



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 أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبين :

- مرغني الطاهر
- دو حسين

تحت عنوان:

التحلية و إزالة التلوث المتزامنين لمياه صرف اصطناعية بواسطة اقتران الطرق الكهروكيميائية

نوقشت علنا يوم: 2024/06/06

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ التعليم العالي	بعيو سمير
مناقشا	أستاذ محاضر قسم - أ	حداد العربي
مؤطرا	أستاذ محاضر قسم - أ	محلو أحمد

السنة الدراسية: 2023/2024



الشكر و التقدير

الحمد لله حمدا الذي بلغني رضاه، والصلاة والسلام على عبده ورسوله محمد صلى الله عليه وسلم

خير من إصطفاه وعلى آله وصحبه أجمعين.

لا يطيب لنا ونحن نضع اللمسات الأخير لرسالتنا ألا أن نشكر الله سبحانه على كرمه وفضله

وإحسانه في إتمام هذا العمل

وننتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان للأستاذ المشرف الدكتور محلو أحمد لما بذله

من جهد في توجيهنا لإنجاز هاته المذكرة بالشكل الأمثل، فله منا فائق الاحترام والتقدير.

كما نتقدم بخالص شكرنا للجنة المناقشة : الأستاذ الدكتور بعيو سمير (رئيسا) و الدكتور حداد العربي (مناقشا)

لقبولهم مناقشة هذا العمل وتقييمه .

كما نشكر جميع أساتذة قسم الكيمياء.

و الطاقم المخبر.

وفي الختام ماكان لهذا البحث أن يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولا و أخيرا.

الإهداء

ما أجمل أن يجود المرء بأعلى ما لديه والأجمل أن يهدي

الغالي للأغلى.

هاهي ذي ثمرة جهدي أجنبيها اليوم هي هدية أهديها إلى:

والدي الغالي حفظه الله.

أمي العزيزة أطال الله عمرها.

و جميع إخوتي وأصدقائي.

وإلى من ساندني في إنجاز هذا العمل.

مرغني الطاهر

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي وعملي المتواضع إلى الوالدين الكريمين
ولكل عزيز في قلبي و لكل عائلتي و أحبائي وأصدقائي،
فهم سندي وقوتي في هذه الحياة.

دو حسين

قائمة الأشكال

قائمة الاشكال:

الشكل	العنوان	الصفحة
4	رسم تخطيطي لنظام EC.	الشكل 1.I
9	رسم تخطيطي لنظام ED	الشكل 2.I
11	رسم تخطيطي يوضح انسداد الاغشية الانيونية	الشكل 3.I
16	الغشاء: (A) تبادل أنيوني AMX و (B) تبادل كاتيوني CMX المستخدم في هذا العمل.	الشكل 1.II
18	استخدام Méthyle orange وملح NaCl.	الشكل 2.II
19	مخطط تمثيلي لخليتي ED و EC.	الشكل 3.II
20	صورة لخليتي ED و EC.	الشكل 4.II
22	رسمًا تخطيطيًا للتركيب التجريبي المستخدم	الشكل 5.II
23	صورة فوتوغرافية لنظام ED و EC.	الشكل 6.II
24	الرسم البياني لمبدأ ED التقليدي.	الشكل 7.II
25	الرسم البياني لمبدأ ED المقترنة بـ EC	الشكل 8.II
27	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل Fourier.	الشكل 9.II
27	جهاز مطياف التصوير المرئي فوق البنفسجي.	الشكل 10.II
28	مخطط تخطيطي لمقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية.	الشكل 11.II
29	طيف امتصاص methyl orange في نطاق UV-Visible.	الشكل 12.II
29	المحالييل القياسية لـ methyl orange.	الشكل 13.II
30	منحنى methyl orange.	الشكل 14.II
31	جهاز SEM المستخدم.	الشكل 15.II
32	جهاز EDX المستخدم.	الشكل 16.II
35	صور SEM للقطب الكهربائي (a) قبل و (b) بعد الاستخدام.	الشكل 1.III
35	تحليل EDX للقطب الكهربائي (a) قبل و (b) بعد الاستخدام.	الشكل 2.III
37	صور SEM للغشاء (a) غير المستخدم، (b) المستخدم في ED و (c) المستخدم في ED-EC	الشكل 3.III

38	تحليل EDX لغشاء (a) AMX الغير المستخدم ، (b) المستخدم في ED ، و (c) المستخدم في ED-EC.	الشكل 4.III
40	صورة SEM للخثارة المتحصل عليها.	الشكل 5.III
40	تحليل EDX للخثارة المتحصل عليها من التجارب.	الشكل 6.III
42	طيف الغشاء IR-TF: (a) الغير المستخدم، (b) المستخدم في ED و (c) المستخدم في ED-EC.	الشكل 7.III
43	طيف الأشعة السينية للرغوة .	الشكل 8.III
44	تطور المقاومة الكهربائية (R) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED بمساعدة EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 9.III
46	صورة الغشاء أيوني AMX (A): جديد. (B): مستخدم في ED التقليدي. (C): مستخدم في ED-EC.	الشكل 10.III
46	تغير تركيز MO بعد التخفيف خلال عملية ED التقليدي و عملية ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 11.III
48	معدل إزالة الـ MO بعد 2h من عملية ED التقليدية و عملية ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 12.III
49	صور للمحلول المراد معالجته (a) : قبل المعالجة ، (b) : بعد المعالجة بعملية ED التقليدية (c) : بعد المعالجة بعملية ED-EC (d) : الخثارة المتشكلة بعد عملية ED-EC.	الشكل 13.III
50	تأثير كثافة التيار على المقاومة الكهربائية النهائية (R) للخلية أثناء عملية ED-EC ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; ; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 14.III
51	تأثير كثافة التيار على تركيز MO. ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; ; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 15.III
52	تأثير كثافة التيار على مردود عملية ED-EC. ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 16.III
54	تأثير تركيز الـ MO على المقاومة الكهربائية النهائية (R) لخلية الـ ED أثناء عملية ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 17.III
55	تحليل تغير C/C0 للملوثات العضوية في المحلول المخفف ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 18.III
56	تأثير تركيز الـ MO على مردود عملية ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 19.III
57	تأثير نوعية الكهروليت الداعم على المقاومة الكهربائية النهائية (R) للخلية أثناء عملية ED-EC ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 20.III
58	تأثير نوعية الكهروليت الداعم على تركيز MO. ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 21.III
59	تأثير نوعية الكهروليت الداعم على معدل الازالة ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 22.III

60	تأثير تركيز NaCl على المقاومة الكهربائية (R) للخلية أثناء عملية ED-EC ($C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 23.III
61	تأثير تركيز NaCl على مردود عملية ED-EC. ($C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الشكل 24.III
63	تأثير الـ pH على المقاومة الكهربائية للخلية ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$)	الشكل 25.III
64	تأثير الـ pH على تركيز MO ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$)	الشكل 26.III
64	تأثير الـ pH على مردود ازالة الـ MO ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$)	الشكل 27.III

قائمة الجداول

قائمة الجداول:

الصفحة	العنوان	الجدول
17	الخصائص الفيزيائية والكيميائية MEIs	الجدول 1.II
18	المواد الكيميائية	الجدول 2.II
36	النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل التركيب السطحي للقطب الكهربائي Al	الجدول 1.III
39	النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل بنية سطح الغشاء الأنويوني.	الجدول 2.III
41	النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل بنية سطح الخثارة.	الجدول 3.III
45	المقاومة الكهربائية المتوسطة (R_{moy}) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الجدول 4.III
48	نسبة أيونات الكلور ($R_{\text{transferred}(\text{Cl}^-)}$) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED-EC. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الجدول 5.III
52	نسبة إنتقال أيونات الكلور ($R_{\text{transferred}(\text{Cl}^-)}$) أثناء عملية ED-EC من أجل مختلف شدات التيار المطبق. (ED-EC ; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)	الجدول 6.III
57	تأثير تركيز الـ MO على مردود إنتقال أيونات Cl^-	الجدول 7.III
61	تأثير تركيز الـ NaCl على مردود إنتقال أيونات Cl^-	الجدول 8.III

قائمة

الاختصارات و الرموز

قائمة الاختصارات و الرموز:

تسمية بالعربية	تسمية بالانجليزية	رمز
الكهرودياليز	Electrodialysis	ED
التخثير الكهربائي	Electrocoagulation	EC
الطلب البيولوجي للأكسجين	Biological Oxygen Demand	BOD
الطلب الكيميائي للأكسجين	Chemical Oxygen Demand	COD
أغشية التبادل الأيوني أو المبادلة للأيونات	Ion-exchange membranes	IEMs
أغشية تبادل الكاتيونات	Cation-exchange membranes	CEMs
أغشية تبادل الأنيونات	Anion-exchange membranes	AEMs
الأغشية ثنائية القطب	Bipolar membranes	BPMs
الكهرودياليز العكسي والتخثير الكهربائي	Reverse Electrodialysis and Electrocoagulation	RED-EC
الغشاء المبادل للكاتيونات	Cationic exchange membrane	CMX
الغشاء المبادل الأنيونات	Anionic exchange membrane	AMX
الميثيل البرتقالي	Methyl Orange	MO
الكهرودياليز و التخثير الكهربائي	Electrodialysis and Electrocoagulation	ED-EC
الاس الهيدروجين	Hydrogen potential	pH
المجهر الإلكتروني الماسح	Scanning Electron Microscopy	SEM
التحليل الطيفي لتشتت الطاقة	Energy Dispersive Spectroscopy	EDX
قياس طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية	UV-Visible Absorption Spectrophotometry	UV-Vis
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	Infrared Spectrometry	IR
طول الموجة الأعظمي	Wavelength	λ_{\max}
المقاومة	Resistance	R
التوتر الكهربائي	Tension	U
شدة التيار	Current intensity	I
الكثافة المرجعية	Reference Density	I_0
الكتلة المولية	Molar mass	M
التركيز المولي	Molar concentration	C
الحجم المولي	Molar volume	V
نسبة أيونات الكلور المنقولة	Proportion of chlorine ions transferred	R_{Cl^-}
مقاومة كهربائية متوسطة	Medium electrical resistance	R_{moy}
حيود الأشعة السينية	X-ray diffraction	XRD
طيف تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR

الفهرس

الفهرس

	الملخص
1	المقدمة العامة
	المراجع
	الجزء النظري
	الفصل I: عموميات حول الكهرودياليز و التختير الكهربائي
3	تمهيد
3	1.I التختير الكهربائي (Electrocoagulation)
3	1.1.I نبذة تاريخية
3	2.1.I تعريف
4	3.1.I مبدأ عمل تقنية التختير الكهربائي
5	4.1.I تطبيقات التختير الكهربائي EC
6	5.1.I العوامل المؤثرة على عملية التختير الكهربائي EC
7	6.1.I إيجابيات و سلبيات تقنية التختير الكهربائي
7	1.6.1.I الايجابيات
7	2.6.1.I السلبيات
7	2.I الكهرودياليز (Electrodialysis)
7	1.2.I نبذة تاريخية
8	2.2.I تعريف
8	3.2.I الأغشية المبادلة للأيونات
9	4.2.I مبدأ عمل الكهرودياليز (ED)
10	5.2.I تطبيقات الكهرودياليز (ED)
10	6.2.I تلوث الأغشية الأيونية
11	7.2.I العوامل المؤثرة على عملية الكهرودياليز (ED)
12	3.I بعض الدراسات السابقة التي تجمع بين عمليتي الكهرودياليز و التختير الكهربائي
12	1.3.I من أجل معالجة مياه مستعملة في الدباغة
13	2.3.I من أجل إزالة الزرنيخ و النحاس من المياه العادمة الصناعية
13	3.3.I من أجل إزالة الكروم
14	4.3.I من أجل إزالة الميثيل البرتقالي و إنتاج غاز الهيدروجين المتزامنين
	المراجع

الجزء العملي

الفصل II: الوسائل و الطرق المستعملة

16	تمهيد
16	1.II المواد والمنتجات
16	1.1.II أغشية التبادل الأيوني
17	2.1.II المعالجة المسبقة للأغشية المبادلة لأيونات
17	3.1.II غسل و تجديد الأغشية
17	4.1.II المواد الكيميائية
18	5.1.II المحلول المدروس
19	2.II التركيبات والبروتوكولات التجريبية
19	1.2.II خلية الكهرودياليز (ED) و الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)
21	2.2.II تركيبة نظام الكهرودياليز (ED) و الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)
24	3.2.II مبدأ العمل في العمليات المستخدمة
24	1.3.2.II الكهرودياليز التقليدي (ED)
25	2.3.2.II الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)
26	3.II أساليب التحليل والتمييز
26	1.3.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
27	2.3.II مطياف التحليل المرئي فوق البنفسجي (قياس اللون)
27	1.2.3.II مبدأ العمل
29	2.2.3.II تحديد طول الموجة الأقصى للامتصاص (λ_{max}) للميثيل البرتقالي (MO)
29	3.2.3.II منحني المعايرة لتحديد تركيز (Methyl orange)
30	3.3.II التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX)
30	1.3.3.II مبدأ التقنية
31	2.3.3.II الجهاز والإجراءات التشغيلية
31	4.3. II التحليل بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)
31	مبدأ التقنية
32	4.II تعبيرات النتائج التجريبية
32	1.4.II التركيز المتوسط لـ MO في المخفف
32	2.4.II معدل إزالة الميثيل البرتقالي (Methyl orange)
33	3.4.II المقاومة الكهربائية للخلية
33	3.4.II نسبة أيونات الكلور المنتقلة من الوعاء المركزي إلى الحجرة الجانبية
	المراجع

الفصل III: النتائج و مناقشتها

34	تمهيد
34	1.III توصيف غشاء التبادل الأيوني وقطب AI والرغوة المتحصل عليها من التجارب
34	1.1.III التحليل المورفولوجي و العنصري لسطح قطب الألمنيوم (AI)
36	2.1.III التحليل المورفولوجي والعنصري لسطح الغشاء
39	3.1.III التحليل المورفولوجي والعنصري للختارة المتشكلة
41	4.1.III تحليل غشاء الـ AMX باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
43	5.1.III تحليل الرغوة باستخدام التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية (XRD)
44	2.III فعالية دمج التخثير الكهربائي (EC) مع الكهرودياليز (ED) التقليدي
49	3.III تأثير بعض العوامل التشغيلية على عملية ED المدعمة بـ EC (ED-EC)
50	1.3.III تأثير كثافة التيار الكهربائي
53	2.3.III تأثير تركيز MO الأولي في المحلول المراد معالجته
56	3.3.III تأثير نوعية الكهروليت الداعم
59	4.3.III تأثير تركيز الملح المعدني (NaCl)
62	5.3.III تأثير pH المحلول المراد معالجته على فعالية عملية الـ ED-EC
	المراجع
66	الخلاصة العامة

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تطبيق تقنية هجينة تجمع بين الكهرودياليز التقليدي (ED) و التخثير الكهربائي (EC) لمعالجة محلول يحتوي على الميثيل البرتقالي (MO) كمادة عضوية ملوثة و ملح معدني ، مع التركيز بشكل خاص على التقليل من ظاهرة انسداد الغشاء بواسطة الـMO.

أتاح تحليل IR-TF تحديد الاختلاف في التركيب الكيميائي لغشاء التبادل الأنيوني (AEM) بوضوح قبل الانسداد وبعده. أكد التحليل المورفولوجي و العنصري بواسطة SEM-EDX حدوث تآكل قطب AI بعد الاستخدام في التجارب. كما كشف هذا التحليل مع التحليل بحيود الاشعة السينية (XRD) عن مكونات الخثارة المتحصل عليها وأكد كذلك تكوين المركب المسؤول على تخثير المادة العضوية $(Al(OH)_3)$.

و في الواقع ، أدى استخدام قطب AI (كأنود) في خلية الـ EC إلى زيادة معدل إزالة الـ MO بشكل كبير وبالتالي تقليل المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED. وهذا يؤدي كذلك إلى الحد من ظاهرة انسداد الـ MEA و تكثيف إنتقال أيونات الملح المعدني. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت هذه الدراسة أيضًا أن زيادة كثافة التيار المطبق في عملية الـ EC يزيد من كفاءة تخثر الملوث العضوي (MO). يزداد معدل إزالة الملوث العضوي إلى 97.83% مع زيادة التركيز من 5 إلى 25mg.L^{-1} بعدها يتناقص إلى غاية 87% تقريباً عند التركيز 100 mg.L^{-1} . تساهم الاملاح التي تحتوي على شوارد Cl^- في تعزيز من تخثير الملوث العضوي (MO) كما ان الاملاح التي ناقلتها كبيرة تعمل على التقليل من المقاومة الكهربائية لخلية الـ ED. تُساهم قيم pH الحمضية (بين 2.5 و 3.5) و القيم القلوية (8.5 و 12.5) بشكل كبير في تقليل من تخثير الملوث العضوي (MO) ، حيث تم تحقيق تخثر شبه كامل للميثيل البرتقالي عند الـ pH الطبيعي للمحلول (6).

الكلمات المفتاحية: كهرودياليز تقليدي ، تخثير كهربائي ، قطب AI ، الميثيل البرتقالي و تحلية المياه.

Abstract:

The aim of this study is to apply a hybrid technique that combines conventional electrodialysis (ED) and electrocoagulation (EC). This hybrid technique is applied for treating a solution containing methyl orange (MO) as an organic pollutant and mineral salt, with a particular focus on the membrane fouling reduction.

FT-IR analysis clearly revealed differences in the chemical structure of the anion exchange membrane (AEM) before and after fouling. SEM-EDX analysis confirms the corrosion of the Al electrode after use in experiments. This analysis, along with XRD analysis, also revealed the composition of the resulting coagulate and confirmed the formation of the compound responsible for organic matter coagulation ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

In fact, the use of an Al electrode (anode) in the EC cell significantly increased the MO removal rate, thus reducing the electrical resistance of the ED cell. This also led to the reduction of AEM fouling and the intensification of the transfer of mineral salt ions. In addition, this study also showed that increasing the applied current density in the EC process increases the efficiency of organic pollutant (MO) coagulation. The MO removal rate increased to 97.83% with an increase in concentration from 5 to 25 mg/L, then decreased to approximately 87% at a concentration of 100 mg/L. Mineral salts containing Cl^- ions contribute to the enhancement of MO coagulation. Also, salts having high conductivity reduce the electrical resistance of the ED cell. Acidic pH values (between 2.5 and 3.5) and alkaline pH values (8.5 and 12.5) significantly reduce the coagulation of the organic pollutant (MO), as almost complete coagulation of methyl orange was achieved at the natural pH of the solution (6).

Keywords : Conventiennel electrodialysis, Electrocoagulation, Al electrode, methyl orange and desalination.

Résumé:

L'objectif de cette étude est de mettre en œuvre une technique hybride combinant l'électrodialyse (ED) traditionnelle et l'électrocoagulation (EC) pour traiter une solution contenant du méthyl orange (MO) en tant que polluant organique et un sel minéral. L'accent sera mis en particulier sur la réduction du phénomène de colmatage des membranes.

L'analyse IR-TF a permis clairement d'identifier la différence de structure chimique de la membrane échangeuse d'anions (MEA) avant et après le colmatage. L'analyse morphologique et élémentaire par SEM-EDX a confirmé la corrosion de l'électrode d'Al après utilisation dans les expériences. Cette analyse, ainsi que l'analyse par DRX, a révélé la composition du coagulat obtenu et a également confirmé la formation du composé responsable de la coagulation du MO ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

En effet, l'utilisation d'une électrode en Al (anode) dans la cellule d'EC a considérablement augmenté le taux d'élimination du MO, réduisant ainsi la résistance électrique de la cellule d'ED. Cela permet également de limiter le phénomène de colmatage de la MEA et d'intensifier le transfert des ions du sel minéral. De plus, cette étude a également montré qu'une augmentation de la densité de courant appliquée dans le processus d'EC augmente l'efficacité de la coagulation du polluant organique (MO). Le taux d'élimination du polluant organique augmente à 97,83 % lorsque la concentration passe de 5 à 25 mg.L^{-1} , puis diminue pour atteindre environ 87 % à une concentration de 100 mg.L^{-1} . Les sels contenant des ions Cl^- contribuent à renforcer la coagulation du polluant organique (MO), tandis que les sels à haute conductivité réduisent la résistance électrique de la cellule d'ED. Les valeurs de pH acides (entre 2,5 et 3,5) et alcalines (entre 8,5 et 12,5) contribuent fortement à réduire la coagulation du polluant organique (MO). En outre, une coagulation quasi-totale du méthyle orange est obtenue au pH naturel de la solution (6).

Mots-clés : Electrodialyse conventionnelle, Electrocoagulation, Electrode Al, Méthyle orange et dessalement.

المقدمة العامة

إن نسبة تلوث المياه من مصادر مختلفة مثل الصناعة والزراعة في زيادة مستمرة ، كما يؤدي كذلك كل من النمو السكاني المتزايد والتغيرات المناخية إلى تدهور نوعية المياه وكميتها. و لهذا تُعتبر معالجة المياه المستعملة أداة فعالة لإدارة موارد المياه.[1]

في السنوات القليلة الماضية، تم إقتراح العديد من عمليات معالجة المياه العادمة التي من شأنها تمكين إعادة استخدام هاته المياه، مع التركيز بشكل خاص على تقليل النفايات الناتجة عن هذه المعالجة (على سبيل المثال تحسين أداء العملية، استعادة المواد الناتجة ... إلخ) ومعالجة النفايات الخطرة (على سبيل المثال من صناعات التشطيب السطحي، تدمير المذيبات العضوية و غيرهم). تستخدم بعض هذه العمليات الكيمياء و الكهرباء معا و تسمى التقنيات الكهروكيميائية. على الرغم من وجود العديد من التطبيقات الراسخة لهاته التقنيات في مجال معالجة المياه، فقد أدت الأبحاث الحديثة إلى توسع كبير في الاستخدامات المحتملة للكهروكيمياء مع تطورات مستقبلية مثيرة.[2]

تعتبر تقنية الكهرودياليز (Electrodialysis) إحدى التقنيات الكهروكيميائية المتقدمة و المستخدمة في تنقية ومعالجة المياه الملوثة و المياه المالحة، ولكنها تواجه تحديات صعبة و عويصة من شأنها أن تحد من فعالية هاته التقنية. أحد أهم هاته التحديات هو انسداد الأغشية الأيونية خلال عملية المعالجة و الناتج 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 إنتقال الأيونات من خلاله، مما يؤدي بعد ذلك إلى التقليل من كفاءة العملية و زيادة استهلاك الطاقة الكهربائية. لذلك، كان من الضروري جدا البحث عن حلول ناجعة ومضمونة لتقليل مشكلة الانسداد هذه. من ضمن الحلول المقترحة في الكثير من الأعمال البحثية السابقة هي اقتران عملية الكهرودياليز مع إحدى تقنيات المعالجة الأخرى.[3]

ترتكز هذه الدراسة على الجمع بين عمليتين كهروكيميائيتين وهما الكهرودياليز (Electrodialysis) (ED) و التخثير الكهربائي (Electrocoagulation) (EC) من أجل معالجة مياه مالحة و ملوثة في نفس الوقت بالملوثات العضوية. حيث كان الهدف الأساسي هو تقليل انسداد الأغشية الأيونية بواسطة المادة العضوية و تعزيز فصل أيونات الأملاح أثناء عملية تحلية المياه المالحة. فتم إستعمال الميثيل البرتقالي كنموذج للمركب العضوي الملوّث و الذي يعتبر ملوثًا ضارًا للبيئة و يستخدم على نطاق واسع في مختلف الصناعات. أما بهدف تطبيق و متابعة عملية التحلية فقد تم إستعمال ملح كلوريد الصوديوم

(NaCl) في أغلب الحالات. يتم تنفيذ عملية التخثير الكهربائي (EC) على قطب كهربائي من الالمنيوم (Al). حيث يتم استخدام هذا النوع من الأقطاب الكهربائية على نطاق واسع في عمليات تخثير المركبات العضوية مثل الأصباغ وغيرها.

العمل البحثي المعروف في هذه المذكرة مقسم إلى قسمين أساسيين. ففي قسم أول يتم إثبات فعالية اقتران تقنيتي الـ ED مع EC (ED-EC) ، أما القسم الآخر فهو مسخر لدراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية مثل كثافة التيار المطبق، تركيز الميثيل البرتقالي ، ونوعية و تركيز الملح و كذا pH المحلول المعالج. وبناء على ذلك، تتألف هاته المذكرة من ثلاثة فصول كالآتي :

- ❖ **الفصل الأول:** يحتوي على لمحة نظرية عامة عن تقنيتي ED و EC واقترانهما.
- ❖ **الفصل الثاني:** يُعرض فيه البروتوكولات التجريبية المختلفة وأساليب التحليل والتوصيف المستخدمة في هذا العمل.
- ❖ **الفصل الثالث:** يُعنى بعرض ومناقشة أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها.

-
- [1] A. Deghles and U. Kurt, "Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 104, pp. 43-50, 2016.
- [2] A. Bernardes, M. A. S. Rodrigues, and J. Z. Ferreira, *Electrodialysis and water reuse*. Springer, 2016.
- [3] C. Casademont, "Approche des phénomènes de colmatage en électrodialyse dans l'industrie laitière: étude à l'aide de solutions modèles," 2008.

الجزء النظري

الفصل I:

عموميات حول الكهرودياليز و
التخثير الكهربائي

تمهيد

تعتبر الطرق الكهروكيميائية المستعملة لمعالجة مياه الصرف الصحي غير مكلفة وصديقة للبيئة. أهم الطرق الكهروكيميائية المستخدمة لإزالة المعادن و بعض المواد العضوية هي التخثير الكهربائي electrocoagulation ، الترسيب الكهربائي electrodeposition ، التعويم الكهربائي electroflotation، الكهرودياليز electrodialysis ، و الأكسدة الكهروكيميائية electrooxidation. تم استخدام هذه الطرق لمعالجة مخلفات الصناعات المختلفة، مثل الدباغة، والطلاء الكهربائي، وتجهيز المنسوجات و غيرهم.[1]

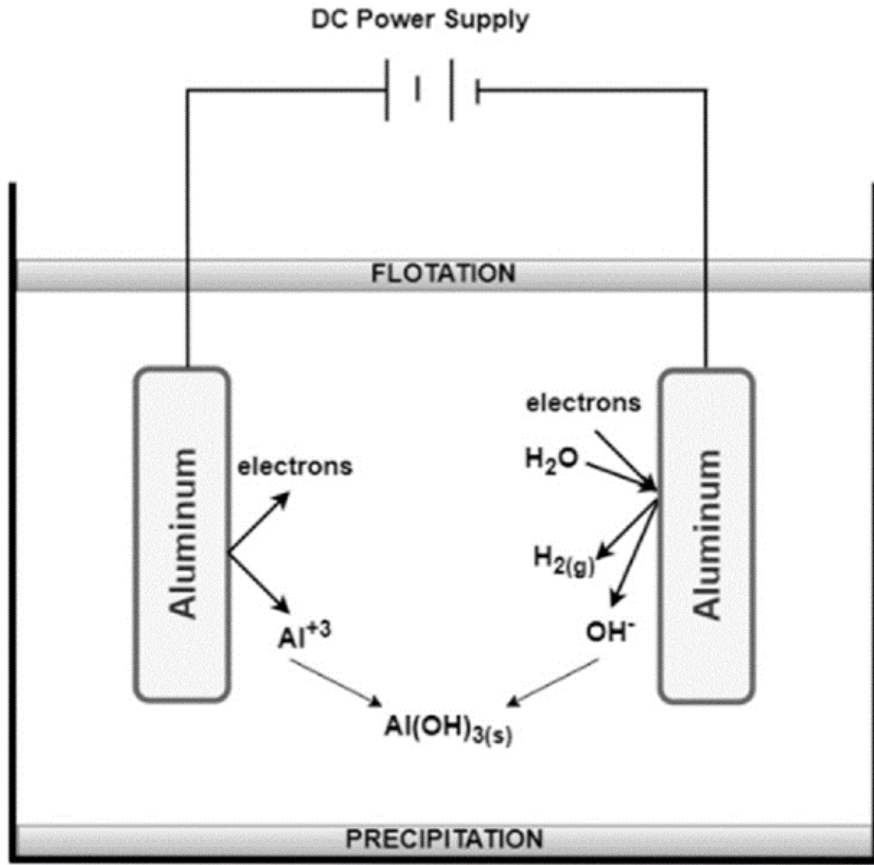
1.I التخثير الكهربائي (Electrocoagulation)**1.1.I نبذة تاريخية**

كثقتية معتمدة في معالجة المياه، تتمتع الـ EC بتاريخ طويل. حيث تم اقتراح هاته التقنية لأول مرة في لندن عام 1889 وتم استخدامها في محطة معالجة مياه الصرف الصحي لمدة عشر سنوات . في عام 1906، اخترع A. E. Dietrich وحصل على براءة اختراع لتقنية EC لمعالجة مياه قاع السفينة. وبالمثل، في عام 1909، في الولايات المتحدة الأمريكية، تم منح براءة اختراع لـ J.T Harries لتقنية التحليل الكهربائي باستخدام الألومنيوم (Al) و الحديد (Fe) كأقطاب كهربائية لمعالجة مياه الصرف الصحي. ومع ذلك، لم يتم ممارسة EC على نطاق واسع لمعالجة المياه في ذلك الوقت بسبب ارتفاع تكلفة الطاقة. بدأت تقنية الـ EC تكتسب أهمية بعد كفاءتها المثبتة، مقارنة بالتخثير الكيميائي التقليدي، في إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه الجوفية و المياه السطحية. لم يكن لها إستعمال واسع إلا في عام 1984 حيث تم استخدام الـ EC لمعالجة كميات كبيرة من مياه العادمة في الولايات المتحدة الأمريكية.[2]

2.1.I تعريف

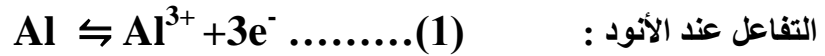
التخثير الكهربائي EC هو الإنتاج الكهروكيميائي لعوامل زعزعة الاستقرار التي تؤدي إلى تحييد الشحنة الكهربائية لإزالة الملوث. بمجرد شحنها، ترتبط الجسيمات معاً مثل المغناطيس الصغير لتشكيل كتلة. لقد أثبتت هذه العملية فعاليتها في إزالة الملوثات من الماء وتتميز بتقليل إنتاج الحمأة (مادة لزجة كثيفة تتكون من رواسب عضوية)، وعدم الحاجة إلى استخدام المواد الكيميائية، وسهولة التشغيل.[3]

3.1.I مبدأ عمل تقنية التخثير الكهربائي



الشكل I.1: رسم تخطيطي لنظام EC.

تحدث ظاهرة الـ EC عندما تحدث تفاعلات كهروكيميائية على الأنود والكاثود، كما أن تفاعلات المحلول تلعب أيضاً دوراً مهماً في العملية، كما هو موضح في التفاعلات (1) - (3).



يمكن تحديد الخطوات التالية: (1) أكسدة الأنود، حيث يتم توليد الكاتيونات المعدنية (Fe^{3+} أو Al^{3+}) ، (2) يتم إرجاع الماء في الكاتود، مما ينتج عنه إنطلاق غاز الهيدروجين و تشكل أيونات الهيدروكسيد؛ (3) تفاعلات المحلول، حيث تتفاعل أيونات المعادن مع الهيدروكسيد لتكوين مركبات (معقدات) هيدروكسيد الألمنيوم، والتي تمتص الملوثات، وتشكل ما يسمى بالخبثارة و هي عبارة عن تكتلات رغوية لزجة ، ويمكن بعد ذلك فصلها عن طريق عمليات الترسيب أو التعويم.

وبالتالي، يعمل مفاعل التخثير الكهربائي بشكل أساسي كمفاعل جرعات كهروكيميائي يتم فيه التحكم في إضافة أيونات الـ Al أو الـ Fe وتنتج أيونات المعادن تراكماً غروائياً (تتكون من جزيئات مجتمعة على شكل جسيمات صغيرة مشحونة بشحن كهربائية) تؤدي إلى زيادة الحجم وتكوين الكتلة. في حالة توليد الفقاعات، إذا كان التيار المطبق منخفضاً، يكون كمية الفقاعات (الغازات) صغيرة ، مما يؤدي إلى ترسب الخبثارة. أما مع ارتفاع التيارات المطبقة يزداد توليد الفقاعات وبالتالي فإن الجمع بين زيادة التجميع وإنتاج الفقاعات يجعل التعويم آلية الإزالة الأساسية للخبثارة. [4]

4.1.I تطبيقات التخثير الكهربائي EC

يقدم هذا الفرع لمحة عامة عن إمكانية تطبيق الـ EC في معالجة مختلف أنواع المياه و المياه العادمة. يمكن تقسيم تطبيقات تقنية التخثير الكهربائي على ستة أنواع رئيسية من المياه و هي: [5]

❖ **1 المياه التي تحتوي على المعادن الثقيلة:** يتم تصريف المعادن الثقيلة من العديد من الصناعات، وتعد مياه العادمة التي تحتوي على المعادن الثقيلة صعبة المعالجة لأنها غير قابلة للتحلل البيولوجي وبعض المعادن سامة. المعادن الثقيلة: تشمل الكاديوم والكروم والزنك والرصاص والزرنيخ.

❖ **2 مياه عادمة ناتجة عن صناعة الدباغة والمنسوجات:** مياه الصرف الصحي من صناعة الدباغة والمنسوجات ملوثة بشدة بالمواد العضوية والكروم وأنواع مختلفة من الأصباغ. الكروم وحده يمثل مصدر قلق كبير لأنه قد يتأكسد إلى Cr^{6+} ، وهو مادة مسرطنة وسامة. يؤدي وجود الأصباغ أيضاً إلى جعل جودة المياه رديئة للغاية من خلال منع مرور ضوء الشمس ؛ ومن المعروف أيضاً أنه شديد الثبات والسمية وقد يقاوم التحلل الكيميائي والبيولوجي.

- ❖ 3 مياه عادمة ناتجة عن صناعة الأغذية: تستهلك صناعة الأغذية كميات أكبر من المياه لكل طن من المنتج مقارنة بالصناعات الأخرى. توجد ملوثات مختلفة في المياه المستعملة الناتجة من صناعة الأغذية اعتمادًا على القطاع، ولكن الخصائص العامة لهاته المياه هي قابليتها العالية للتحلل البيولوجي وغير سامة مع ارتفاع المواد الصلبة المعلقة، و مختلف المواد العضوية. في حالة صناعة تجهيز اللحوم، فإن اللون والزيت والشحوم من المخاوف الأخرى.
- ❖ 4 مياه عادمة ناتجة عن صناعة الورق: تستهلك صناعة الورق كميات كبيرة من المياه وعادة ما يكون المصب أسود اللون وملينًا باللجنين، المواد العضوية، المواد الصلبة العالقة والزرنيخ.
- ❖ 5 مياه عادمة ناتجة عن المصافي: تشمل مياه العادمة المتولدة من مصافي البترول وصناعات البتروكيماويات. عادة ما تحتوي على مستوى عالٍ من الهيدروكربونات العطرية والأليفاتية، والمواد الكيميائية، والمواد الصلبة الذائبة، BOD و COD .
- ❖ 6 مياه عادمة ناتجة عن الصناعات البترولية : هاته المياه هي أكبر منتج من حيث الحجم و ينتج من صناعة النفط والغاز. على الرغم من أن تركيبة هاته المياه تعتمد على طبيعة الهيدروكربون المنتج، والخصائص الجيولوجية للحقل، وطريقة الاستخراج، إلا أنها عادة ما تكون مالحة جدًا وتحتوي على ملوثات مختلفة بما في ذلك المواد الكيميائية الإنتاجية، والزيوت الذائبة، والغازات الذائبة والمعادن المختلفة.

5.1.I العوامل المؤثرة على عملية التخثير الكهربائي EC

من المعروف أن العديد من العوامل لها تأثير كبير على كفاءة أي تقنية كيميائية أو كهروكيميائية كالـ EC وقدرتها على إزالة الملوثات بمختلف أنواعها ، حيث أن أهم هاته العوامل هي : [6]

- ❖ نوعية الأقطاب الكهربائية
- ❖ الأسس الهيدروجيني (pH) للمياه المعالجة
- ❖ كثافة التيار الكهربائي المطبق
- ❖ نوعية وتركيز الكهروليت الداعم
- ❖ تفاعلات التخثير الكهربائي

6.1.I إيجابيات و سلبيات تقنية التخثير الكهربائي [7]**1.6.1.I الإيجابيات**

- ❖ يعالج المياه الصالحة للشرب والمياه المستعملة
- ❖ يدمج الأكسدة والتخثير والترسيب (مما يؤدي إلى الحد الأدنى من التكلفة)
- ❖ انخفاض الحاجة إلى استعمال المواد الكيميائية (استبدالها بأقطاب معدنية و طاقة كهربائية)
- ❖ تكلفة تشغيل منخفضة
- ❖ تقليل مخاطر التلوث الإضافي
- ❖ تكوين حملي ضئيل
- ❖ بدون أجزاء متحركة
- ❖ احتياجات طاقة منخفضة
- ❖ يمكن استخدام الطاقة الشمسية

2.6.1.I السلبيات

- ❖ تآكل الأقطاب الكهربائية بمرور الوقت
- ❖ ضرورة استخدام مياه ذات ناقلية كهربائية عالية
- ❖ عدم وجود تصميم منتظم للمفاعلات

2.I الكهرودياليز (Electrodialysis)**1.2.I نبذة تاريخية**

على الرغم من أن الاستخدام الصناعي الواسع النطاق لتقنية الكهرودياليز ED بدأ منذ حوالي 20 عامًا، إلا أن مبدأ العملية معروف منذ حوالي 100 عام. بدأ تطوير عمليات الأغشية الكهربائية في عام 1890 بأعمال Ostwald ، الذي درس خصائص الأغشية شبه النفاذة واكتشف أن الغشاء غير نفوذ لأي

إلكتروليت إذا كان غير نفوذ إما لكاتيوناته أو أنيوناته. لتوضيح ذلك، افترض وجود ما يسمى "جهد الغشاء" عند حدي الغشاء والمحلول نتيجة لاختلاف التركيز. في عام 1911، أكد دونان هذه الفرضية لحدود غشاء تبادل الأيونات والمحلول المحيط به. [8]

2.2.I تعريف

ED هي تقنية تقليدية تُستخدم لنقل وفصل وتركيز الأيونات عبر أغشية مبادلة للأيونات بواسطة تطبيق حقل كهربائي. في هذه العملية، يتم تحويل الطاقة الكهربائية المضافة إلى حركة أو هجرة الأيونات وفقاً لشحنتها الكهربائية عبر نظام من أغشية مبادلة للأيونات. عندما يتم تطبيق مجال كهربائي عمودي على الأغشية، يتم إنتقال الأنيونات نحو القطب الموجب (الأنود) والكاتيونات نحو القطب السالب (الكاتود) مجتازة الأغشية المبادلة للأيونات و بذلك تحدث عملية الفصل لهاته الأوساط الكيميائية (الأيونات). [9]

3.2.I الأغشية المبادلة للأيونات

أغشية التبادل الأيوني أو المبادلة للأيونات (IEMs) (Ion-exchange membranes) هي أغشية كثيفة مصنوعة من مواد عضوية بوليمرية تحتوي على مجموعات وظيفية مشحونة مثبتة عليها وأيونات متحركة ذات شحنة معاكسة (الأيونات المعاكسة).

تسمح أغشية التبادل الأيوني بمرور الأيونات ذات الشحنة المعاكسة بينما تمنع مرور الأيونات ذات الشحنة المشابهة، والتي لها نفس إشارة الشحنات الثابتة. أو المثبتة على الغشاء. و نميز نوعين رئيسيين من أغشية التبادل الأيوني :

❖ أغشية تبادل الكاتيونات (CEMs) (Cation-exchange membranes) : وهي التي

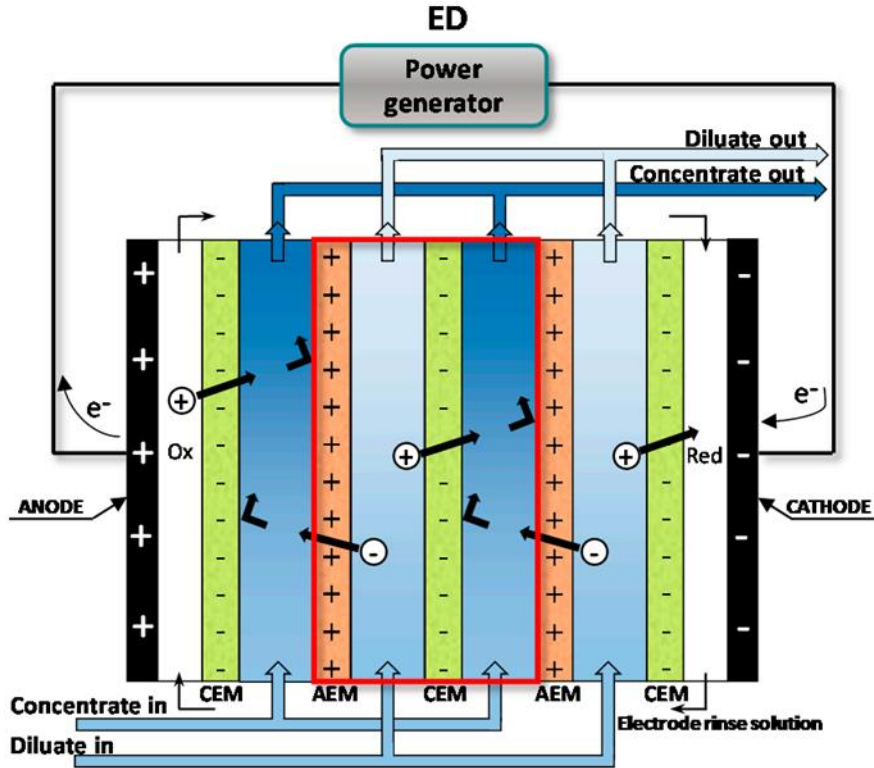
تسمح بإنتقال أو بمرور الكاتيونات حيث تحتوي على مجموعات ثابتة سالبة مثل SO_3^- و COO^- و PO_3^{2-} و PO_3H^- و $C_6H_4O^-$.

❖ أغشية تبادل الأنيونات (AEMs) (Anion-exchange membranes) : وهي التي تسمح

بإنتقال أو بمرور الأنيونات حيث تحتوي على مجموعات ثابتة موجبة مثل: NH_3^+ و NH_2^+ و NR_2H^+ و NR_3^+ و PR_3^+ و SR_2^+ .

كما أن هناك نوع آخر غير مستعمل بكثرة و الأغشية ثنائية القطب (Bipolar membranes) (BPMs)، حيث تتكون هاته الأغشية من طبقة تبادل أنيونات متداخلة مع طبقة تبادل كاتيونات. [10]

4.2.I مبدأ عمل الكهرودياليز (ED)



الشكل 2.I: رسم تخطيطي لنظام ED.

يعتمد المبدأ الكهربائي للكهرودياليز على فرق الجهد الكهربائي المطبق عبر قطبين (الأنود و الكاتود) و سلسلة متناوبة من أغشية تبادل الكاتيونات و الأنيونات موضوعة بين هاذين القطبين. يدخل المحلول المراد معالجته والذي يحتوي على أيونات موجبة وسالبة إلى حجرات جهاز الكهرودياليز أي تكون هاته المحلول في تلامس مباشر مع هاته الأغشية التي يتم تطبيق جهد عليها، مما يتسبب في انتقال و إتجاه الأيونات نحو أقطابها عبر هاته الأغشية.

تسمح أغشية تبادل الكاتيونات بانتقال الكاتيونات ولكنها تمنع إنتقال الأنيونات. وبالمثل، تسمح أغشية تبادل الأنيونات بانتقال الأنيونات ولكنها تمنع إنتقال الكاتيونات. كما يتم كذلك تدوير محلول كهروليتي حول الأقطاب الكهربائية للحفاظ على توصيل التيار عبر مجموعة الأغشية مع منع أيونات أخرى تآكلية محتملة للمحلول المغذي من ملامسة الأقطاب. [1]

5.2.I تطبيقات الكهرودياليز (ED)

لقد شهد تطبيق تقنية الـ ED معدل نمو يبلغ حوالي 15 % على مدار السنوات الخمس عشرة الماضية في كثير من الصناعات. [11] ومن أهم تطبيقاته الصناعية في بعض المجالات نذكر منها التالية :

❖ تحلية المياه المالحة ومياه البحر

❖ إنتاج ملح الطعام

❖ صناعة الألبان

❖ صناعة النبيذ

❖ صناعة عصير الفاكهة

❖ صناعة السكر

❖ الصناعات الغذائية الأخرى

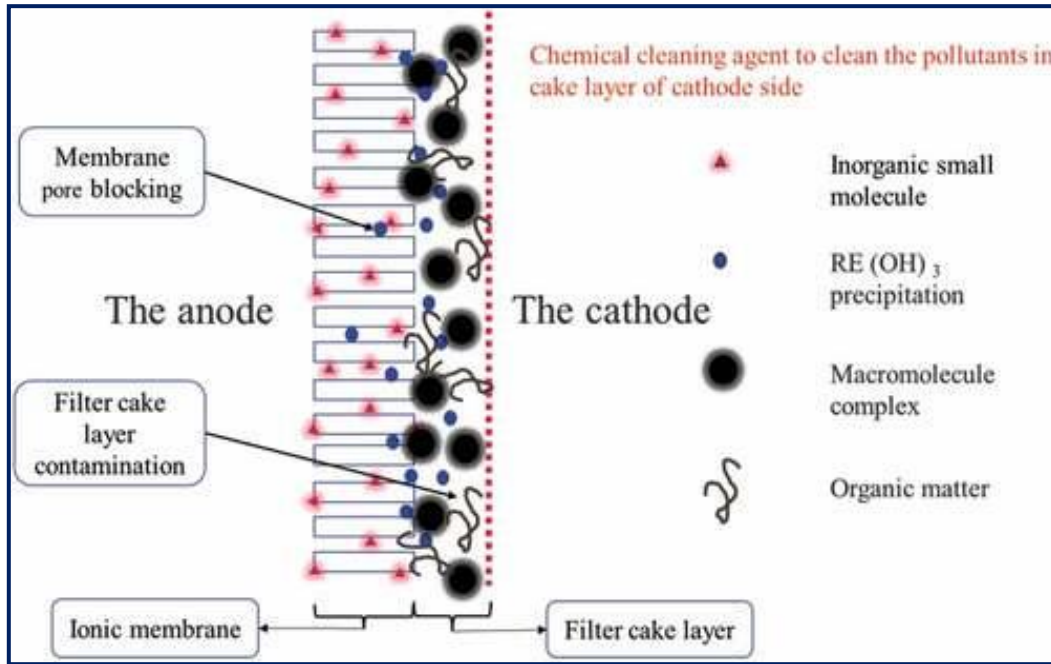
6.2.I تلوث الأغشية الأيونية

تتعرض أغشية الـ ED للتدهور بسبب ترسب المواد العضوية و المواد العالقة في المحلول المغذي على أسطح الغشاء لتكون طبقات عازلة. تتم إزالة الجسيمات الصغيرة المعلقة في المحلول المغذي عادةً باستخدام تقنيات أخرى مثل الترشيح الرملي أو الترشيح الغشائي أو ترشيح راسب التخثير وما إلى ذلك. ومع ذلك، قد تمر الجسيمات الصغيرة للغاية عبر المرشح وتدخل إلى جهاز ED وترسب على الأغشية.

يعتبر كذلك التلوث العضوي للأغشية المبادلة للأيونات أحد المشاكل الرئيسية في تقنية الـ ED ، حيث يحدث ذلك بسبب ترسب هاته المواد العضوية كالغرويات على الأغشية. ونظرًا لأن معظم الغرويات الموجودة في المياه الطبيعية مشحونة سالبة، فإن أغشية تبادل الأنيونات هي التي تتأثر في أغلب الأحيان.

يمكن للأنيونات العضوية مثل الهيومات، على وجه الخصوص، أن تترسب على أغشية تبادل الأيونات على شكل حمض الهيوميك وتسبب زيادة حادة في المقاومة الكهربائية. يمكن للتنظيف الميكانيكي والمعالجة بقواعد وأحماض مخففة أن تعيد بشكل عام الخصائص الأصلية للأغشية.

والأشد خطورة هو إنسداد الأغشية بالأنيونات العضوية صغيرة الحجم بما يكفي لاختراق الأغشية، ولكن حركتها الكهربائية منخفضة للغاية بحيث تبقى عملياً داخل الغشاء، مما يتسبب في زيادة كبيرة في مقاومة الغشاء. كما أن بعض المنظفات (Tensioactifs) قد تكون أيضاً سبب في هذا النوع من الإنسداد، والذي يصعب التعامل معه للغاية ومن الأفضل تجنبه عن طريق المعالجة الأولية المناسبة لمحلول التغذية. [8]



الشكل 3.I: رسم تخطيطي يوضح انسداد الاغشية الايونية

7.2.I العوامل المؤثرة على عملية الكهرودياليز (ED)

على سبيل المثال إسترداد المعادن بواسطة تقنية الـED يعتمد على إجراءات المعالجة وتعقيد الجهاز والتحكم المعلماتي بغشاء التبادل الأيوني ومن أكثر العوامل المؤثرة على إزالة المعادن نذكر : [12]

❖ التيار والجهد المطبقان

❖ درجة الحرارة

- ❖ معدل التدفق
- ❖ تركيز المعادن
- ❖ خصائص الغشاء ED
- ❖ تأثير PH

I. 3 بعض الدراسات السابقة التي تجمع بين عمليتي الكهرودياليز و التخثير الكهربائي

I.13. من أجل معالجة مياه مستعملة في الدباغة [13]

تستند دراسة أنجزت من طرف (Deghles and Kurt 2016) على التحقيق في أداء عمليتي الكهرودياليز و التخثير الكهربائي الهجينتين لإزالة COD و $\text{NH}_3\text{-N}$ و Cr واللون من مياه مستعملة في المدابغ. ففي هاته الدراسة تم تحليل تأثيرات كثافة التيار ووقت التحليل الكهربائي لتحسين عملية التخثير الكهربائي باستخدام إلكترودات Al أو Fe. في التخثير الكهربائي الأمثل ثم تم دمج عملية الـ EC المحسنة مع الكهرودياليز (ED) لمعالجة مياه مستعملة في المدابغ ، وتبين أن العملية الهجينة قادرة على تعزيز جودة هاته المياه. في حالة المياه المعالجة بـ EC بإستعمال أقطاب الـ Al، كانت عملية ED فعالة حيث كانت كفاءة إزالة COD و $\text{NH}_3\text{-N}$ و Cr و اللون هي 92 و 100 و 100 و 100% على التوالي مما يقابل قيمة موصلية 0.371 ms.cm^{-1} في 45 min. وفي حالة المعالجة بـ EC على إلكترودات الـ Fe ، كانت عملية ED فعالة حيث كانت كفاءة إزالة COD و $\text{NH}_3\text{-N}$ و Cr واللون 87 و 100 و 100 و 100% على التوالي مما يقابل قيمة موصلية 1.5 ms.cm^{-1} في 75 min. من الجدير بالذكر أن النفايات التي تمت معالجتها باستخدام تقنيات ED-EC مجتمعة تقدم قيمًا متشابهة جدًا لنفس المعاملات التي تقدمها مياه التغذية العادية. Deghles and U. Kurt,

2.3.I من أجل إزالة الزرنيخ و النحاس من المياه العادمة الصناعية [9]

تتولد خلال عمليات صهر النحاس مياه المستعملة حمضية تحتوي على ملوثات غير عضوية مثل الزرنيخ والنحاس و غيرها. عادةً ما تتم معالجة المياه المستعملة هذه باستخدام الطرق الفيزيائية والكيميائية دون استعادة النحاس. يقدم الكهرودياليز عملية بديلة تسمح باستعادة أيونات النحاس. بالإضافة إلى ذلك، عند تطبيق التجميع الكهربائي لإزالة الزرنيخ من مياه الصرف، يتم الحصول على رواسب نهائية أكثر استقرارًا وبحجم أقل.

يبحث العمل المقدم من طرف (Hansen *et al.*, 2023) في تطبيق عملية مشتركة تجمع بين الكهرودياليز والتخثير الكهربائي لتحقيق هدفين أساسيين : 1- استعادة النحاس (Cu) و 2- ترسيب وإزالة الزرنيخ بشكل متزامن ، وذلك باستخدام مياه مستعملة إصطناعية تحاكي المياه المستعملة الناتجة عن صهر النحاس. أظهرت الدراسة أنه يمكن إزالة وفصل النحاس والزرنيخ بواسطة جزء الكهرودياليز ، كما تم التحقق من فعالية التخثير الكهربائي للزرنيخ. باستخدام الكهرودياليز ، كانت نسبة إزالة الزرنيخ والنحاس %67 و %100 على التوالي، بينما تمكنت عملية التخثير الكهربائي من ترسيب وإزالة %82 من الزرنيخ المتبقي بعد عملية الكهرودياليز. كانت التركيزات الأولية للنحاس والزرنيخ حوالي 1 mg.l^{-1} و 815 mg.l^{-1} على التوالي. تبين هاته الدراسة كذلك أن التيار الكهربائي الأمثل هو 1.36 A وذلك بسبب تحقيق نسب إزالة واستعادة ونسب استهلاك طاقة مقابل كمية نحاس مُزالة خلال زمن أقل، بالمقارنة مع التيار الكهربائي 1.02 A . باختصار، تعتبر العملية المشتركة بين ED و EC أداة واعدة لاستعادة النحاس وإزالة الزرنيخ بشكل متزامن.

3.3.I من أجل إزالة الكروم [14]

تم تحقيق توليد الكهرباء وإزالة الكروم السداسي في وقت واحد و لأول مرة في نظام يجمع بين الكهرودياليز العكسي والتخثير الكهربائي (RED-EC). دفعت الطاقة الناتجة عن تدرج الملوحة إلى إذابة أنود الحديد بدون إدخال كهرباء خارجية لتوليد أيونات Fe^{2+} لتقليل نسبة Cr(VI) والتخثير اللاحق لـ Fe^{3+} لإزالة إجمالي الكروم. أظهرت النتائج أن تقنية RED-EC الهجينة يمكن أن تزيل %99 من

Cr(VI) في مدة 2h وتولد أقصى كثافة طاقة ناتجة تبلغ 0.482 w/m^2 ، عندما كانت نسبة تدرج الملوحة بين محلول التركيز العالي والمنخفض $3/1$ و $300/1$ ، على التوالي.

ولدت نسب تدرج الملوحة العالية جهدًا كهربائيًا كبيرًا جدًا ، مما تسبب في تخميل أنود الحديد عن طريق تكوين طبقة أكسيد الحديد وأدى إلى انخفاض في اختزال Cr(VI) ، بينما إضافة أيونات Cl^- في محلول شطف الأقطاب الكهربائية يمكن أن تقلل التخميل من خلال تآكل الحفر الموجودة على سطح القطب. أدى زيادة معدل تدفق المحلول الملحي وتركيز Cr(VI) الأولي لمحلول شطف القطب إلى استقطاب القطب وتخميله ، وهو ما لم يكن مناسبًا لخفض HC/LC . في النهاية ، أثبتت النتائج المتحصل عليها جدوى استرداد الطاقة لتعزيز إزالة الكروم باستخدام تقنية RED-EC ، وتقدم طريقة جديدة لتنقية المياه مع استغلال الطاقة المتزامن من مياه المستعملة.

I.4.3 من أجل إزالة الميثيل البرتقالي و إنتاج غاز الهيدروجين المتزامنين [15]

تم تصميم نظام اقتران الكهرودياليز العكسي (RED) مع التخثير الكهربائي (EC) الذي يعمل بالطاقة المتدرجة للملوحة (SGE) ودراسته تجريبياً لإنتاج الهيدروجين ومعالجة المياه العادمة الملونة في وقت واحد من طرف (Jia et al., 2023). تم تحقيق تحويل الطاقة عن طريق الهجرة الأيونية (عبر الأغشية) وتفاعل الأكسدة والاختزال (على الأقطاب). تم إذابة قطب الأنود الحديدي كهربائياً و إطلاق أيونات Fe^{2+} (ليتم أكسدتها فيما بعد إلى Fe^{3+}) ، وتم إنتاج أيونات OH^- عند قطب الكاثود ، والتي تم دمجها لتساهم في عملية التخثير. بالإضافة إلى ذلك ، تم إنتاج الهيدروجين عند الكاثود.

كما أنه خلال هاته الدراسة تمت دراسة تأثيرات الأقطاب (السطح والمواد والهيكل) وتدرجات التركيز (من 1:10 إلى 1:250) على صبغة الميثيل البرتقالي (MO) والتحلل وإنتاج الهيدروجين. حيث ظهر أن استخدام قطب الحديد كأنود أكثر فعالية من قطب الألومنيوم لتحلل MO ، ولكن بشكل عكسي لإنتاج الهيدروجين ؛ أما بالنسبة للكاثودات، فإن أكبر معدل لتحلل MO وإنتاج الهيدروجين يتحقق بواسطة قطب شبكة التيتانيوم وقطب لوح التيتانيوم على التوالي عندما يكون تيار العمل ثابتاً عند 0.25 A .

كما أن معدل تحلل ال MO وإنتاج الهيدروجين ينخفضان مع زيادة تدرج التركيز. عندما يتم إجراء التجارب في ظل حالة تيار الدائرة القصيرة، يصل معدل تحلل MO إلى 98.1 % في 70 min عند تدرج التركيز 50:1، والحد الأقصى لإنتاج الهيدروجين هو 294.15 ml.h^{-1} عند معامل التركيز 25:1. وبالإضافة إلى ذلك، لوحظت تطورات العوامل التالية: بما في ذلك تيار RED، ودرجة الحموضة pH للمحلول، وانحلال الأقطاب الكهربائية.

- [1] I. Ali, T. A. Khan, and M. Asim, "Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electro dialysis techniques," *Separation & purification reviews*, vol. 40, no. 1, pp. 25-42, 2011.
- [2] S. Boinpally, A. Kolla, J. Kainthola, R. Kodali, and J. Vemuri, "A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment," *Water Cycle*, vol. 4, pp. 26-36, 2023.
- [3] M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes," *Journal of environmental management*, vol. 90, no. 5, pp. 1663-1679, 2009.
- [4] C. E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, and B. Bilyeu, "Electrocoagulation: Fundamentals and perspectives," in *Electrochemical water and wastewater treatment*: Elsevier, 2018, pp. 61-76.
- [5] D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, and M. J. Al-Marri, "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges," *Journal of environmental management*, vol. 186, pp. 24-41, 2017.
- [6] S. Garcia-Segura, M. M. S. Eiband, J. V. de Melo, and C. A. Martínez-Huitle, "Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, pp. 267-299, 2017.
- [7] D. Ghernaout, A. Alghamdi, and B. Ghernaout, "Electrocoagulation process: A mechanistic review at the dawn of its modeling," *Journal of Environmental Science and Allied Research*, vol. 2, no. 1, pp. 23-31, 2019.
- [8] A. Bernardes, M. A. S. Rodrigues, and J. Z. Ferreira, *Electrodialysis and water reuse*. Springer, 2016.
- [9] H. K. Hansen *et al.*, "Combined electro dialysis and electrocoagulation as treatment for industrial wastewater containing arsenic and copper," *Membranes*, vol. 13, no. 3, p. 264, 2023.
- [10] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, and G. Micale, "Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives," *Membranes*, vol. 10, no. 7, p. 146, 2020.
- [11] M. Fidaleo and M. Moresi, "Electrodialysis applications in the food industry," *Advances in food and nutrition research*, vol. 51, pp. 265-360, 2006.
- [12] J.-M. A. Juve, F. M. S. Christensen, Y. Wang, and Z. Wei, "Electrodialysis for metal removal and recovery: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 134857, 2022.
- [13] A. Deghles and U. Kurt, "Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 104, pp. 43-50, 2016.
- [14] W. Zhang, Y. Zhou, C. Hu, and J. Qu, "Electricity generation from salinity gradient to remove chromium using reverse electro dialysis coupled with electrocoagulation," *Electrochimica Acta*, vol. 379, p. 138153, 2021.
- [15] Y. Jia, X. Wu, S. Xu, Y. Zhang, and Q. Leng, "Methyl orange degradation and hydrogen production simultaneously by a reverse electro dialysis– electrocoagulation coupling system powered by salinity gradient energy," *Energy Conversion and Management*, vol. 276, p. 116550, 2023.

الجزء العملي

الفصل II:

الوسائل و الطرق المستعملة

تمهيد

يعرض هذا الفصل في البداية الأغشية المبادلة للأيونات ثم المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل و كذا الطرق المختلفة المستعملة للتحليل والتوصيف. كما يتطرق هذا الفصل كذلك إلى وصف الأجهزة والبروتوكولات المستخدمة لإنجاز تجارب الـ ED و ED المقترن بـ EC. في النهاية نذكر أيضًا أهم الصيغ و العلاقات الرياضية المستخدمة للتعبير عن النتائج التجريبية المتحصل عليها.

1.II المواد والمنتجات

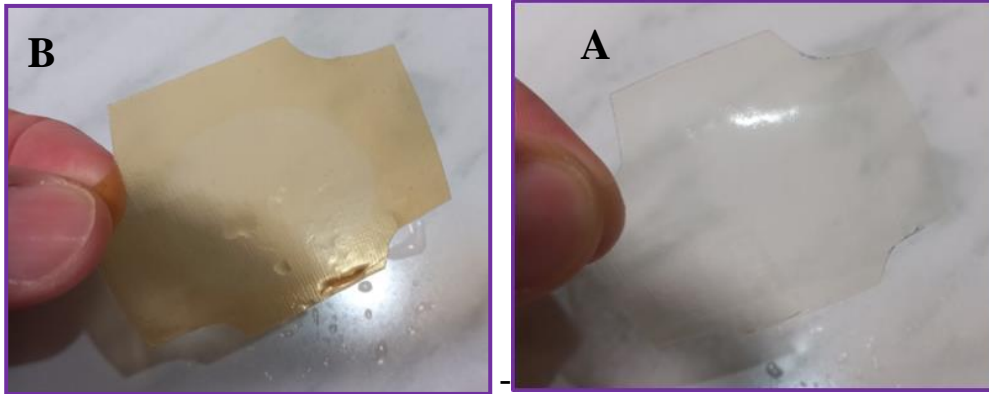
1.1.II أغشية التبادل الأيوني

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

Neosepta CMX (Tokuyama Soda Co, Japan): الغشاء المبادل للكاتيونات.

Neosepta AMX (Tokuyama Soda Co, Japan): الغشاء المبادل للأنيونات.

يظهر الشكل 1.II الأغشية المستعملة ، بينما يقدم الجدول 1.II الخصائص الفيزيائية والكيميائية الرئيسية للأغشية.



الشكل 1.II: الغشاء: (A) تبادل أنيوني AMX و (B) تبادل كاتيوني CMX المستخدم في هذا العمل.

الجدول 1.II: الخصائص الفيزيائية والكيميائية MEIs [1, 2]

Neosepta CMX	Neosepta AMX	الخصائص
CMX	AMX	الرمز
$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NR}_3^+$	المجموعة الوظيفية
1.8-1.5	1.7-1.4	قدرة التبادل (meq.g^{-1})
$0.98 <$	$0.98 <$	عدد النقل
30-25	30-25	محتوى الماء (%)
0.20-0.14	0.18-0.12	السلك (mm)
3.5-2.0	3.5-2.0	المقاومة الكهربائية ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)

2.1.II المعالجة المسبقة للأغشية المبادلة للأيونات

قبل استخدام IEMs، تم معالجتها مسبقاً وفقاً للإجراء التقليدي الذي يتضمن: [3]

- ❖ غمر هذه المواد في محلول NaOH بتركيز 0.5N مع التحريك لمدة 24h.
- ❖ غمرها بعد ذلك في محلول HCl بتركيز 0.5 N لنفس المدة.
- ❖ غسل IEMs جيداً و وضعها في الماء المقطر.

3.1.II غسل و تجديد الأغشية

من أجل غسل و تجديد الأغشية المبادلة للأيونات بعد كل تجربة، تُوضع هاته الأغشية في محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 بتركيز 0.25M مع التحريك لمدة 24h. بعد ذلك، تُغسل الأغشية بالماء المقطر.

4.1.II المواد الكيميائية

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل ذات جودة تحليلية. يوضح الجدول 2.II المنتجات المستخدمة وعلاماتها التجارية. كما أنه تم تحضير جميع المحاليل المائية بالماء المقطر.

الجدول 2.II: المواد الكيميائية

المواد	العلامة التجارية
NaCl	BIOCHEM
KCl	VWR
MgCl ₂	BIOCHEM
H ₂ SO ₄ (96 %)	VWR
NaOH	SIGMA-ALDRICH
Na ₂ SO ₄ (99.9 %)	BIOCHEM
Acetone (100 %)	VWR
Méthyle orange (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S)	Alfa Aesar

5.1.II المحلول المدروس

أتم إنجاز هذا العمل بإستعمال محاليل مُخففة اصطناعية محضرة مخبريا. المحلول المدروس يحتوي من حيث المبدأ على مزيج من الميثيل البرتقالي كمادة عضوية ملوثة وملح معدني و هو ملح كلوريد الصوديوم NaCl الشكل 2.II . تتراوح التركيزات المدروسة من 5 إلى 100 mg/L بالنسبة للميثيل البرتقالي (Methyl orange) ومن 0.05 إلى 0.8 mol/L لـ NaCl.

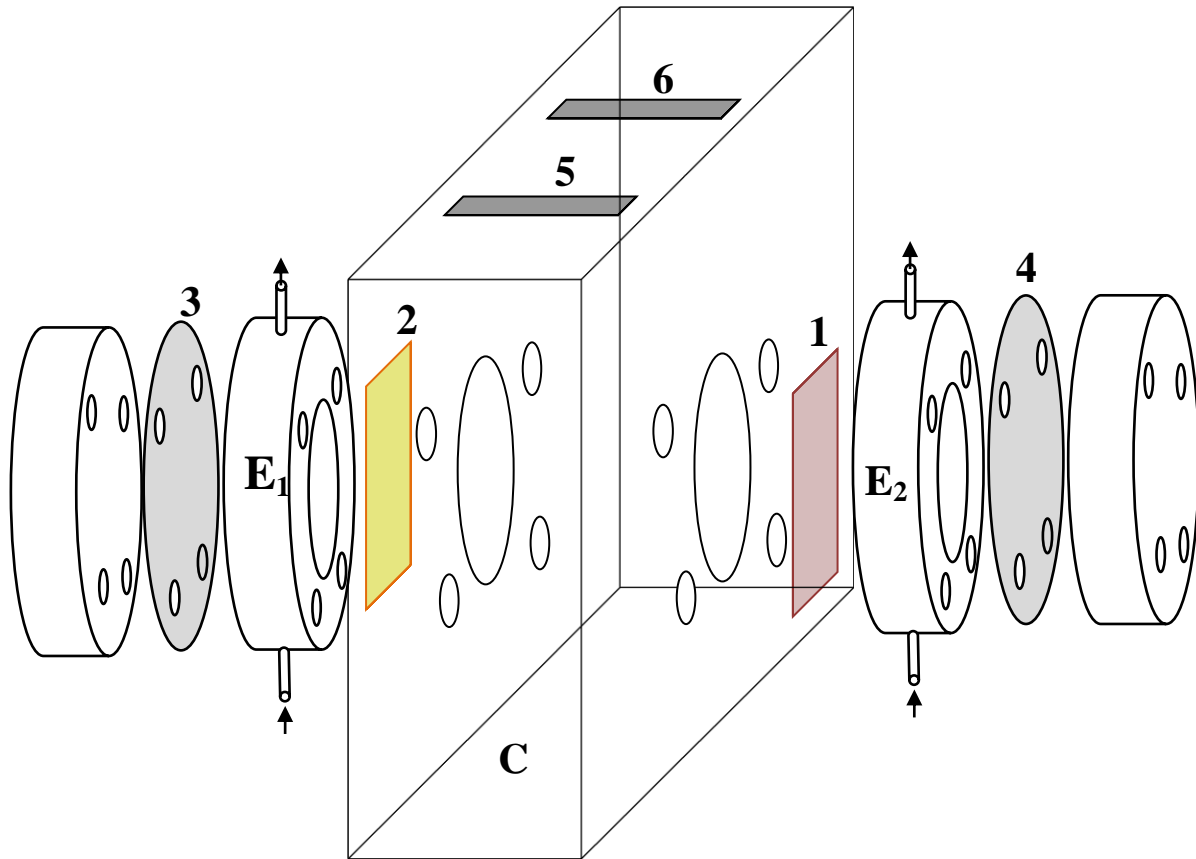


الشكل 2.II: صبغة Methyl orange وملح NaCl.

2.II التركيبات والبروتوكولات التجريبية

1.2.II خلية الكهرودياليز (ED) و الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)

تم إجراء هذا العمل باستخدام خلية ذات تركيبة تسمح بتحقيق عملية الكهرودياليز التقليدية لوحدها أو الجمع بين عمليتي الكهرودياليز و التخثير الكهربائي ، حيث تمت صناعة هاته الخلية في المختبر الشكل 3.II و 4.II .

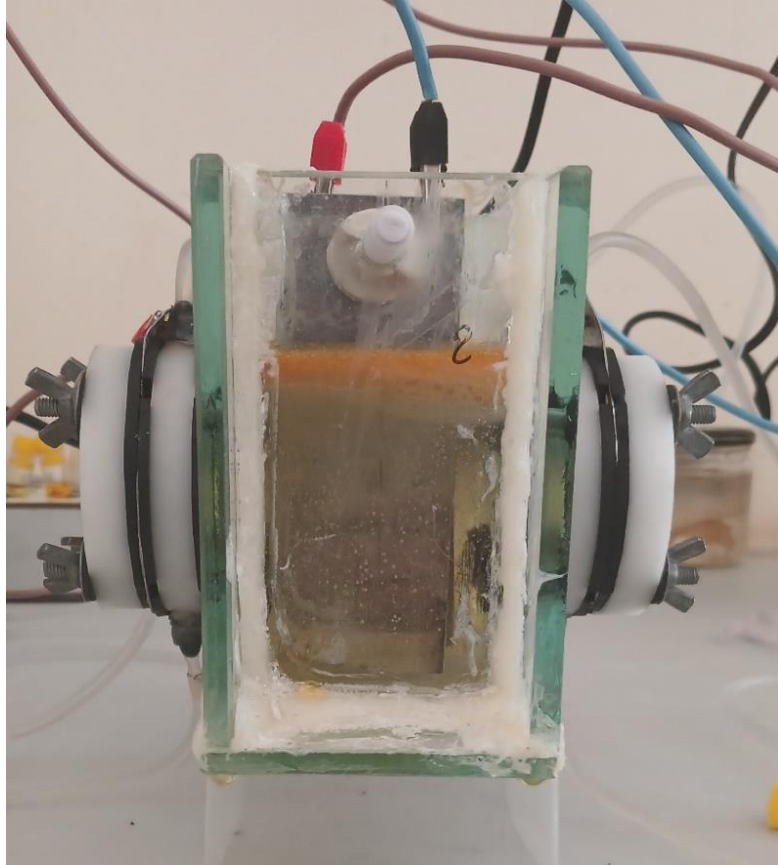


الشكل 3.II: مخطط تمثيلي لخليتي ED و EC

تتكون هاته الخلية أساسا من وعاء مركزي (C) زجاجي مستطيل الشكل مفتوح من الأعلى و ذو قاعدة مساحتها 60 cm^2 ، كما أن إرتفاع هذا الوعاء هو في حدود 10 cm . هذا الوعاء المركزي متصل في طرفيه بحجرتين جانبيتين دائريتين الشكل (E_1 و E_2) مصنوعتين من مادة الـ Plexiglas. هاته الحجرات

لها نفس الأبعاد ، حيث يبلغ قطر وسمك كل حجرة 1.75 و 1.4cm على التوالي و منه يكون حجم كل حجرة جانبية يساوي 13.46 cm^3 . يفصل الحجرتين عن الوعاء المركزي غشائي تبادل أيوني أحدهما أنيوني AEM من نوع AMX و الآخر كاتيوني CEM من نوع CMX. تبلغ المساحة الفعالة لكل غشاء 9.61 cm^2 , وهي مساوية أيضًا لمساحة الأقطاب الكهربائية الجانبية المستعملة في تطبيق الحقل الكهربائي للكهرودبالييز.

و في حالة الجمع بين تقنيتي الـ ED و الـ EC أي ED-EC فإن عملية التخثير الكهربائي تم تحقيقها في الغرفة المركزية و ذلك بغمر قطبين أحدهما (الكاتود) من الإينوكس و الآخر (الأنود) من الألمنيوم. حيث أن المساحة الفعالة (مساحة التلامس بين القطب و المحلول) لكل قطب من هاذين القطبين هي 28 cm^2 .



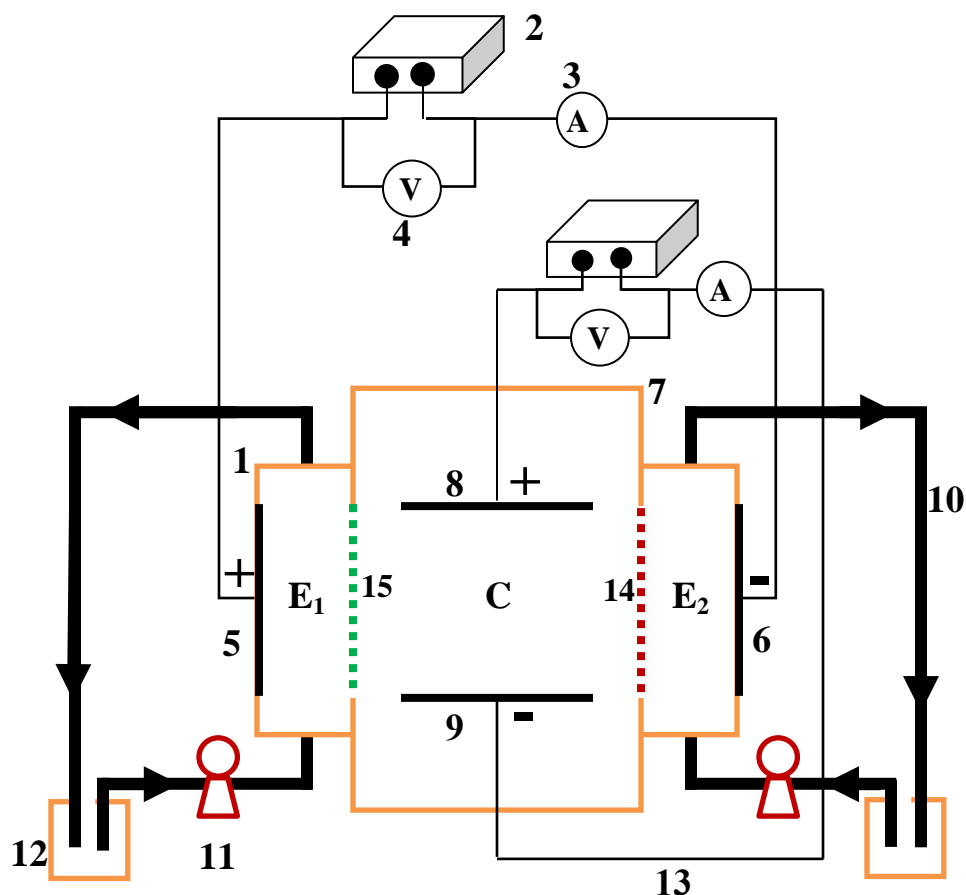
الشكل II.4: صورة فوتوغرافية لخلايتي الـ ED و الـ ED-EC المستعملة.

تتكون هذه الخلية كذلك الشكل 3.II و 4.II من قسمين جانبيين يسميان حجرات الأقطاب الكهربائية (حجرة الأنود E_1 وحجرة الكاتود E_2) ، وعاء مركزي (C). 1 و 2 هما غشائي (CEM) و (AEM) على التوالي. 3 و 4 هما أقطاب كهربائية (كاتود وأنود) مصنوعة من الإينوكس في حالة (ED) ، بينما 5 (الكاتود) مصنوع من الإينوكس و 6 (الأنود) مصنوع من الألمنيوم في حالة (EC). يتم ضمان تماسك الخلية ومقاومتها للتسرب من خلال حشوات مطاطية و براغي و صواميل معدنية. يتم ضخ المحاليل في الحجرات الجانبية باستمرار بإستعمال مضخات تمعجية (Peristaltic pumps).

2.2.II تركيبية نظام الكهرودياليز (ED) و الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)

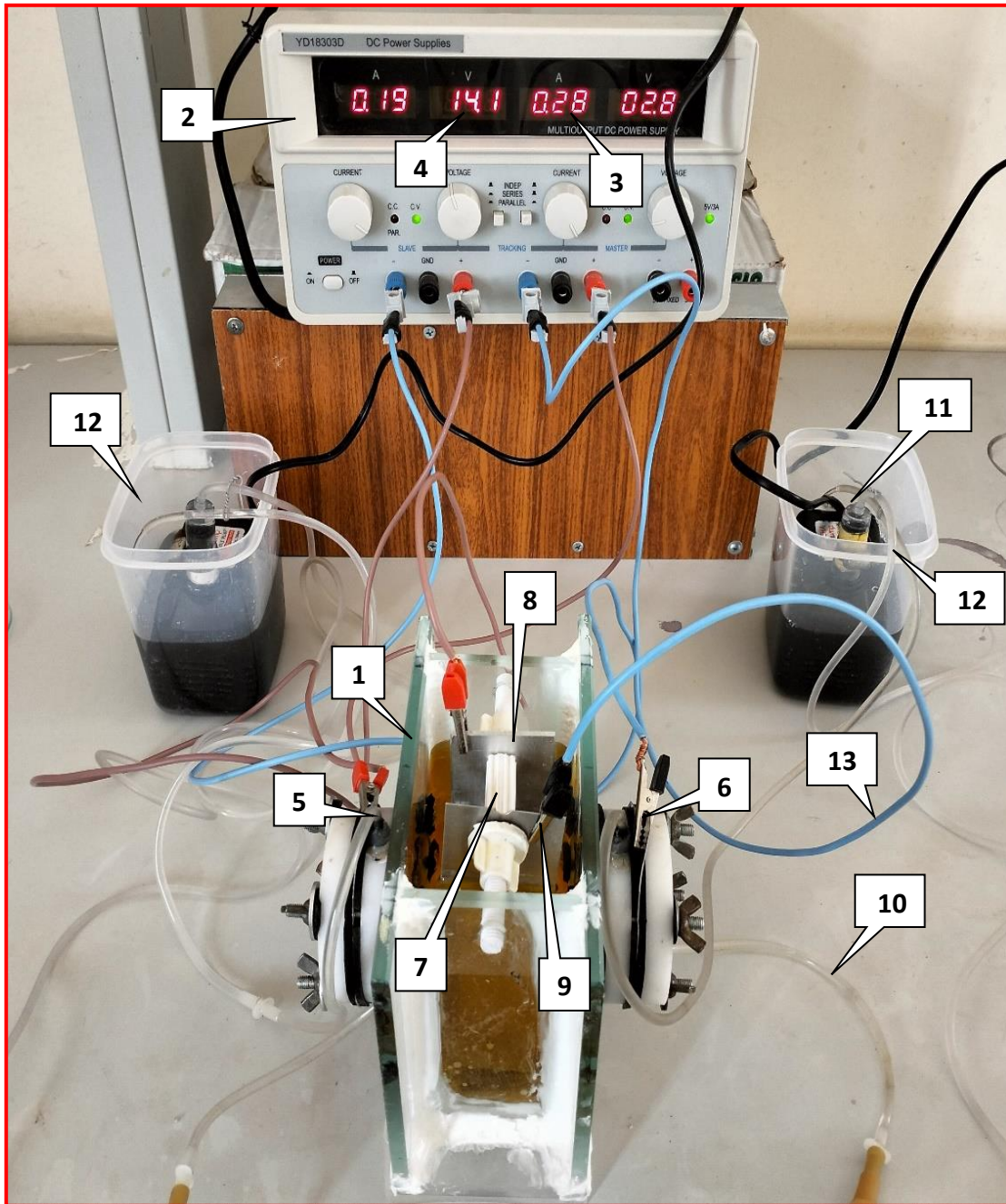
يُظهر الشكل 5.II رسمًا تخطيطيًا للتركيب التجريبي المستخدم لإجراء تجارب (ED) و (ED-EC)، بينما يُظهر الشكل 6.II صورة فوتوغرافية للتركيب.

نضع المحلول المراد معالجته (500 ml من مزيج الـMO و ملح الـNaCl) في الوعاء المركزي حيث يتم أخذ عينات بانتظام من هذا المحلول خلال كل التجارب. يتم فصل أيونات الملح و إزالة المادة العضوية (MO) داخل هذا الوعاء المركزي حيث أن أيونات الملح تمر عبر الأغشية المبادلة للأيونات متأثرة بالحقل الكهربائي المطبق في عملية الـED و الـMO يتم تخثيره بواسطة أقطاب الـEC المغمورة مباشرة في هذا الوعاء. في كل حجرة جانبية يتم تدوير باستمرار و في وضع دارة مغلقة حجم 250 ml من محلول H_2SO_4 ذو تركيز 0.1 N. تؤخذ عينات من محلول الاستقبال (الحجرة الجانبية E_1) في نهاية كل تجربة من أجل تحديد تركيز أيونات الكلوريد (Cl^-) المفصولة.



(1): خلية ED ؛ (2): مصدر طاقة ؛ (3): أمبيرمتر ؛ (4): فولط متر؛ (5): إلكترود (أنود) من الإينوكس ؛ (6): إلكترود (كاتود) من الإينوكس؛ (7): خلية EC ؛ (8): إلكترود (أنود) من الألمنيوم (كاتود) من الإينوكس ؛ (9): إلكترود (كاتود) من الإينوكس ؛ (10): أنابيب لتمرير المحلول ؛ (11): مضخة تمعجية (peristaltic pumps) ؛ (12): وعاء يحتوي على محلول الـ H_2SO_4 ، (13) : أسلاك توصيل كهربائي. ؛ (14): غشاء مبادل للكاتيونات CMX ؛ (15): غشاء مبادل للأنيونات AMX.

الشكل II.5: رسماً تخطيطياً للتركيب التجريبي المستخدم

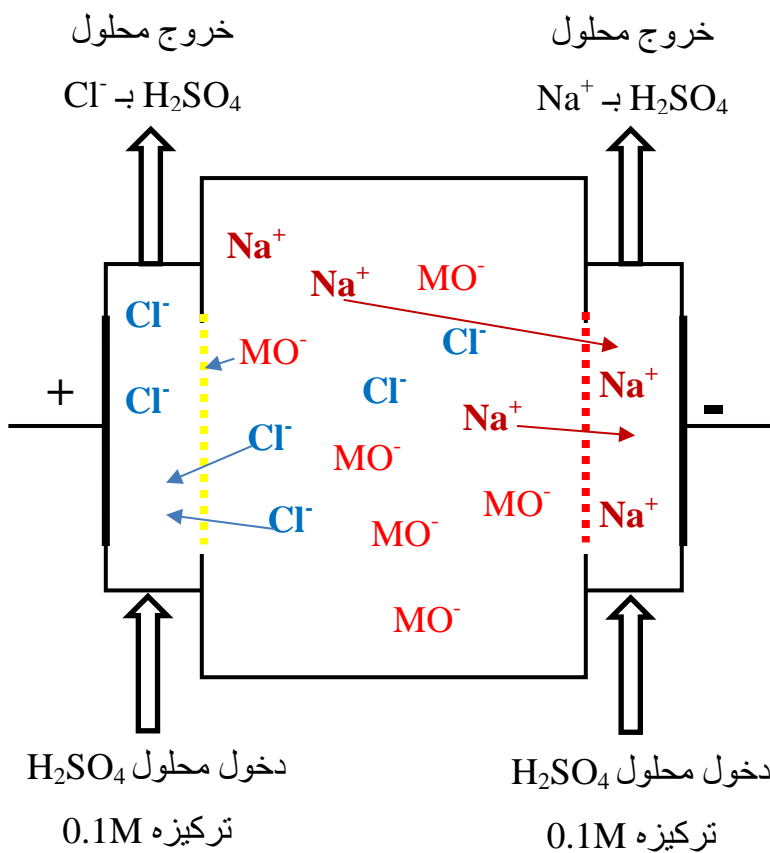


الشكل II.6: صورة فوتوغرافية لنظام ED و ED-EC.

3.2.II مبدأ العمل في العمليات المستخدمة

1.3.2.II الكهرودياليز التقليدي (ED)

مبدأ هذه العملية مُوضح تخطيطيًا في الشكل التالي :



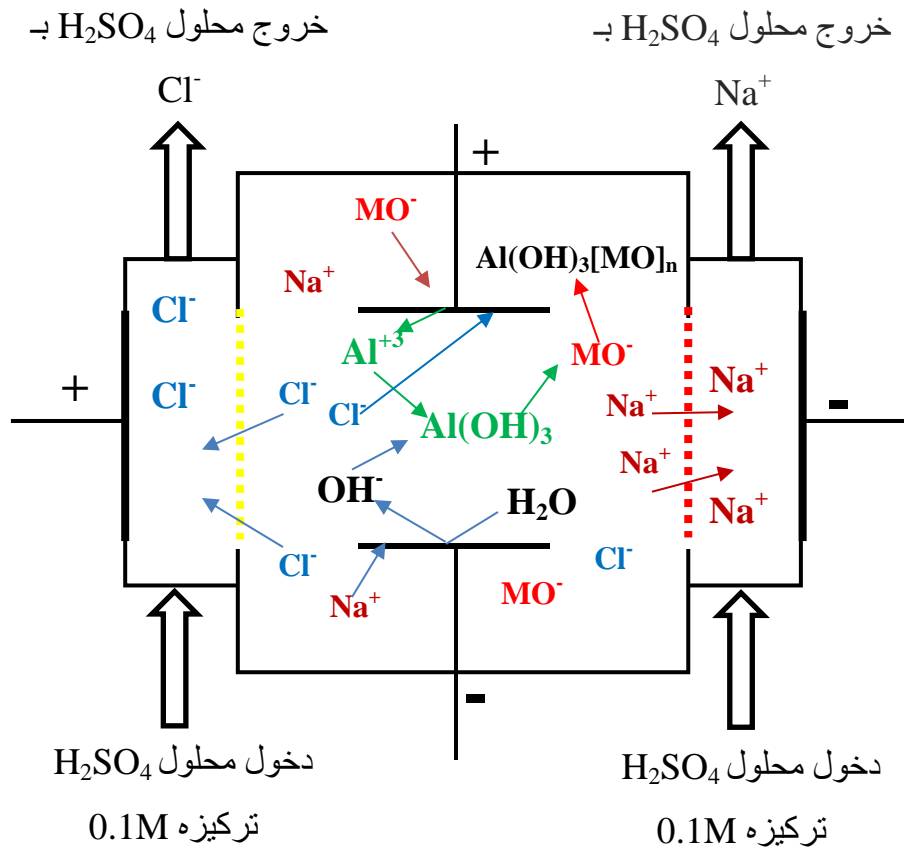
الشكل 7.II: الرسم البياني لمبدأ ED التقليدي.

يتعرض المحلول المراد معالجته والذي تم وضعه في الوعاء المركزي C الشكل 7.II لإزالة أيونات الملح المعدني (Na^+ و Cl^-) عن طريق نقلها إلى الحجرات الجانبية (E_1 و E_2) عبر الغشاء الكاتيوني والغشاء الأنونيوني. يتم هذا النقل للأيونات بفعل المجال الكهربائي المطبق بواسطة قطبي (الأنود والكاثود) الكهرودياليز. ومع ذلك، لا تستطيع أيونات المركب العضوي (Methyl orange) عبور الغشاء الأنونيوني بسبب حجمها الجزيئي الكبير. يؤدي تراكم جزيئات المركب العضوي على سطح الغشاء إلى

انسدادها أثناء عملية (ED) التقليدية. و منه تواجه عملية ED التقليدية ظاهرة محددة لها و هي إنسداد الأغشية و ذلك بسبب في وجود المواد العضوية في المحلول المراد معالجته، مما يؤدي إلى زيادة مقاومة الغشاء وبالتالي انخفاض الكفاءة الفارادية و إنتقال الأيونات.

2.3.2.II الكهرودياليز المقترن بالتخثير الكهربائي (ED-EC)

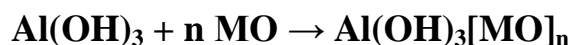
للتخفيف من مشكلة إنسداد الغشاء بالمادة العضوية و لتعزيز فصل أيونات الملح فقد تم إدخال ظاهرة التخثير الكهربائي على تقنية الكهرودياليز. حيث أن التخثير الكهربائي يساهم في فصل المادة العضوية لوحدها بينما تقوم في نفس الوقت تقنية الكهرودياليز بفصل أيونات الملح و منه تحلية الماء المعالج. الرسم الموالي يوضح مبدأ هاته العملية المزدوجة :



الشكل 8.II: الرسم البياني لمبدأ ED المقترنة بـ EC

يوضح الرسم التخطيطي في الشكل 8.II مبدأ عملية ED المقترنة بـ EC المستخدمة في هذا العمل. تتم عملية تخثير المركب العضوي على قطب كهربائي من الألمنيوم و ذلك من خلال أكسدة الألمنيوم و بتشكيل المعقد $Al(OH)_3$ الذي يقوم بعملية التخثير.

عندما يوضع المحلول المراد معالجته في الوعاء المركزي ، تحدث في المرحلة الأولى عملية إنتاج هيدروكسيد الألمنيوم $(Al(OH)_3)$ الناتج من تفاعل (Al^{3+}) مع (OH^-) على سطح الأنود. يحدث تجاذب بين المركب العضوي (MO) الموجود في المحلول و هذا المعقد $(Al(OH)_3)$ ، مما يؤدي إلى من تشكل خثارة على سطح المحلول في و الوعاء المركزي وفقاً للآلية التالية:



يسمح هذا التخثير الاولي للمواد العضوية بتقليل تركيزها باستمرار في المحلول مما يسمح بدوره بمنع انسداد الغشاء.

3.II أساليب التحليل والتمييز

1.3.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) Fourier

تعتمد تقنية التحليل بالطيف تحت الأحمر بتحويل فورييه (FTIR) على امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل المادة المُحللة. وتسمح هذه التقنية ، من خلال اكتشاف الاهتزازات المميزة للعلاقات الكيميائية ، بإجراء تحليل الوظائف الكيميائية الموجودة في المادة.

في هذا العمل ، تم الحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز (Spectrometer Agilent Technologies Cary 630 FTIR) الشكل 9.II. قبل التحليل تم غسل عينات الأغشية بلطف بالماء المقطر لإزالة الفائض من المحاليل ، ثم تجفيفها في فرن هواء عند $50^\circ C$ لمدة 4 h. بالنسبة للخثارة فقد تم تجفيفها كذلك قبل تحليلها عند درجة حرارة $80^\circ C$ لمدة كافية للتحقق من أن كل الماء الموجود فيها قد تبخر و يتم التأكد من ذلك من خلال وزن العينة باستمرار إلى غاية الحصول على وزن نهائي ثابت.

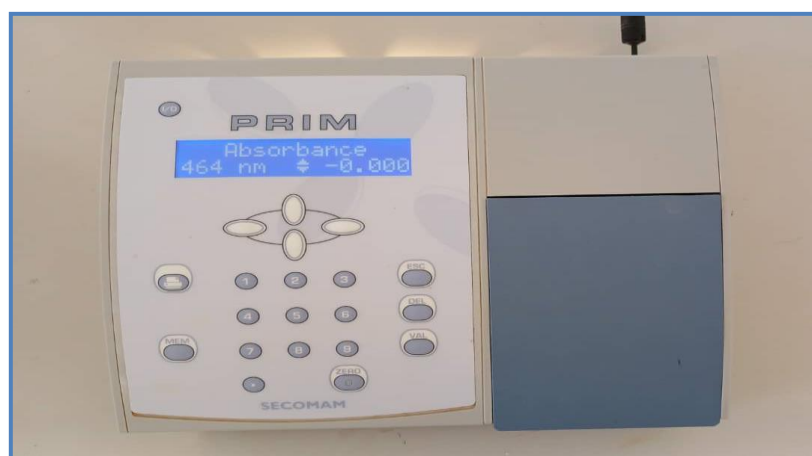


الشكل 9.II: جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل Fourier

2.3.II مطياف التحليل المرئي فوق البنفسجي (قياس اللون)

يتيح التحليل بالمطياف المرئي فوق البنفسجي (UV-Vis) الوصول بشكل نوعي إلى معلومات حول طبيعة الروابط الموجودة في العينة ، كما تسمح بتحديد تركيز الأنواع الممتصة في هذا المجال الطيفي بشكل

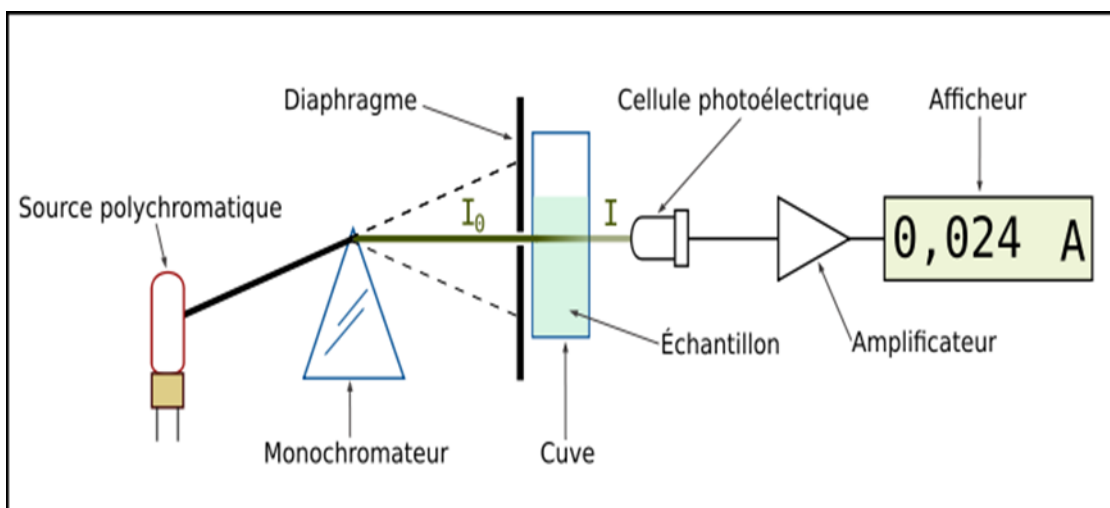
كمي. اسم الجهاز المستعمل (SECOMAM) الشكل 10.II



الشكل 10.II: جهاز مطياف التحليل المرئي فوق البنفسجي

1.2.3.II مبدأ العمل

يتلخص مبدأ هاته التقنية الشكل 11.II في أنه عندما يمر شعاع ضوئي بطول موجي محدد (λ) عبر محلول ملون، يتم امتصاص جزء من الضوء الساقط اعتماداً على تركيز وسمك المحلول.



الشكل 11.11: مخطط تخطيطي لمقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية.

تعتمد تقنية قياس الامتصاص الجزيئي على نفس مبادئ قياس الامتصاص الذري، ولكن في هذه الحالة لا يتم تبخير المواد الممتصة. بالنسبة للمحاليل المخففة، ترتبط نسبة تخفيف شعاع الضوء الساقط بالتركيز من خلال علاقة أسية تُعرف باسم قانون Beer-Lambert:

$$\log \frac{I}{I_0} = k \cdot l \cdot C \dots\dots\dots(1.11)$$

حيث:

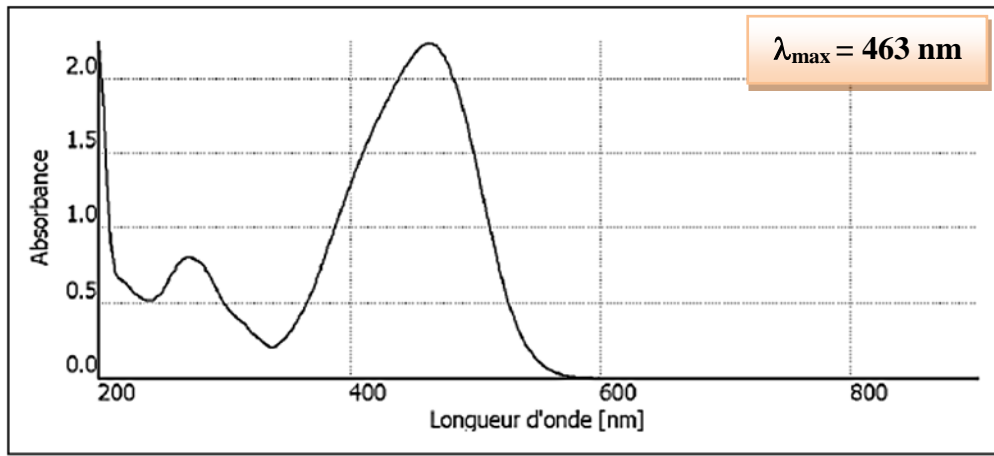
- I_0 : الكثافة المرجعية.
- I : كثافة التحليل.
- K : عامل يأخذ في الاعتبار الطول الموجي للضوء الساقط والسطح المفيد للذرات لاعتراض الفوتونات.
- l : المسار البصري.
- C : تركيز المركب المقاس.

تعتمد تقنية قياس الامتصاص الجزيئي (الضوء المرئي أو الأشعة فوق البنفسجية) على مبدأ امتصاص الضوء من قبل جزيئات معينة، مما يسمح بتحديد تركيز هذه الجزيئات في العينة. يمكن استخدام هذه التقنية لتحديد تركيز العديد من المركبات، بشرط أن تمتلك جزيئات هذه المركبات روابط متعددة أو

أزواجًا حرة من الإلكترونات (سواء كانت ملونة أو غير ملونة). في هذا العمل، تم استخدام تقنية قياس الامتصاص الجزيئي لتحديد تركيز مركب الميثيل البرتقالي Methyl orange.

II.2.2.3 تحديد طول الموجة الأقصى للامتصاص (λ_{max}) للميثيل البرتقالي (MO)

يتم تحديد الطول الموجي الأقصى للامتصاص (λ_{max}) لـ MO لاستخدامه في تحليلات هذه المادة. ولتحديد قيمة λ_{max} ، تم أخذ حجم 1 ml من المحلول الأم للصبغة وتم تخفيفه قليلاً بالماء المقطر وتمريضه على مطياف UV-Vis لقراءة قيمة الحد λ_{max} والذي كان عند القيمة 463 nm الشكل II.12.



الشكل II.12: طيف امتصاص méthyle orange في نطاق UV-Visible.

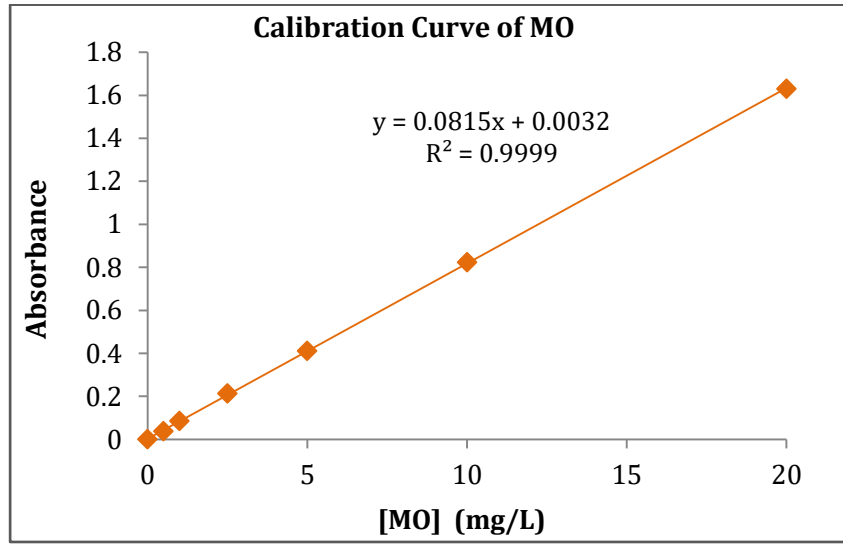
II.3.2.3 منحنى المعايرة لتحديد تركيز methyl orange

تم تحضير منحنى المعايرة لـ methyl orange باستخدام محاليل مخففة ذات تراكيز مختلفة تم تحضيرها بدقة عالية الشكل II.13.



الشكل II.13: المحاليل القياسية لـ methyl orange.

تم إجراء تحليل لتركيزات متزايدة تدريجياً لعينات مختلفة من محاليل المعايرة باستخدام λ_{max} الذي تم تحديده سابقاً. تم بعد ذلك رسم المنحنى العياري الخطي $Abs = f(C)$ كما هو موضح في الشكل 14.II. يتم استخدام معادلة هذا المنحنى لتحديد تركيز أي عينة من خلال قياس امتصاصها على جهاز قياس الامتصاص.



الشكل 14.II: منحنى methyle orange.

3.3.II التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX)

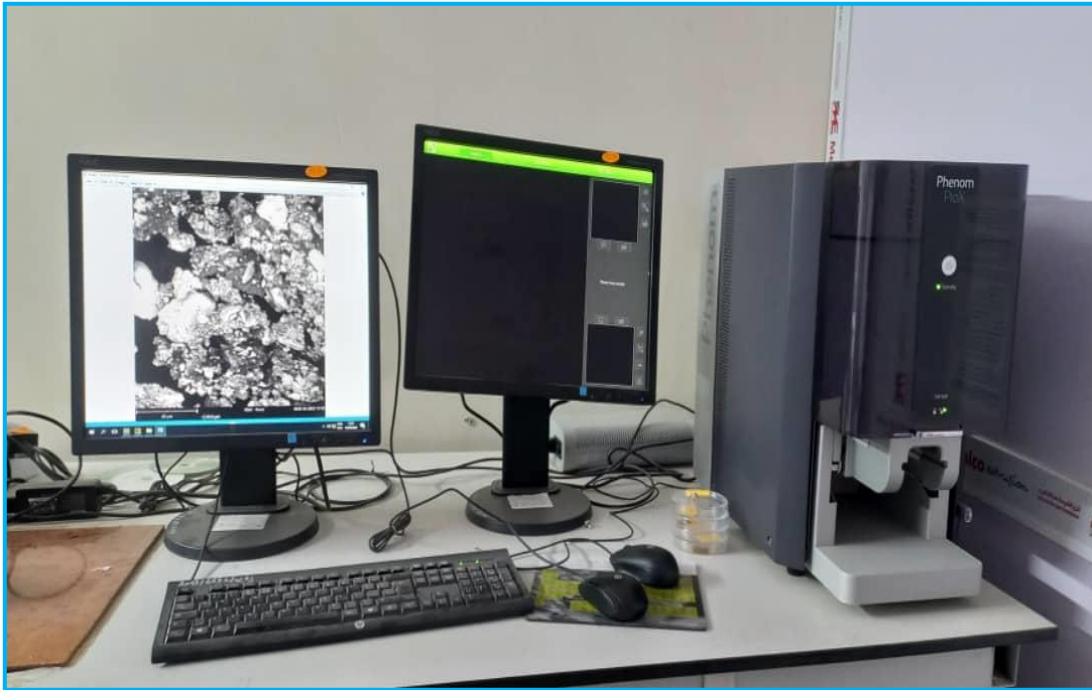
استخدمت هذه التقنية لتصوير وتحديد المكونات السطحية الدقيقة للأغشية المتبادلة للأيونات وقطب الألمنيوم قبل الاستخدام وبعده وكذا الخثارة المتحصل عليها من التجارب.

1.3.3.II مبدأ التقنية

تُستخدم تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX) لتصوير سطح المواد بدقة عالية وبتقريب كبير كما تسمح هاته التقنية كذلك بتحليل عنصري لسطح المادة. في هذه التقنية، يتم تعريض سطح العينة لحزمة من الإلكترونات عالية الطاقة، مما يؤدي إلى انبعاث إلكترونات ثانوية ومرتجة يتم تحليلها بواسطة أجهزة كشف مختلفة لإنشاء صورة ثلاثية الأبعاد لسطح العينة.

II.3.3.2 الجهاز والإجراءات التشغيلية

تم قطع أجزاء صغيرة من العينات (الغشاء الأنيوني و قطب الـAl) وتجفيفها عند 50°C درجة مئوية في فرن الهواء لمدة 4 h. كما أن الخثارة الناتجة عن عملية التخثير الكهربائي قد تم تجفيفها عند 80°C لمدة 1 h. يتم لصق العينة المراد تحليلها على حامل خاص بالجهاز و إدخالها في الجهاز. يبلغ جهد تسارع الإلكترون المطبق عند التقاط الصور 10 KV ومقياس الصورة 10 أو $20\ \mu\text{m}$. الجهاز المستخدم الشكل II.15 هو من النوع Phenom Pro X Scanning Electron Microscope .



الشكل II.15: جهاز SEM-EDS المستخدم.

II. 4.3. التحليل بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

اسم الجهاز (Proto Axro) المستخدم لتحديد المكونات السطحية الدقيقة على الخثارة المتحصل عليها من التجارب .

1.3.3.II مبدأ التقنية

حيود الأشعة السينية (XRD) هي تقنية تسمح بإعطاء معلومات على البنية البلورية، التركيب الكيميائي العنصري والخصائص الفيزيائية للعينة المدروسة حيث أن مبدأ التحليل في هذا التقنية يرتكز على إسقاط الأشعة السينية (X) على العينة ومتابعة زاوية السقوط والتبعثر.

الشكل الموالي يوضح الجهاز المستعمل في هذا العمل الشكل 16.II .



الشكل 16.II: جهاز XRD المستخدم.

4.II تعبيرات النتائج التجريبية

1.4.II التركيز المتوسط لـ MO في المُخفف

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

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

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.II معدل إزالة الميثيل البرتقالي (Methyl orange)

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

$$R(\%) = \frac{C_i^{init} - C_i^{moy}}{C_i^{init}} \times 100 \dots\dots\dots(3.II)$$

C_i^{moy} و C_i^{init} : التركيز الأولي و التركيز المتوسط للمركب في الوعاء المركزي للخلية.

3.4.II المقاومة الكهربائية للخلية

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

$$R \text{ (ohm)} = \frac{U \text{ (V)}}{I \text{ (A)}} \dots\dots\dots(4.II)$$

U : الجهد بـ V.

I : شدة التيار الكهربائي المطبق بـ A.

3.4.II نسبة أيونات الكلور المنتقلة من الوعاء المركزي إلى الحجرة الجانبية

إن تركيز أيونات الكلور تجعل من الممكن حساب كمية هاته الأيونات المنتقلة من الوعاء المركزي إلى الحجرة الجانبية مما يعطي فكرة بعد ذلك عن فعالية عملية التحلية أو إزالة الملح. حيث تم حساب هاته النسبة بالعلاقة التالية :

$$R_{Cl^-}(\%) = \frac{(C_{Cl^-})_{E1} \times V_{E1}}{(C_{Cl^-})_0 \times V_0} \times 100 \dots\dots\dots(5.II)$$

حيث أن :

$(C_{Cl^-})_{E1}$ هو تركيز الكلور في الحجرة الجانبية E1 و V_{E1} هو حجم المحلول داخل هاته الحجرة.

$(C_{Cl^-})_0$ هو التركيز الابتدائي للكلور في الوعاء المركزي C و V_0 هو حجم المحلول داخل هذا الوعاء.

- [1] M. Kariduraganavar, R. Nagarale, A. Kittur, and S. Kulkarni, "Ion-exchange membranes: preparative methods for electro dialysis and fuel cell applications," *Desalination*, vol. 197, no. 1-3, pp. 225-246, 2006.
- [2] T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective," *Journal of membrane science*, vol. 263, no. 1-2, pp. 1-29, 2005.
- [3] M. M. Nasef and A. H. Yahaya, "Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp.2009 ,681-677 .

الفصل III:

النتائج و مناقشتها

تمهيد

يهدف هذا البحث إلى دراسة استخدام عملية EC مع عملية ED التقليدي لعلاج المياه المالحة و الملوثة في نفس الوقت بالمواد العضوية. كما تهدف هذه التركيبة التي تجمع بين التقنيتين إلى حل مشكلة انسداد غشاء التبادل الأيوني (IEM) بالمواد العضوية أثناء عملية تحلية المياه المالحة، وتعزيز إنتقال أيونات الملح عبر هاته الأغشية.

في هذا العمل تم اختبار فعالية عملية ED-EC على محلول مائي يحتوي على الميثيل البرتقالي (Methyl orange) (MO) كملوث عضوي و NaCl كملح معدني يتم تحليله. تم استخدام تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح و مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX) و التحليل بالأشعة تحت الحمراء بمتحول فورييه (FTIR) و التحليل بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لتوصيف خصائص الأغشية والأقطاب الكهربائية المستخدمة و الخثارة المتحصل عليها في نهاية التجارب. كما تم دراسة تأثير بعض العوامل الفيزيوكيميائية على أداء عملية ED-EC مثل كثافة التيار الكهربائي المطبق ، والتركيز الأولي للملوث العضوي (MO) ، نوعية و تركيز الكهروليت الداعم في المحلول ، و pH المحلول المراد معالجته. تم تقديم نتائج هاته الدراسة و مناقشة فعالية عملية ED-EC على شكل مقاومة كهربائية للخلية ، تغير تركيز الملوث العضوي في المحلول المراد معالجته و معدل إزالة الملوث العضوي في نهاية التجارب و كذا نسبة إنتقال أيونات الكلور.

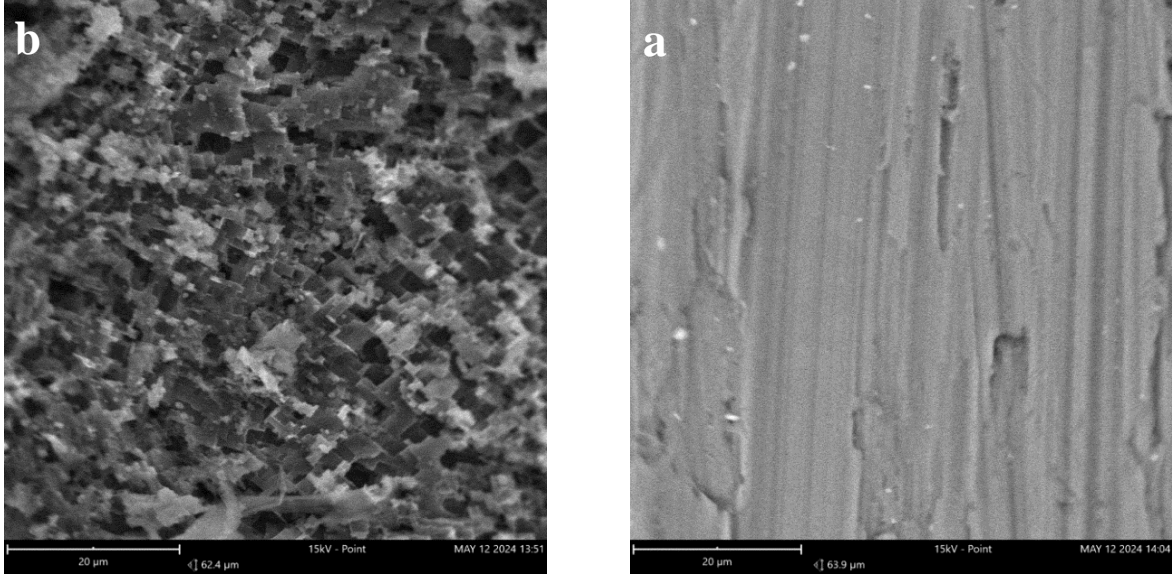
1.III توصيف غشاء التبادل الأيوني وقطب AI والرغوة المتحصل عليها من التجارب

1.1.III التحليل المورفولوجي و العنصري لسطح قطب الألمنيوم (AI)

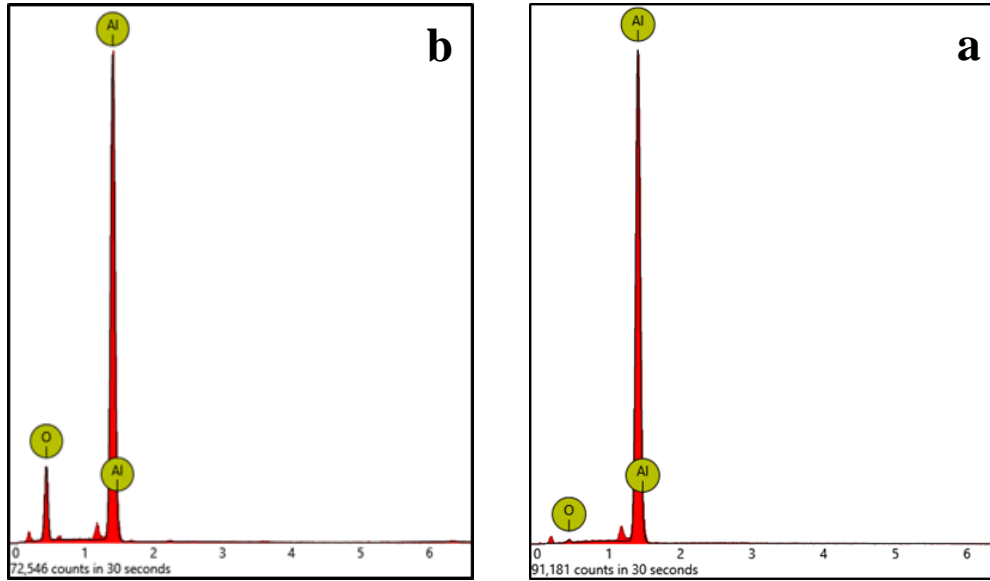
تم تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لقطب ال-AI قبل وبعد الإستعمال. يوفر هذا النوع من التحليل معلومات نوعية و كمية حول سطح المادة المدروسة ، مما يسمح أيضاً بتقديم نظرة عامة على الخصائص الفيزيائية للسطح مثل سمك الطبقة المترسبة وكثافتها أو مساميتها.

تُظهر الصور المجهرية الإلكترونية لقطب AI قبل التجربة الشكل a.1.III سطحًا متجانس مع وجود نتئات بسيطة. بينما تُظهر الصورة (b) لقطب AI بعد التجربة سطحًا غير متجانس ، ولكن مع وجود تجاويف بلورية منتظمة و هذا التغير في شكل السطح راجع للتآكل المستمر لسطح القطب و ظهور طبقات

داخلية للألمنيوم كما يمكن أن يكون لدينا ترسبات جديدة لأحد أكاسيد الألمنيوم أو المعقد $Al(OH)_3$ المتشكل خلال عملية التخثير الكهربائي.



الشكل III.1: صور SEM للقطب الكهربائي (a) قبل و (b) بعد الاستخدام.



الشكل III.2: تحليل EDX للقطب الكهربائي (a) قبل و (b) بعد الاستخدام.

تُظهر نتائج تحليل EDX الأولي الموضحة في الشكل 2.III والجدول 1.III النسب المختلفة للعناصر الكيميائية المكونة لسطح قطب الألمنيوم (Al) قبل و بعد الاستخدام . تبين هذه النتائج أن سطح قطب Al بعد الاستخدام يحتوي على نسبة مئوية عالية من عنصر الأكسجين (37.11%) مقارنة بسطح القطب قبل الاستخدام (3.06%) ، مما يدل على ترسب طبقة مهمة من أحد أكاسيد الألمنيوم أو هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على القطب عند الاستخدام .

الجدول 1.III: النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل التركيب السطحي للقطب

الكهربائي Al

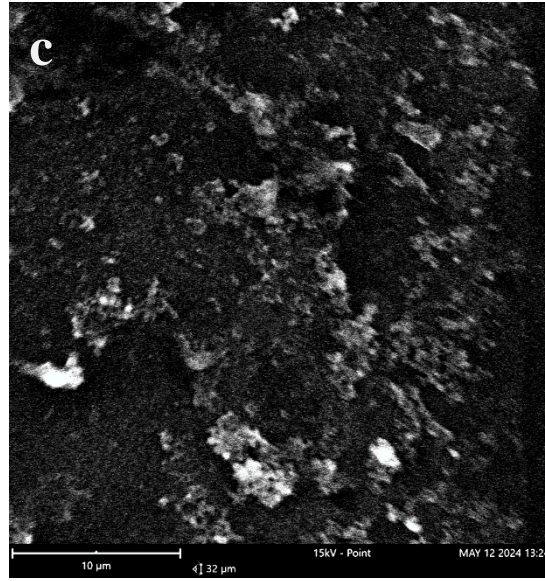
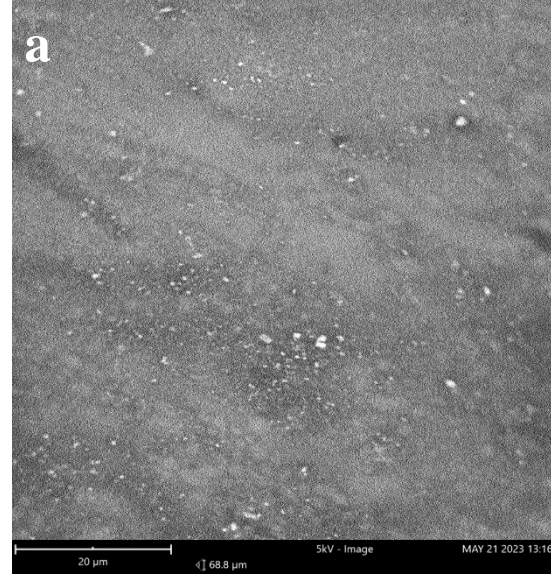
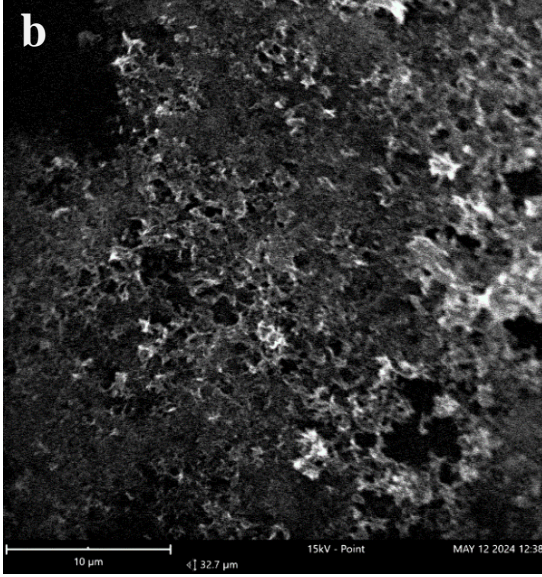
النسبة المئوية الذرية (%)		القطب الكهربائي Al
O	Al	
3.06	96.94	قبل الاستخدام
37.11	62.89	بعد الاستخدام

2.1.III التحليل المورفولوجي والعنصري لسطح الغشاء

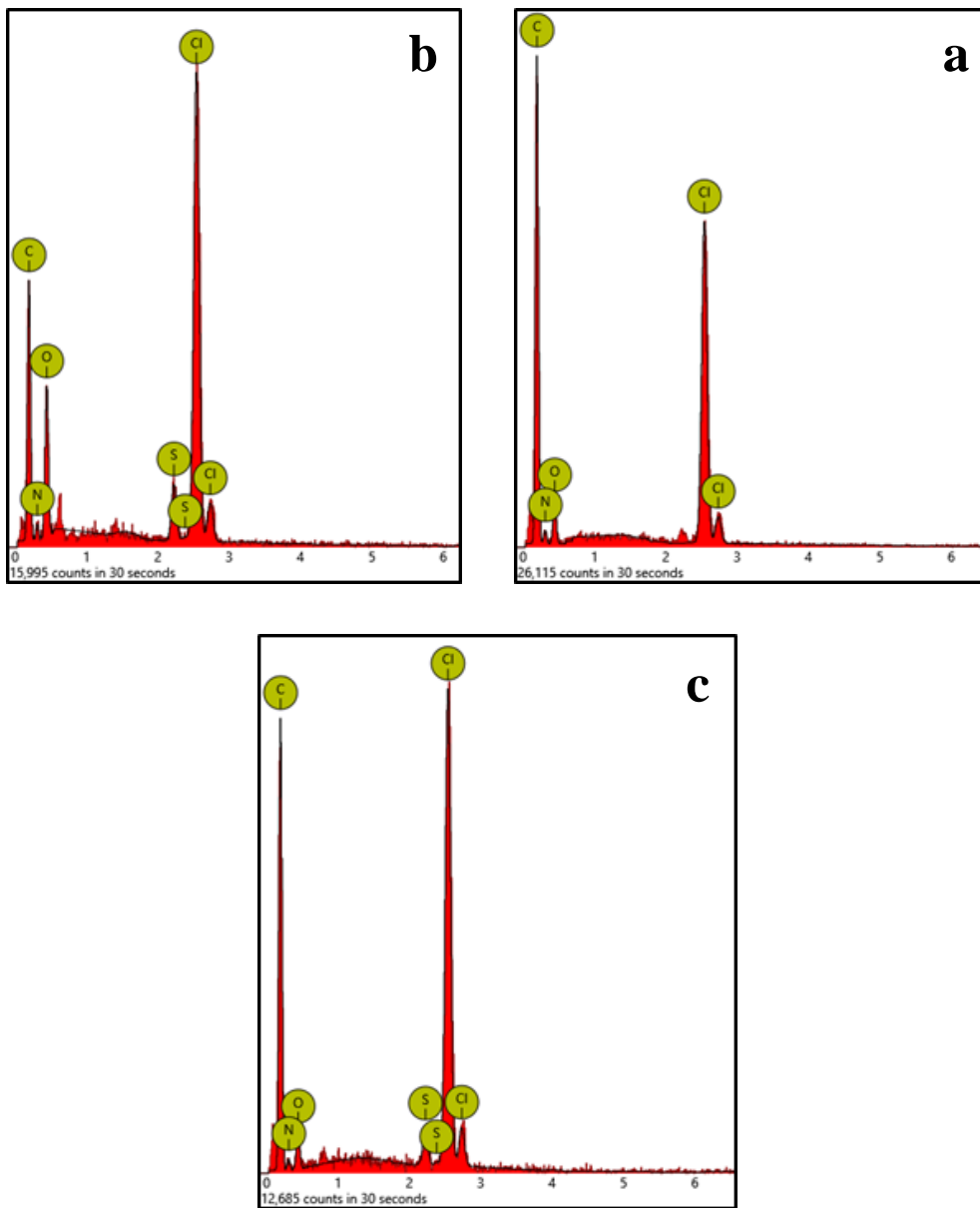
تمت أيضًا متابعة مورفولوجيا سطح غشاء AMX غير المستخدم ، وغشاء AMX المستخدم في ED ، و المستخدم في ED-EC باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) . تظهر المقارنة بين سطح الغشاء الجديد غير المستخدم الشكل a.3.III مع تلك المستخدمة في ED الشكل b.3.III و المستخدمة في ED-EC الشكل c.3.III تراكمات جديدة على سطح الغشاء بسبب ترسبات المادة العضوية (MO). كما أنه يمكن ملاحظة أن هاته التراكمات أقل حدة في حالة ED-EC مقارنة بال ED و هذا راجع إلى وجود ظاهرة التخثير الكهربائي التي تقلل بشكل كبير من تركيز الـ MO في المحلول الذي يتراكم خلال عملية المعالجة على سطح الغشاء و يؤدي فيما بعد لإنسداده.

تُظهر الصور أيضًا أن الغشاء الغير المستخدم له سطح مسطح وأملس الشكل a.3.III ، بينما تُظهر الأغشية المسدودة بالمادة العضوية خلال كل من ED الشكل b.3.III و ED-EC الشكل c.3.III تغييرات مورفولوجية. يعد تكوين كتلة من المواد على سطح الغشاء أكثر وضوحًا في حالة ED التقليدي

الشكل 3.III.b. تُظهر صورة الغشاء المستخدم في عملية ED-EC سطحًا أقل حملًا لرواسب المادة
 الشكل 3.III.c. هذا يعني أن اقتران عملية ED-EC يقلل من انسداد الغشاء.



الشكل 3.III: صور MEB للغشاء (a) غير المستخدم، (b) المستخدم في ED و (c) المستخدم في ED-EC.



الشكل 4.111: تحليل EDX لغشاء (a) AMX الغير المستخدم ، (b) المستخدم في ED ، و (c) المستخدم في ED-EC.

تُظهر أطياف EDX الشكل 4.111، a، b، c وجود العناصر C ، O ، Cl ، N و S . الكربون والأكسجين هما دائماً العنصرين الأكثر شيوعاً لأن غشاء AMX هو عبارة عن بوليمر هيدروكربوني يتكون بشكل

أساسي من البوليسترين. أما الكلور في حالة الغشاء الجديد الغير مستخدم الشركة المصنعة أو من خلال تجديد الغشاء باستخدام محلول NaCl. أما عن النتروجين فهو راجع إلى وجود المجموعات الوظيفية NR_3^+ على سطح الغشاء.

من ناحية أخرى ، فقط أسطح الأغشية المستعملة (b) و (c) التي أظهرت وجود الكبريت. حيث هو ناتج عن ادمصاص أنيونات الصبغة (MO) التي تحتوي على الكبريت في تركيبها الكيميائية على سطح الغشاء. وفقاً للجدول 2.III الذي يعرض النسب المئوية الذرية للعناصر ، نلاحظ أيضاً أن النتروجين موجود بنسبة كبيرة في حالة غشاء الـ ED. في الواقع ، فإن وجود النتروجين بنسبة كبيرة يدل على ترسب صبغة MO بكمية كبيرة على سطح الغشاء.

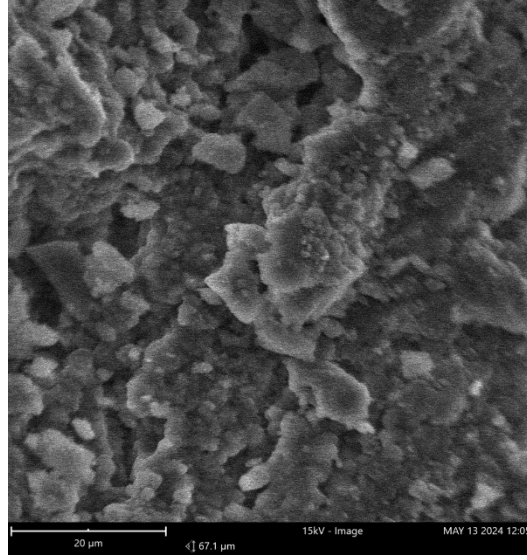
أخيراً ، تؤكد هذه النتائج أن اقتران ED-EC يقلل بشكل فعال من انسداد غشاء AMX بواسطة المركب العضوي (MO).

الجدول 2.III: النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل بنية سطح الغشاء الأنبيوني.

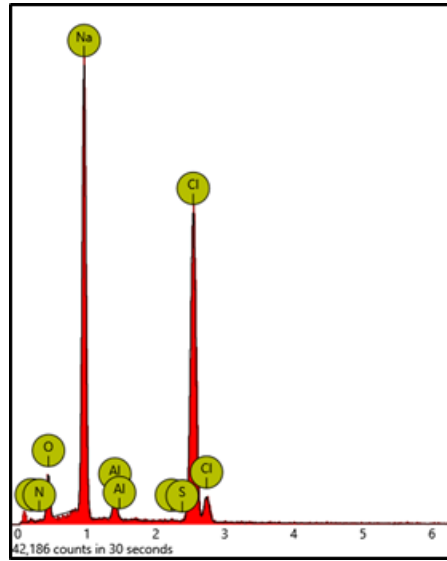
النسبة المئوية الذرية (%)					غشاء AMX
S	N	O	Cl	C	
0	8.41	7.02	5.12	79.45	غير مستعمل
0.86	9.61	20.11	6.69	62.73	مستعمل في ED
0.23	7.39	9.27	7.27	75.84	مستعمل في ED-EC

3.1.III التحليل المورفولوجي والعنصري للبخارة المتشكلة

تُظهر الصور المجهرية الإلكترونية للبخارة المتحصل عليها من التجارب الشكل 5.III جسيمات غير منتظمة و بأحجام مختلفة. يمكن كذلك ملاحظة أن التكتلات الناتجة عن تخثر جزيئات الصبغة يتكون من العديد من الجسيمات غير المنتظمة مع مجموعة كبيرة من المسامات والفراغات. وجود هاته المسامات هو بسبب إنطلاق الغازات (الهيدروجين و الأكسجين) بكميات كبيرة على الأقطاب خلال عملية المعالجة.



الشكل 5.III: صورة MEB للخثارة المتحصل عليها.



الشكل 6.III: تحليل EDX للخثارة المتحصل عليها من التجارب.

تُظهر نتائج تحليل EDX الأولي الموضحة في الشكل 6.III والجدول 3.III النسب المختلفة للعناصر الكيميائية المكونة للخثارة المتشكلة. تبين هذه النتائج أن هاته الخثارة تحتوي على نسبة عالية من عنصري الكلور (26.79%) والصوديوم (41.35%) وهذا راجع إلى أن هاته الخثارة قبل تجفيفها كانت مشبعة بمحلول الـ NaCl ذو التركيز الكبير نوعاً ما (0.1 M).

كما نلاحظ أيضًا وجود كلا من عنصرى الألمنيوم و الأكسجين بنسب مختلفة و هذا يدل على أن الخثارة تحتوي على هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ بنسبة معتبرة. أما عن العناصر الأخرى المتبقية كالكربون ، النتروجين و الكبريت فهي تدل حتما على وجود الصبغة (الميثيل البرتقالي) في الخثارة.

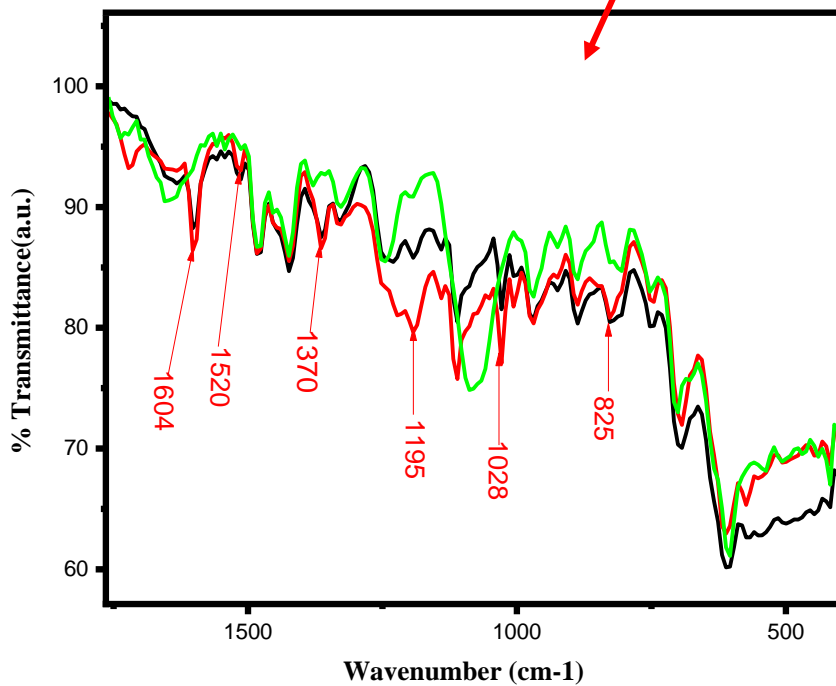
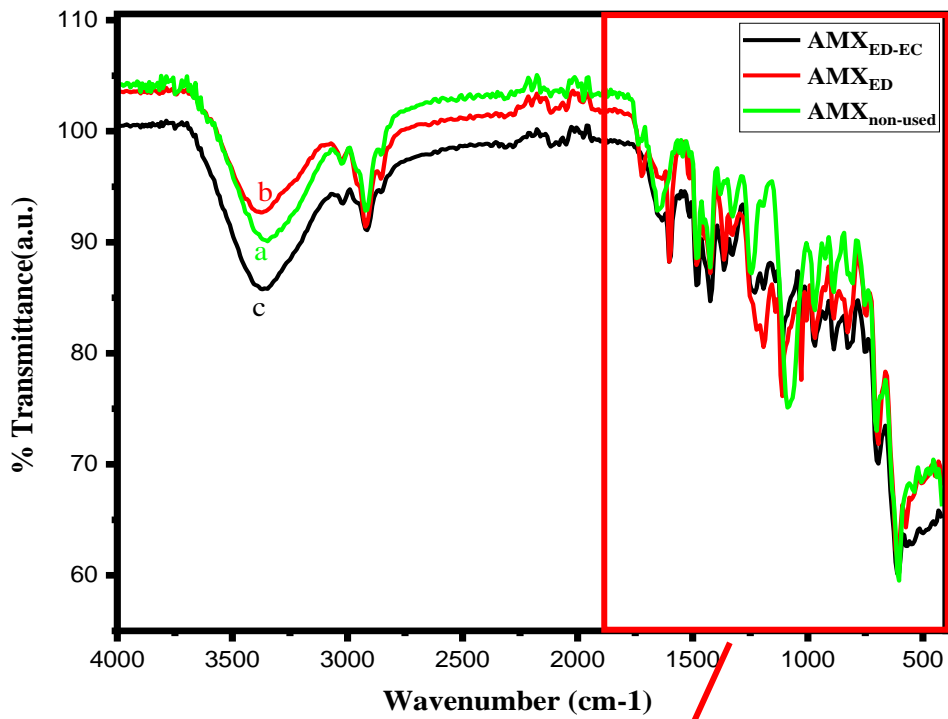
الجدول 3.III: النسبة المئوية الذرية للعناصر الكيميائية التي تشكل بنية سطح الخثارة.

النسبة المئوية الذرية (%)							الخثارة
S	N	Al	C	O	Cl	Na	
0.10	1.63	2.12	8.28	19.73	26.79	41.35	

4.1.III تحليل غشاء الـ AMX باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

لمتابعة انسداد غشاء الـ AMX بواسطة ترسب صبغة الـ MO أثناء عمليات الـ ED-EC تم تحليل الأغشية بواسطة تقنية الـ FTIR. و الأطياف المتحصل عليها معروضة في الشكل 7.III و من أجل المناقشة الجيدة لهذه النتائج، تم رسم أطياف الغشاء الجديد الغير المستخدم، والغشاء المستخدم في ED والمستخدم في ED-EC في نفس الرسم البياني.

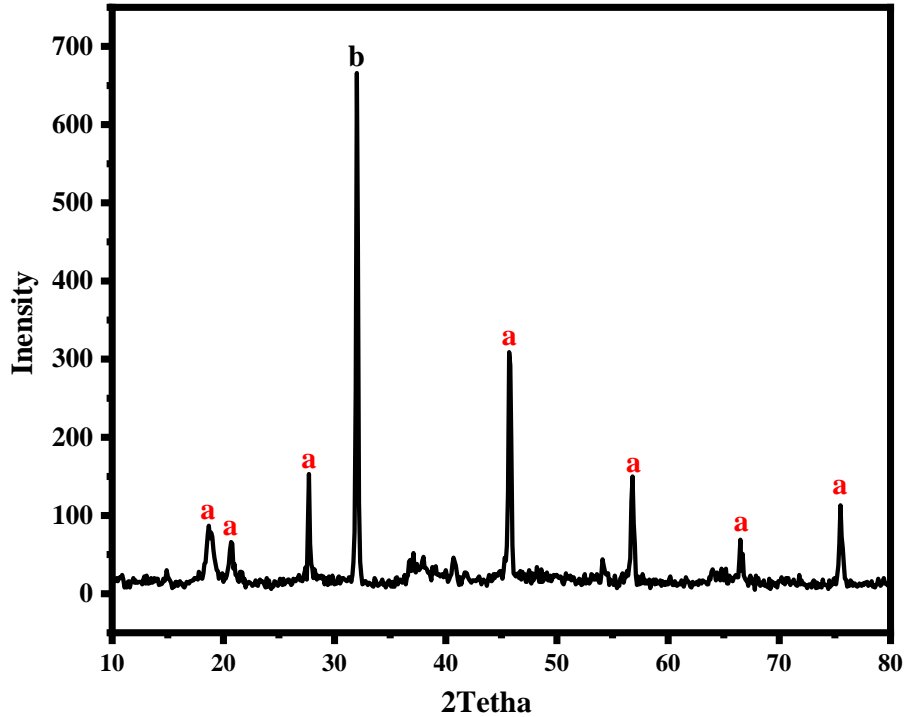
تكشف مقارنة الأطياف الثلاثة التي تم الحصول عليها (a و b و c) عن وجود بعض العصابات و القمم الجديدة في أطياف الأغشية المستعملة في ED و ED-EC مقارنة بالغشاء الغير مستعمل. حيث تسمح هذه القمم و العصابات بتأكيد وجود مركب الـ MO على الأغشية المستعملة. تم تأكيد الطبيعة السلفونية لـ MO مع ذروة 1370 cm^{-1} . بعد ذلك، يحتوي هذا الطيف أيضًا على نطاق منخفض إلى حد ما عند 1520 cm^{-1} ، ويرجع هذا النطاق إلى استطالة الرابطة غير المشبعة ($C = C$) الموجودة في حلقة البنزن في جزيء الـ MO. تم كذلك تأكيد ظهور رابطة الأزوتية ($N = N$) الموجودة في الـ MO مع ذروة عند 1604 cm^{-1} ، بينما لوحظت اهتزازات الاستطالة ($C-N$) عند ذروة 1195 cm^{-1} . الذروة التي تظهر عند 1028 cm^{-1} تتوافق مع الاهتزاز المتماثل ($S=O$) في مجموعة السلفونيك (SO_3^-) الموجودة في MO. تخرج الذروة الأخيرة عند 825 cm^{-1} ، وهو ما يقابل استطالة نواة البنزن العطرية.



الشكل 7.III: طيف الغشاء IR-TF: (a) الغير المستخدم، (b) المستخدم في ED و (c) المستخدم في ED-EC.

أخيراً، سمح لنا هذا التحليل بتأكيد وجود MO بكميات كبيرة داخل وعلى سطح الغشاء الأنيوني المستخدم في كلتا العمليتين (ED و ED-EC). بالإضافة إلى ذلك، فإن ترسب MO على الغشاء في حالة ED التقليدي أكثر أهمية مما هو عليه في حالة ED-EC.

5.1.III تحليل الخثارة باستخدام التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية (XRD)



الشكل 8.III: طيف الأشعة السينية للخثارة .

يظهر الشكل 8.III ذروات حادة في طيف الخثارة ، حيث أن القمم a تشير إلى المركب $Al(OH)_3$ أما القمة b فتدل على الـ Al_2O_3 . حيث تشير انعكاسات براغ التي تتميز بذروات حادة شديدة وشدة عالية إلى أن الطور الذي تم تحليله يمتلك بنية بعيدة المدى، أي أنه غير متبلور أو ضعيف التبلور. يُعرف عن معظم هيدروكسيدات الألومنيوم بأنها ضعيفة التبلور جداً بسبب هذه الخصائص؛ يعتبر تكوين بنية التبلور عملية بطيئة جداً خلال المعالجة الكهربائية. ومع ذلك، فإن الدراسات السابقة حول الطبيعة غير المتبلورة لطبقة أكسيد الألومنيوم تدعم هذه النتائج بالإشارة إلى أن طبقة الأكسيد لا تحتوي على مركب بلوري نقي للألومنيوم، بل تحتوي على مركب ألومنيوم غير متبلور.

2.III فعالية دمج التثخير الكهربائي (EC) مع الكهرودياليز (ED) التقليدي

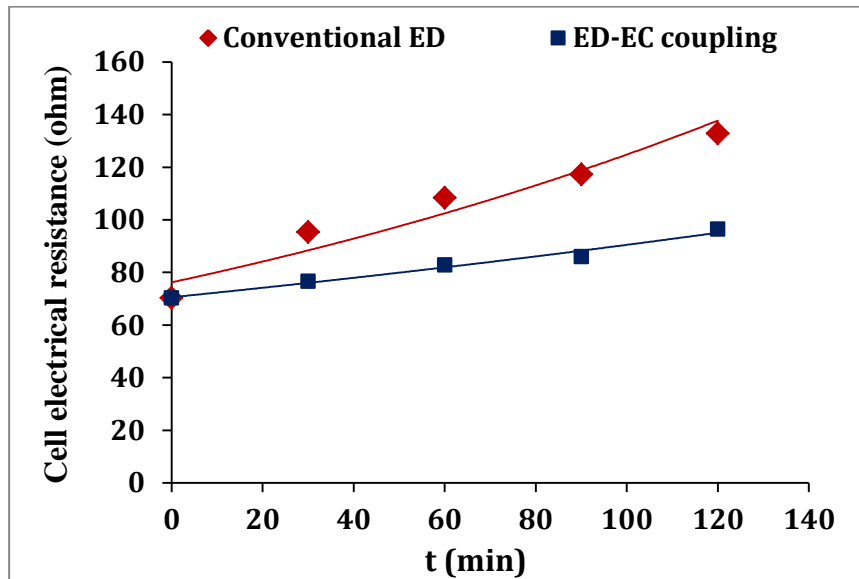
الهدف من هذه الدراسة هو إثبات فعالية دمج عملية EC مع عملية ED التقليدية من أجل التخفيف من إنسداد الغشاء المبادل للأيونات و تعزيز إنتقال أيونات الملح. لتحقيق ذلك، نقوم بإجراء تجارب معالجة محلول مائي يحتوي على مزيج من MO (25 mg.L^{-1}) و NaCl (0.1 N) باستخدام ED التقليدية لوحدها ثم ED مدعم بال EC في نفس ظروف التشغيل التالية:

❖ كثافة التيار المطبقة هي 10 mA.cm^{-2}

❖ $\text{pH}_{\text{Natural}}: 6$

❖ مدة المعالجة: 2h

و تم عرض النتائج المتحصل عليها على شكل تطور المقاومة الكهربائية لخلية الكهرودياليز خلال التجربة ، معدل إزالة الميثيل البرتقالي ، تغير تركيز الميثيل البرتقالي في الوعاء المركزي و نسبة أيونات الكلور المنتقلة في الغرفة الجانبية.



الشكل 9.III : تطور المقاومة الكهربائية (R) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED بمساعدة EC.

($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

من نتائج (الشكل 9.III) نلاحظ أولاً أن المقاومة الكهربائية في البداية (عند $t=0 \text{ min}$) للخلية في حالة ED التقليدية لها تقريبا نفس القيمة مع حالة ED-EC (70.31 ohm) ، و هذا راجع إلى تطبيق نفس شدة التيار في كلتا الحالتين مع وجود نفس الشروط التجريبية الأخرى.

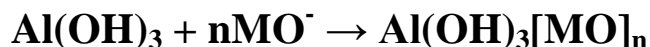
ثم بعد ذلك، نلاحظ زيادة كبيرة جداً في المقاومة أثناء عملية ED التقليدية مقارنةً بعملية ED-EC حيث ترتفع من 70.31 إلى 132 ohm (حوالي الضعف) بعد ساعتين من عملية المعالجة. بينما في حالة ED-EC فإن المقاومة إرتفعت بشكل طفيف إلى 96 ohm فقط. من ناحية أخرى، فإن متوسط المقاومة الكهربائية (الجدول 4.III) للخلية خلال 120 min من التشغيل في حالة ED التقليدية أعلى أيضاً من حالة ED-EC. يفسر هذا بأن تدعيم تقنية الـED بالـEC تؤدي إلى تحسين كفاءة إزالة المركبات العضوية (الميثيل البرتقالي) بشكل ملحوظ مقارنة بعملية ED التقليدية. حيث أن هاته المركبات العضوية تتراكم على سطح الغشاء الأنيوني مما يؤدي إلى إنسداده و بالتالي ينتج عنها زيادة ملحوظة في المقاومة الكهربائية.

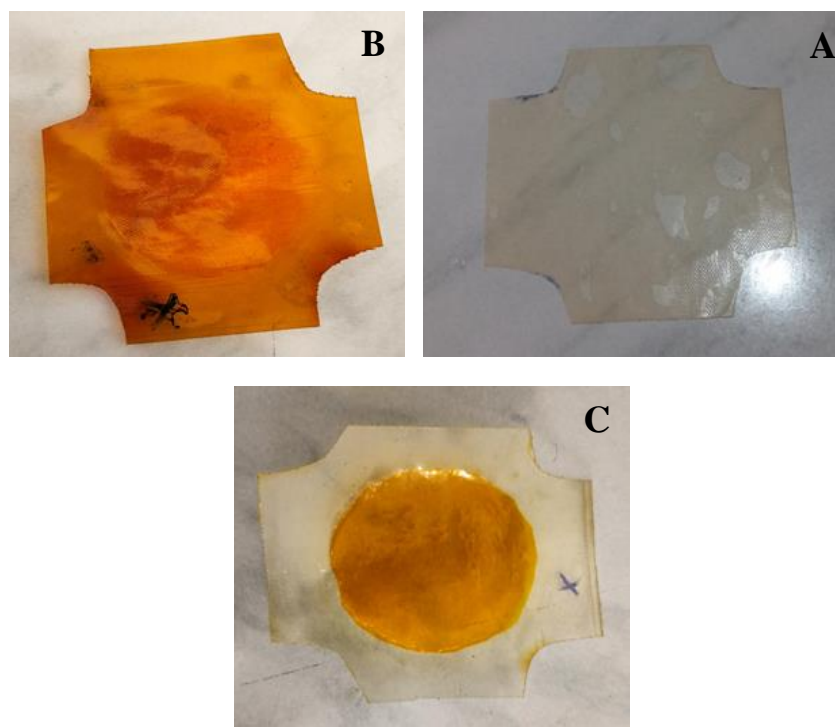
الجدول 4.III: المقاومة الكهربائية متوسطة (R_{moy}) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED-EC.

$$(i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}; C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}; C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

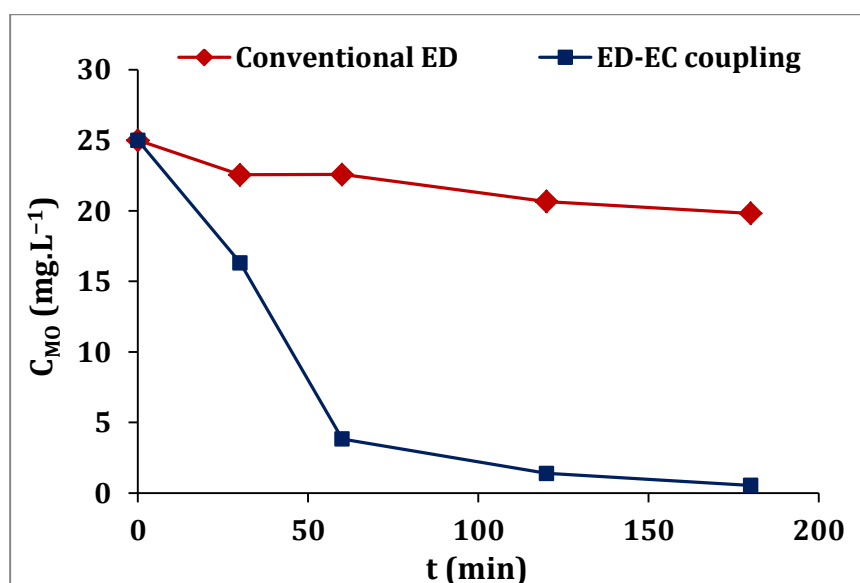
العملية	ED التقليدي	ED-EC
R_{moy}	104.79	82.40

في الواقع، ربما تكون الزيادة المقاومة الكهربائية في ED التقليدي ناتجة عن تراكم الـ(OM) على سطح الغشاء الأنيوني الملامس للمحلول (الشكل B.10.III). ومع ذلك، فإن المقاومة الكهربائية في حالة ED-EC تتغير تغير طفيف أثناء العملية بسبب وجود ظاهرة التخثير الكهربائي بواسطة قطب من الألمنيوم. يسمح قطب الألمنيوم (على شكل أنود) من خلال أكسدته و إنتاجه للمعدن Al(OH)_3 بالتخثير المستمر لجزيئات الصبغة (MO) وفقاً للآلية التالية:





الشكل 10.III: صورة الغشاء أنيوني AMX (A): جديد. (B): مستخدم في ED التقليدي. (C): مستخدم في ED-EC.



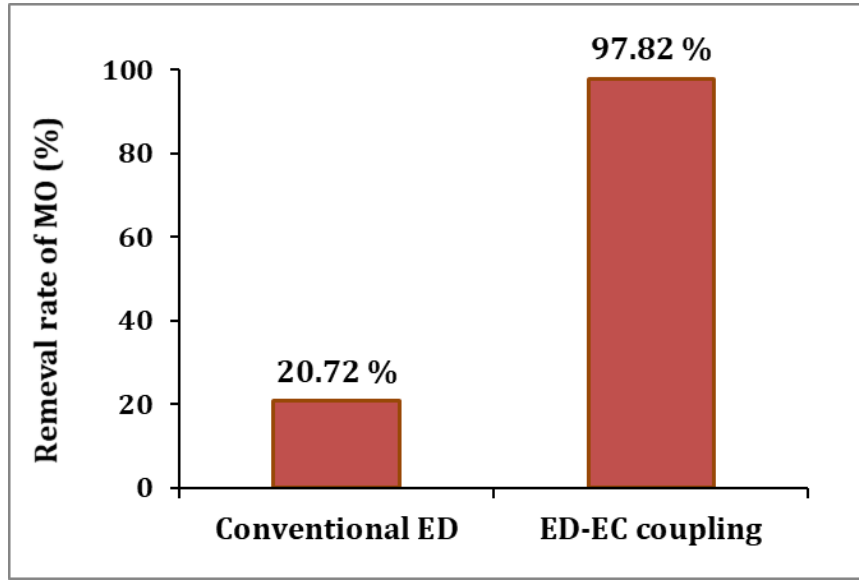
الشكل 11.III: تغير تركيز MO بعد التخفيف خلال عملية ED التقليدي وعملية ED-EC. (i = 10 mA.cm⁻²; C_{0(MO)} = 25 mg. L⁻¹; C_{0(NaCl)} = 0.1 N; pH_{Natural} = 6)

من خلال (الشكل 11.III) نلاحظ تناقص كبير و ملحوظ في تركيز الـ MO في حالة ED-EC مقارنة بحالة ED التقليدي أين يكون التركيز شبه ثابت. يفسر هذا التناقص في التركيز بوجود ظاهرة التخثير الكهربائي بواسطة قطب الألمنيوم. كما تؤدي عملية تخثر مادة الـ MO إلى التخفيف من ظاهرة انسداد الغشاء الأنيوني (الشكل C.10.III). وهذا يسمح أيضاً بزيادة إنتقال أيونات (Cl⁻) عبر هذا الغشاء.

تُظهر نتائج (الشكل 12.III) أيضاً فعالية تحسين تحلل مادة الـ MO من خلال الجمع بين العمليتين (ED و EC). حيث يزيد معدل إزالة MO بعد 120min من المعالجة من 20.72 إلى 97.82% من خلال هذا الاقتران أي بزيادة مقدرة بحوالي أربعة أضعاف.

في حالة ED، لا تتعرض المادة العضوية (MO) لأي ظاهرة تحلل أو نقل عبر الغشاء الأنيوني على الرغم من أنها مشحونة سلبياً ولهذا تكون نسبة الإزالة في هاته الحالة (ED) ضعيفة جداً مقارنة بحالة الـ ED-EC. يرجع عدم قدرة الميثيل البرتقالي على عبور الغشاء إلى حجمه الجزيئي الكبير، لذلك يتراكم على الغشاء الأنيوني مما يؤدي إلى انسداد. يؤدي هذا الانسداد بدوره إلى زيادة المقاومة الكهربائية للنظام ومنع نقل أيونات الملح المعدني (Na⁺ و Cl⁻)، وهذا ما يمكن ملاحظته كذلك من خلال نسبة الكلور المنتقل نحو الحجرة الجانبية (الجدول 5.III) حيث تحسن من 21.87 في حالة ED إلى 41.56% في الـ ED-EC.

على العكس من ذلك، في عملية ED-EC تنجذب جزيئات الـ MO الموجودة في المحلول على شكل أنيوني تحت تأثير المجال الكهربائي نحو الأنود حيث تتفاعل مع الهيدروكسيد الألمنيوم المتشكل (Al(OH)₃) و تتشكل خثارة للميثيل البرتقالي على شكل Al(OH)₃[MO]_n. وبهذا يكون هناك انخفاض مستمر في تركيز الـ MO.



الشكل 12.III : معدل إزالة الـ MO بعد 2h من عملية ED التقليدية و عملية ED-EC .

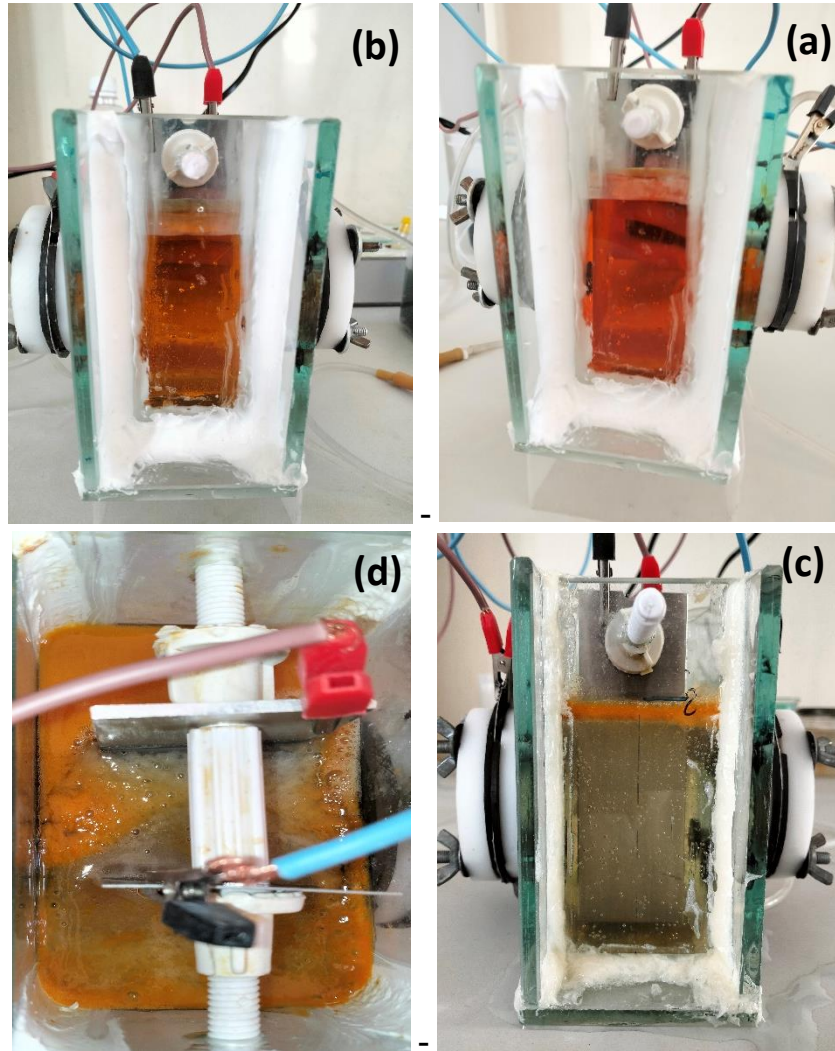
($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

في الختام، نستنتج من هذه الدراسة أن إدخال ظاهرة التختير الكهربائي على عملية الكهرودياليز (ED-EC) تسمح بتقليل مشكلة انسداد الأغشية بواسطة الملوثات العضوية، وبالتالي زيادة كفاءة عملية تحلية المياه المالحة.

الجدول 5.III: نسبة أيونات الكلور ($R_{\text{transferred}(\text{Cl}^-)}$) للخلية أثناء عملية ED التقليدية و ED-EC.

($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

العملية	ED التقليدي	ED-EC
$R_{\text{transferred}(\text{Cl}^-)} (\%)$	21.87	41.56



الشكل 13.III : صور للمحلول المراد معالجته (a) : قبل المعالجة ، (b) : بعد المعالجة بعملية ED-EC التقليدية (c) : بعد المعالجة بعملية ED-EC (d) : الخثارة المتشكلة بعد عملية ED-EC.

III.3 تأثير بعض العوامل التشغيلية على عملية ED المدعمة بـ EC (ED-EC)

في هذه الدراسة، تم إجراء اختبارات متعددة لعملية الـ ED-EC مع تغيير بعض العوامل الفيزيوكيميائية التي قد تؤثر على فعالية هاته العملية الجديدة. حيث تم دراسة تأثير كثافة التيار الكهربائي المطبق، التركيز الأولي للميثيل البرتقالي (MO)، نوعية و تركيز الكهروليت الداعم في المحلول المعالج، بالإضافة إلى pH هذا المحلول.

1.3.III تأثير كثافة التيار الكهربائي

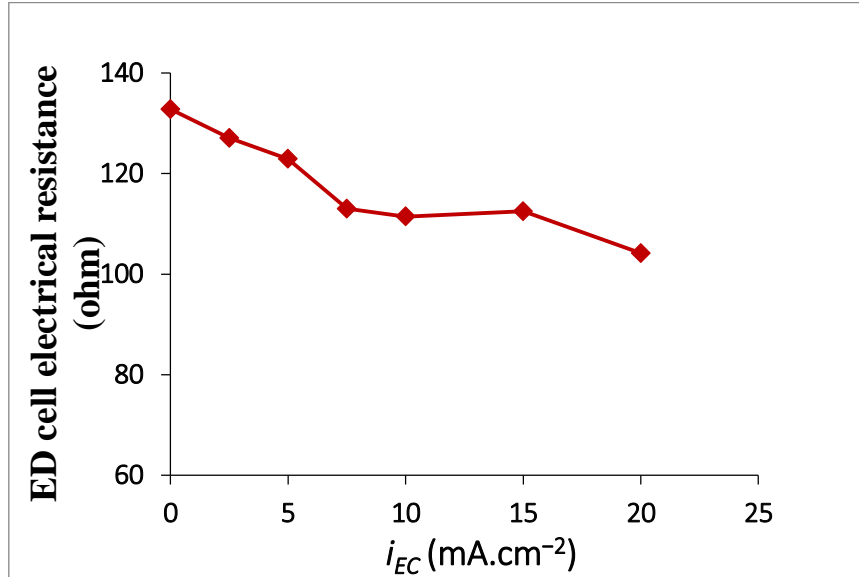
من أجل دراسة تأثير كثافة التيار الكهربائي المطبق على كفاءة عملية ED-EC، تم اختيار عدة كثافات تيار ضمن نطاق محدود. تتراوح كثافات التيار المدروسة من 0 إلى 30 mA.cm^{-2} ، وهو ما يتوافق على التوالي مع شدات تيار من 0 إلى 840 mA . تم تحديد الظروف التشغيلية الأخرى على النحو التالي:

❖ تركيز الأولي للمادة العضوية (MO) : 25 mg.L^{-1}

❖ تركيز ملح الـ NaCl الأولي: 0.1 M

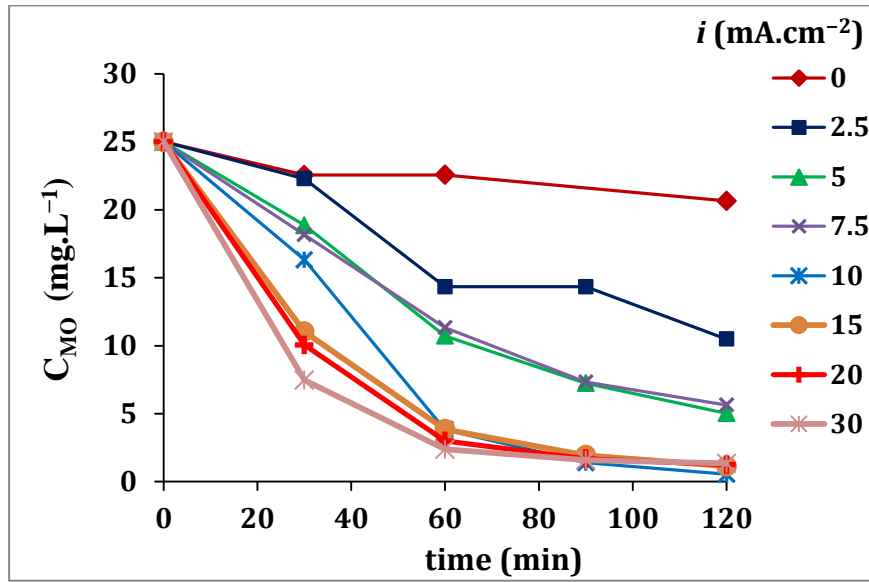
❖ $\text{pH}_{\text{Natural}}$: 6

❖ مدة المعالجة: 2h



الشكل 14.III: تأثير كثافة التيار على المقاومة الكهربائية النهائية (R) للخلية أثناء عملية ED-EC ($C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

تظهر النتائج المتحصل عليها (الشكل 14.III) أن زيادة شدة التيار المطبق في عملية التخثير الكهربائي (EC) تساهم في خفض قيمة المقاومة الكهربائية النهائية في خلية الكهرودياليز (ED). وهذا الإنخفاض في المقاومة راجع إلى التقليل من إنسداد الغشاء الأيوني AMX بواسطة المادة العضوية التي تزيد إزالتها بزيادة تيار التخثير الكهربائي.



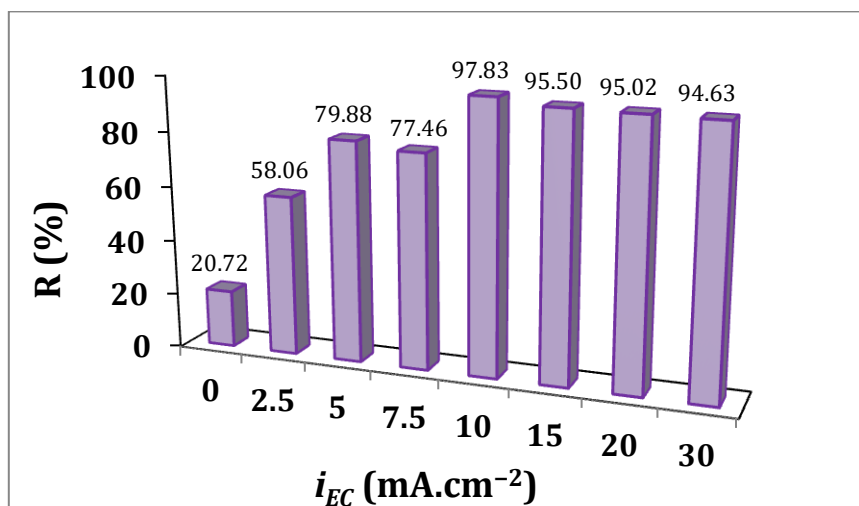
الشكل 15.III: تأثير كثافة التيار على تركيز MO.

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1} ; C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N} ; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من نتائج (الشكل 15.III) نلاحظ إنخفاض ملحوظ في تركيز المادة العضوية في المحلول المراد معالجته خلال العملية مع زيادة كثافة التيار المطبق. يفسر هذا الإنخفاض بزيادة كثافة التيار الكهربائي الذي يعمل على تعزيز ظاهرة التخثير الكهربائي وذلك من خلال زيادة إنتاج المعقد Al(OH)_3 الذي يعمل على تخثير الـ MO وبالتالي يكون لدينا إنخفاض مستمر في التركيز و إختفاء اللون البرتقالي.

و بما أنه لدينا إنخفاض في تركيز الـ MO بزيادة كثافة التيار فنلاحظ كذلك أن هناك تحسن كبير في معدل الإزالة لهاته الصبغة بزيادة التيار من 2.5 إلى 10 mA.cm^{-2} (الشكل 16.III) بعد مرور 120 min من المعالجة. كما لم يُلاحظ أي تحسن في مردود الإزالة عند قيم التيار التي تزيد عن 10 mA.cm^{-2} ، بل بالعكس نلاحظ تناقص طفيف للمردود عند هاته القيم. يمكن أن يفسر هذا التزايد في المردود عند زيادة التيار المطبق إلى زيادة كمية كاتيونات الالمنيوم المذابة في المحلول ، مما يؤدي بدوره إلى زيادة كمية راسب هيدروكسيد الالمنيوم Al(OH)_3 لإزالة MO.

بالإضافة إلى ذلك ، فإن إرتفاع كثافة التيار إلى غاية 30 mA.cm^{-2} ، ترفع أيضاً درجة حرارة المحلول السائل مما قد يتسبب في عدم استقرار عملية التخثر وبالتالي الحد من كفاءة الإزالة. [1]



الشكل III.16: تأثير كثافة التيار على المردود عملية ED-EC.
($C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

الجدول III.6 : نسبة إنتقال أيونات الكلور ($R_{\text{transferred}}(\text{Cl}^-)$) أثناء عملية ED-EC من أجل مختلف شدات التيار المطبق.

(ED-EC ; $C_{0(MO)} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{0(NaCl)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$)

i_{EC} (mA.cm ⁻²)	0	2.5	5	7.5	10	15	20	30
$R_{\text{transferred}}(\text{Cl}^-)$ (%)	21.87	29.37	32.18	44.06	41.56	28.75	30.31	31.25

من ناحية أخرى ، نلاحظ من خلال نسب أيونات الكلور المنتقلة عبر الغشاء AMX (الجدول III.6) تزيد من 21.87 إلى غاية 44 % مع زيادة التيار المطبق في عملية التخثير الكهربائي ، في حين أنه هناك إنخفاض من جديد في هاته النسبة عند شدات تيار أكبر من 10 mA.cm^{-2} .

الإنخفاض في إنتقال أيونات الكلور يمكن أن يُنسب إلى شدة التيار الكبيرة المطبقة في عملية الـ EC بحيث يصبح تأثير الحقل الكهربائي لعملية الـ EC على أيونات الملح (Cl^- , Na^+) أكبر بكثير من تأثير الحقل

الكهربائي للـ ED. و بهذا يكون إنجذاب هاته الأيونات نحو قطبي الـ EC أكثر من إنجذابهم نحو قطبي الـ ED و بالتالي يقل إنتقالهم عبر الأغشية المبادلة للأيونات.

2.3.III تأثير تركيز MO الأولي في المحلول المراد معالجته

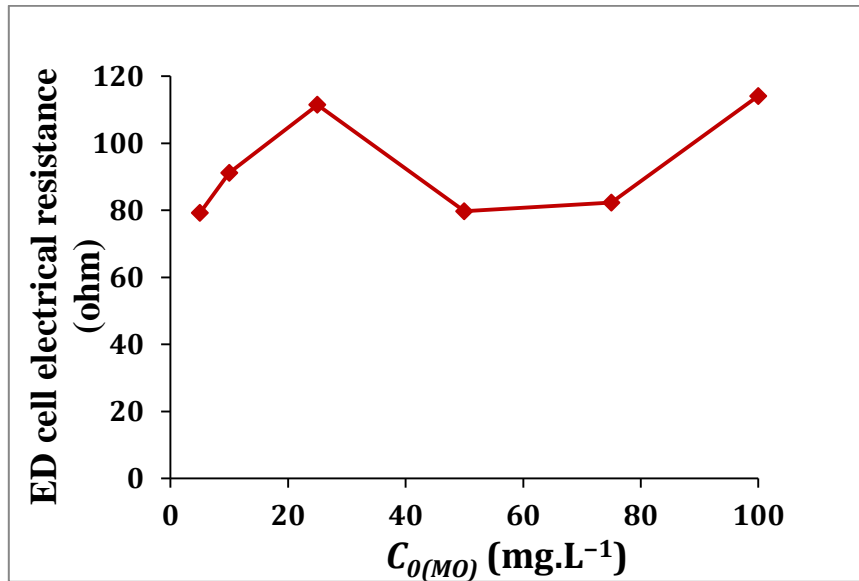
تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية (ED-EC) في إزالة الملوث العضوي (MO) المدروس من المحلول المعالج، وذلك بزيادة التركيز الأولي لهذا الملوث في المحلول. تهدف الدراسة أيضاً إلى تحديد الحد الأقصى لتركيز الملوثات العضوية الذي يمكن أن تظل عملية التخثير الكهربائي فعالة في إزالته. ولهذا اختبرنا عدة تراكيزات تتراوح من 5 إلى 100 mg.L^{-1} و قد أجريت التجارب في ظل ظروف التشغيل التالية:

❖ الكثافة التيار المطبقة على EC: 10 mA.cm^{-2}

❖ تركيز NaCl الأولي: 0.1M

❖ $\text{pH}_{\text{Natural}}$: 6

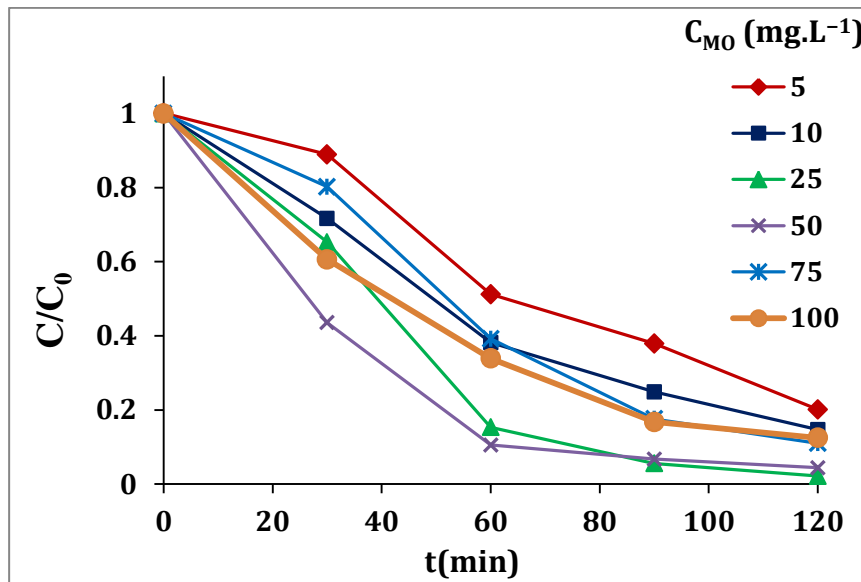
❖ مدة المعالجة: 2h



الشكل 17.III: تأثير تركيز الـ MO على المقاومة الكهربائية النهائية (R) لخلية الـ ED أثناء عملية

ED-EC. ($\text{pH}_{\text{Natural}} = 6$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

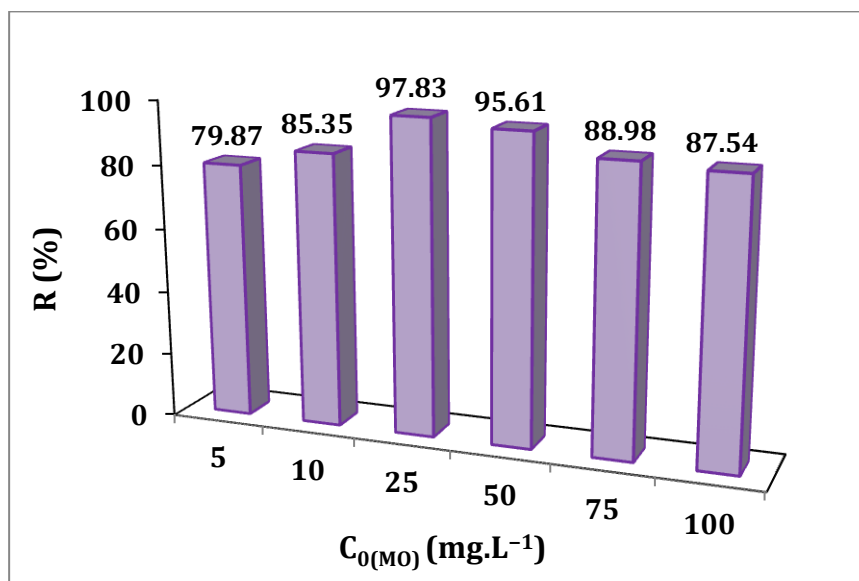
من خلال (الشكل III.17) نلاحظ تناقص سريع في مقاومة الكهربية عند تركيز (من 25 إلى 50 mg.L⁻¹) و هذا راجع إلى أن عملية EC قامت بتخثير الـ MO مما أدى ذلك إلى تقليل من تركيزها كما، نلاحظ أيضا تزايد تدريجي في مقاومة الكهربية مع زيادة تركيز الـ MO (من 50 إلى 100mg.L⁻¹) تعود هذه الزيادة إلى تطور تراكم جزيئات المادة العضوية على الغشاء الأنيوني AMX مما يؤدي إلى زيادة مقاومة الخلية. هذا التراكم للمادة العضوية على الغشاء يعيق حركة إنتقال أنيونات الملح (Cl⁻) عبر الغشاء مما يقلل من نقل التيار الكهربائي داخل النظام.



الشكل III.18: تحليل تغير C/C0 للملوثات العضوية في المحلول المخفف

$$(i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}; C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من نتائج (الشكل III.18) نلاحظ انخفاض في تركيز المادة العضوية MO بشكل كبير مع جميع التركيزات (من 5 إلى 100 mg.L⁻¹) ، و هذا راجع إلى أن عملية EC لها فعالية كبيرة على إزالة المواد العضوية MO مهما كان تركيزها ويكون ذلك بحدوث تخثر MO مما يؤدي إلى إنخفاض تركيزها في المحلول .



الشكل 19.III: تأثير تركيز الـ MO على المردود عملية ED-EC.

$$(i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}; C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

تُظهر نتائج (الشكل 19.III) أن فعالية إزالة الـ MO تزيد من 79.87 إلى 97.83 % بزيادة التركيز من 5 إلى 25 mg/L⁻¹ ، و هذا التحسن في مردود الإزالة يرجع إحتمالاً لزيادة ناقلية المحلول بزيادة تركيز الـ MO الذي يكون متأين في المحلول. كما نلاحظ كذلك تناقص طفيف في مردود الإزالة من أجل التراكيز التي تفوق أو تساوي 50 mg.L⁻¹ و يمكن ان يفسر هذا التناقص بنقصان فعالية عملية التخثير الكهربائي على هاته التراكيز في ظل الظروف التشغيلية المطبقة.

حيث أن العملية في ظل هاته الظروف تنتج كمية معينة من المخثر (هيدروكسيد الألمنيوم) التي لها قدرة معينة في تخثير كمية محددة من المادة العضوية و بالتالي عند زيادة تركيز المادة العضوية نجد أنه في تركيز معين تبدأ فعالية العملية في تناقص. [2]

الجدول 7.III: تأثير تركيز الـ MO على مردود إنتقال أيونات Cl^-

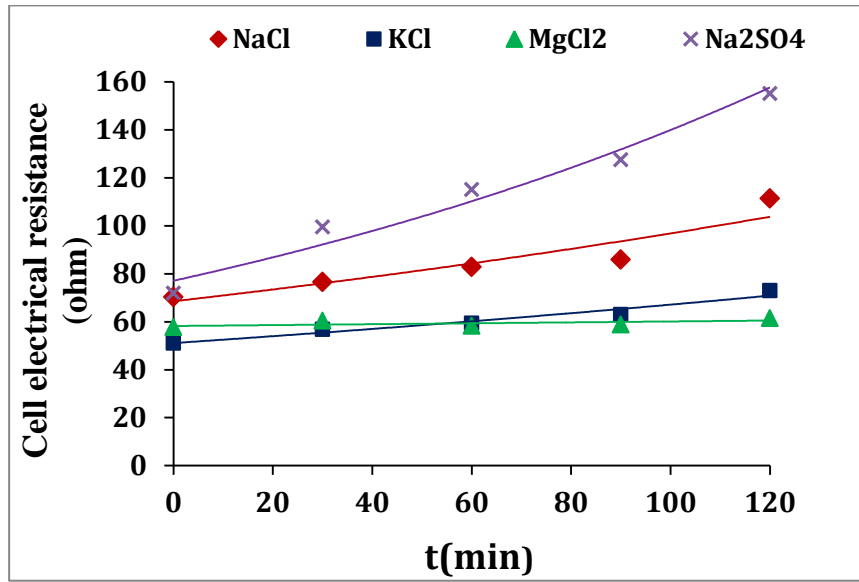
تركيز الـ MO	5	10	25	50	75	100
مردود إنتقال أيونات Cl^-	26.25	28.43	41.56	23.75	27.5	27.5

يؤكد (الجدول 7.III) أن مردود إنتقال أيونات Cl^- إلى الحجرة الجانبية لخلية الـ ED عبر الغشاء الأنيوني AMX يتحسن قليلا بزيادة تركيز الـ MO ثم ينقص قليلا من أجل التراكيز 50 ، 75 و 100 $mg.L^{-1}$. ويرجع هذا النقصان إلى أن التراكيز الكبيرة للمادة العضوية تساهم بشكل كبير في إنسداد غشاء الـ AMX من خلال ترسبها عليه. و هذا يؤدي فيما بعد إلى إعاقة انتقال أيونات Cl^- عبر هذا الغشاء ، وبالتالي يقل مردود إنتقال أيونات Cl^- إلى الحجرة الجانبية للخلية.

3.3.III تأثير نوعية الكهروليت الداعم

من أجل دراسة تأثير نوعية الكهروليت الداعم على كفاءة العملية، أجريت تجارب ED-EC باستخدام الكهروليطات التالية: NaCl و KCl و $MgCl_2$ و Na_2SO_4 بتركيز 0.1N و تم تحديد الظروف التشغيلية الأخرى على النحو التالي:

- ❖ تركيز المادة العضوية (MO) الأولي: 25 mg/L
- ❖ كثافة التيار المطبقة هي $10 mA.cm^{-2}$
- ❖ $pH_{Natural}$: 6
- ❖ مدة المعالجة: 2h



الشكل 20.III : تأثير نوعية الكهروليت الداعم على المقاومة الكهربائية (R) للخلاية أثناء عملية

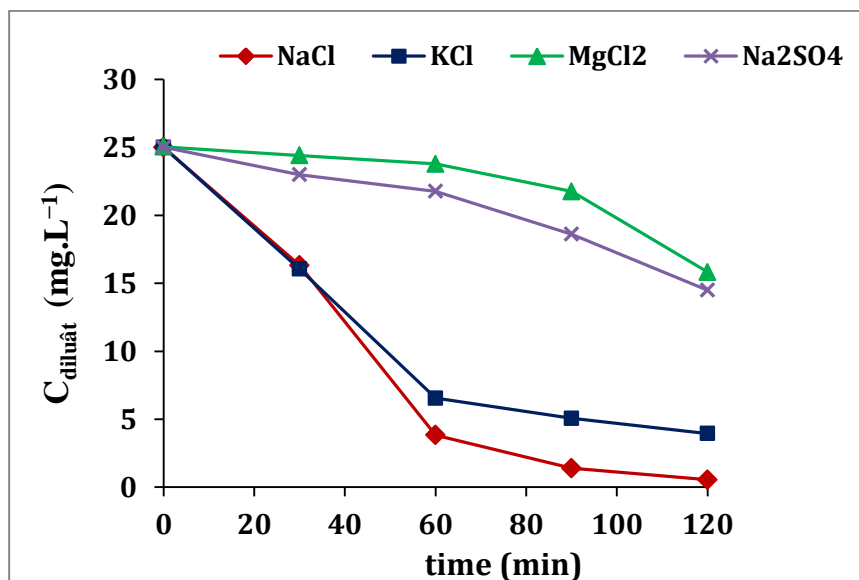
ED-EC

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ ; } i = 10 \text{ mA.cm}^{-2} \text{ ; } \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من نتائج (الشكل 20.III) نلاحظ في البداية إختلاف في قيمة المقاومة الكهربائية الابتدائية (عند اللحظة t_0) لخلاية الـ ED بين مختلف الكهروليكات المستعملة. ويفسر ذلك بإختلاف الناقلية الكهربائية التي يتميز بها كل كهروليت. حيث أنه لكل كهروليت ناقلية محدد تتعلق بالناقلية النوعية المولية للشوارد المكونة للمحلول الملحي و كمثل على ذلك نلاحظ أن المقاومة الابتدائية في حالة الـ NaCl أكبر من حالة الـ KCl وذلك لان $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{K}^+}$.

أما فيما يخص تغير المقاومة خلال التجربة فنلاحظ أنها تبقى ثابتة نسبيا خلال العملية في حالة الكهروليكات الثلاثة NaCl ، KCl و MgCl₂ في حين أنها تزيد قليلا من أجل الـ Na₂SO₄. و هاته الزيادة في المقاومة قد تكون راجعة إلى طبيعة الأيونات المكونة لهذا الكهروليت و الذي يحتوي على أنيون جزيئي كبير الحجم و ثنائي التكافؤ (SO₄²⁻) أي أن إنتقاله غير الغشاء الأنيوني يكون أصعب

مقارنة بأيون الـ Cl^- العنصري و أحادي التكافؤ ، و هاته الصعوبة في حركة أيونات الكبريتات عبر الغشاء تؤدي إلى إضعاف نقل التيار الكهربائي داخل نظام الـ ED و بالتالي زيادة المقاومة الكهربائية.



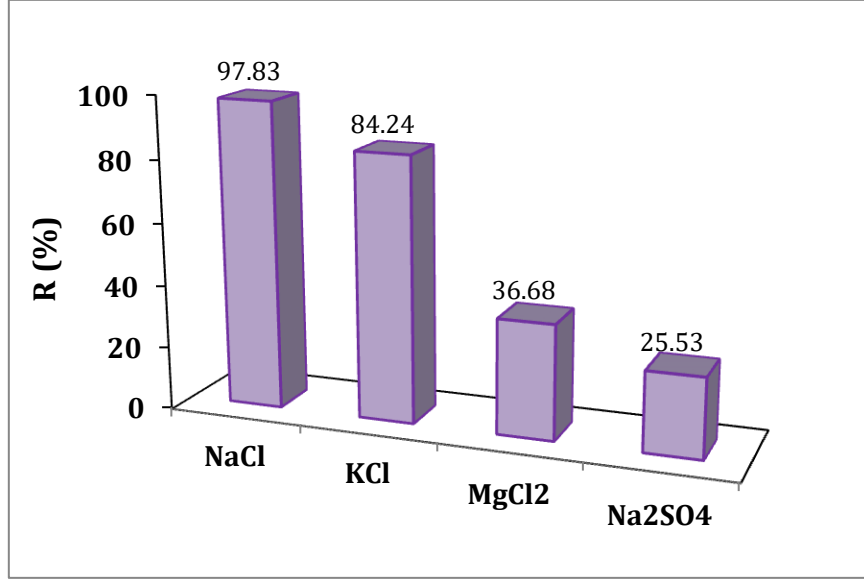
الشكل 21.III: تأثير نوعية الكهروليت الداعم على تركيز MO.

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ ; } i = 10 \text{ mA.cm}^{-2} \text{ ; } \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من خلال (الشكل 21.III) نلاحظ تناقص سريع في تركيز المادة العضوية في حالة ملحي الـ NaCl و مقارنة بملحي $MgCl_2$ و Na_2SO_4 كما نلاحظ أيضا من خلال نتائج متردود إزالة الـ MO (الشكل 22.III) أن أحسن النسب (97.83 و 84.24 %) تم الحصول عليها في حالة الملحين NaCl و KCl على الترتيب. في حين أن النسب كانت ضعيفة (36.68 و 25.53 %) عند إستعمال الملحين $MgCl_2$ و Na_2SO_4 على التوالي.

و يمكن ان يفسر الانخفاض الكبير في نسبة إزالة الصبغة عند استخدام كبريتات الصوديوم إلى أن أيونات الكبريتات يمكن أن تشكل حاجز و الذي بدوره يقلل من أكسدة قطب (أنود) الالمنيوم [3]. أما تفسير الزيادة الكبيرة في نسبة إزالة الصبغة إلى أن أيونات Cl^- يمكنها تدمير الطبقة المعيقة المتكونة على قطب

الألومنيوم وبالتالي تعزيز معدل إذابة الأنود المعدني مما يؤدي إلى إنتاج المزيد من هيدروكسيد الألومنيوم [4].



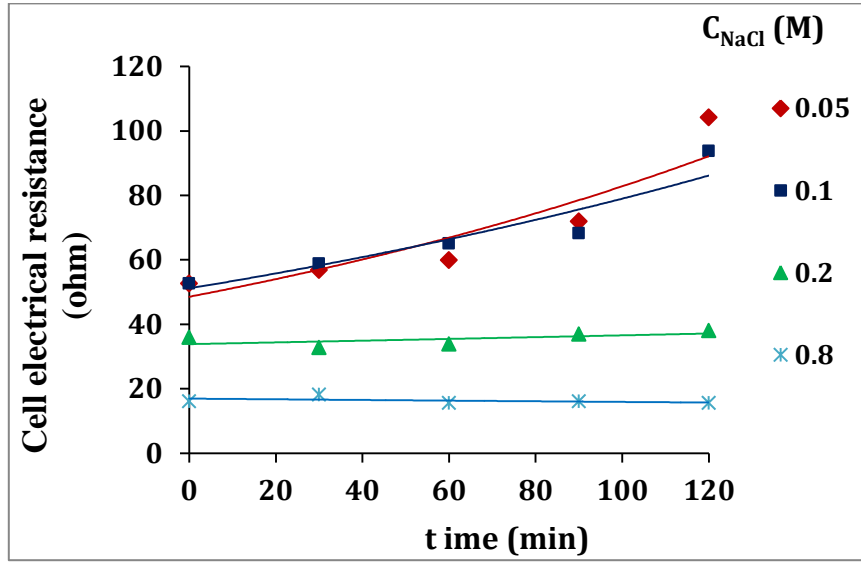
الشكل III.22: تأثير نوعية الكهروليت الداعم على معدل الإزالة

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ i} = 10 \text{ mA.cm}^{-2} ; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

III.43.. تأثير تركيز الملح المعدني (NaCl)

من أجل دراسة تأثير تركيز الملح المعدني المراد تحليته (NaCl) على كفاءة العملية، أجريت تجارب ED-EC باستخدام التركيزات التالية: 0.05 و 0.1 و 0.2 و 0.8 N. تم تحديد الظروف التشغيلية الأخرى على النحو التالي:

- ❖ تركيز المادة العضوية (MO) الأولي: 25 mg/L
- ❖ كثافة التيار المطبقة هي 10 mA.cm^{-2}
- ❖ $\text{pH}_{\text{Natural}} : 6$
- ❖ مدة المعالجة: 2h

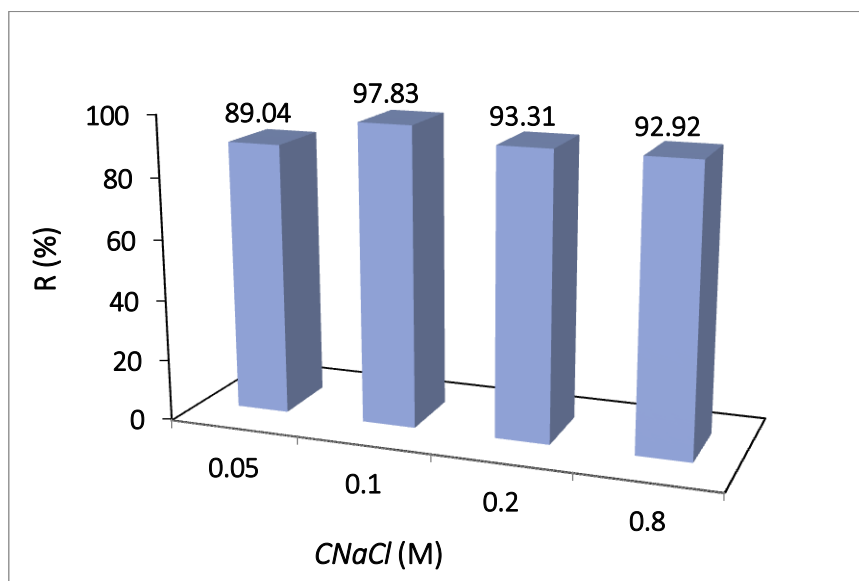


الشكل 23.III: تأثير تركيز NaCl على المقاومة الكهربائية (R) للخلية أثناء عملية ED-EC

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ i} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}; \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من خلال (الشكل 23.III) نلاحظ تناقص في المقاومة الابتدائية كلما زاد تركيز ملح الـ NaCl في المحلول كما أن هاته المقاومة تبقى ثابتة تقريبا خلال كل التجربة في حالة التراكيز الكبيرة (0.2 M و 0.8 M) في حين أنها تتزايد في حالة التراكيزين 0.05 M و 0.1 M. وهذا راجع الى زيادة تركيز الأيونات التي تعمل كحاملات شحنات ، مما يؤدي إلى زيادة ناقلية المحلول مما يساهم في خفض المقاومة الكلية للنظام.

من ناحية أخرى فإن التركيز الكبير للأيونات (Na^+ , Cl^-) في المحلول يساهم في الغسل المستمر للأغشية المبادلة للأيونات (AMX و CMX) مما يقلل من تراكم المادة العضوية على غشاء الـ AMX.



الشكل 24.III: تأثير تركيز NaCl على مردود عملية ED-EC.

$$(C_{0(MO)} = 25 \text{ mg.L}^{-1} \text{ ; } i = 10 \text{ mA.cm}^{-2} \text{ ; } \text{pH}_{\text{Natural}} = 6)$$

من (الشكل 24.III) نلاحظ تزايد في مردود الازالة للـMO بين التركيزين 0.05 و 0.1 M و يمكن أن يرجع ذلك الى زيادة ناقلية المحلول بين قطبي الـEC مما ينتج عنها تحفيز أكثر للتفاعلات الحاصلة على سطحي هاذين القطبين بما في ذلك التفاعلات المسؤولة على إنتاج المخثر $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ ، وبالتالي يزداد مردود إزالة المادة العضوية. كما نلاحظ أيضا انخفاض طفيف في معدل الإزالة (من 97 إلى 93 و 92%) عند التراكيز التي تفوق 0.1M و هذا قد يفسر بزيادة لزوجة المحلول التي تزيد مع تركيز أيونات الملح ، مما يزيد من صعوبة حركة الايونات و بذلك تقل فعالية عملية التخثير.

الجدول 8.III: تأثير تركيز الـNaCl على مردود إنتقال أيونات Cl^-

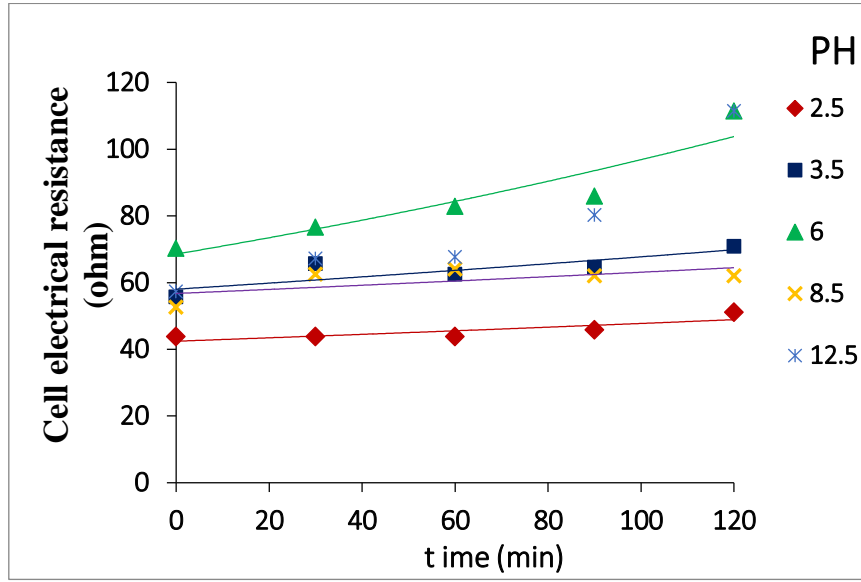
تركيز NaCl	0.05	0.1	0.2	0.8
نسبة إنتقال أيونات Cl^-	38.12	41.56	11.40	3.43

أما فيما يخص نسب إنتقال أيونات الكلور عبر غشاء الـ AMX (الجدول 8.III) فنلاحظ في البداية زيادة صغيرة في الإنتقال بزيادة التركيز من 0.05 الى 0.1M ثم بعد ذلك ما تلبث هاته النسبة إلا أن تبدأ في تناقص في حالة التركيزين 0.2 و 0.8M. هذا النقصان في نسبة إنتقال أيونات الكلور يمكن تفسيره بأنه في ظل نفس الشروط التشغيلية المطبقة فإن عملية الـ ED لها قدرة معينة على تحويل هاته الأيونات من الوعاء المركزي إلى الحجرة الجانبية أي أن الكمية المنتقلة تكون دائما ثابتة تقريبا و بالتالي فإن الزيادة في كمية هاته الأيونات في الوعاء المركزي تجعل من نسبة الأيونات المنتقلة منها و كأنها تنقص.

III.53 تأثير pH المحلول المراد معالجته على فعالية عملية الـ ED-EC

لتسليط الضوء على تأثير الأس الهيدروجيني (pH) على عملية المعالجة بواسطة الـ ED-EC ، تم إجراء سلسلة من التجارب مع تثبيت المعلمات التشغيلية الأخرى وتغيير pH المحلول المراد معالجته. تم استخدام قيم الـ pH التالية: 2.5، 3.5، 6، 8.5، و 12.5. تم ضبط الـ pH باستخدام محلولين من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 1 mol/L. أما باقي الظروف التشغيلية التي تم تطبيقها فهي:

- ❖ تركيز المادة العضوية (MO) الأولي: 25 mg/L
- ❖ كثافة التيار المطبقة هي 10 mA.cm^{-2}
- ❖ تركيز NaCl الأولي: 0.1M
- ❖ مدة المعالجة: 2h

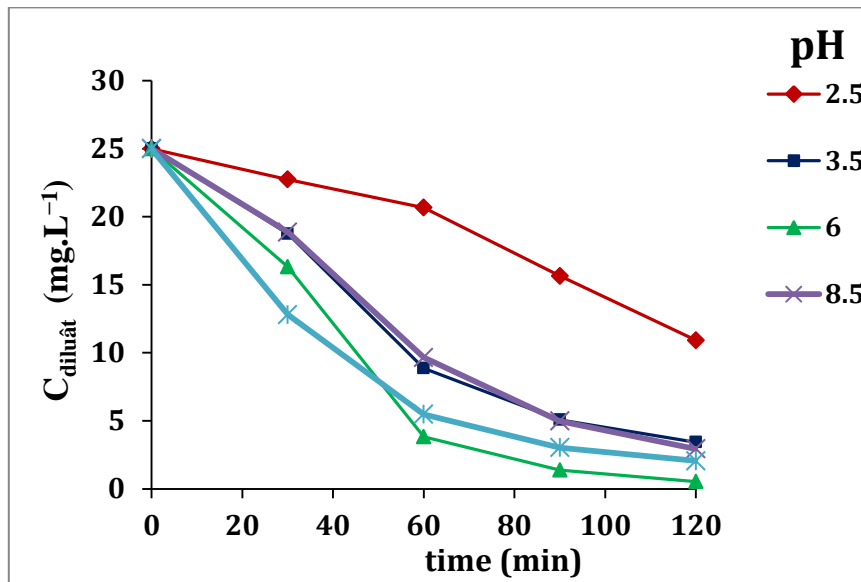


الشكل III.25 : تأثير الـ pH على المقاومة الكهربائية للخلية

$$(i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}; C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}; C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N})$$

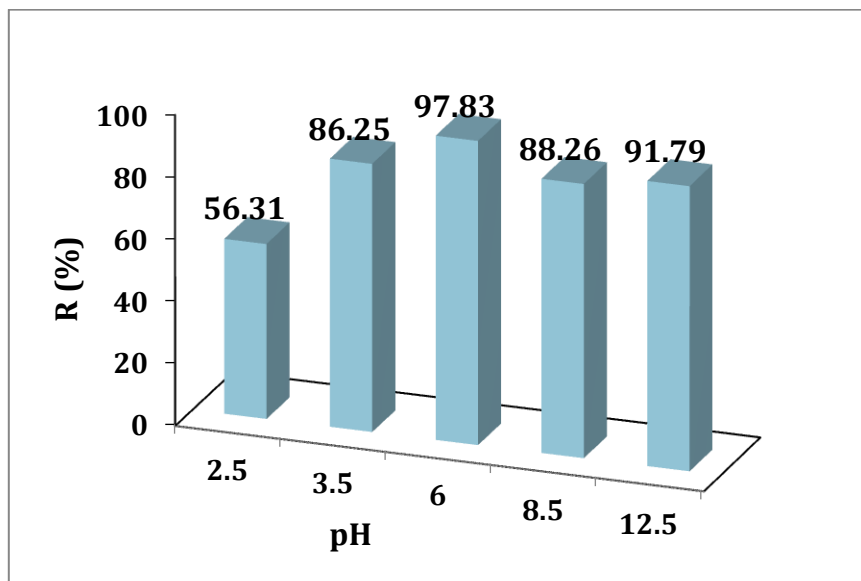
من خلال (الشكل III.25) نلاحظ أن المقاومة الكهربائية للـ ED تبقى ثابتة نسبياً في قيم الـ pH الحمضي (2.5 و 3.5) و القاعدي (8.5 و 12.5) ، في حين أنها تزيد قليلاً في حالة الـ pH القريب من التعديل (pH = 6) خلال التجربة.

الثبات في المقاومة الكهربائية في حالة الـ pH الحمضي و الـ pH القاعدي راجع إلى الناقلية الكهربائية الكبيرة للمحلول في هاتاه الحالتين و ذلك بوجود البروتونات (H^+) بتركيز كبير في الوسط الحمضي و أيونات الهيدروكسيد (OH^-) في الوسط القاعدي. و كما هو معروف فإن أيونات H^+ و OH^- لها ناقلية كهربائية كبيرة جداً و ذلك راجع لحركيتها الكبيرة جداً في المحلول و عبر الأغشية المبادلة للأيونات و هذا ما يجعل المقاومة الكهربائية تقريبا ثابتة. أما في الوسط المحايد (pH = 6) و هو الـ pH الطبيعي للمحلول فإن تراكيز هاتاه الأيونات يعتبر ضعيف جداً و بالتالي أي تغيير في التركيبة الأيونية للمحلول أو تركم محتمل للمادة العضوية على الغشاء الأنيوني يزيد من المقاومة الكهربائية للنظام.



الشكل 26.III : تأثير pH على تركيز MO

($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$)



الشكل 27.III : تأثير pH على مردود ازالة الـ MO

($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{NaCl})} = 0.1 \text{ N}$)

من خلال (الشكلين 26.III و 27.III) نلاحظ أن أقل معدل إزالة للمادة العضوية (MO) وهو 56.31% تم الحصول عليه في $\text{pH}=2.5$ ، ثم بعد ذلك يتحسن هذا المردود بزيادة الـ pH من 2.5 إلى 6 ليصل إلى أعلى قيمة له وهي 97.83 % في الـ pH 6. حيث يمكن تفسير ضعف المردود في حالة الـ pH الحمضي بوجود البروتونات التي تعمل على تفكيك المعقد $\text{Al}(\text{OH})_3$ و بالتالي تؤثر سلبا على عملية تآخير المادة العضوية. [1] بينما نسجل تناقص طفيف لإزالة الـ MO بزيادة الـ pH فوق القيمة 6. و هذا قد يكون راجع إلى أن جزيئات الصبغة تكون في الوسط القاعدي أكثر على شكل أنيون MO^- و بالتالي يؤثر هذا الشكل الأنيوني سلبا على إرتباطها بالمعقد $\text{Al}(\text{OH})_3$ و منه تضعف عملية التآخير قليلا.

-
- [1] N. N. Abdulrazzaq, B. H. Al-Sabbagh, and H. A. Shanshool, "Coupling of electrocoagulation and microflotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101906, 2021.
- [2] A. Negash, D. Tibebe, M. Mulugeta, and Y. Kassa, "A study of basic and reactive dyes removal from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation process," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 46, no. 1, pp. 122-131, 2023.
- [3] A. A. Moneera, N. M .El-Mallahb, M. M. El-Sadaawya, M. Khedawya, and M. S. Ramadanb, "Parameters optimization, kinetics, isotherm modeling of cationic and disperse dyes removal procedure using bi-polar iron electrocoagulation system," *reactions*, vol. 2, no. 2, p. 1, 2022.
- [4] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, and H. Hamitouche, "Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, no. 11, pp. 1176-1182, 2010.

الخلاصة العامة

تهدف هذه الدراسة إلى تقديم لمحة عامة عن تقنية الإزالة المتزامنة للميثيل البرتقالي و أيونات ملح معدني باستخدام عملية هجينة تجمع بين تقنية الكهرودياليز و التخثير الكهربائي. حيث ركزت الدراسة بشكل خاص على معالجة مشكلة انسداد أغشية التبادل الأيوني بواسطة المادة العضوية.

يمكن تلخيص النتائج الأساسية لهذا العمل على النحو التالي:

❖ أظهر تحليل الغشاء الأنيوني باستخدام تقنية التحليل بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (IR-TF) اختلافًا واضحًا في التركيب الكيميائي للغشاء قبل وبعد انسدادها بالمركب العضوي (MO).

❖ أظهر تحليل الغشاء الأنيوني باستخدام تقنية الـ SEM وجود تراكمات وتكتلات من المركب العضوي (MO) على سطح الغشاء بعد انسدادها. تُظهر صور SEM أيضًا أن سطح قطب AI بعد الاستخدام أنه غير منتظم وله مسامية غير متجانسة مقارنة بـ سطح AI قبل الاستخدام. كما أظهر تحليل العناصر السطحية بواسطة (EDX) على سطح الغشاء الأنودي بعد الانسداد وجود عنصري النيتروجين والكبريت اللذان يميزان التركيب الكيميائي للمركب العضوي (MO). بالإضافة إلى ذلك، أظهر التحليل وجود نسبة عالية من عنصر الأكسجين على سطح قطب AI بعد تكوين هيدروكسيد الألمنيوم. كما كشف هذا التحليل مع التحليل بحيود الأشعة السينية (XRD) عن مكونات الخثارة المتحصل عليها وأكد كذلك تكوين المركب المسؤول على تخثير المادة العضوية $(Al(OH)_3)$.

❖ أظهرت الدراسة الأولية لجمع تقنية الكهرودياليز (ED) بالتخثير الكهربائي (EC) فوائد وفعالية هذا الجمع، حيث تتمثل في تقليل المقاومة الكهربائية للخلية بشكل فعال وزيادة معدل إزالة الـ MO بشكل كبير. وهذا من جهة أخرى يقلل من ظاهرة انسداد الغشاء الأنيوني ويكتفئ نقل أيونات الملح المعدني.

❖ أظهرت دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية (كثافة التيار، pH، التركيز الأولي لـ MO وتركيز و نوعية الالكتروليت الداعم) على كفاءة عملية ED-EC ما يلي:

- يزداد معدل إزالة الملوث العضوي (MO) مع زيادة كثافة التيار المطبق، كما تنخفض بذلك مقاومة خلية الـ ED بشكل كبير.

- تتم عملية تخثر الملوث العضوي (MO) على قطب الالمنيوم (Al) في عملية (ED-EC) حيث يزداد معدل إزالة الملوث العضوي الى 97.83% مع زيادة التركيز من 5 الى 25mg.L^{-1} بعدها يتناقص الى غاية 87% تقريبا مع زيادة التركيز.
- تساهم الاملاح التي تحتوي على شوارد Cl^- في تعزيز تخثير الملوث العضوي (MO) كما أن الاملاح التي لها ناقلية كبيرة تعمل على التقليل من المقاومة الكهربائية.
- يُساهم إرتفاع تركيز كلوريد الصوديوم (NaCl) في المحلول المراد معالجته في المحافظة على مقاومة شبه ثابتة خلال عملية المعالجة و ذلك بأن هذا الكهروليت يعمل في رفع ناقلية المحلول كما أنه يساهم في الغسل المستمر للأغشية الأيونية.
- يُساهم الأس الهيدروجيني الحمضي (بين 2.5 و 3.5) و القاعدي (8.5 و 12.5) من التقليل نسبيا من تخثير الملوث العضوي (MO)، حيث تم تحقيق تحلل شبه كامل للملوث العضوي (97%) عند قيمة $\text{pH} = 6$ القريبة من الحيادية.