (Fe^{3+}) الناتجة من تفاعل فنتون إلى حالتها المختزلة (Fe^{2+}) على سطح الكاثود عبر اكتساب إلكترون، مما يُحقق دورة تحفيزية مُستدامة دون الحاجة إلى إضافة مستمرة لأيونات الحديد:

$$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

4.2.II تطبيقات الكهروفنتون

في السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بشكل ملحوظ بتطوير طرق كهروكيميائية عملية لتدمير الملوثات العضوية السامة والمُقاومة للتحلل البيولوجي في معالجة مياه الصرف الصحي. تُستخدم عملية الكهروفنتون (E-Fenton) على نطاق واسع لمعالجة المياه الملوثة بالمواد العضوية الصناعية كالأصباغ و المنظفات و غيرها ، بتكاليف طاقوية معتدلة. ومن تطبيقات عملية الكهروفنتون نذكر الآتية : **[15]**

معالجة المياه الملوثة عضويا (Wastewater Treatment) :

- إزالة الملوثات العضوية: مثل المبيدات الحشرية، الأصباغ الصناعية، الأدوية، والهيدروكربونات.

- معالجة مياه الصرف الصناعي: خاصة المستعملة في الصناعات النسيجية، البتروكيماويات، والمستحضرات الصيدلانية.

- تحليل المركبات السامة: مثل الفينولات، البنزين، والكلوروفينولات. [16]

إزالة الملوثات الناشئة (Emerging Contaminants) :

- المخلفات الصيدلانية: مثل المضادات الحيوية، الهرمونات، ومسكنات الألم.

- المواد الكيميائية الشخصية: مثل مستحضرات التجميل والمنظفات.

تنظيف التربة الملوثة (Soil Remediation) :

- معالجة التربة الملوثة بالنفط: مثل الهيدروكربونات البترولية.

- تحليل المبيدات الزراعية: مثل الديوكسينات والكلوربيريفوس. [17]

تطبيقات طبية وصحية :

- تعقيم المياه من الميكروبات: بسبب قدرة جذور الهيدروكسيل على قتل البكتيريا والفيروسات.

الصناعات الغذائية :

- معالجة مياه الصرف الناتجة عن تصنيع الأغذية: مثل إزالة المواد العضوية المعقدة.

5.2.II العوامل المؤثرة على التقنية الكهروفنتون

هناك العديد من العوامل التي لها تأثير كبير على كفاءة تقنية الEF وقدرتها على إزالة الملوثات بمختلف أنواعها ،حيث أن أهم هاته العوامل هي: [18]

- الأس الهيدروجيني (pH) للمياه المعالجة.
- كثافة التيار الكهربائي المطبق.
- نوعية الأقطاب الكهربائية .
- نوعية وتركيز الكتروليت الداعم .
- تركيز أيون الحديدوز Fe^{2+}.
- درجة الحرارة .
- معدل تهوية الأكسجين.

6.2.II ايجابيات التقنية

كفاءة عالية في إزالة الملوثات العضوية : توليد جذور الهيدروكسيل ($OH^{\bullet}$) القوية وغير الانتقائية، والتي تستطيع تحطيم مجموعة واسعة من الملوثات العضوية بشكل كامل أو جزئي.

عدم الحاجة إلى إضافة محفزات خارجية باستمرار: يتم إنتاج أيونات الحديد (Fe^{2+}/Fe^{3+}) تلقائيًا في النظام الكهروكيميائي، مما يقلل من استهلاك الكيماويات.

إنتاج بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في الموقع : يتم توليد H_2O_2 كهربيًا عند الكاثود عبر اختزال الأكسجين، مما يقلل من تكاليف النقل والتخزين.

تحكم أفضل في التفاعل مقارنة بتفاعل فنتون التقليدي: إمكانية التحكم في معدل إنتاج $OH^{\bullet}$ عبر ضبط التيار الكهربائي، مما يحسن كفاءة المعالجة.

تكاليف تشغيل منخفضة نسبيًا : استخدام مواد قطب غير باهظة (مثل اللباد الكربوني أو أقطاب PTFE) مقارنة بتقنيات الأكسدة الأخرى.

قابلية الدمج مع تقنيات أخرى: لتحسين الأداء يمكن دمج تقنية الكهروفنتون مع عمليات أخرى مثل Photo Electro-Fenton (PEF) أو المعالجة البيولوجية.

عدم تكوّن نواتج ثانوية سامة مقارنة ببعض الطرق الأخرى : تحطيم الملوثات إلى مركبات أقل سمية أو معدومة السمية مثل (CO_2) و (H_2O)

ملاءمة لمجموعة واسعة من الملوثات : فعالة ضد المبيدات، الأصباغ، الأدوية، والمركبات العضوية المعقدة الأخرى.

تشغيل عند ظروف pH متوسطة الحموضة (3≈) : أقل حموضة من بعض عمليات الأكسدة المتقدمة الأخرى، مما يقلل من تكاليف تعديل الـpH.

صديقة للبيئة نسبيًا : لا تستخدم مواد كيميائية خطيرة بكميات كبيرة، وتعتمد على الأكسجين والماء كمصادر رئيسية. [19]

7.2.II سلبيات تقنية الكهروفنتون

التكلفة العالية :

- تحتاج إلى أقطاب كهربائية (مثل أقطاب الجرافيت أو البلاتين) باهظة الثمن.
- استهلاك الطاقة الكهربائية مرتفع نسبياً مقارنة ببعض التقنيات الأخرى.

الاعتماد على ظروف التفاعل المثلى :

- تعتمد كفاءتها بشدة على درجة الحموضة (pH) المناسبة (عادةً بين 2-4)، مما يتطلب ضبطًا دقيقًا.
- الحاجة إلى وجود أيونات الحديد (Fe^{2+}/Fe^{3+}) بتركيز محدد لضمان استمرارية التفاعل.

تراكم نواتج التحلل الثانوية :

- قد تنتج مركبات وسيطة سامة أثناء عملية الأكسدة، مما يتطلب معالجة إضافية.
- بعض الملوثات لا تتحلل بالكامل إلى CO_2 وماء، مما قد يترك بقايا ضارة.

مشاكل تتعلق بمواد الأقطاب :

- تآكل الأقطاب (خاصة في البيئات الحمضية) يقلل من عمرها التشغيلي.

- قد يحدث ترسب لأكاسيد الحديد على الأقطاب، مما يقلل من كفاءة النظام.

محدودية التطبيق على نطاق واسع :

- معظم الأبحاث حول هذه التقنية أجريت على نطاق معملي، وقد تواجه تحديات في التطبيق الصناعي الكبير.
- صعوبة معالجة كميات كبيرة من المياه الملوثة بكفاءة عالية.

الحاجة إلى معالجة لاحقة :

- في بعض الحالات، تكون هناك حاجة إلى خطوة معالجة نهائية (مثل الترسيب أو الترشيح) لإزالة الحديد والمواد المتبقية. [20]

8.2.II بعض الدراسات السابقة حول تطبيقات الـ EF :

تطبيق الكهرو-فينتون باستخدام محفزات حديدية نانوية في معالجة المياه العادمة

في دراسة حديثة (Zhou et al., 2022) ، تم تقييم فعالية عملية الكهرو-فينتون الهجينة (Electro-Fenton) في معالجة مياه الصرف الملوثة بمركبات عضوية ثابتة، باستخدام محفزات حديدية نانوية متطورة وتحت ظروف تشغيل مُحكمة. ركزت الدراسة على دمج تقنيات الأكسدة المتقدمة مثل التحفيز الضوئي، التحلل بالسونوكيمياء، والترشيح الغشائي لتعزيز كفاءة التحطيم.

أظهرت النتائج أن الدمج بين الكهرو-فينتون غير المتجانس والمعالجة بالموجات فوق الصوتية أدى إلى تحسن ملحوظ في إزالة الملوثات، مع زيادة نسبة التحلل الحيوي للمياه المعالجة. وقد كشفت تحاليل مطيافية الكتلة(LC-MS) والتحاليل الكهروكيميائية عن زيادة إنتاج جذور الهيدروكسيل ($OH^{\bullet}$) بنسبة تصل إلى 40% مقارنة بالعمليات المنفردة، نتيجة للآليات التالية:

- تعزيز نقل الكتلة بفعل الأمواج فوق الصوتية.
- تنشيط الأقطاب الكهربائية ومنع تلوثها.
- التأثير التآزري بين التحليل الكهربائي وتحفيز فينتون.

كما سجلت الدراسة تأثيرًا إيجابيًا للعوامل التشغيلية مثل درجة الحموضة (pH 3-4) وتركيز المحفز النانوي، وكثافة التيار الكهربائي على كفاءة المعالجة. ومع ذلك، لوحظ وجود تحديات مرتبطة بـإستقرار المحفزات النانوية واستهلاك الطاقة في المراحل المتقدمة من التفاعل. **[21]**

تطبيق تقنيات الكهروفنتون المدعوم بالأنظمة الحيوية في معالجة مياه الصرف

في دراسة رائدة (2018)، تم تقييم فعالية نظام الكهروفنتون الحيوي (Bio-electro-Fenton) في معالجة مياه الصرف الملوثة بمركبات عضوية ثابتة (POPs)، وذلك باستخدام مفاعلات حيوية كهروكيميائية متقدمة. أظهرت النتائج تفوقاً واضحاً لهذه التقنية مقارنة بطرق الفنتون التقليدية، حيث حققت :

ـ كفاءة معالجة عالية: معدلات تحطيم للملوثات العضوية الثابتة تصل إلى 95% في ظروف مثالية و انخفاض ملحوظ في تركيزات الملوثات الثانوية الناتجة.

ـ مزايا تشغيلية: خفض استهلاك الطاقة الكهربائية بنسبة 40-50% مقارنة بأنظمة الفنتون الكهروكيميائي التقليدية و تقليل تكاليف التشغيل بنسبة تصل إلى 35% بسبب الاعتماد على العمليات الحيوية.

ـ تعزيز الآليات الأساسية: توليد ذاتي لبيروكسيد الهيدروجين عبر العمليات الكهروكيميائية الحيوية ، تحفيز مستمر لتفاعلات فنتون باستخدام الحديد الحيوي و التآزر بين العمليات الأكسدية والاختزالية في النظام

ـ كما كشفت التحاليل الكروماتوغرافية والطيفية عن تحطيم كامل للهياكل العطرية للملوثات ، تحويل المركبات المعقدة إلى نواتج وسيطة قابلة للتحلل الحيوي و عدم وجود تراكم للمنتجات الثانوية السامة. **[22]**

دراسة تقييمية لأداء نظام الفوتو-إلكترو-فينتون باستخدام محفز نانوي معدل من هيدروكسي أباتيت في معالجة الملوثات الناشئة :

في دراسة حديثة (2024)، تم تطوير نظام هجين يعتمد على محفز نانوي من هيدروكسي أباتيت معدل بالحديد والتنغستن لتحسين كفاءة عملية الفوتو-إلكترو-فنتون في معالجة ملوثات مائية متنوعة، بما في ذلك الميثيلين الأزرق (MB)، فوكسين غليسول (FG)، ونورفلوكساسين (NOR). أظهر النظام كفاءة إزالة عالية، حيث تمت إزالة اللون بالكامل خلال 50 دقيقة في نطاق واسع من الأس الهيدروجيني (pH 2.5–9.0)، مع تحقيق معدل إزالة المحتوى العضوي الكلي (TOC) بنسبة 80–86%.

كشفت النتائج عن معدل إنتاج عالي لجذور الهيدروكسيل (•OH) بلغ ، مما يدعم آلية الأكسدة المتقدمة في تحطيم الملوثات. كما أظهرت تحاليل LC-ESI-MS/MS توافقاً بنسبة 94% مع

تنبؤات آلية التحلل وفق نموذج فوكوي (Fukui)، مما يؤكد فعالية النظام في تحطيم المركبات المعقدة. بالإضافة إلى ذلك، انخفضت السمية الحادة للمياه المعالجة من% 100 إلى أقل من % 5 مما يشير إلى تحسن جودة المياه المعالجة.

كما تميز كذلك المحفز النانوي بثباتية تحفيزية عالية، حيث احتفظ بأداء مستقر لأكثر من 20 دورة معالجة دون فقدان ملحوظ في الكفاءة. كما أكدت الدراسة وجود تآزر واضح بين الآليات الضوئية والكهروكيميائية، مما ساهم في تعجيل تفاعلات فنتون وتحسين كفاءة تحويل الطاقة. **[23]**

المراجع :

[1] F. Valero, A. Barceló, and R. Arbós, "Electrodialysis technology: theory and applications," Desalination, trends and technologies, vol. 28, pp. 3-20, 2011.

[2] A. Bernardes, M. A. S. Rodrigues, and J. Z. Ferreira, Electrodialysis and water reuse: Springer, 2016.

[3] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications," Desalination, vol. 264, pp. 268-288, 2010.

[4] L. B. Orabi, Électrodialyse de la liqueur noire avec membrane bipolaire-Caractérisation de l'hydrodynamique d'une cellule et relation à la performance: Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), 2018.

[5] D. Hricova, R. Stephan, and C. Zweifel, "Electrolyzed water and its application in the food industry," Journal of food protection, vol. 71, pp. 1934-1947.2008 ،

[6] S. Ozkul, J. J. Van Daal, N. J. Kuipers, R. J. Bisselink, H. Bruning, J. E. Dykstra, et al., "Transport mechanisms in electrodialysis: The effect on selective ion transport in multi-ionic solutions," Journal of Membrane Science, vol. 665, p. 1.2023 ،21114

[7] S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein, D. G. Hassell, I. H. Dakhil, and H. A. Hasan, "Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review," Chemical Engineering Journal, vol. 380, p. 122231, 2020.

[8] M. Akhter ،G. Habib, and S. U. Qamar, "Application of electrodialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance," J. Membr. Sci. Technol, vol. 8, p. 1000182, 2018.

[9] N. Kabay, Ö. Arar, S. Samatya, Ü. Yüksel, and M. Yüksel, "Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species," Journal of hazardous materials, vol. 153, pp. 107-113, 2008.

[10] Q. Wang, Y. Gao, H. Huang, L. Wang, K. Jin, and Y. Chen, "Does electrolysis facilitate simultaneous nitrogen removal and toxicity reduction of low C/N dyeing wastewater by sulfur-based denitrification biofilter?," Science of The Total Environment, vol. 722, p. 137898, 2020.

[11] G. C. Feijoo, K. S. Barros, T. Scarazzato, and D. C. R .Espinosa, "Electrodialysis for concentrating cobalt, chromium, manganese, and magnesium from a synthetic solution based on a nickel laterite processing route," Separation and Purification Technology, vol. 275, p. 119192, 2021.

[12] G. Kirkos, G. Zodiatis ،L. Loizides, and M. Ioannou, "Oil pollution in the waters of Cyprus," Oil Pollution in the Mediterranean Sea: Part II: National Case Studies, pp. 229-245, 2017.

[13] F. N. Chaudhry and M. Malik, "Factors affecting water pollution: a review," J. Ecosyst .Ecography, vol. 7, pp. 225-231, 2017.

[14] S. O. Ganiyu, M. Zhou, and C. A. Martínez-Huitle, "Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 235, pp. 103-129, 2018.

[15] E. Brillas and J. Casado, "Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment," Chemosphere, vol. 47, pp. 241-248, 2002.
[16] Z. Eren and F. N. Acar, "Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies," Desalination, vol. 194, pp. 1-10, 2006.
[17] S. Wang, "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater," Dyes and Pigments, vol. 76, pp. 714-720, 2008.
[18] M. M. Ghoneim, H. S. El-Desoky, and N. M. Zidan, "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions," Desalination, vol. 274, pp. 22-30, 2011.
[19] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview," Desalination, vol. 299, pp. 1-15, 2012.
[20] P. V. Nidheesh, C. Trellu, H. O. Vargas, E. Mousset, S. O. Ganiyu, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton process in combination with other advanced oxidation processes: challenges and opportunities," Current Opinion in Electrochemistry, vol. 37, p. 101171, 2023.
[21] W. Sun, S. Wang, Z. Yu, and X. Cao, "Characteristics and application of iron-based materials in heterogeneous Fenton oxidation for wastewater treatment: a review," Environmental Science: Water Research & Technology, vol. 9, pp. 1266-1289, 2023.
[22] J. Lv, Q. Zhao, K. Wang, J. Jiang, J. Ding, and L. Wei, "A critical review of approaches to enhance the performance of bio-electro-Fenton and photo-bio-electro-Fenton systems," Journal of Environmental Management, vol. 365, p. 121633, 2024.
[23] F. E. Júnior, B. T. Marin, L. Mira, C. H. Fernandes, G. V. Fortunato, M. O. Almeida, et al., "Monitoring Photo-Fenton and Photo-Electro-Fenton process of contaminants emerging concern by a gas diffusion electrode using Ca10-xFex-yWy (PO4) 6 (OH) 2 nanoparticles as heterogeneous catalyst," Chemosphere, vol. 361, p. 142515, 2024.

الجزء العملي

الفصل الثالث (III) :

المواد و الطرق المستعملة

التمهيد

يتناول هذا الفصل في بدايته وصف للأغشية المبادلة للأيونات المستعملة ، ثم يستعرض المواد الكيميائية المُستخدمة خلال كل مراحل العمل. كما يشمل وصفًا دقيقًا للأجهزة والتقنيات التحليلية المستعملة في القياسات والتجارب. كما يُركّز هذا الفصل على عرض تقنية الكهروديناميز الوحيد (Single ED) و الكهروديناميز المقترن بتقنية الكهروفنتون (ED-EF) ، حيث تُعرض فيه البروتوكولات المعتمدة لإنجاز التجارب الخاصة بهذه المنظومة المزدوج. بالإضافة إلى ذلك، يتضمن الفصل العلاقات والمعادلات الرياضية الضرورية لتحليل وتفسير النتائج التجريبية المُتحصّل عليها.

1.III المواد و المنتجات الكيميائية

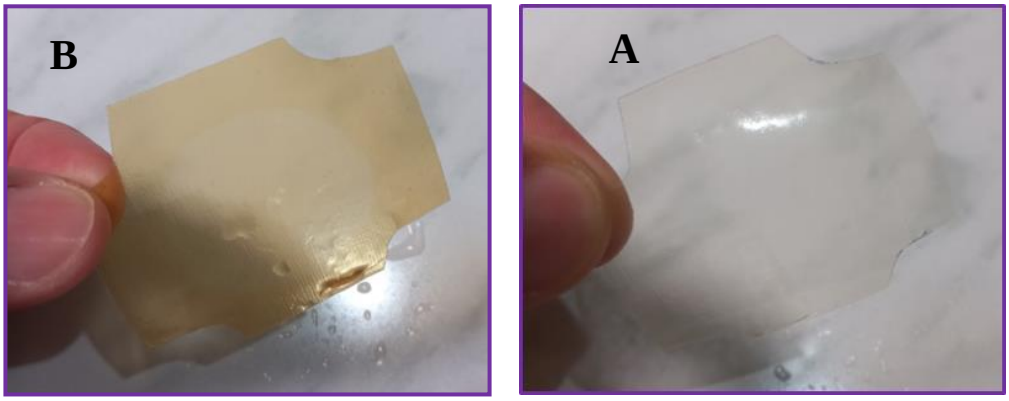
1.1.III أغشية التبادل الأيوني

أغشية التبادل الأيوني (IEMs) المستخدمة في هذا العمل هي :

الغشاء المبادل للكاتيونات [1] : Neosepta CMX (Tokuyama Soda Co, Japan)

الغشاء المبادل للأنيونات [2] : Neosepta AMX (Tokuyama Soda Co, Japan)

يظهر **(الشكل 1.III)** الأغشية المستعملة، بينما يقدم **(الجدول 1.III)** أهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية :



شكل 1.III: (A) غشاء التبادل الأنيوني AMX و (B) غشاء التبادل الكاتيوني CMX المستخدم في هذا العمل.

جدول 1.III : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية (MEIs).

الخصائص	Neosepta AMX	Neosepta CMX
الرمز	AMX	CMX
المجموعة الوظيفية	$-NR_3^+$	$-SO_3^-$
قدرة التبادل الأيوني ($méq.g^{-1}$)	1.7-1.4	1.8-1.5
عدد النقل	0.98<	0.98<
محتوى الماء (%)	30-25	30-25
السمك (mm)	0.18-0.12	0.20-0.14
المقاومة الكهربائية ($\Omega.cm^{-2}$)	3.5-2.0	3.5-2.0

2.1.III المعالجة المسبقة للأغشية المبادلة الأيونية

قبل استخدام الأغشية تم إخضاعها لعملية معالجة أولية وفقًا لإجراء قياسي يتضمن ما يلي:

- نقع الأغشية في محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.5 M مع التحريك المستمر لمدة 24 ساعة.
- بعد ذلك، تُنقل الأغشية إلى محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز 0.5 M وتُعامل بنفس الطريقة ولفترة مماثلة.
- تُغسل الأغشية جيدًا بالماء المقطر وتُحفظ في محلول Na_2SO_4 بتركيز 0.05 M إلى حين الاستخدام.

3.1.III غسل و إعادة تجديد الأغشية

تتدهور الاغشية بسبب تأثير المواد و الأيونات التي تتعرض لها خلال التجربة و بالتالي لضمان الحفاظ على كفاءتها من أجل إستعمالها عدة مرات [3] ، يتم تجديدها من خلال نقعها في محلول كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) بتركيز 0.05 M مع التحريك لمدة 24 ساعة. بعد انتهاء المعالجة، تُغسل الأغشية بعناية باستخدام الماء المقطر للتخلص من أي بقايا كيميائية و تهيأ للإستخدام في تجربة أخرى.

4.1.III المواد الكيميائية

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث كانت بدرجة نقاوة تحليلية عالية. يوضح الجدول الموالي أسماء المواد الكيميائية التجارية المستعملة. كما تم استخدام الماء المقطر لتحضير كافة المحاليل المائية المستخدمة أثناء التجارب.

جدول 2.III: المواد الكيميائية المستعملة.

العلامة التجارية	المواد	النقاوة P %
BIOCHEM	NaCl	% 99.5
VWR	KCl	% 97.5
BIOCHEM	KNO_3	% 99
BIOCHEM	Na_2SO_4	% 98
BIOCHEM	NaOH	% 98
VWR	H_2SO_4	% 97
Honeywell	$FeSO_4$	% 97
Alfa Aesar	Methyl ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) Orange	% 95

5.1.III المحلول المدروس

تم تحضير المحلول المدروس مخبرياً باستخدام مزيج من :

1 . صبغة الميثيل البرتقال كمادة عضوية ملوثة .

2 . كلوريد الصوديوم **(NaCl)** كملح معدني

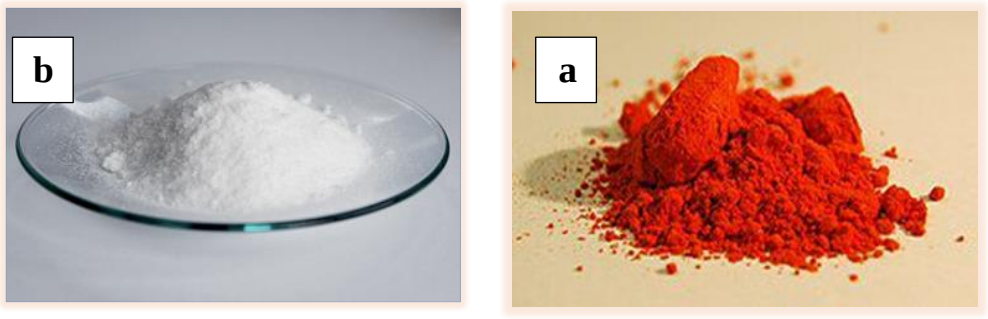
3 . كبريتات الحديد الثنائي **($FeSO_4$)** لتوفير أيونات الحديد الثنائي (الوسيط المستعمل في تفاعل فنتون).

نطاقات التركيز المدروسة :

- الميثيل البرتقالي : **mg/L** 10–100 .

- كلوريد الصوديوم **(NaCl)** 0.025–0.4 **mol/L**

- كبريتات الحديد الثنائي **($FeSO_4$)** 10^{-6} – 10^{-3} **(mol/L)**



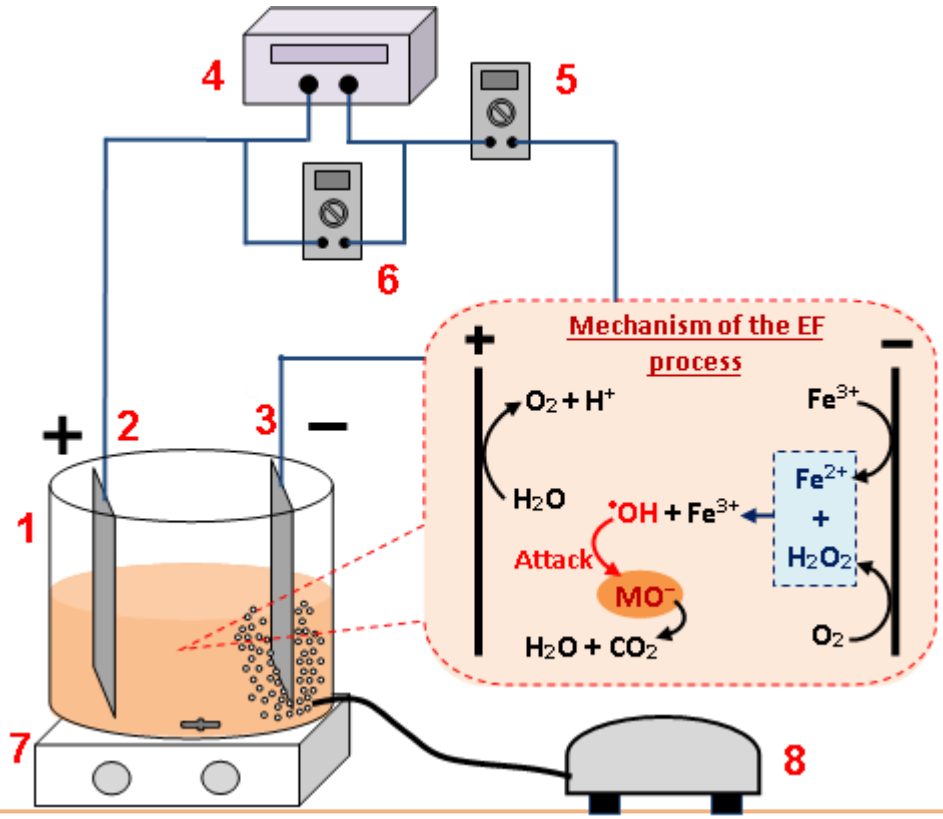
الشكل 2.III: a- صبغة Méthyle orange **b-**ملح NaCl المستعملين.

2.III التركيبات والبروتوكولات التجريبية

1.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروفنتون (EF) :

تم في هذه التجربة إعداد نظام كهروفنتون لمعالجة المياه بطريقة كهروكيميائية. يتكون هذا النظام من وعاء سعته 500 مليلتر يحتوي على محلول المراد معالجته (خليط من MO، ملح NaCl، وملح $FeSO_4$، عند pH =3.5)، مزوّد بمضخة هواء لضمان التغذية المستمرة للمحلول بالأكسيجين ، بالإضافة إلى استخدام مخلاط مغناطيسي لتأمين تحريك متجانس للمحلول طيلة فترة التشغيل.

تم استخدام قطبين مختلفين ، قطب من الكربون الصلب ككاثود، وقطب من الكربون الليفي كآنود، بمساحة سطحية لكل منهما تبلغ 32 cm^2 (8 cm طولًا و4 cm عرضًا). تغمس الأقطاب متقابلة داخل الوعاء ، مع تثبيت المسافة بينهما في القيمة 4 cm تقريبا في كل التجارب. يتم ربط القطبين بمولد للتيار الكهربائي مجهز على التوازي بجهاز أمبير متر و على التفرع بجهاز فولت متر. صُممت هذه المنظومة بطريقة مبسطة تهدف إلى اختبار كفاءة المعالجة تحت ظروف قابلة للتكرار، بما يسمح بتقييم فعالية إزالة الملوّثات من المياه. المخطط الموضح للتركيبة التجريبية لهاته العملية موضح في **الشكل (3.III)**.



(1) : خلية الكهروفنتون ; (2) : قطب (أنود) من الكربون الليفي ; (3) : قطب (كاتود) من الكربون الصلب (4) : منبع تيار كهربائي; (5) : أمبيرمتر ; (6) : فولت متر (7) : مخلاط مغناطيسي ; (8) : مضخة هواء.

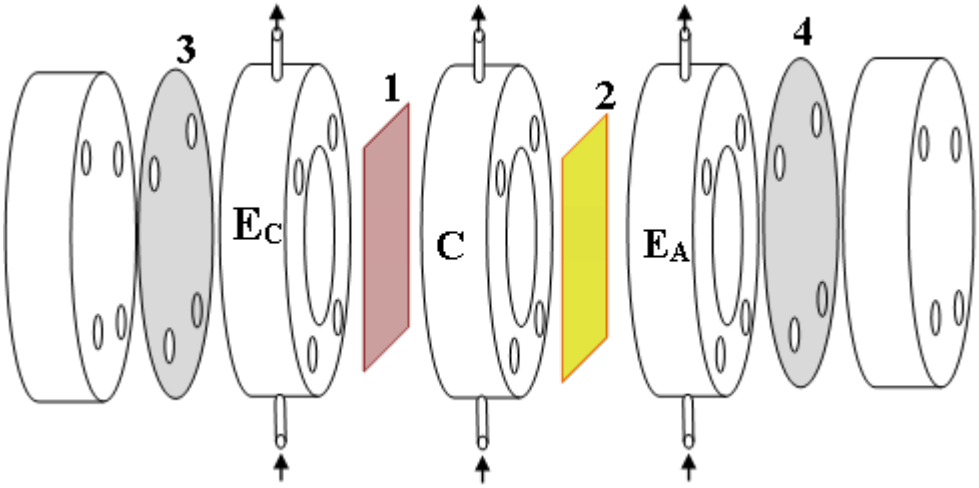
الشكل (3.III) : مخطط لتركيبة الـكهروفنتون (EF).

الشكل (4.III) : صورة فوتوغرافية لتركيبة الـكهروفنتون (EF)

2.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروديالز (ED)

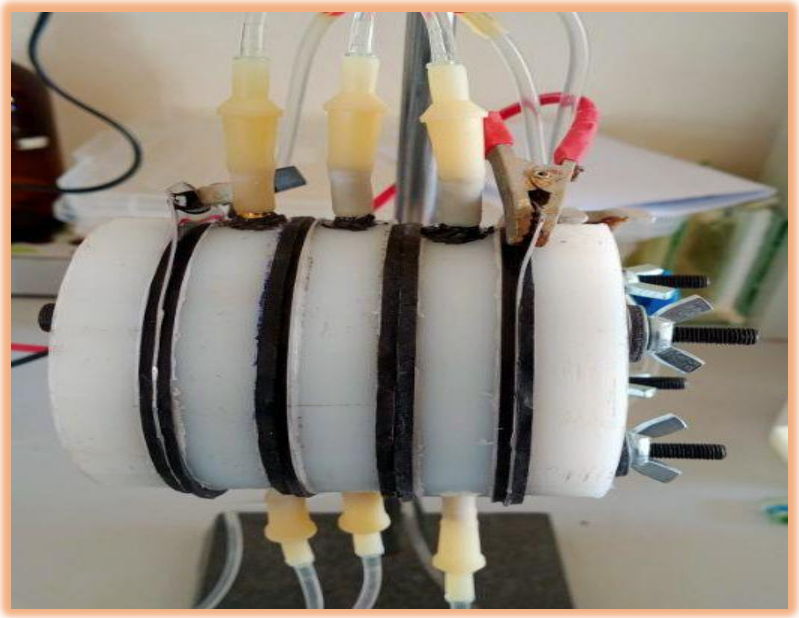
1.2.2.III خلية الـكهروديـاليز :

تم تنفيذ هذا العمل باستخدام خلية مُصممة خصيصاً في المختبر، حيث تتميز بتركيب فريد يمكنها من إجراء عملية الكتروديـاليز التقليدي بشكل مستقل.



الشكل (5.III) : مخطط تمثيلي لخلية الكهروديـاليز (ED)

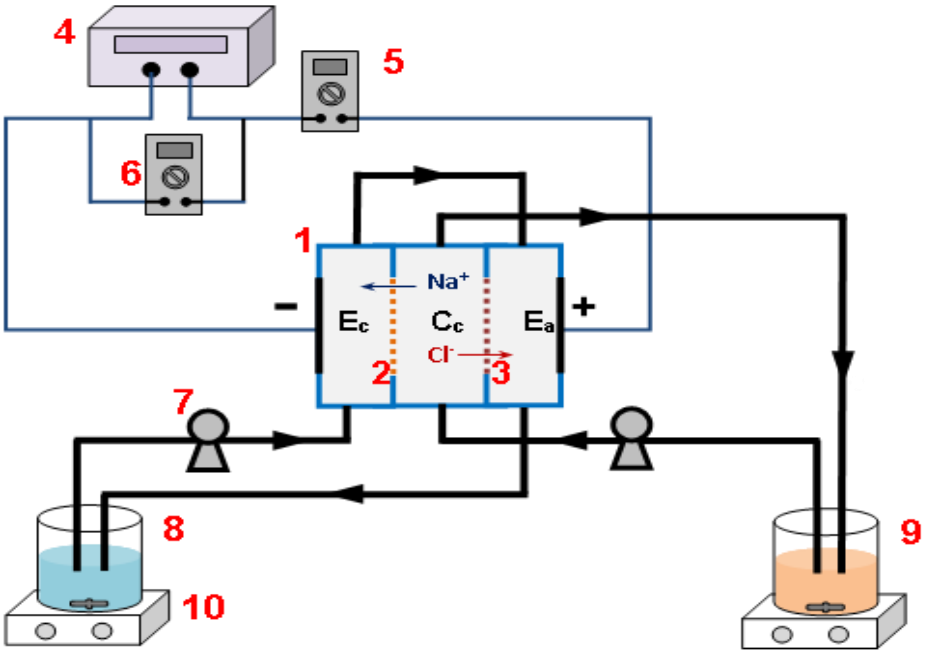
تتألف الخلية أساساً من ثلاث حجيرات دائرية الشكل مصنعة من مادة Plexiglas ،حجيرة مركزية (C) متصلة في طرفيها بغرفتين دائريتي الشكل (E_C و E_A). هاته الحجيرات لها نفس الابعاد، حيث يبلغ قطر كل حجرة 3.5 cm ، في حين يبلغ سمكها 1.6 cm ، مما يجعل الحجم الكلي لكل حجرة حوالي 15.38 cm^3 ، وتفصل بين الحجيرات الجانبية والغرفة المركزية أغشية تبادل أيوني ، غشاء أنيوني من نوع AMX وغشاء كاتيوني من نوع CMX تبلغ المساحة الفعالة لكل غشاء 9.61 cm^2 ، وهي مطابقة لمساحة الأقطاب الكهربائية الجانبية المستخدمة في تطبيق المجال الكهربائي خلال عملية الكهروديـاليز المصنوعة من مادة الإينوكس Inox.



الشكل (6.III) : صورة فوتوغرافية لخلية الكهروديناليز (ED)

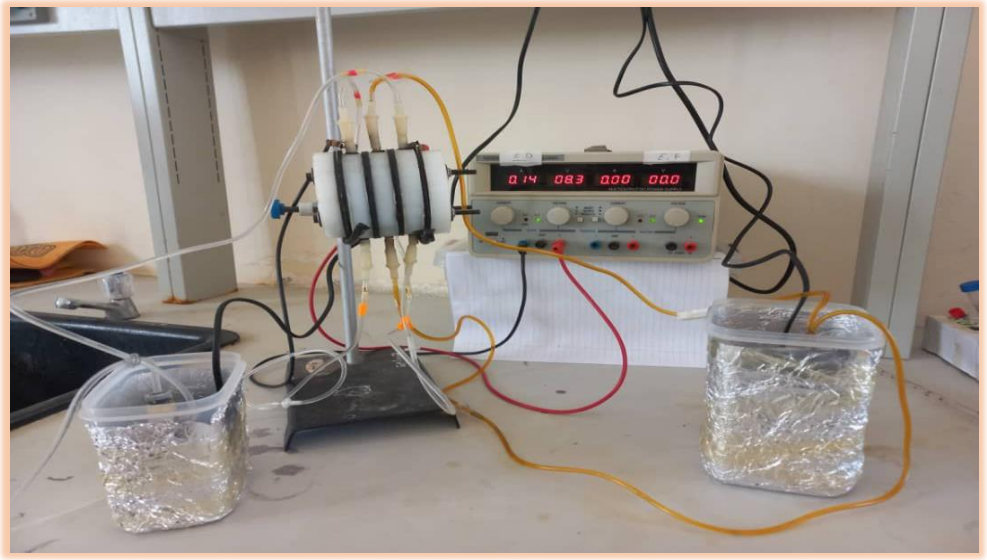
2.2.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروديناليز الوحيد (Single ED) :

يمرر المحلول المراد معالجته (Methyl orange, NaCl, $FeSO_4$) بنمط حركة مستمرة داخل الحجرة المركزية للخلية، وتُؤخذ منه عينات بشكل منتظم خلال مراحل التجربة. في هذه الحجرة، تتحرك أيونات الأملاح تحت تأثير الحقل الكهربائي، عابرةً الأغشية المبادلة للأيونات إلى الحجرتين الجانبيتين. وتجدر الإشارة إلى أن الخلية متصلة بمولد كهربائي وفولتمتر لقياس الجهد المطبق ، مما يُتيح متابعة التغير في الخصائص الكهربائية للخلية أثناء التشغيل. في الحجرتين الجانبيتين ، يُدوَّر محلول حمضي مخفف من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز 0.05 N وحجم 250 مل بطريقة مستمرة وفي نظام مغلق. في نهاية كل تجربة، تُجمع عينة من المحلول المستقبل لتحديد تركيز أيونات الكلوريد (Cl^-) المفصولة. **الشكلين (8.III) و (7.III)** يوضحان مخطط التركيبة التجريبية و صورة فوتوغرافية لها.



(1) : خلية الكهروديناليز ; (2) : غشاء مبادل للكاتيونات ; (3) : غشاء مبادل للأنيونات ;
(4) : منبع تيار كهربائي; (5) : أمبيرمتر ; (6) : فولت متر ; (7) : مضخة تمعّجية ;
(8) : وعاء المحلول المستقبل ; (9) : وعاء المحلول المعالج ; (10) : مخلاط مغناطيسي.

الشكل (7.III) : مخطط تمثيلي للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديناليز الوحيد (Single ED).

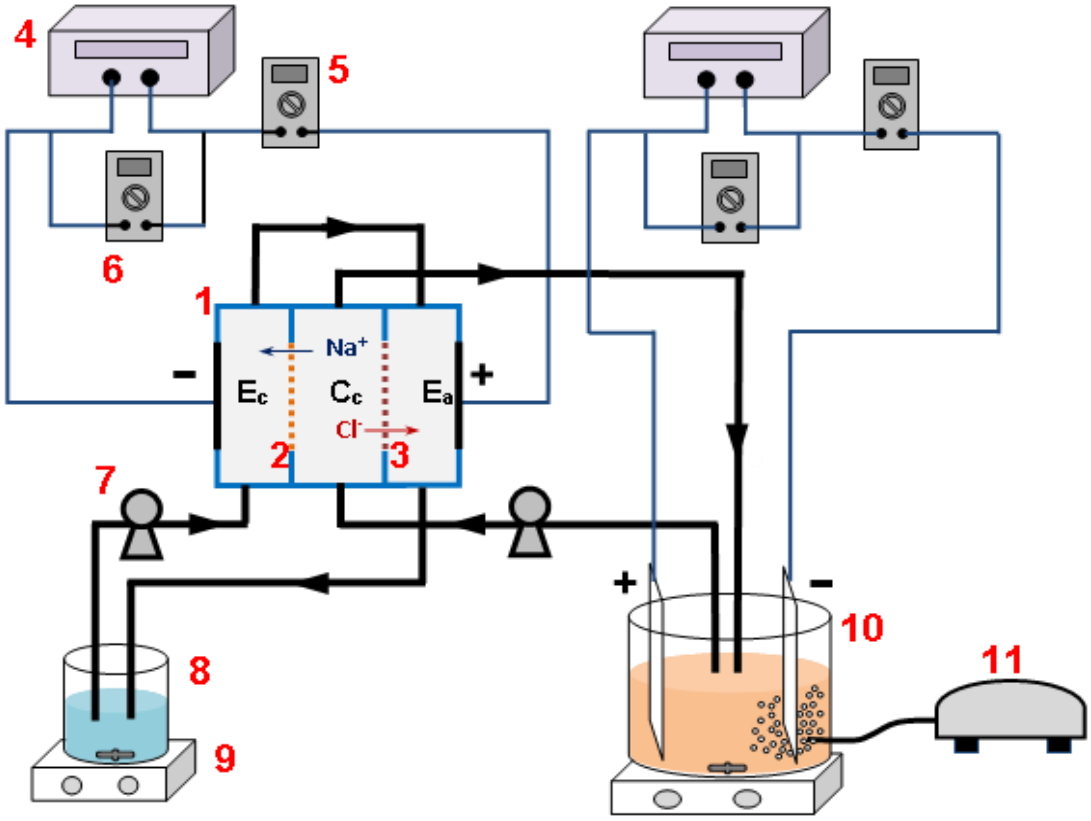


الشكل (8.III) : صورة فوتوغرافية للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديناليز الوحيد (Single ED)

3.2.III التركيبة التجريبية لعملية الكهروديالز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF) :

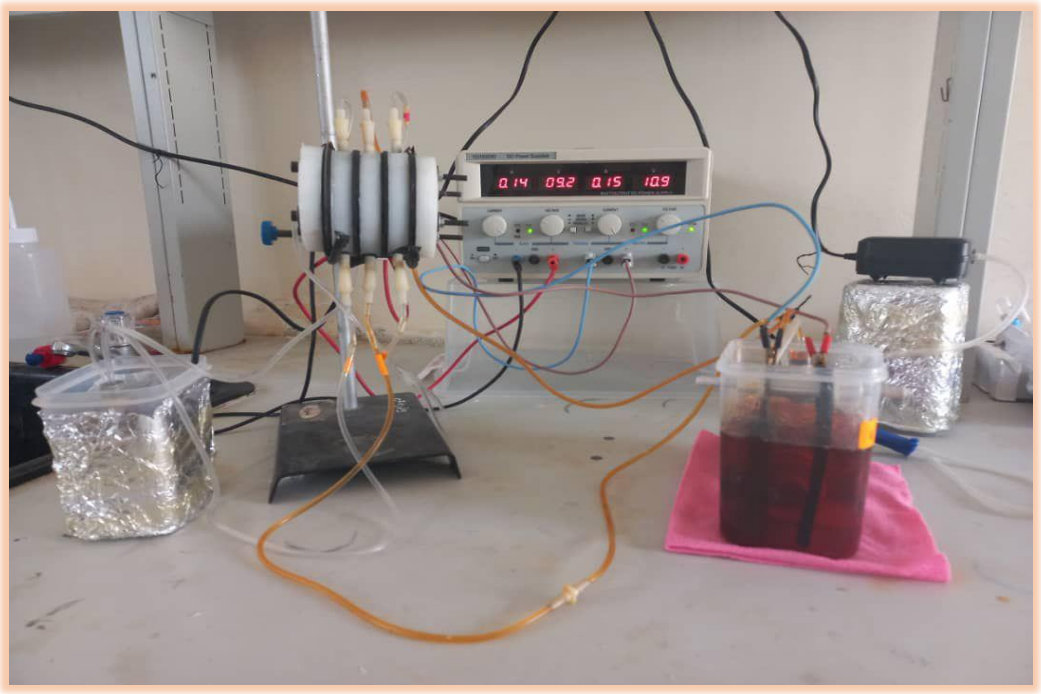
في هذه التركيبة يتم دمج عمليتي الكهروديالیز البسيط و عملية الكهروفنتون. حيث تم تحقيق عملية الكهروفنتون في الوعاء المركزي لتركيبة الـ ED أي الذي يحتوي على المحلول المراد معالجته ، وفي نفس الوقت يدور هذا المحلول بإستمرار داخل الغرفة المركزية لخلية الكهروديالیز. يتم أخذ عينات منه بشكل دوري خلال التجربة.

الشكلين (10.III) و (9.III) يوضحان مخطط التركيب التجريبي و صورة فوتوغرافية للتجربة المنجزة.



(1) : خلية الكهروديالیز ; (2) : غشاء مبادل للكاتيونات ; (3) : غشاء مبادل للأنيونات ;
(4) منبع تيار كهربائي; (5) : أمبيرمتر ; (6) : فولت متر ; (7) : مضخة تمعّجية ;
(8) : وعاء المحلول المستقبل ; (9) : مخلاط مغناطيسي ; (10) : خلية الكهروفنتون ;
(11) : مضخة هواء.

الشكل (9.III) : مخطط تمثيلي للتركيبة التجريبية لعملية الكهروديالیز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF).



الشكل (10.III) : صورة فوتوغرافية للتركيبة التجريبية لعملية الـ ED-EF

كمبدأ عام لهاته العملية الهجينة فإنه يتم فصل أيونات الملح (Na^+ و Cl^-) عبر الأغشية المبادلة للأيونات تحت تأثير الحقل الكهربائي المطبق في عملية الكهروديناميز (ED). و بشكل متزامن، يتم إزالة المادة العضوية (MO) من المحلول باستخدام تقنية الكهروفنتون (EF) حيث تُنتج هاته العملية جذور الهيدروكسيل ($OH^•$) داخل الوعاء المركزي، مما يؤدي إلى أكسدة وتفكيك الملوثات العضوية بفعل التفاعلات الكهروكيميائية التي تتم بين الأقطاب في ظل وجود أيونات الحديد الثنائي و إنتاج بيروكسيد الهيدروجين كهركيميائيا على الكاتود.

في نهاية كل تجربة، تُؤخذ كذلك عينات من محلول الاستقبال في الحجرة الجانبية لتحديد تركيز أيونات الكلوريد (Cl^-) المفصولة، مما يسمح بتقييم كفاءة عملية الفصل الأيوني عند دمج التقنيتين .

3.III أدوات التحليل والتوصيف

1.3.III مطيافية التحليل للاشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) : [4] ،[5]

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) هي تقنية تحليلية تُستخدم لدراسة امتصاص العينات للأشعة في نطاق (200-800 نانومتر)، وتُستخدم في تحديد البنية الجزيئية، الكشف عن الشوائب، التحليل الكمي والنوعي، و متابعة التفاعلات الكيميائية. حيث تتيح الوصول بشكل نوعي إلى معلومات حول طبيعة الروابط الموجودة في العينة ، كما تسمح بتحديد تركيز الأنواع الممتصة في هذا المجال الطيفي بشكل كمي. تتميز هاته التقنية بدقتها، سرعتها، وتطبيقاتها الواسعة في الكيمياء التحليلية والصيدلانية و غيرها.

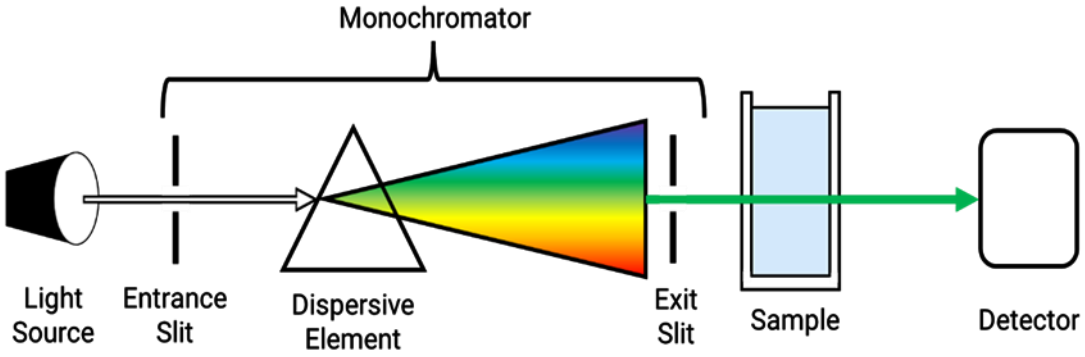
خلال هذا العمل تم إستعمال تقنية مطيافية التحليل للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) من أجل تحليل تركيز الميثيل البرتقالي (Méthyle orange) في العينات حيث تم إستعمال جهاز من نوع DLAB(SP-V1100).

الشكل (11.III): جهاز مطيافية التحليل (UV-Vis)

1.1.3.III مبدأ العمل :

تعتمد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis Spectroscopy) على امتصاص العينة لجزء من الإشعاع الضوئي المسلط عليها عند أطوال موجية محددة (محصورة بين 200-800 نانومتر)، حيث تمتص الجزيئات الطاقة الضوئية أثناء مرورها عبر المحلول، مما يُحدث انتقالات إلكترونية من مستويات الطاقة الدنيا إلى مستويات أعلى. وتتناسب شدة الامتصاص مع

تركيز المادة الممتصة للإشعاع الضوئي وسماكة الطبقة التي يعبرها الشعاع، مما يُنتج أطيافاً مميزة تُستخدم في التحليل الكمي والنوعي للمواد كما يوضح الرسم الموالي :



الشكل (12.III) : رسم تخطيطي لمبدأ عمل مطيافية (UV-Vis)

تعتمد هاته التقنية على المبادئ نفسها المستخدمة في قياس الامتصاص الذري، لكن مع فارق أساسي هو عدم تبخير العينات الممتصة. وفي حالة المحاليل المخففة، فإن شدة امتصاص الشعاع الضوئي تتناسب طردياً مع التركيز وفق علاقة أسية تعرف بقانون بير-لامبرت (Beer-Lambert Law).

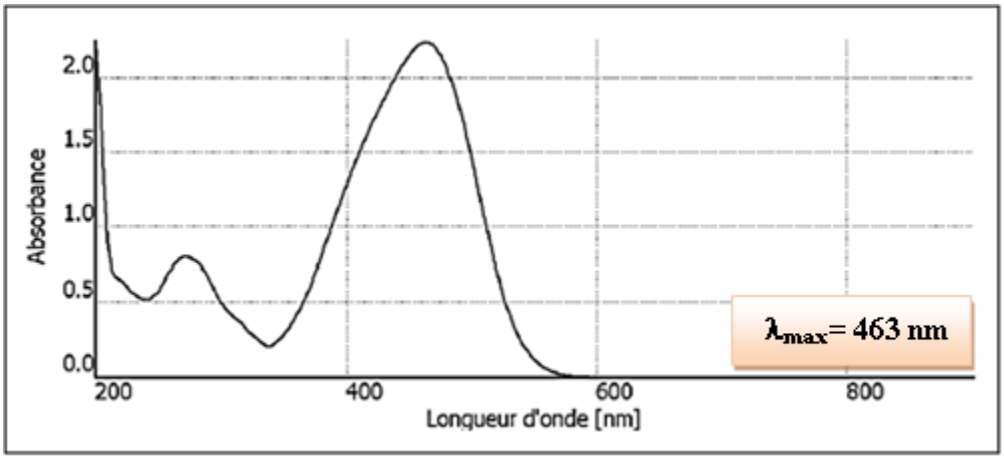
$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \times l \times C$$

- **A: الامتصاصية (Absorbance)**
- **I_0 : شدة الضوء الساقط على العينة**
- **I= شدة الضوء الخارج من العينة**
- **εأوK : معامل الامتصاص المولاري** ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- **l: طول المسار الذي يمر به الضوء في المحلول (cm)**
- **C: تركيز المادة في المحلول (mol/L أو M)**

يمكن تطبيق هذه التقنية لقياس تركيز العديد من المركبات، شريطة أن تحتوي جزيئاتها على روابط متعددة (ثنائية أو ثلاثية) أو أزواج إلكترونات حرة (سواءً كانت المركبات ملونة أم لا).

2.1.3.III تحديد طول الموجة الأعضمي للامتصاص (λ_{max}) للـميثيل البرتقالي (MO) :

تم تحديد الطول الموجي الأمثل للامتصاص (λ_{max}) لمركب ميثيل البرتقالي (MO) لاستخدامه في التحاليل الطيفية. حيث تم تخفيف 1 مل من المحلول الأم للصبغة باستخدام الماء المقطر، ثم تحليل العينة بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-Vis)، مما أظهر أن قيمة λ_{max} تقع عند 463 نانومتر



الشكل (13.III) : طيف امتصاص méthyle orange في نطاق UV-Visible

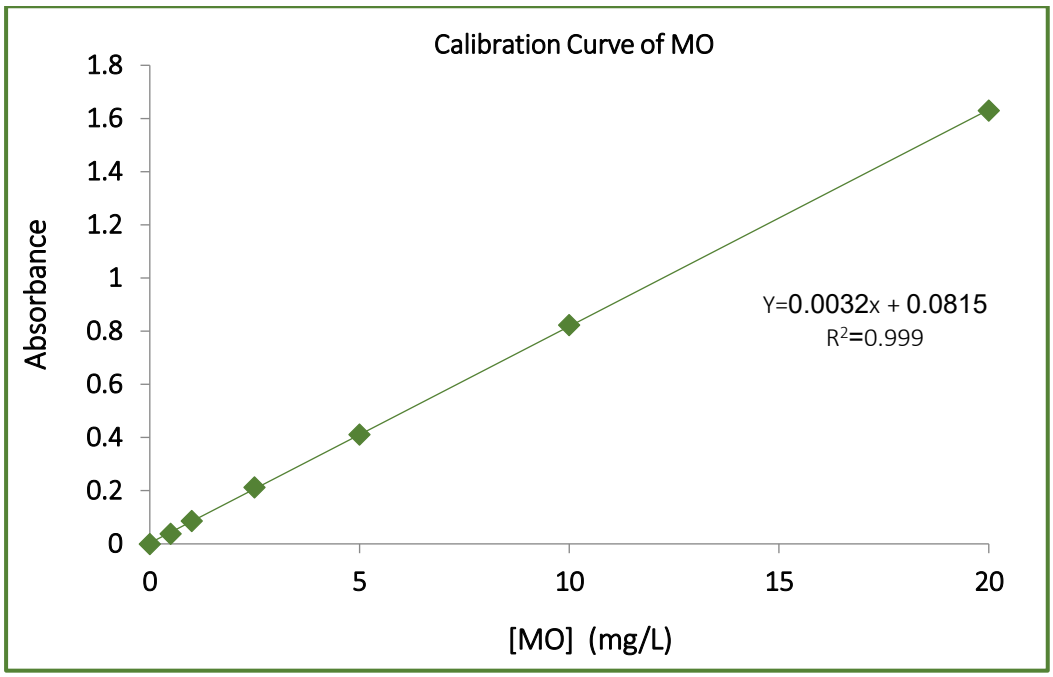
3.1.3.III إنشاء المنحنى المعايرة لتحديد تركيز الميثيل البرتقالي :

تم إنشاء منحنى المعايرة لتحديد تركيز الميثيل البرتقالي باستخدام محاليل مخففة ذات تراكيز محددة بدقة متغيرة من 0.5mg/l إلى 20mg/l كما موضحة في الصورة التالية :

الشكل (14.III) : المحاليل القياسية للMO

تم تحليل هاته العينات بشكل متتالي باستخدام الطول الموجي الأمثل (λ_{max}) المحدد سابقا. بعد ذلك، تم إنشاء منحنى معياري خطي يعبر عن العلاقة بين الامتصاص (Abs) والتركيز (C)،

كما هو موضح في الرسم البياني. تُستخدم دالة هذا المنحنى كمرجع لحساب تركيز أي عينة مجهولة عن طريق قياس قيمة امتصاصيتها باستخدام جهاز المطياف الضوئي.



الشكل (15.III) : منحنى العياري للميثيل البرتقالي (méthyle orange).

2.3.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه Fourrier (FTIR):

تستخدم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) لتوصيف المواد أو المركبات الكيميائية من خلال التعرف على المجموعات الوظيفية الموجودة فيها، وهي تعتمد على امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل العينة. هذا الامتصاص يرتبط بالاهتزازات الخاصة بالروابط الكيميائية، مما يسمح بفهم البنية الكيميائية للمادة بشكل عام. حيث تُستخدم لدراسة المركبات العضوية وغير العضوية عبر نطاقي الأشعة تحت الحمراء ذو طول الموجة الموجود في المجال : $400 - 4000\ cm^{-1}$ [6].

في هذه الدراسة، تم إستعمال هاته التقنية لتوصيف الأغشية قبل و بعد الإستعمال في عمليات المعالجة المطبقة. حيث تم استخدام جهاز من نوع Agilent Technologies Cary 630 FTIR **(الشكل 16.III)** لأخذ الأطياف المختلفة. قبل إجراء التحليل، تم غسل الأغشية بالماء المقطر جيداً للتخلص من بقايا المحاليل، ثم تم تجفيفها في فرن بدرجة حرارة 40 °C لمدة أربع

ساعات. بعد ذلك، وُضعت في حجرة مفرغة على 80 C° حتى تبخّر كل الماء منها تماماً، وتم التأكد من ذلك عن طريق متابعة وزن العينة إلى أن أصبح ثابتاً.

الشكل (16.III) : جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل Fourrier

3.3.III التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS):

أستخدمت هذه التقنية لتصوير و تحديد المكونات السطحية الدقيقة للأغشية المبادلة للأيونات (الغشاء الأنيوني بالتحديد) قبل وبعد التجارب.

1.3.3.III مبدأ التقنية: [7]

تُستخدم تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDS) للحصول على صور عالية الدقة لسطوح المواد بتكبير كبير من درجة الميكرومتر و أحيانا أقل، كما تتيح في الوقت نفسه إجراء تحليل عنصري دقيق للسطح. وتعتمد هذه التقنية على تسليط حزمة من الإلكترونات عالية الطاقة على العينة، مما يؤدي إلى انبعاث إلكترونات ثانوية ومرتدة، يتم التقاطها وتحليلها بواسطة كواشف خاصة لتكوين صورة ثلاثية الأبعاد توضح تفاصيل السطح بدقة عالية.

2.3.3.III الجهاز والإجراءات التشغيلية:

تم تقطيع أجزاء صغيرة من الغشاء الأنيوني وتجفيفه في فرن هوائي عند 40 درجة مئوية لمدة أربع ساعات. بعد ذلك، ثُبّتت العينة على حامل خاص ويتم إدخاله إلى المجهر الإلكتروني لالتقاط الصور بجهد تسارع قدره 10 كيلو فولت، حيث كان مقياس التكبير يبلغ 10 أو 20 ميكرومتر.

الجهاز المستخدم في هذا العمل موضح في **الشكل (17.III)** وهو من نوع Phenom Pro X Scanning Electron Microscope.

الشكل (17.III) : جهاز SEM المستخدم في التحليل.

4.III تعبيرات النتائج التجريبية:

1.4.III التركيز المتوسط لـ MO في المحلول المُخفف:

يتم حساب التركيز المتوسط C^{moy} لـ MO باستخدام التعبير البسيط التالي:

$$\mathbf{C^{moy}(mg.L^{-1}) = \frac{C_i^1 + C_i^2 + \ldots + C_i^n}{n}}$$

حيث: C_i^1 ، C_i^2 و C_i^n هي تركيزات المادة العضوية (MO) المتغيرة في المحلول المُخفف، و n:هو عدد التركيزات المُحللة.

2.4.III معدل الإزالة :

معدل الإزالة R (%) ، يُعرف أيضًا باسم معدل التحلل او التفكك، هو نسبة التركيز او الكمية المتحللة من المركب العضوي على التركيز او الكمية الأولية، ويُعبر عنها كنسبة مئوية كما يلي:

$$T(\%) = \frac{C_i^{init} - C_i^{moy}}{C_i^{init}} \times 100$$

3.4.III المقاومة الكهربائية للخلية:

يتم تحديد مقاومة الخلية الكهربائية (R(Ω)) من خلال تتبع تغيرات الجهد (U(V)) عبر طرفي الخلية في أوقات زمنية مختلفة أثناء العملية. ويحسب باستخدام العلاقة التالية:

$$R\ (ohm) = \frac{U\ (V)}{I\ (A)}$$

U: الجهد بالفولت.

I: شدة التيار الكهربائي المطبق بالأمبير.

3.4.III نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج :

بالاعتماد على تركيز أيونات الكلور المنتقلة من الوعاء المركزي إلى الحجرة الجانبية ، يمكن تقدير كمية الأيونات المزالة ، مما يسمح بتقييم فعالية عملية التحلية أو إزالة الأملاح. حيث تم تحديد تركيز هاته الأيونات بإستعمال طريقة موهر. و من خلال نتائج هذا التحليل تم حساب نسبة أيونات الكلور المنتقلة من المحلول المعالج إلى المحلول المُستقبل و التي تمثل في نفس الوقت نسبة الكلور المنزوع أو نسبة إزالة الملح. وقد تم حساب هذه النسبة باستخدام المعادلة التالية:

$$T(\%) = \frac{C^{Cl^-}_{f(\text{محلول مستقبل})} \times V_{\text{محلول مستقبل}}}{C^{Cl^-}_{0(\text{محلول معالج})} \times V_{\text{محلول معالج}}} \times 100$$

حيث أن :

$C^{Cl^-}_{0(\text{محلول معالج})}$: هو التركيز الإبتدائي لأيونات الكلور في المحلول المعالج.

$C^{Cl^-}_{f(\text{محلول مستقبل})}$: هو تركيز أيونات الكلور في المحلول المستقبل عند نهاية التجربة.

$V_{\text{محلول معالج}}$ و $V_{\text{محلول مستقبل}}$ هما حجمي المحلول المعالج و المحلول المستقبل على الترتيب.

المراجع :

[1] T. Sata, K. Kawamura, M. Higa, and K. Matsusaki, "Electrodialytic transport properties of cation exchange membranes in the presence of cyclodextrins," *Journal of Membrane Science,* vol. 183, pp. 201-212, 2001.

[2] R. Zerdoumi, H. Chatta, D. Mellahi, K .Oulmi, M. Ferhat, and A. Ourari, "Chronopotentiometric evaluation of enhanced counter-ion transport through anion exchange membranes in electromembrane processes," *Desalination and Water Treatment,* vol. 78, pp. 34-40, 2017.

[3] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, and D. Grande, "Effects of acid–base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electrodialysis," *Journal of Membrane Science,* vol. 507, pp. 12-23, 2016.

[4] G. Verma and M. Mishra, "Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review," *World J. Pharm. Res,* vol. 7, pp. 1170-1180, 2018.

[5] A. Mandru, J. Mane, and R. Mandapati, "A Review on UV-visible spectroscopy," *Journal of Pharma Insights and Research,* vol. 1, pp. 091-096, 2.023

[6] S. Prati, E. Joseph, G. Sciutto, and R. Mazzeo, "New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials," *Accounts of chemical research,* vol. 43, pp. 792-801, 2010.

[7] A. Mohammed and A .Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review," in *Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, pp. 7-9.

الفصل الرابع(IV) :

النتائج والمناقشة

تمهيد

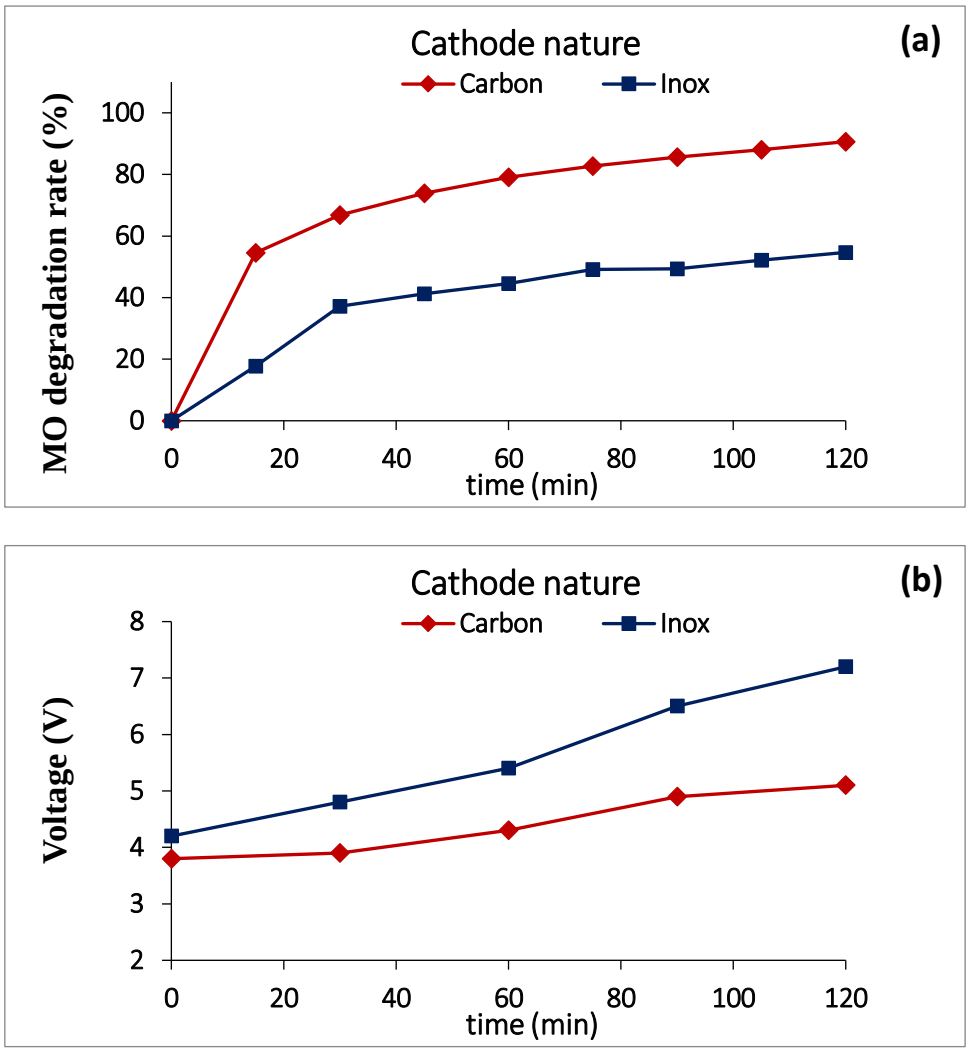
يهدف هذا البحث إلى دراسة استخدام عملية EF مع عملية ED التقليدي لعلاج المياه المالحة والملوثة في نفس الوقت بالمواد العضوية. تم أولاً إجراء تجارب باستخدام تقنية الكهروفنتون (EF) بشكل منفصل بهدف تحديد الشروط التشغيلية المثلى لهذه العملية. كما تهدف هذه التركيبة المقترحة و التي تجمع بين التقنيتين إلى التقليل من مشكلة انسداد غشاء التبادل الأيوني (IEM) بالمواد العضوية أثناء عملية تحلية المياه المالحة، وتعزيز انتقال أيونات الملح عبر الأغشية.

في هذا العمل تم اختبار فعالية عملية الكهروديناميز المدعم بالكهروفنتون ED-EF في معالجة محلول مائي يحتوي على الميثيل البرتقالي (Methyl orange) كملوث عضوي وNaCl كملح معدني و$FeSO_4$ كوسيط في خليط. تم استخدام تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح ومطيافية تشتيت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX)، والتحليل بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) لتوصيف خصائص الأغشية قبل وبعد الاستعمال. كما تم دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على أداء عملية ED-EF مثل كثافة التيار الكهربائي المطبق في ED، والتركيز الأولي للملوث العضوي (MO)، وتركيز الكهروليت الداعم ، و قيمة تدفق المحلول المعالج. تم تقييم كفاءة هذه الدراسة من خلال متابعة المقاومة الكهربائية لخلية ED ، ونسبة إزالة الملوث العضوي في المحلول المراد معالجته ، وكذا نسبة انتقال أيونات الكلور خلال عملية ED-EF

1.IV إختيار الشروط المثلى لإزالة صبغة الميثيل البرتقالي بعملية الـ EF

1.1.IV تأثير طبيعة الكاثود على أداء تقنية EF في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم تأثير نوع الكاثود المستخدم على كفاءة عملية الكهروفنتون في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي من المياه الملوثة. وقد تم مقارنة أداء كلٍ من قطب الكربون الصلب وقطب الفولاذ المقاوم للصدأ (Inox) من حيث كفاءة الإزالة ، والمقاومة الكهربائية و كانت النتائج كالتالي:



الشكل (1.IV): a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: تغير فرق الكمون بين قطبي خلية الـEF خلال التجربة بدلالة طبيعة الكاتود.

أظهرت نتائج التجربة الموضحة في الشكلين (a) و(b) أن طبيعة الكاثود تؤثر بشكل واضح على فعالية عملية الكهروفنتون في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي من المياه. فقد سجل قطب الكربون الصلب كفاءة إزالة تجاوزت 90% في نهاية التجربة ، في حين لم تتجاوز الكفاءة باستخدام قطب الـ Inox نسبة 55%، كما نلاحظ كذلك فرق مهم في تغير المقاومة الكهربائية عند استعمال قطب الكربون الصلب مقارنة باستعمال قطب الفولاذ مما يشير إلى وجود فرق ملحوظ في الأداء بين المادتين.

يعود هذا الفرق في نسب الازالة إلى قدرة الكربون على توليد كميات أكبر من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) عبر إرجاع الأوكسجين عند سطح القطب، مما يعزز من إنتاج الجذور الهيدروكسيلية ($OH^{\bullet}$) المسؤولة عن أكسدة وتفكيك الملوثات العضوية [1] .

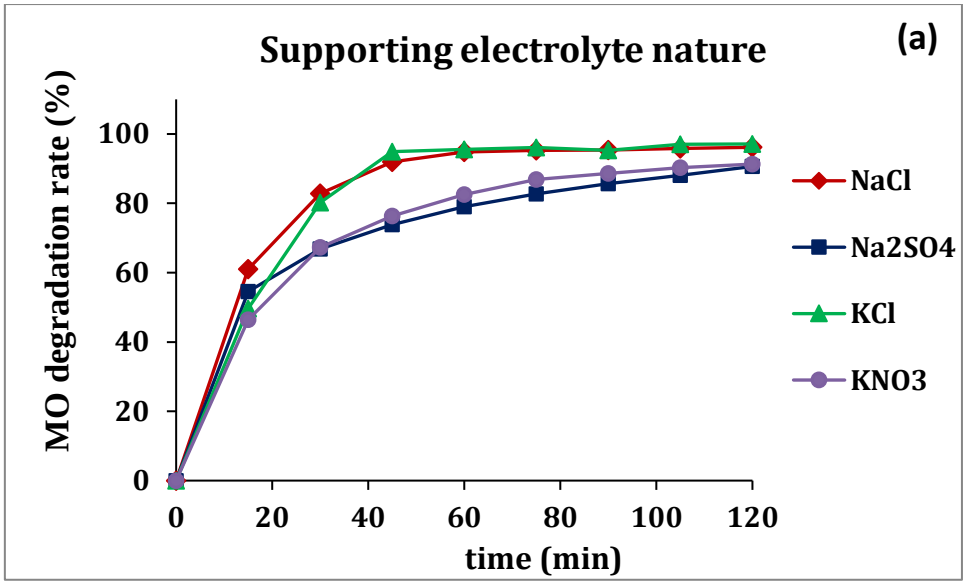
وتعود الزيادة الطفيفة في المقاومة الكهربائية لخلية EF في وجود قطب الكربون الصلب ، الى ان الكربون يتمتع بناقلية كهربائية عالية مقارنة بالمعادن، حيث تتيح انتقالًا جيدًا للإلكترونات بين طبقاته، خصوصًا في أنواع الكربون المستخدمة كهروكيميائيًا مثل الغرافيت أو الكربون المكثف [2] . كما يتميز الكربون بثبات كيميائي جيد في الوسط الحمضي، واستقطابًا كهربائيًا منخفضًا، مما يقلل من الجهد الكهربي الزائد ويحسن من استهلاك الطاقة الكلية للعملية [3] مقارنة بالـInox الذي يعاني من استقطاب أعلى ومقاومة سطحية عالية بسبب تكوين طبقات من الاكاسيد على سطحه.

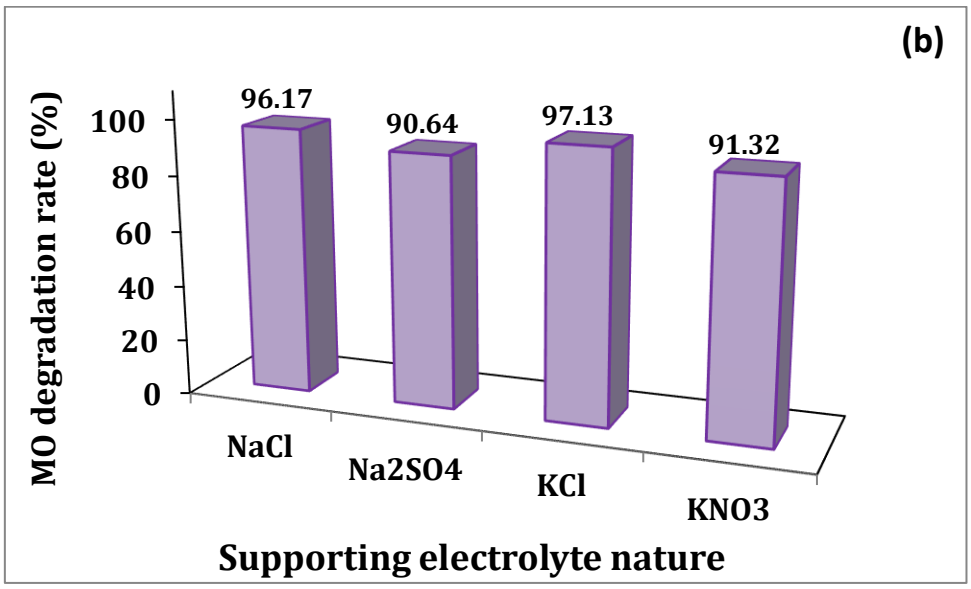
2.1.IV تأثير نوع الكهروليت الداعم على أداء تقنية الEF

أظهرت التجارب التي أجريت حول تأثير طبيعة الإلكتروليت الداعم في عملية المعالجة الكهروكيميائية للمياه الملوثة ب (MO) نتائج متباينة تعكس دور الوسط الأيوني في كفاءة العملية. عند تقييم أربعة أنواع مختلفة من الأملاح كمواد إلكتروليتية داعمة (NaCl، Na_2SO_4، KCl، KNO_3)، لوحظ أن أداء عملية EF يعتمد بشكل كبير على طبيعة الأيونات المكونة للمحلول الإلكتروليتي. وتمت المقارنة بينها من حيث نسب الازالة للملوث، و تم عرض النتائج المتحصل عليها في **الشكل (2.IV).**

تشير البيانات الموضحة في الشكل (IV-a.2) إلى تطور نسبة إزالة MO بمرور الوقت تحت تأثير الأنواع المختلفة من الإلكتروليتات الداعمة. وقد أظهر استخدام كلا من كلوريد الصوديوم (NaCl) و كلوريد البوتاسيوم (KCl) أداءً جيدًا، حيث حقق معدل إزالة سريع نسبيًا في المراحل الأولية للتجربة، تبعه ارتفاع تدريجي حتى الوصول إلى نسبة إزالة نهائية تقارب 96% من أجل NaCl و% 97 من أجل KCl. هذه النتائج تتوافق مع دراسات سابقة أشارت إلى فعالية أيونات الكلوريد في تعزيز عمليات الأكسدة الكهروكيميائية من خلال آليات مباشرة وغير مباشرة [4].

في المقابل، أظهر كل من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ونترات البوتاسيوم (KNO_3) كفاءة أقل في إزالة MO، حيث بلغت نسب الإزالة النهائية حوالي 91% و 90% على التوالي الشكل (IV-b.2)





الشكل (2.IV): a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة نوع الكهروليت الداعم

يمكن أن يعود هذا الأداء المنخفض إلى طبيعة الأنيونات (SO_4^{2-} و NO_3^-) التي قد تكون أقل فعالية في تسهيل عمليات نقل الشحنات أو توليد الأنواع المؤكسدة النشطة مقارنة بأيونات الكلوريد [5]

كخلاصة ، بالنظر إلى الوفرة والتكلفة المنخفضة لكلوريد الصوديوم، بالإضافة إلى أدائه الجيد جدًا في عملية الإزالة، يمكن اعتباره خيارًا عمليًا وفعالًا كإلكتروليت داعم في تطبيقات معالجة المياه بالـ EF. على الرغم من أن بعض الدراسات قد تشير إلى تفوق إلكتروليتات أخرى في ظروف

محددة، إلا أن الموازنة بين الكفاءة والجوانب التشغيلية والاقتصادية غالبًا ما تكون حاسمة في اختيار الحل الأمثل [6] .

3.1.IV تأثير شدة التيار المطبق على أداء تقنية الEF

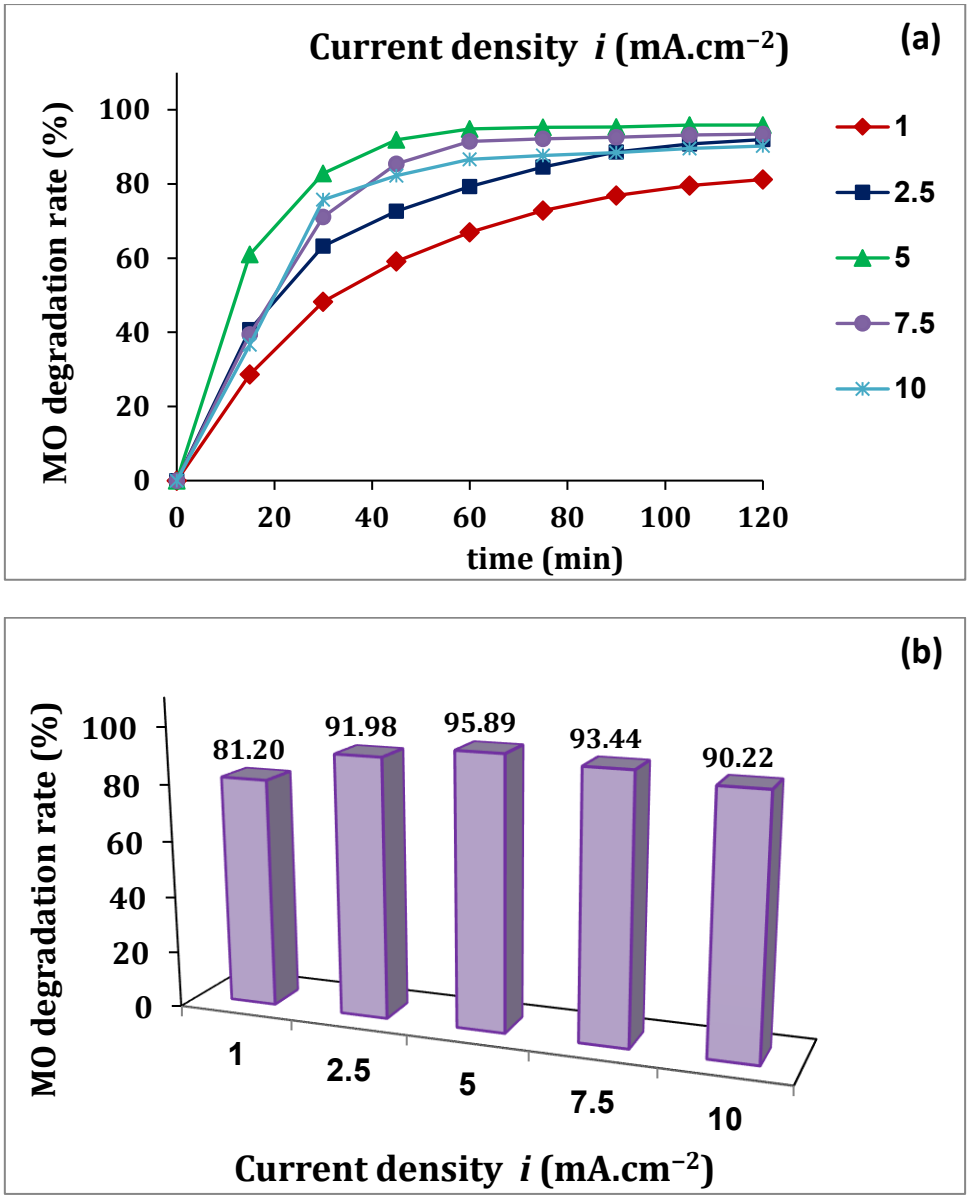
تهدف هذه الدراسة إلى تقييم الأداء الأمثل للنظام عند مختلف قيم كثافة التيار، مما يسهم في تحديد الظروف التشغيلية المثلى لتحقيق أعلى كفاءة معالجة. تمت دراسة تأثير كثافة التيار الكهربائي عند خمس قيم مختلفة شملت ($1mA/cm^{-2}$، 2.5، 5، 7.5، و10) حيث تعتبر من العوامل المهمة في كفاءة التقنية ، و النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل **(3.IV)** . توضح النتائج التجريبية تأثير كثافة التيار الكهربائي على كفاءة إزالة الملوث العضوي (MO) في عملية الEF. تم دراسة خمس قيم مختلفة لكثافة التيار: 1، 2.5، 5، 7.5، و 10

اظهرت الدراسة تدرجاً واضحاً في الكفاءة مع تغير كثافة التيار حيث كانت على النحو التالي :

- 81.20% : 1 (mA/cm^{-2})
- 91.98% : 2.5 (mA/cm^{-2})
- 95.89% : 5 (mA/cm^{-2})
- 93.44% : 7.5 (mA/cm^{-2})
- 90.22% : 10 (mA/cm^{-2})

حيث يُلاحظ انخفاض نسبة الإزالة عند كثافات التيار المنخفضة (1و 2.5) ، و التي يكون فيها وتيرة التفاعلات الكهروكيميائية على أسطح الأقطاب محدودًا وهذا يؤدي إلى معدل إنتاج منخفض لبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) على سطح الكاتود، و الذي يعتبر كمادة أولية لتكوين جذور الهيدروكسيل القوية (•OH) المسؤولة عن أكسدة وتحلل جزيئات الميثيل البرتقالي بواسطة هاته الجذور الحرة.[7]

كما أن التيارات الكهربائية المنخفضة تؤدي إلى محدودية إعادة تدوير أيونات الحديد الثنائي (Fe^{2+}) التي تلعب دورًا محفزًا في تفاعل فنتون. لأن التيار الكهربائي يساهم في إعادة اختزال أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) المتكونة إلى حديد ثنائي (Fe^{2+}) على الكاثود حيث تكون وتيرة هذا التجديد بطيئًا عند تيارات منخفضة.



الشكل (3.IV): a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة شدة التيار المطبق

تُظهر النتائج أيضا ارتفاع نسبة الازالة عند التيار 5 mA/cm^{-2} إلى النسبة 95.89% و هذا راجع إلى التوازن الأمثل بين إنتاج H_2O_2 [1] وتجديد Fe^{2+} [2] و بالتالي توليد فعال لجذور الهيدروكسيل (•OH) مما يحقق نتيجة مثالية لتحلل الميثيل البرتقالي.

كما تُظهر النتائج إيضا انخفاض طفيف من جديد في نسبة الإزالة عند التيارات العالية (لتيارات $7.5\ mA/cm^{-2}$ و 10)، حيث إنه وعلى الرغم من أن زيادة التيار قد تزيد من معدل إنتاج H_2O_2 في البداية، إلا أن التيارات العالية تؤدي إلى ظهور تفاعلات أخرى تقلل من الكفاءة مثل :

- التحلل الكهروكيميائي غير الفعّال لـ H_2O_2 على سطح القطب أو في المحلول حسب التفاعل التالي :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

- زيادة التفاعلات الجانبية الكاثودية التي تستهلك التيار في اختزال أيونات الهيدروجين لإنتاج غاز الهيدروجين حسب التفاعل :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

- تكون طبقات مثبطة من أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد على سطوح الأقطاب التي تعيق نقل الإلكترونات وتقلل من عدد المواقع النشطة اللازمة للتفاعلات الكهروكيميائية، مما يزيد من مقاومة الخلية ويُضعف الكفاءة العامة للعملية.

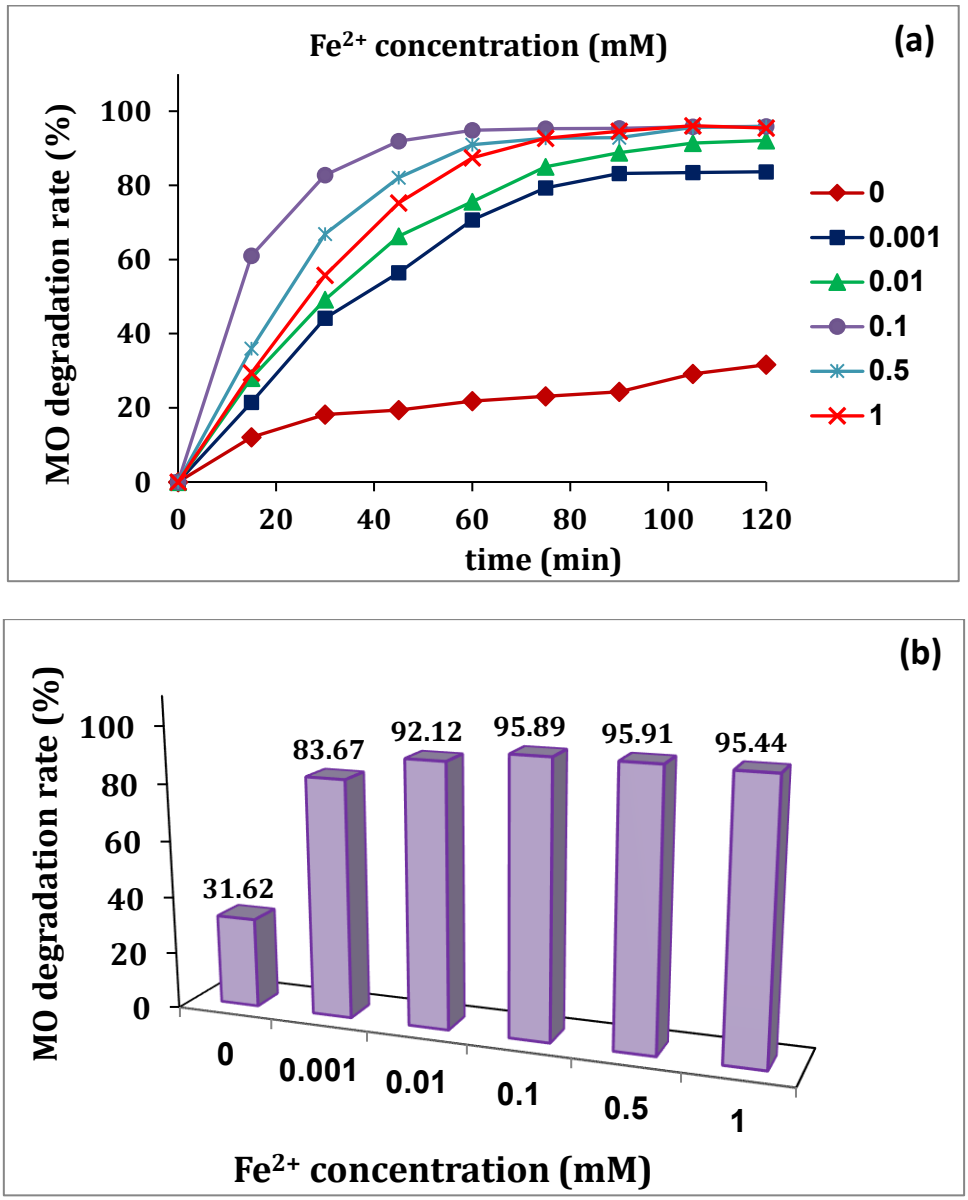
بناءً على البيانات التجريبية المعروضة، تُعتبر كثافة التيار($5\ mA/cm^2$) هي التيار الأمثل في هذه الظروف لتحقيق أعلى كفاءة في إزالة الملوث العضوي (حوالي 95.89%).

4.1.IV تأثير تركيز ايونات ال Fe^{2+} على أداء التقنية

توضح هذه الدراسة تأثير تغيير تركيز أيونات الحديد الثنائي (Fe^{2+}) كوسيط على كفاءة إزالة الملوث العضوي. وقد أظهرت النتائج النهائية للتجارب عند تراكيز مختلفة من الحديد الثنائي نسب إزالة متفاوتة كما يوضح الشكل **(4.IV).**

من خلال الشكل نلاحظ انه :

- 0 (mM) (غياب الحديد): بلغت نسبة الإزالة 31.62%.
- 0.001 (mM) : بلغت نسبة الإزالة 83.67%.
- 0.01 (mM) : بلغت نسبة الإزالة 92.12%.
- 0.1 (mM) : بلغت نسبة الإزالة 95.89%.
- 0.5 (mM) : بلغت نسبة الإزالة 95.91%.
- 1 (mM) : بلغت نسبة الإزالة 95.44%.



الشكل (4.IV): a: تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة تركيز Fe^{2+} .

بالنظر إلى هذه النسب، يمكن اعتبار تركيز 0.1 mM من أيونات الحديد الثنائي تركيزاً فعالاً ومناسباً و هذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها في بعض الدراسات السابقة [8] فعلى الرغم من أن التراكيز الأعلى (0.5 mM و 1 mM) حققت نسب إزالة مماثلة أو طفيفة الارتفاع، فإن تركيز 0.1 mM يوفر توازناً جيداً بين الكفاءة العالية في إزالة الملوث (95.89%) وتقليل كمية العامل الحافز المستخدم ، حيث عند التركيزات المنخفضة كـ 0.1 mM ، يكون معدل توليد •OH الأمثل

كافيًا لأكسدة الملوثات دون هدر كبير في كمية المحفز المستعمل و هذا الاختيار يقلل من التكاليف التشغيلية المحتملة ويقلل من الأثر البيئي الناتج عن استخدام كميات كبيرة من أيونات الحديد [9]

كما أن التركيزات المنخفضة (0.1 mM) تقلل أيضا من تكوين الرواسب الحديدية مقارنة بالتراكيز الأعلى ومن ناحية أخرى فإن تجنب التراكيز المفرطة يقلل من احتمالية حدوث تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها مثل التخميد الذاتي للجذور الحرة والتي تستهلك فيها أيونات Fe^{2+} الزائدة جذور •OH في تفاعلات غير مرغوب فيها مثل:

$$Fe^{2+} + OH\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

مما يقلل من كفاءة الإزالة وهو ما يتفق مع توصيات العديد من الدراسات التي تؤكد على أهمية التحسين الاقتصادي والبيئي في تطبيقات الأكسدة المتقدمة كما تتيح إعادة تدوير الحديد في أنظمة الكهروفنتون إختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} عند القطب الكهربائي الحفاظ على تركيز فعال من الحديد دون الحاجة إلى جرعات عالية.[10]

5.1.IV تأثير الـ pH على أداء تقنية الـ EF

في هذه الدراسة، تم تحليل تأثير الـ pH (2.5 - 6.5) على معدل إزالة الملوث لتحديد الـ pH الأمثل لتحقيق أعلى كفاءة إزالة، و النتائج المتحصل عليها مبينة في الشكل **(IV.5)**.

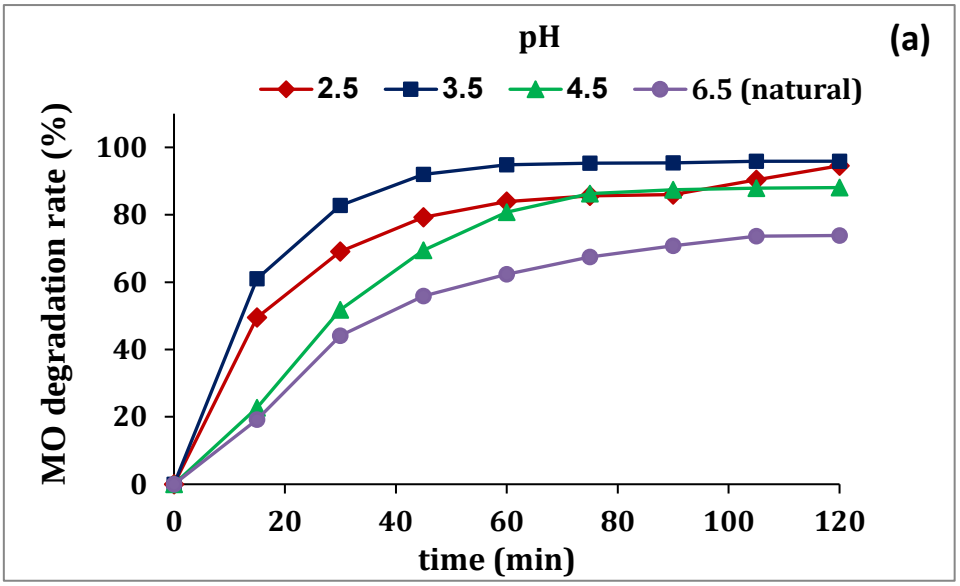
من خلال الشكل نلاحظ تغير نسبة الإزالة بدلالة الـ pH على النحو التالي :

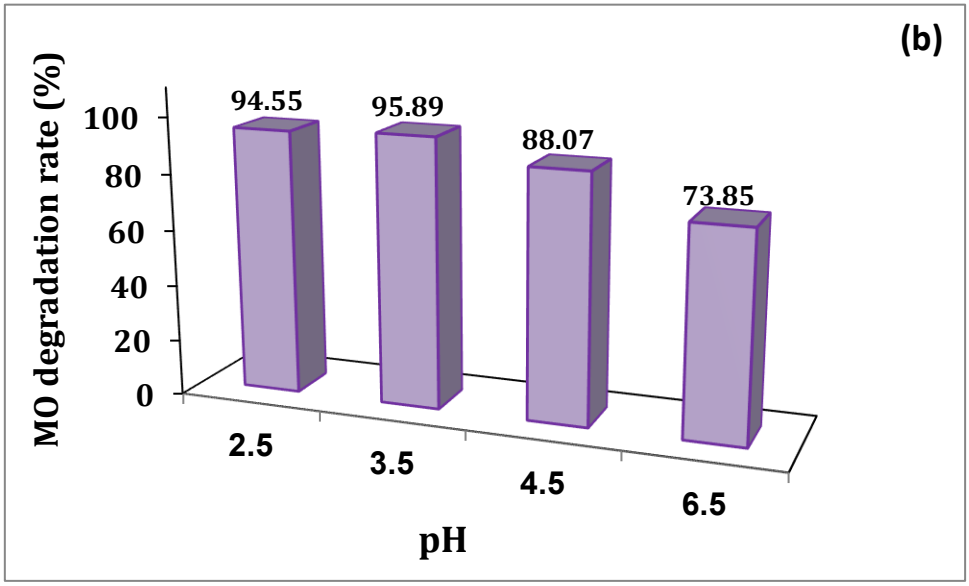
- pH 2.5: نسبة الإزالة 94.55%
- pH 3.5: نسبة الإزالة 95.89% (أعلى قيمة)
- pH 4.5: نسبة الإزالة 88.07%
- pH 6.5: نسبة الإزالة 73.85%

يعود هذا التباين في الكفاءة إلى أنه في الوسط الحمضي (pH 2.5-3.5) تكون ذوبانية أيونات الحديد (Fe^{2+}/Fe^{3+}) عالية مما يعزز تفاعلات عملية الكهروفنتون التي تنتج جذور •OH [11] المسؤولة على تحلل جزيئات الميثيل البرتقالي، بالإضافة الى ذلك فإن الـ H_2O_2 في الوسط الحمضي يظل مستقرًا ولا يتحلل تلقائيًا. بينما الوسط المتعادل أو القلوي ($pH \geq 4.5$) يساعد على ترسيب أيونات الحديد الثنائي و الثلاثي على شكل هيدروكسيدات ($Fe(OH)_3$) و ($Fe(OH)_2$)، مما يقلل من وفرتها في المحلول و بالتالي يؤثر سلبا على عملية الكهروفنتون.[12] من ناحية

أخرى فإن زيادة أيونات الهيدروكسيد يشجع على تحلل الـ H_2O_2 التلقائي إلى ماء وأكسجين بدلًا من المشاركة في عملية الكهروفنتون.[13]

من خلال النتائج المتحصل عليها تم اختيار pH 3.5 كقيمة مثلى نظرًا لكفاءة الإزالة العالية التي يعطيها (95.89%) دون الحاجة إلى تحميض الوسط بشكل أكبر، مما يقلل من التكاليف والتحديات التشغيلية المرتبطة باستخدام أوساط شديدة الحموضة.





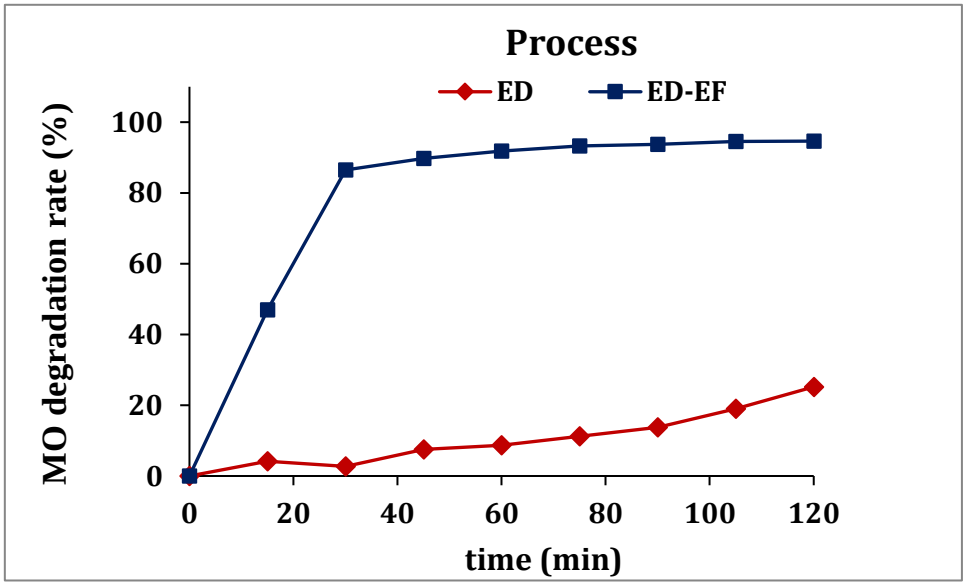
الشكل (IV.5):a : تغير تركيز الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة ، b: نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج عند نهاية التجربة بدلالة الـpH.

2.IV مقارنة كفاءة الكهروديناليز (ED) الوحيد بالكهروديناليز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)

الهدف من هذه الدراسة هو إثبات كفاءة دمج عملية EF مع عملية ED التقليدية من أجل التخفيف من إنسداد الغشاء المبادل للأيونات و تعزيز إزالة أيونات الملح . لتحقيق ذلك، نقوم بإجراء تجارب معالجة محلول مائي يحتوي على مزيج من MO ($50\ mg.L^{-1}$) و NaCl (0.1 N) باستخدام ED التقليدية لوحدها ثم ED مدعم بالـ EF في نفس ظروف التشغيل التالية:

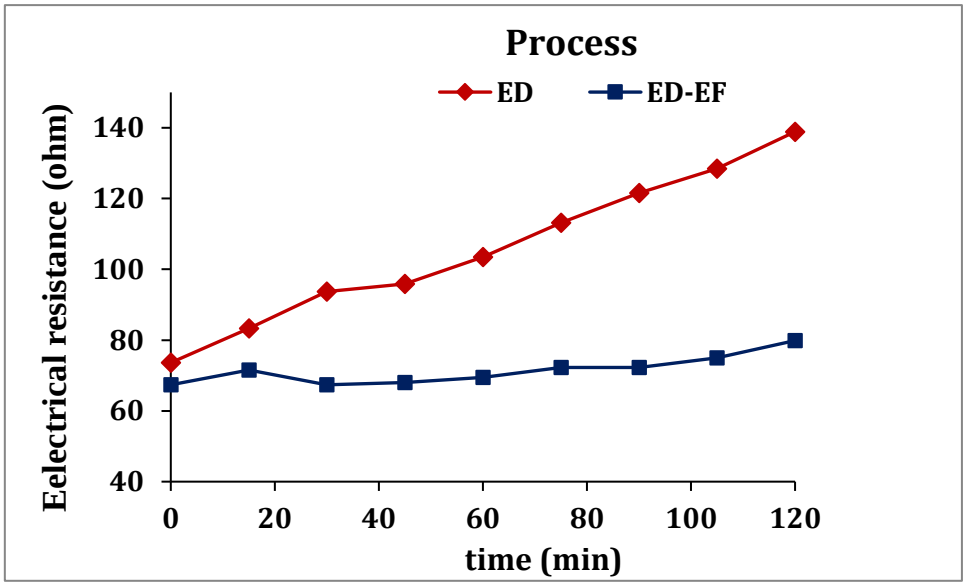
- كثافة التيار المطبقة هي $15\ mA.cm^{-2}$ للـ ED و $5\ mA.cm^{-2}$ للـ EF
- pH: 3.5
- مدة المعالجة: 2h

و تم عرض النتائج المتحصل عليها على شكل تغير نسبة إزالة الميثيل البرتقالي في الوعاء المركزي ، تطور المقاومة الكهربائية لخلية الكهروديناليز خلال التجربة ، و نسبة أيونات الكلور المزالة . كما كذلك توصيف الغشاء الأنيوني المستعمل في كلتا العمليتين باستخدام تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح و مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX) و التحليل بالأشعة تحت الحمراء بمتحول فورييه (FTIR).



الشكل (6.IV): تغير نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج خلال التجربة في عمليتي ED و ED-EF.

تم من خلال الشكل **(6.IV)** ملاحظة ارتفاع كبير في نسبة الإزالة في نهاية التجربة عند استخدام تقنية ED-EF، حيث بلغت حوالي% 94، مقارنة بـ ED الوحيد أين وصلت إلى حوالي % 25 فقط في نهاية التجربة. ويُفسر هذا الفرق الكبير في الكفاءة بوجود تفاعل فنتون الكهربائي في نظام ED-EF، والذي ينتج جذور الهيدروكسيل القوية القادرة على أكسدة وتحلل جزيئات الصبغة بشكل فعال، في حين أن تقنية ED تعتمد فقط على النقل الأيوني ولا تتضمن أية تفاعلات أكسدة مباشرة. كما تجدر الإشارة إلى أن جزيئات الصبغة الكبيرة الحجم و المشحونة سلبا لا يمكنها إجتياز الغشاء الأنيوني لكنها تتراكم على سطح الغشاء بواسطة الإمتزاز الكيميائي، و هذا ما يفسر الكمية المزالة في حالة الـ ED الوحيد في ظل عدم وجود أية آليات إزالة أخرى.[14] ، [15]



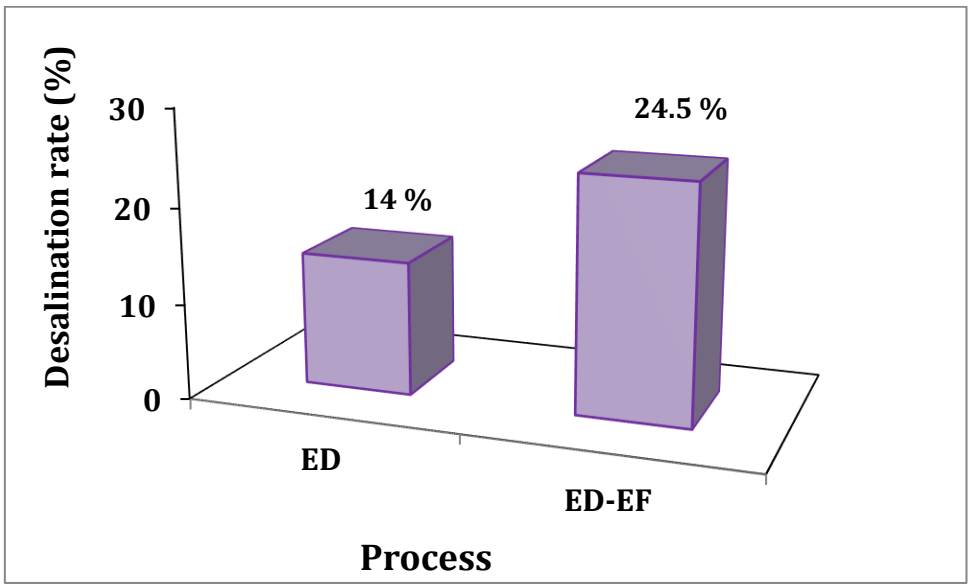
الشكل (7.IV): تغير المقاومة لخلية الكهروديناليز خلال التجربة في عمليتي ED و ED-EF.

من خلال الشكل **(7.IV)** يُلاحظ أن المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED في حالة استعمال الـ(ED) الوحيد ارتفعت بشكل كبير مع مرور زمن التجربة، حيث بلغت تقريبا الضعف (ازدادت من 73 الى 138 ohm) في نهاية التجربة، مما يشير إلى تراكم صبغة المثيل البرتقالي (MO) على سطح الغشاء الأنيوني [16] ، الأمر الذي أدى إلى انسداد جزئي في الاغشية وانخفاض في ناقليتها الأيونية. في المقابل، لوحظ أن تقنية الكهروديناليز المقترنة بالكهروفنتون (ED-EF) ساهمت في

الحفاظ على ثبات نسبي للمقاومة الكهربائية، حيث إرتفعت من 68 الى 79 ohm فقط طوال مدة التجربة. و هذا يفسر بأن إدخال عملية الكهروفنتون على تقنية الـED يؤدي إلى تحسين كفاءة إزالة الميثيل البرتقالي بشكل ملحوظ [17].

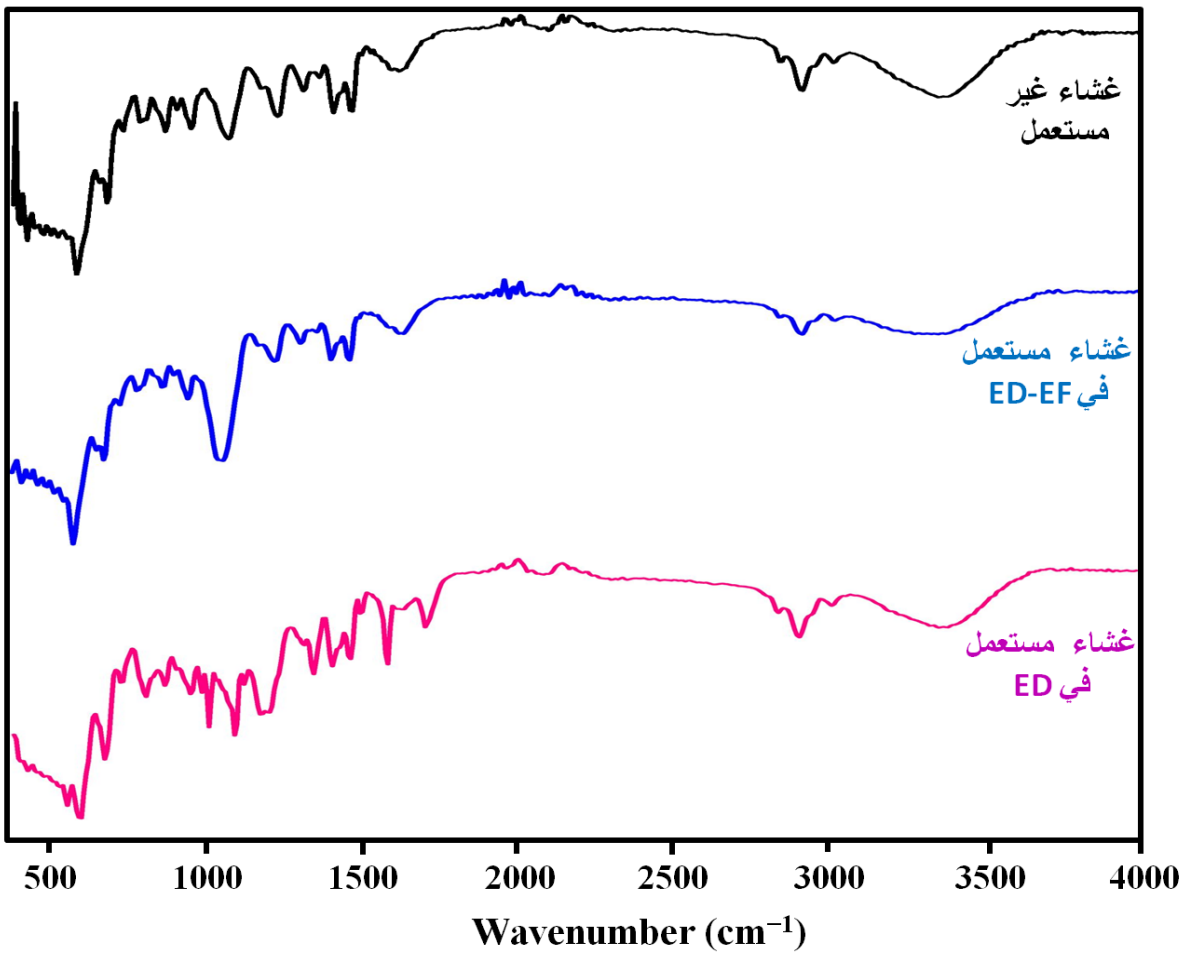
الشكل **(8.IV)** يوضح الصور الفوتوغرافية للغشاء الأنيوني الغير مستعمل و كلا الغشائين المستعملين في عمليتي الـ ED الوحيد و الـ ED-EF. المقارنة بين هاته الأغشية تبين بوضوح تراكم الصبغة اقل بشكل كبير على سطح الغشاء المستعمل في الـ ED مقارنة بالـ ED-EF أين كان التراكم بشكل أقل. [18]

الشكل(8.IV): صورة الغشاء أنيوني AMX (A): الغير المستعمل. (B): مستخدم في ED التقليدي و (C): مستخدم في ED-EF.



الشكل (9.IV): نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج بعمليتي ED و ED-EF.

تشير النتائج الموضحة في الشكل **(9.IV)** إلى تأثير دمج تقنية الكهروفنتون مع الإلكترودياليز على كفاءة إزالة أيونات الملح من المحلول المعالج بالمقارنة مع عملية الإلكترودياليز المنفردة (ED) التي حققت نسبة إزالة للأملاح تقدر بـ% 14 فقط ، أظهرت العملية المدمجة (ED-EF) تفوقاً ملحوظاً في هذا السياق [19]، حيث بلغت نسبة إزالة الأملاح % 24.5، وهو ما يرجع لانخفاض انسداد الأغشية في عملية ED-EF مقارنة بـ ED، مما يتيح إنتقال الأيونات عبر الأغشية بشكل أفضل [20].



الشكل (10.IV) : طيف الغشاء FT- IR للأغشية المستخدمة

لمتابعة انسداد الغشاء الأنيوني (AMX) الناتج عن تراكم صبغة الـ MO تم تحليل الأغشية بواسطة تقنية الـ FTIR. ومن أجل المناقشة الجيدة لهذه النتائج، تم تمثيل أطياف الغشاء الغير المستعمل ، والغشاء المستعمل في الـ ED والمستعمل في الـED-EF في نفس الرسم الموضح في الشكل **(10.IV)**

من خلال المقارنة بين الأطياف الثلاثة ، يُلاحظ عدم وجود أي فرق مهم بين طيف الغشاء الغير مستعمل و الغشاء المستعمل في ED-EF و هذا راجع إلى عدم تراكم جزيئات الصبغة بشكل مهم على سطح الغشاء. في الوقت نفسه يُلاحظ زيادة قليلة في شدة بعض القمم و هذا يُفسر بوجود مجموعات وظيفية مشتركة بين الغشاء و الصبغة مما يزيد من شدة هاته القمم.

من ناحية أخرى، تُظهر المقارنة بين الغشاء الغير مستعمل و الغشاء المستعمل في تقنية الـED الوحيد وجود قمم جديدة مميزة لوجود صبغة الميثيل البرتقالي على الغشاء المستعمل.

أهم هاته القمم تلك التي تظهر عند القيمة $1095\ cm^{-1}$ والتي تعود إلى الرابطة S=O [21] مما يشير إلى وجود مجموعة السلفونيك (SO^{-3}) الموجودة في جزيء الـMO . كما يُلاحظ كذلك وجود قمة صغيرة عند $1192\ cm^{-1}$ مما يدل على الرابطة (C–N)، القمة التي تظهر عند 1340 cm^{-1} تعود أيضا إلى الطبيعة السلفونية لجزيء الصبغة. أما بالنسبة للقمة الصغيرة التي تخرج في $1500\ cm^{-1}$ فيمكن إرجاعها إلى إهتزاز الرابطة المزدوجة (C = C) الموجودة في حلقة البنزن [22] . بينما هناك عصابة إمتصاص أخرى حادة و قوية تظهر عند $1595\ cm^{-1}$ تعود إلى مجموعة الآزو (-N=N-). وأخيرا القمة الموجودة عند $1700\ cm^{-1}$ متوسطة الشدة تعود إلى أهتزاز الروابط في الجذر الميثيلي ($-CH_3$-). [23]

كخلاصة، مكّن تحليل الأغشية بواسطة تقنية الـ FTIR من إثبات الوجود القوي للصبغة المتراكمة على سطح الغشاء المستعمل في عملية ED الوحيد في حين أن الغشاء المستعمل في عملية الـ ED-EF لم يظهر أي فرق واضح بينه و بين نظيره الغير مستعمل مما يثبت عدم وجود تراكم واضح للصبغة في هاته الحالة.

تمت أيضًا متابعة مورفولوجيا سطح غشاء AMX غير المستخدم ، وغشاء AMX المستخدم في ED، و المستخدم في ED-EF باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) .

توضح الصور في **الشكل (11.IV)** المقارنة بين سطح الغشاء الجديد غير المستخدم مع تلك المستخدمة في ED و المستخدمة في ED-EF حيث نلاحظ تراكمات جديدة على سطح الغشاء بسبب ترسبات المادة العضوية (MO).

- أظهرت صورة الغشاء غير المستخدم سطحاً نظيفاً وخالياً من التراكمات، في حين بيّنت صورة الغشاء المستخدم في حالة الـ ED فقط تراكمات واضحة وكثيفة من الصبغة على السطح. أما الغشاء الذي تم إستعماله في الـED-EF ، فقد أظهر نظافة نسبية مع تراكمات أقل بكثير، مما يدل على فعالية الكهروفانتون في تقليل امتصاص الصبغة على الأغشية، وتحسين أدائها التشغيل

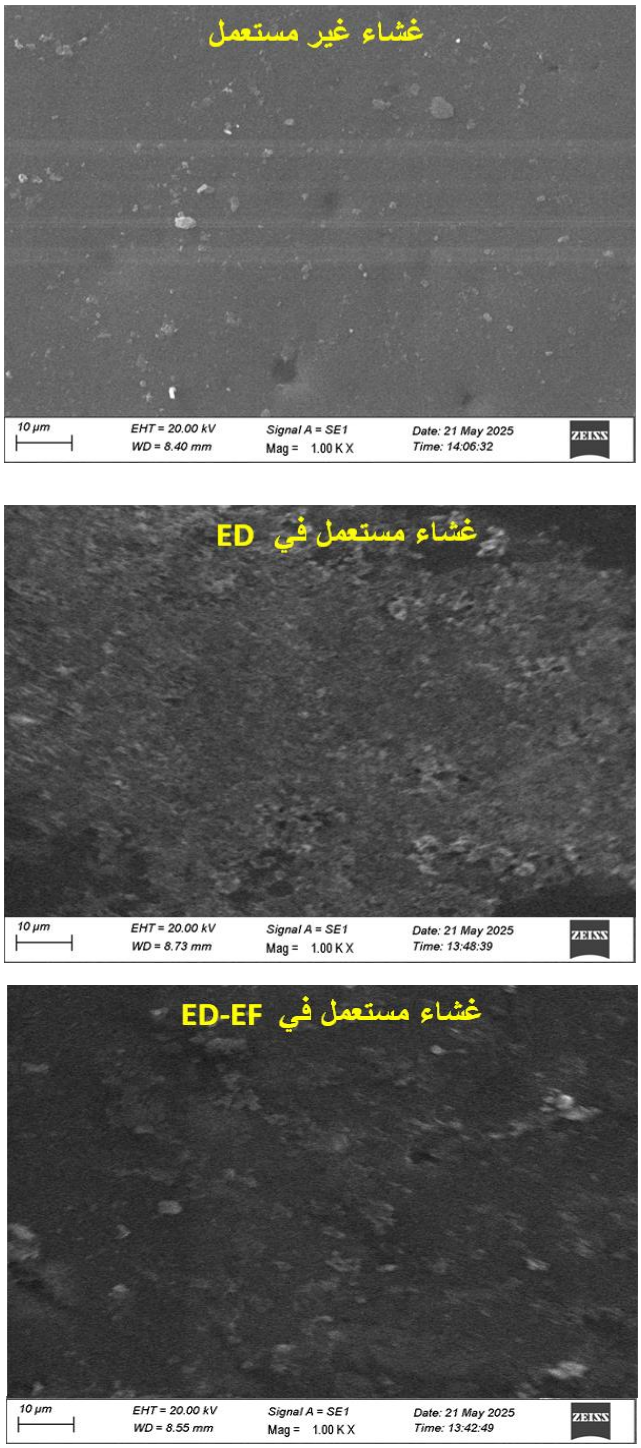
- تُظهر أطياف EDX الشكل **(12.IV)** وجود العناصر C، O، Cl، N و S. الكربون والأكسجين هما دائمًا العنصرين الأكثر شيوعًا لأن غشاء AMX هو عبارة عن بوليمر هيدروكربوني يتكون بشكل أساسي من البوليسترين. وجود النتروجين راجع إلى وجود المجموعات الوظيفية $-NR3+$ على سطح الغشاء.

وجود الكلور قد يعود الى المعالجة المسبقة للأغشية بإستعمال NaCl

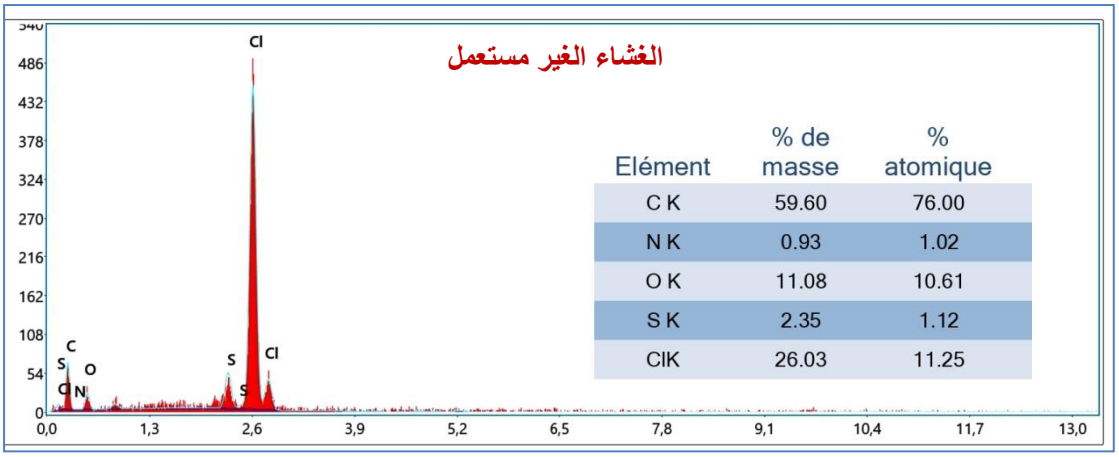
وجود الكبريت هو ناتج عن تراكم أنيونات الصبغة (MO) التي تحتوي على الكبريت في تركيبتها الكيميائية على سطح الغشاء.

في الواقع ، إنه عند وجود النتروجين بنسب ملحوظة على سطح الغشاء يعد دليلا على ترسب الصبغة بكمية كبيرة على سطح الغشاء والتي تحتوي على النيتروجين في تركيبتها .

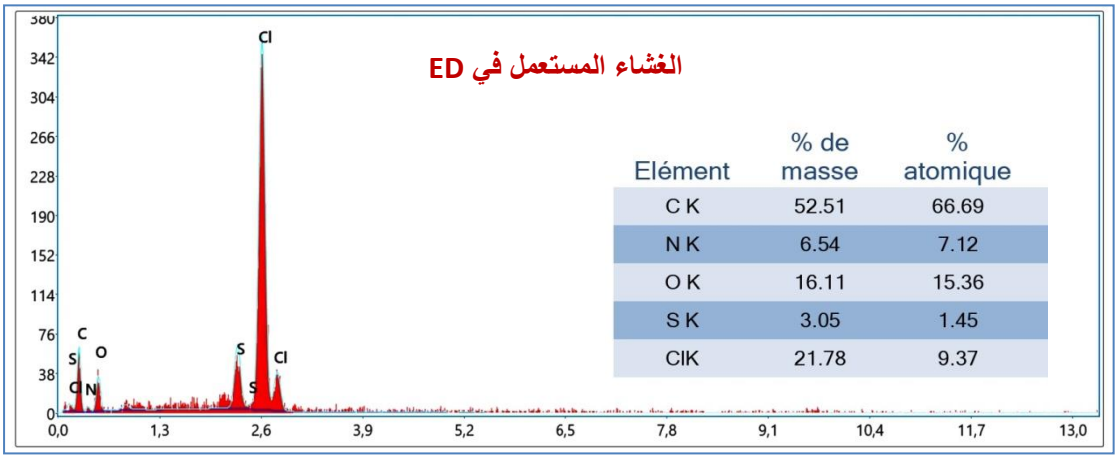
أخيرًا ، تؤكد هذه النتائج أن اقتران ED-EF يقلل بشكل فعال من انسداد غشاء AMX بواسطة المركب العضوي (MO).



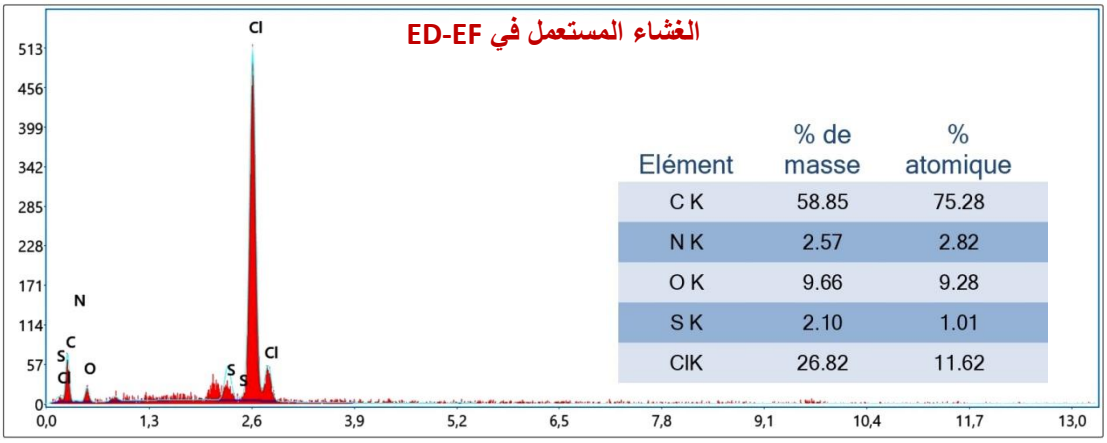
الشكل (IV. 11) صور مجهر الماسح الإلكتروني MEB للأغشية



Elément	% de masse	% atomique
C K	59.60	76.00
N K	0.93	1.02
O K	11.08	10.61
S K	2.35	1.12
ClK	26.03	11.25



Elément	% de masse	% atomique
C K	52.51	66.69
N K	6.54	7.12
O K	16.11	15.36
S K	3.05	1.45
ClK	21.78	9.37



Elément	% de masse	% atomique
C K	58.85	75.28
N K	2.57	2.82
O K	9.66	9.28
S K	2.10	1.01
ClK	26.82	11.62

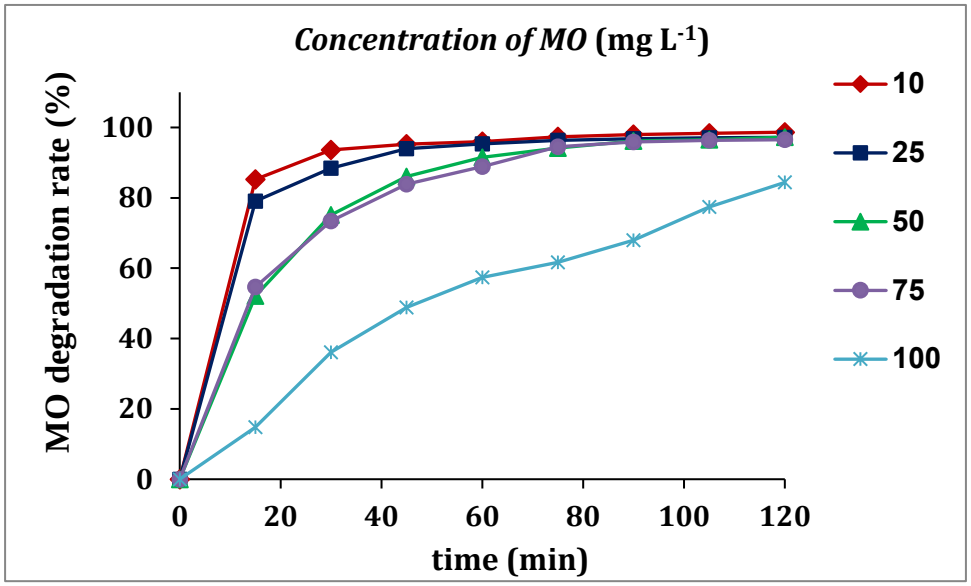
الشكل (12.IV): أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) للأغشية.

3.IV تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على كفاءة تقنية الكهروديناليز المدعم بالكهروفنتون (ED-EF)

1.3.IV تأثير التركيز الإبتدائي لصبغة الميثيل البرتقالي في المحلول المعالج

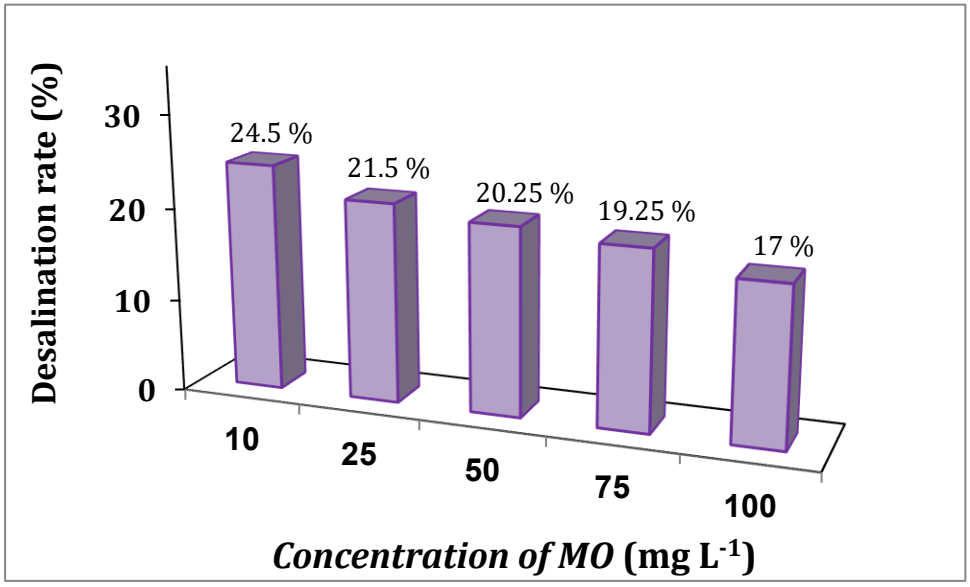
تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية (ED-EF) في إزالة الملوث العضوي المدروس (MO) من المحلول المعالج، عبر زيادة التركيز الأولي لهذا الملوث في المحلول. كما تهدف أيضًا إلى تحديد الحد الأقصى لتركيز الملوثات العضوية الذي يمكن أن تظل العملية فعالة في إزالته وتأثيره على إزالة ايونات الملح و على المقاومة الكهربائية ، لذلك جرى اختبار عدة تركيزات تتراوح من 10 إلى $100\ mg.L^{-1}$ و أنجزت التجارب في ظل ظروف التشغيل التالية:

- الكثافة التيار المطبقة :على ED $15\ mA.cm^{-2}$ و $5\ mA.cm^{-2}$ في الـEF
- تركيز NaCl الأولي: 0.1M
- pH : 3.5
- تدفق المحلول المعالج $30\ ml.min^{-1}$
- مدة المعالجة: 2h



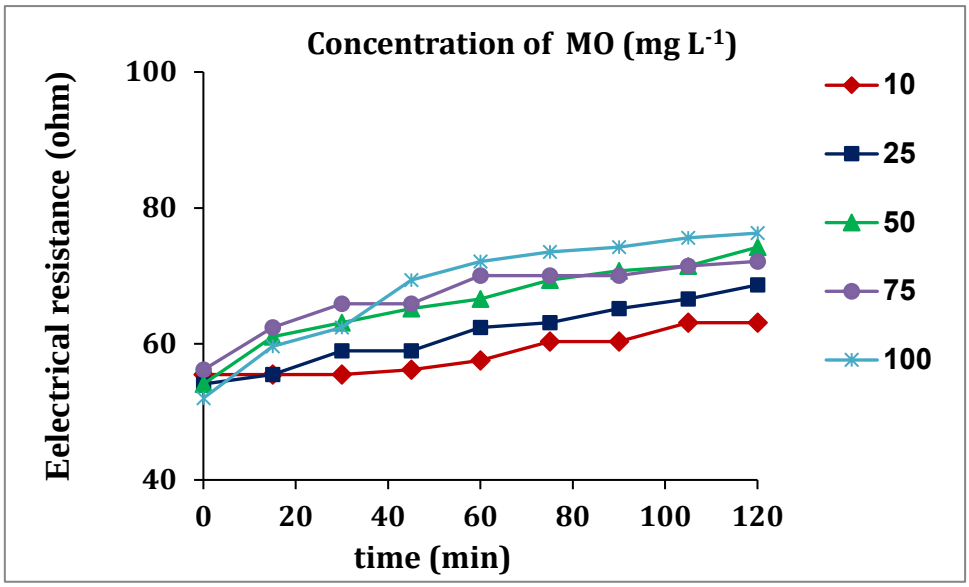
الشكل (13.IV): تغير نسبة إزالة الـMO في المحلول المعالج بدلالة التركيز الإبتدائي للـ MO في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.

من خلال الشكل **(13.IV)** يمكن ملاحظة أن التركيزين الابتدائيين المنخفضين لصبغة الميثيل البرتقالي (10 mg/l و 25) أسفرا عن معدلات إزالة مرتفعة وسريعة، حيث بلغت نسبة الإزالة ذروتها عند ما يقارب 30 دقيقة تقريبا (في حدود 98 %). و من ناحية أخرى، حقق التركيزين (50 mg/l و 75)نسب إزالة مرتفعة كذلك تقدر بـ 97 % ، بينما كانت سرعة الإزالة بوتيرة أقل مقارنة بحالة التركيزين 10 و 25. في المقابل، تميز التركيز الابتدائي الأعلى (100) بمعدل تفكك أبطأ ونسبة إزالة أقل، حيث لم تتجاوز% 84 بعد في نهاية التجربة. يعود السبب في النقصان النسبي في وتيرة إزالة الصبغة مع زيادة تركيزها الإبتدائي في المحلول إلى أن قدرة عملية الكهروفنتون في ظل شروط تشغيلية ثابتة تتضائل مع زيادة كمية الصبغة في المحلول .[24]



الشكل(14.IV): نسبة إزالة الملح من المحلول المعالج بعمليتي ED و ED-EF.

يُستدل من البيانات الموضحة في الشكل **(14.IV)** على وجود علاقة عكسية بين التركيز الابتدائي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) ونسبة إزالة الملح المتحققة باستخدام تقنية الكترودياليز المقترنة بالكهروفنتون (ED-EF). فعند أقل تركيز ابتدائي للميثيل البرتقالي و الذي قدره 10 mg/L، بلغت نسبة إزالة الملح أعلى نسبة (حوالي 24.5%) حيث تتناقص هاته النسبة تدريجيا مع زيادة تركيز الصبغة و من المحتمل أن يعود ذلك إلى زيادة تراكم الصبغة على الغشاء الأنيوني بزيادة تركيزها مما يحد من إنتقال أيونات الملح نحو المحلول المستقبل. [25]



الشكل (15.IV): تغير المقاومة الكهربائية لخلية الكهروديناميز بدلالة التركيز الإبتدائي للـ MO في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.

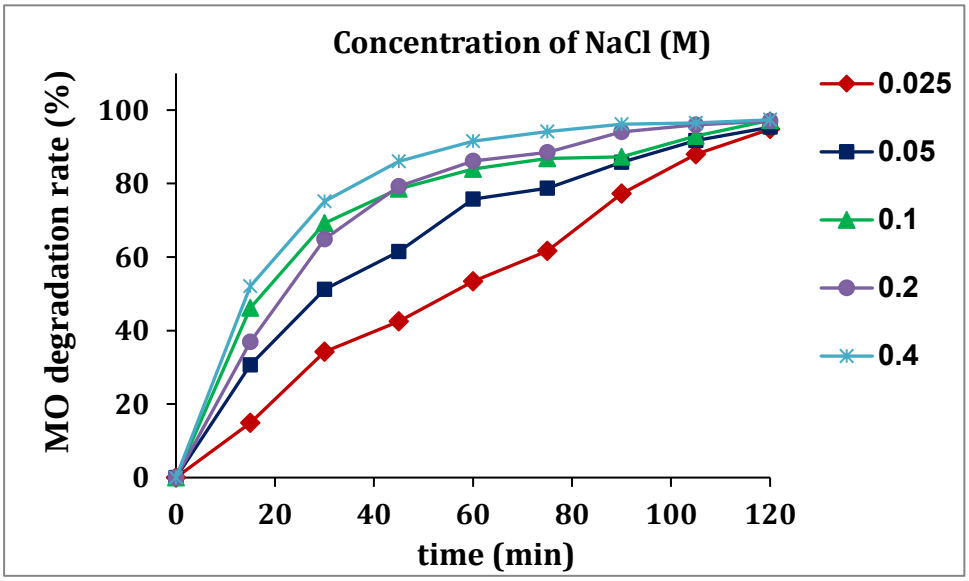
يوضح الرسم البياني في الشكل**(15.IV)** تغيرات المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED بدلالة التركيز الإبتدائي للصبغة حيث نلاحظ انها تزداد تدريجيًا و بشكل ضعيف مع مرور الوقت لجميع تراكيز الميثيل البرتقالي المدروسة (10، 25، 50، 75، 100 mg/L). كما أن قيم المقاومة الكهربائية المسجلة عند نهاية التجربة تزيد بزيادة تركيز الصبغة، و هذا يفسر بزيادة ظاهرة إنسداد الغشاء الأنيوني التي تزيد بزيادة تركيز الصبغة في المحلول [26]

2.3.IV تأثير التركيز الإبتدائي لملح الـ NaCl في المحلول المعالج

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية (ED-EF) في إزالة الملوث العضوي (MO) المدروس من المحلول المعالج و فصل الأيونات المعدنية، عبر زيادة تركيز الملح و تم تحليل هاته الفعالية من خلال تغير نسبة إزالة الصبغة والملح من المحلول المعالج و كذا المقاومة الكهربائية لخلية الـED . لذلك جرى إختبار عدة تركيزات تتراوح من 0.025 إلى 0.4 M و قد أنجزت التجارب في ظل ظروف التشغيل التالية:

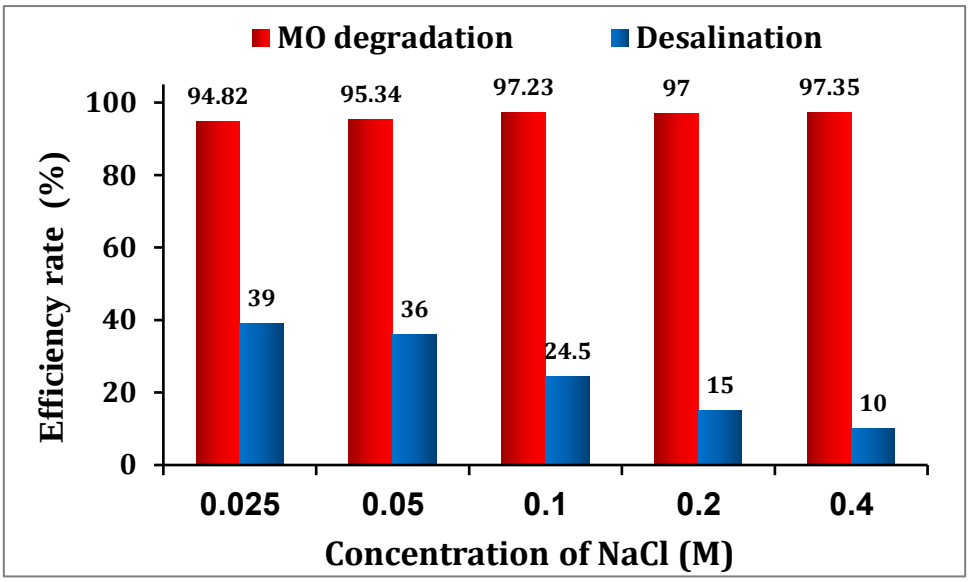
- الكثافة التيار المطبقة : على ED 15 $mA.cm^{-2}$ و 5 $mA.cm^{-2}$ في الكهروفنتون
- تركيز الـMO : 50 mg/L
- pH: 3.5

- تدفق المحلول المعالج $30\ ml.min^{-1}$
- مدة المعالجة: 2h



الشكل (16.IV): تغير نسبة إزالة الـMO في بدلالة التركيز الإبتدائي للـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.

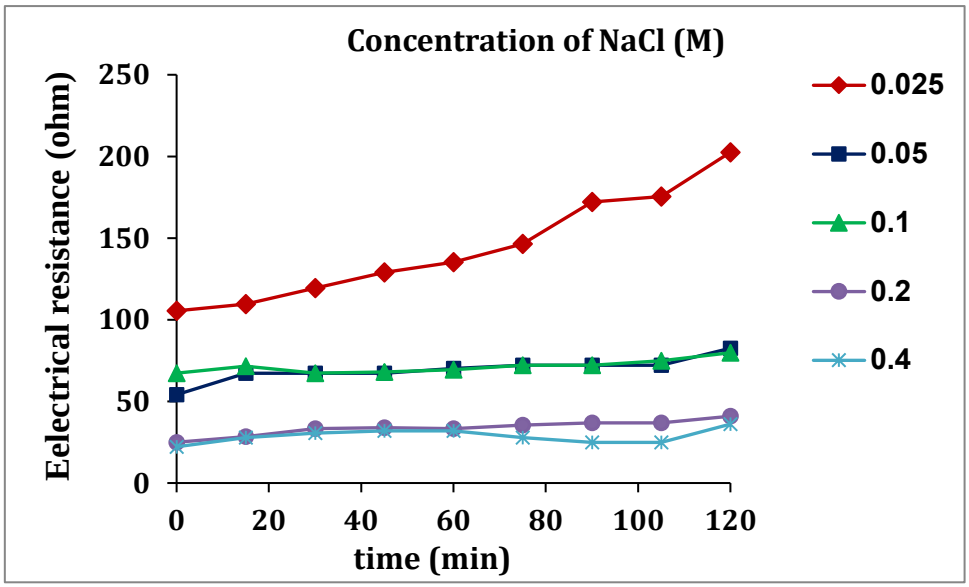
يلاحظ من بيانات الشكل **(16.IV)** أن تركيز ملح NaCl لا يؤثر بشكل كبير على نسبة إزالة الميثيل البرتقالي المتحصل عليها في نهاية التجربة حيث سُجلت نسب (بين 95 و 97 %) من أجل كل التراكيز المستعملة، بينما يظهر تأثيرها على سرعة الإزالة. حيث أظهرت النتائج سرعة إزالة بطيئة نوعا ما عند التركيزين 0.025 و 0.05 M في حين أنها تكون بوتيرة أسرع من أجل التراكيز التي تكون أكبر أو تساوي 0.1 M. بشكل عام تشير النتائج إلى أن زيادة تركيز NaCl يعزز من سرعة إزالة الميثيل البرتقالي، ويعود ذلك غالبًا إلى تحسين الناقلية الكهربائية للمحلول التي تزيد بزيادة تركيز الملح. [27]



الشكل (17.IV): تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة التركيز الإبتدائي لـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.

من ناحية أخرى تشير النتائج الموضحة في الشكل **(17.IV)** إلى أن زيادة تركيز ملح الـ NaCl يؤثر سلبيا على كفاءة إزالة الملح نفسه في التقنية في ظل نفس الشروط المطبقة. كما تجدر الإشارة إلى أن نسبة الإزالة نقصت إلى الربع فقط عندما تضاعف التركيز ستة عشر مرة أي من 0.025 إلى 0.4 M. تعود هذه النتائج الى أن عملية إزالة الملح في نظام ED-EF تعتمد على انتقال الأيونات عبر الأغشية الأيونية تحت تأثير نفس المجال الكهربائي ، فعندما يزداد تركيز الملح في المحلول يزداد تركيز الأيونات و بالتالي يزيد تنافسها على عبور الغشاء مسببة تراكمها على السطح مما يعيق هذا العبور. [28]

كما تم كذلك عرض نتائج تغير المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED خلال التجارب في الشكل **(18.IV)**. في البداية يُلاحظ أن القيمة الإبتدائية للمقاومة مختلفة بإختلاف تركيز الملح و هذا راجع إلى إختلاف ناقلية المحلول. كما أن هاته المقاومة تبقى ثابتة تقريبا عند التراكيز المحصورة بين 0.05 و 0.4 M. في حين أنها تتضاعف في حالة التركيز الأضعف (0.025M) ، و هذا راجع إلى سرعة إزالة الميثيل البرتقالي التي كانت ضعيفة نوعا ما في هذا التركيز مما يسبب تراكم الصبغة على سطح الغشاء مؤدية بذلك إلى زيادة في المقاومة الكهربائية. [29]



الشكل (18.IV): تغير المقاومة الكهربائية لخلية الكهروديناميز بدلالة التركيز الإبتدائي للـ NaCl في المحلول المعالج خلال عملية ED-EF.

3.3.IV تأثير شدة التيار المطبق في خلية الـ ED

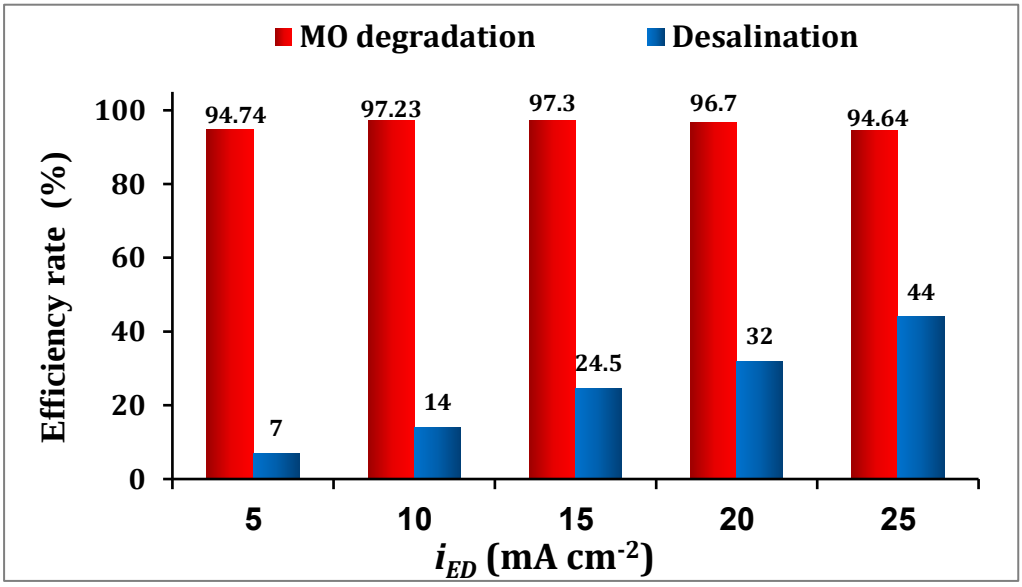
تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية ED-EF عبر زيادة التيار داخل خلية الكهروديالز، لذلك جرى اختبار عدة تيارات مختلفة (بين 5 و 25 $mA.cm^{-2}$) و أنجزت التجارب في ظل ظروف التشغيل التالية:

- الكثافة التيار المطبقة : 5 $mA.cm^{-2}$ في الـEF
- تركيز NaCl الأولي: 0.1M
- pH : 3.5
- تدفق المحلول المعالج 30 $ml.min^{-1}$
- مدة المعالجة: 2h
- تركيز الMO : 50 mg/L

عند ملاحظة الشكل **(19.IV)** نجد نسبة إزالة الملوث (MO) عالية جدًا لجميع قيم شدة التيار المدروسة، حيث تتراوح بين حوالي% 94.64 و% 97.3. و هذا يعود إلى أن شدة التيار المطبق

في الـ ED لا يؤثر بشكل مباشر على إزالة الصبغة في عملية الكهروفنتون و هذا التغير الطفيف قد يعود إلى نقصان نسبة الملح في المحلول مما يسبب نقصان في الناقلية.[30]

كما تشير النتائج أيضا إلى أن نسبة الإزالة الملح تزيد بشكل تدريجي كبير مع زيادة شدة التيار المطبق حيث تتضاعف تقريبا عند مضاعفة التيار من 5 إلى 10 $mA\ cm^{-2}$، بينما بزيادة التيار في من 10 إلى 25 $mA\ cm^{-2}$ تزيد نسبة الإزالة بوتيرة أقل. يعود هذا التباين في نسب إزالة الملح و الثبات تقريبا في نسب إزالة الصبغة الى انه في عملية الكهروديناميز تكون القوة الدافعة لانتقال الأيونات وتحريكها عبر الأغشية الأيونية هي المجال الكهربائي المطبق ، بينما تعتمد نسبة إزالة الصبغة على التيار الكهربائي المطبق في عملية الكهروفنتون و الذي كان ثابتا خلال كل هاته التجارب.[31]

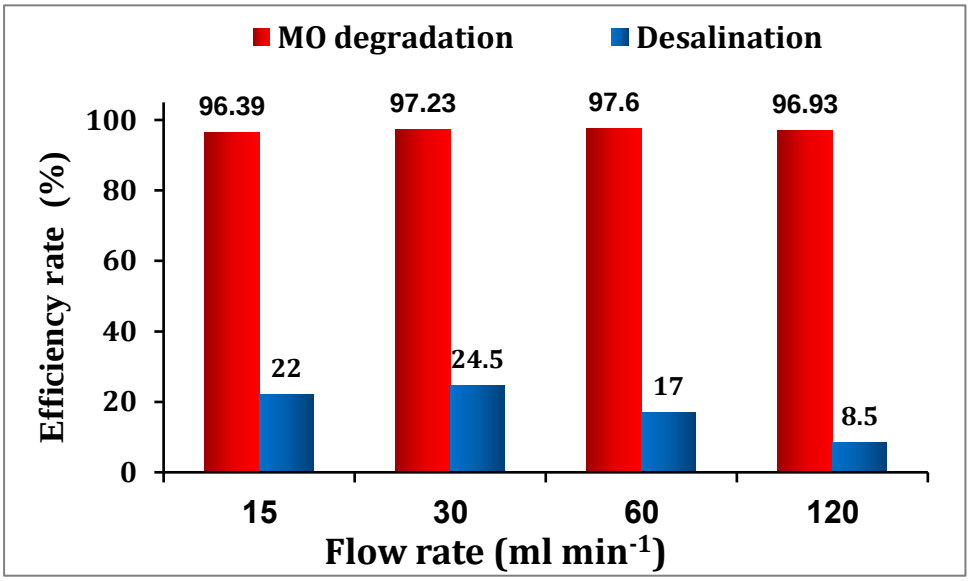


الشكل (19.IV): تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة شدة التيار المطبق في خلية الـ ED خلال عملية ED-EF.

4.3.IV تأثير شدة تدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية (ED-EF) في ظل قيم مختلفة لتدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED ، لذلك جرى اختبار عدة قيم تدفق متغيرة بين 15 و $120ml.min^{-1}$، كما أن بقية العوامل تم تثبيتها في القيم التالية :

- الكثافة التيار المطبقة : على ED $15\ mA.cm^{-2}$ ، $5\ mA.cm^{-2}$ في الـEF
- تركيز NaCl الأولي: 0.1M
- pH : 3.5
- مدة المعالجة: 2h
- تركيز الMO : 50 mg/L



الشكل (20.IV): تغير نسبة إزالة الصبغة و الملح من المحلول المعالج بدلالة شدة تدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED خلال عملية ED-EF.

من خلال الشكل **(20.IV)** نلاحظ أن نسبة الإزالة للملوث العضوي (MO) بواسطة عملية الكهروفنتون لا تتأثر بتغير قيمة تدفق المحلول المعالج ، حيث كانت نسب الإزالة في كل الحالات عالية و تتراوح بين حوالي 96.39% و 97.6%.

بينما نسبة إزالة الملح تتأثر بتغير معدل تدفق المحلول حيث عند زيادة معدل التدفق من 15 إلى $30\ ml\ min^{-1}$ ، تزيد نسبة إزالة الملح بشكل طفيف من % 22 إلى 24% و هذا قد يعود إلى النقصان في تراكم الأيونات عبر ظاهرة الإستقطاب التركيزي على سطح الغشاء. من ناحية أخرى، فإن زيادة معدل التدفق من 30إلى 120 تؤثر بشكل سلبي واضح على نسبة إزالة

الملح و هذا يُفسر بزيادة سرعة دخول و خروج الأيونات من الغرفة المركزية للخلية مما لا يتيح الوقت الكافي للأيونات لإرتباطها بالمواقع النشطة في الأغشية و بالتالي يقلل من إمكانية عبورها عبره. [32]

المراجع :

[1] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review," *Applied catalysis b: environmental,* vol. 166, pp. 603-643, 2015.

[2] M. A. Oturan and J.-J. Aaron" ،Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review," *Critical reviews in environmental science and technology,* vol. 44, pp. 2577-2641, 2014.

[3] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review," *Environmental Science and Pollution Research,* vol. 21, pp. 8336-8367, 2014.

[4] C. A. Martinez-Huitle and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes," *Chemical society reviews,* vol. 35, pp. 1324-1340, 2006.

[5] M. Panizza and G. Cerisola, "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants," *Chemical reviews,* vol. 109, pp. 6541-6569, 2009.

[6] B. Yan, W. Zhang, X. Qin, Y. Choi, G. Diao, X. Jin, *et al.*, "Salt powder assisted synthesis of nanostructured materials and their electrochemical applications in energy storage devices," *Chemical Engineering Journal,* vol. 400, p. 125895, 2020.

[7] I. Sirés and E. Brillas, "Electro-Fenton process: fundamentals and reactivity," *Electro-Fenton process: New trends and scale-up,* pp. 1-28, 2017.

[8] N. Oturan, J. Bo, C. Trellu, and M. A. Oturan, "Comparative performance of ten electrodes in electro-Fenton process for removal of organic pollutants from water," *ChemElectroChem,* vol. 8, pp. 3294-3303, 2021.

[9] J. F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, and M. A. Rodrigo, "On the design of a jet-aerated microfluidic flow-through reactor for wastewater treatment by electro-Fenton," *Separation and Purification Technology,* vol. 208, pp. 123-129, 2019.

[10] I. L. d. S. Santana, M. G. Silva, G. P. Ourem, N. S. d. C. Neves, V. d. O. Cavalcanti, A. L. A. de Lucena, *et al.*, "Degradation of direct black 22 textile dye using the photo-Fenton and electro-Fenton processes: a comparative study," *Chemical Papers,* vol. 78, pp. 3515-3524, 2024.

[11] E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chemical reviews,* vol. 109, pp. 6570-6631, 2009.

[12] S. Kourdali, A. Badis, and A. Boucherit, "Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase," *Ecotoxicology and environmental safety,* vol. 110, pp. 110-120, 2014.

[13] I. Sirés and E. Brillas, "The use of nanomaterials in electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes," *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment,* pp. 2.2020 ،288-57

[14] S. M. Sadr, *Application of membrane assisted technologies in water reuse scenarios*: University of Surrey (United Kingdom), 2014.

[15] L. Dammak, J. Fouilloux, M. Bdiri, C. Larchet, E. Renard, L. Baklouti, *et al.*, "A review on ion-exchange membrane fouling during the electrodialysis process in the food industry, part 1: Types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and interactions," *Membranes,* vol. 11, p. 789, 2021.

[16] S. K. Khatkar, K. Dudi, S. A. Lonkar, K. S. Sidhu ،A. B. Khatkar, N. K. Chandla, *et al.*, "An overview of membrane technology in dairy & food industry," *Novel Technologies in Food Science*, pp. 65-108, 2023.

[17] K. Wang, L. Xu, K. Li, L. Liu, Y. Zhang, and J. Wang, "Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation," *Journal of Membrane Science*, vol. 570, pp. 371-379, 2019.

[18] A. Galama, "Ion exchange membranes in seawater applications: processes and characteristics," Wageningen University and Research.2015 ،

[19] V. Shaposhnik, V. Vasil'eva, and E. Reshetnikova, "Concentration polarization of ion-exchange membranes in electrodialysis: An interferometric study," *Russian journal of electrochemistry*, vol. 36, pp. 773-777, 2000.

[20] Y. Tanaka, "Mass transport in a boundary layer and in an ion exchange membrane: Mechanism of concentration polarization and water dissociation," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 48, pp. 665-681, 2012.

[21] Z.-x. Chen, X.-y. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron," *Journal of colloid and interface science*, vol. 363, pp. 601-607, 2011.

[22] R. Kurrey, M. K. Deb, and K. Shrivas, "Methyl orange paired microextraction and diffuse reflectance-fourier transform infrared spectral monitoring for improved signal strength of total mixed cationic surfactants," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 21, pp. 197-208, 2018.

[23] L. Ayed, E. Khelifi, H. B. Jannet, H. Miladi, A .Cheref, S. Achour, *et al.*, "Response surface methodology for decolorization of azo dye Methyl Orange by bacterial consortium: Produced enzymes and metabolites characterization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, pp. 200-208, 2010.

[24] M. Ebratkhahan, S. Naghash Hamed, M. Zarei, A. Jafarizad, and M. Rostamizadeh, "Removal of neutral red dye via electro-fenton process: A response surface methodology modeling," *Electrocatalysis*, vol. 12, pp. 579-594, 2021.

[25] L. J. Banasiak, T. W. Kruttschnitt, and A. I. Schäfer, "Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration," *Desalination*, vol. 205, pp. 38-46, 2007.

[26] L. Karimi, A. Ghassemi, and H. Z. Sabzi, "Quantitative studies of electrodialysis performance," *Desalination* ،vol. 445, pp. 159-169, 2018.

[27] M. Sadrzadeh and T. Mohammadi, "Sea water desalination using electrodialysis," *Desalination*, vol. 221, pp. 440-447, 2008.

[28] W. He, A.-C. Le Henaff, S. Amrose, T. Buonassisi, and I. M. Peters, "Voltage- and flow-controlled electrodialysis batch operation: flexible and optimized brackish water desalination," *Desalination*, vol. 500, p. 114837, 2021.

[29] P. Sukphun, S. Sittijunda, and A. Reungsang, "Volatile fatty acid production from organic waste with the emphasis on membrane-based recovery," *Fermentation*, vol. 7, p. 159, 2021.

[30] S. Honarparvar, X. Zhang, T. Chen, A. Alborzi, K. Afroz, and D. Reible, "Frontiers of membrane desalination processes for brackish water treatment: A review," *Membranes*, vol. 11, p. 246, 20.21

[31] S. Alzahrani and A. W. Mohammad, "Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 4, pp. 107-133, 2014.

[32] T. Sata, K. Kawamura, M. Higa, and K. Matsusaki, "Electrodialytic transport properties of cation exchange membranes in the presence of cyclodextrins," *Journal of Membrane Science,* vol. 183, pp. 201-212, 2001.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تهدف هذه الدراسة إلى تقديم تقييم شامل لتقنية مبتكرة تدمج بين إحدى عمليات الأكسدة الكهروكيميائية المتقدمة، وهي عملية الكهروفنتون، وعملية الكهروديناميز، بهدف الإزالة المتزامنة لصبغة الميثيل البرتقالي وأيونات الملح المعدني. ويركز هذا البحث بشكل أساسي على الحد من مشكلة انسداد أغشية التبادل الأيوني في عملية الكهروديناميز الناتج عن تراكم المواد العضوية .

- ❖ في مرحلة أولى تمت دراسة تحسين الظروف التشغيلية لعملية الكهروفنتون، وأظهرت النتائج أن كاتود الكربون الصلب يُظهر أداءًا أفضل بكثير مقارنة بالفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel) حيث حقق نسبة إزالة للملوث تجاوزت 90%. كما تبيّن أن ملح NaCl هو أفضل كهروليت داعم من حيث كفاءة الإزالة والتكلفة. وُجد أيضاً أن كثافة التيار المثلى هي $5\ mA.cm^{-2}$ حيث أسفرت على نسبة إزالة قصوى دون الحاجة الى رفعها إلى قيمة أكبر. من ناحية أخرى فقد كان التركيز المثالي لأيونات الحديد الثنائي (Fe^{2+}) التي تلعب دورًا أساسيا في عملية الكهروفنتون هو $0.1\ mM$ ، حيث كان إختيار هاته القيمة على أساس التركيز الأقل الذي يعطي أداءًا أحسن. في النهاية و في ظل الشروط المثلى السابقة كان الـ pH الحمضي 3.5 هو الوسط المناسب بشكل أفضل لعملية الكهروفنتون.
- ❖ في مرحلة أخرى أظهرت الدراسة التي دمجت بين تقنية الكهروديناميز والكهروفنتون (ED-EF) المحقق في الشروط المثلى السابقة فعالية عالية مقارنة بالكهروديناميز الوحيد (Single ED)، حيث ساهم هذا الدمج في تقليل المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED بشكل ملحوظ ، و رفع معدل إزالة الميثيل البرتقالي (MO)، بالإضافة الى التقليل بشكل فعّال من ظاهرة إنسداد الاغشية ممّا حسّن كذلك من نسبة إزالة ايونات الملح.
- ❖ في مرحلة أخيرة ، فإن دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية على فعالية عملية ED-EF كالتركيز الأولي للـ MO وتركيز ايونات الملح في المحلول المعالج، كثافة التيار المطبق بين قطبي الـ ED و شدة تدفق المحلول المعالج بيّنت ما يلي :

- إن فعالية العملية تبقى عالية جدًّا (بين 96.5 و 98%) من أجل تراكيز تتغير من 10 إلى $75mg.L^{-1}$ للـ MO في حين أنها تنقص قليلا (إلى النسبة 84%) من أجل التركيز $100mg.L^{-1}$. كما أثبتت النتائج كذلك أن الزيادة في تركيز الـ MO تؤدي الى انخفاض في سرعة الإزالة. كما الزيادة في تركيز الصبغة يؤدي إلى نقصان تدريجي في نسبة إزالة الملح وإرتفاع قليل في المقاومة الكهربائية لخلية الـED.

- الزيادة في تركيز الـ NaCl يعزز من سرعة إزالة الميثيل البرتقالي. كما أن التراكيز المحصورة بين 0.05 و 0.4M تؤدي إلى ثبات في المقاومة الكهربائية لخلية الـED بينما التركيز الأضعف (0.025M) يُظهر زيادة ملحوظة في هاته المقاومة.
- الزيادة في شدة التيار المطبق في خلية الـ ED لا يؤثر بشكل مباشر على إزالة الصبغة في عملية الكهروفنتون بينما يؤثر بشكل واضح على نسبة إزالة الملح التي تزيد بشكل فعّال و تدريجي مع زيادة شدة التيار المطبق.
- إن نسبة إزالة الصبغة (MO) بواسطة عملية الكهروفنتون لا تتأثر بتغير قيمة تدفق المحلول المعالج داخل خلية الـ ED بينما تتأثر نسبة إزالة الملح بشكل ملحوظ مع تغير شدة التدفق.

بشكل عام، أثبت الدمج بين تقنيتي ED والـ EF أنه استراتيجية ممتازة و واعدة لإزالة الملوثات العضوية و الأملاح المعدنية في آن واحد و كذا التقليل الفعّال من التراكم السريع للمركبات العضوية على الأغشية. كما يوفر هذا الدمج معالجة مستقرة بتكلفة صيانة منخفضة تتناسب مع متطلبات القطاع الصناعي.

آفاق مستقبلية لهذا العمل البحثي :

- تطبيق هاته التقنية المزدوجة (ED-EF) على مركبات عضوية أخرى موجودة بكثرة في المياه العادمة الصناعية على غرار الهيدروكربونات، المركبات الصيدلانية، المواد الرغوية و غيرهم.
- تحقيق عملية الكهروفنتون (EF) داخل خلية الكهروديناميز (ED) و الكشف عن تأثير ذلك على الخصائص الفيزيوكيميائية للأغشية المبادلة للأيونات.
- تطبيق تقنية الـ ED-EF على محاليل تحتوي على المعادن الثقيلة.
- تطبيق تقنية الـ ED-EF على حالات مياه عادمة صناعية حقيقية.