

تحضير أغشية تبادل أيوني من بولي فينيل الكحول المطعمة بحمض الأكريليك والأكريل أميد لاستعادة حمض كلور الماء بعملية الديليزة بالانتشار

طالبة الماجستير: راما الجوبراني

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

الدكتور المشرف: زكي عجي

الملخص:

تُعد الديليزة بالانتشار عملية فصل وظيفية لاستعادة الحموض اللاعضوية من النفايات الحمضية بالاعتماد على غشاء شاردني، جرى في هذا العمل تحضير منظومة جديدة من أغشية التبادل الشاردي وذلك بتطعيم أغشية البولي فينيل الكحول بحمض الأكريليك والأكريل أميد معاً، بطريقة البلمرة التشاركية المطعمة "from" باستخدام التسخين الحراري المباشر. تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR والمجهر الضوئي المركب واختبار المسامية للتحقق من حدوث عملية التطعيم، كما وقُيِّمت الأغشية المطعمة بتراكيز ونسب مختلفة عن بعضها باستخدام اختبار سعة التبادل الشاردي (IEC)، وسعة الانتاج (S_{max})، ودرجة التطعيم (DG). تراوحت قيم سعة التبادل الشاردي بين 0.71 و 2.51 ميليمول/غرام، وكانت قيم سعة الانتاج من 71.69 إلى 4573.58%، كما وتراوحت درجة التطعيم من 97% إلى 291.37%. جرى استعادة حمض كلور الماء عبر الأغشية المحضرة عند درجة حرارة الغرفة ودرجة الحرارة $70^{\circ}C$. أظهر غشاء بولي فينيل الكحول المطعم بالأكريل أميد (100%) فقط بتركيز مونوميري وزني 10% نفاذية عالية تجاه الحمض وانتقائية ممتازة عند إجراء العملية في درجة حرارة الغرفة، حيث قُدر

تحضير أغشية تبادل أيوني من بولي فينيل الكحول المطعمة بحمض الأكرليك والأكريل أميد لاستعادة حمض كلور الماء بعملية الديليزة بالانتشار

معامل ديليزة الحمض وعامل فصل بـ ($S=106.09, U_{H^+}= 0.0049m/h$) متفوقاً بذلك على الغشاء التجاري DF-120B الذي له ($S=24, U_{H^+}= 0.004m/h$). سُجلت أعلى درجة نفاذية تجاه الحمض باستخدام غشاء بولي فينيل الكحول المطعم بالأكريل أميد وحمض الأكرليك بنسبة (50:70) عند إجراء العملية في درجة الحرارة $70^{\circ}C$ ، حيث قدر معامل ديليزة الحمض وعامل فصل بـ ($S=34.13, U_{H^+}= 0.01502m/h$) متفوقاً على الغشاء التجاري DF-120 الذي له ($S=18.5, U_{H^+}= 0.009m/h$). أبدت الأغشية المحضرة في هذه الورقة انتقائية ممتازة ونفاذية جيدة تجاه الحمض تؤهل استخدامها في استعادة حمض كلور الماء من النفايات الحمضية بعملية الديليزة بالانتشار.

الكلمات المفتاحية: أغشية تبادل شاردي، بولي فينيل الكحول، حمض الأكرليك، الأكريل أميد، حمض كلور الماء، الديليزة بالانتشار.

Preparation of ion exchange membranes of polyvinyl alcohol grafted with acrylic acid and acrylamide for hydrochloric acid recovery via diffusion dialysis process

Abstract.

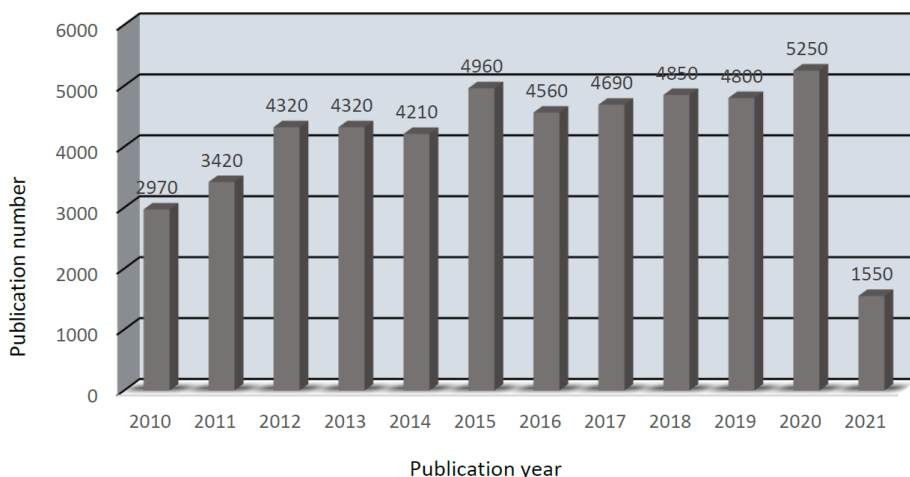
Diffusion dialysis is a functional separation process for recovering inorganic acids from acidic wastes based on an ionic membrane. In this work, a new type of ion exchange membranes was prepared by grafting polyvinyl Alcohol membranes with acrylic acid and acrylamide together using grafting “from” copolymerization method adopting direct thermal heating. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, combined with light microscope and porosity test were used to confirm the grafting process. The grafted membranes with different concentrations and ratios were evaluated by testing the ion exchange capacity (IEC), swelling (S_{max}), and grafting degree (DG). The prepared membranes exhibited IEC values between 0.71 and 2.51 mmol/g, swelling values within 71.69 and 4573.58%, grafting degree values in the range of 97 to 291.37%. Hydrochloric acid was recovered through the prepared membranes at room temperature and at 70°C. The polyvinyl alcohol membrane grafted with acrylamide (100%) at a concentration of 10% w/w showed a high acid permeability and good selectivity at room

temperature. The acid dialysis coefficient and separation factor were evaluated ($U_{H^+} = 0.0049 \text{ m/h}$, $S = 106.09$) were better compared to the commercial DF-120B which has a permeability and selectivity ($U_{H^+} = 0.0040 \text{ m/h}$, $S = 24$). Hence, the best permeability was recorded by polyvinyl alcohol grafted with acrylamide and acrylic acid (70:50) while adopting the process at 70°C . The acid dialysis coefficient and separation factor ($U_{H^+} = 0.0150 \text{ m/h}$, $S = 34.13$) were better compared to the commercial DF-120 which has a permeability and selectivity ($U_{H^+} = 0.0090 \text{ m/h}$, $S = 18.5$). The prepared membranes in this paper showed excellent selectivity and good acid permeability that suggests their use in recovery of hydrochloric acid from acidic wastes by diffusion dialysis.

Keywords: ion exchange membrane; Polyvinyl alcohol; Acrylic acid; Acrylamide; Hydrochloric acid; Diffusion dialysis.

1. المقدمة Introduction

تُستخدم الأحماض لا عضوية بشكل شائع في الصناعات المعدنية، ومعالجة المعادن وتنقيتها [1]، ومعالجة الفولاذ ونقش الألمنيوم، وفي تجديد الراتنجات [2]. لقد نتج عن هذه الصناعات كميات كبيرة من النفايات الحمضية المحتوية على شوارد سامة، التي تلوث المياه والتربة وتشكل مخاطر جسيمة على صحة الإنسان والحيوان على حدٍ سواء. يؤدي التخلص المباشر من النفايات الحمضية إلى هدر الأحماض الموجودة فيها من جهة وتآكل الأنابيب المعدنية من جهة أخرى [3-4-5]، وبالتالي خسارات اقتصادية ضخمة وتعريض البيئة لأخطار جمة. الأمر الذي وجّه الأبحاث لضرورة استعادة الأحماض وإعادة تدويرها ضمن مناهج اقتصادية جديدة وصديقة للبيئة، حيث طبقت العديد من الطرائق الفعّالة في معالجة النفايات الحمضية كعمليات التبادل الشاردي (Ion exchange) [6]، والديليزة الكهربائية (electrodialysis) [7]، والاستخلاص بالمذيبات (solvent extraction) [1]، والترشيح النانوي (nanofiltration) [8]، والديليزة بالانتشار (diffusion dialysis) [9]. كانت الأخيرة من أرجح الطرائق السابقة وأكثرها استخداماً، نظراً لكونها عملية سهلة التطبيق والتشغيل، مستمرة، غير مستهلكة للطاقة الكهربائية، وغير مكلفة، ولا تحتاج إلى إضافة مواد كيميائية، ملبيةً بذلك المتطلبات البيئية والاقتصادية [10-11]. يوضح الشكل (1) عدد الأوراق المنشورة في هذا المجال بين العامين 2010 و 2021 [12].



الشكل (1): عدد الأوراق المنشورة في مجال استعادة الحموض اللاعضوية بين العامين 2010 و 2021.

يجري عادةً استخدام أغشية تبادل الشاردي (Anion Exchange Membranes) في استعادة الحموض اللاعضوية بعملية الديليزة بالانتشار (DD)، حيث يكون التدرج بالتركيز القوة المحركة لانتقال الشوارد من المحلول ذو التركيز المرتفع إلى المحلول ذو تركيز المنخفض عبر غشاء التبادل الأنيوني (AEM)، فتعبر شوارد الحمض السالبة بسهولة من خلال زمر وظيفية موجبة الشحنة في بنية الغشاء والتي تشكل المنطقة النشطة (active region) وفق آلية القفز، بينما تُرفض كاتيونات المعادن وفقاً لمعايير دونان (Donnan criteria) لرفض الشاردة المشتركة. الأمر الذي لا ينطبق على بروتون الحمض الموجب (H^+)، كونه يبدي منافسة عالية في الانتشار مقارنة بباقي الكاتيونات، وذلك لصغر حجمه وتكافؤه المنخفض، حيث ينتقل بروتون الحمض عبر المنطقة البينية (interstitial region) في بنية الغشاء وفق آلية السحب لتلبية متطلبات الحياد الكهربائي [13-14].

جرى استعادة حمض كلور الماء من النفايات الحمضية وفق عملية الديليزة بالانتشار باستخدام العديد من أغشية التبادل الأنيوني. أبدى غشاء تبادل الأنيوني Poly (DMAEM - co - γ - MPS) معامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ (S= 87.7 - 23.3, U_{H^+} = 0.029 - 0.016m/h) [15]. أظهر الغشاء الأمثل لمجموعة من أغشية مسامية محضرة من بولي أكسيد الفينيلين poly phenylene (oxide) بواسطة 1،4 - ديازابيسيكلو [2.2.2] أوكتان (1.4-diazabicyclo octane [2.2.2]) معامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ (S=96.9, U_{H^+} = 0.009) [16]. أبدى غشاء أوكسيد الغرافين المطعم بأكسيد الكاربون (graphene oxide) بكاتيون إيميدازوليوم (imidazolium) نفاذية جيدة وانتقائية متميزة بمعامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ (S=141.2, U_{H^+} = 0.009) [17]. أظهرت العديد من الدراسات أداء أفضل لأغشية التبادل الكاتيوني المركزة على بولي فينيل الكحول مقارنة مع الغشاء التجاري FD-120 بمعامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ (S=18.5, U_{H^+} = 0.009) [14-18].

جرى في هذا العمل تحضير أغشية من بولي فينيل الكحول وإضافة مجموعات تبادل شاردني إليها عن طريق تطعيمها بتراكيز ونسب مختلفة من حمض الأكريليك والأكريل شاردني معاً بطريقة البلمرة التشاركية المطعمة "from". تعمل الأغشية المحضرة على استعادة الحموض اللاعضوية بألية مختلفة عن ألية استعادتها باستخدام أغشية التبادل الكاتيوني، فالغشاء المحضر لا يحمل شحنة موجبة في بنيته، الأمر الذي ميزه بانتقائية عالية ونفاذية جيدة تجاه الحمض. استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الضوئي المركب واختبار المسامية في توصيف الأغشية والتحقق من صيغة الأغشية المحضرة، كما جرت دراسة حول قدرة الأغشية على التبادل الشاردني وسعة الانتباج والخصائص الميكانيكية. لقد طبقت الأغشية في وحدة الديليزة بالانتشار الدفعي [10]

لاستعادة حمض كلور الماء من النفايات الحمضية الحاوية على (0.15 M من HCl، 0.3 M من FeCl₃)، وجرى حساب معاملات الديليزة (U) وعامل الفصل (S) عند إجراء عملية الفصل في درجة حرارة الغرفة ودرجة الحرارة المستخدمة صناعياً (70°C) [19].

2. هدف البحث Aim of the search

يهدف البحث إلى تحضير نوع جديد من أغشية التبادل الشاردي عن طريق تطعيم أغشية بولي فينيل الكحول (PVA) بنسب وتراكيز مونوميرية مختلفة، حاويةً على زمر حمضية (حمض أكرليك) وزمر قاعدية (أكريل أميد) لاستعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد بواسطة عملية الديليزة بالانتشار.

3. مواد وطرائق البحث Materials and Methods

1.3. المواد Materials

بولي فينيل الكحول (PVA) بوزن جزيئي 72000 جم/مول ودرجة تحلل 98%، حمض الأكرليك (AAC) (C₃O₂H₄)، المبادر بيروكسي ثنائي كبريتات البوتاسيوم (KPS) (K₂S₂O₈)، المصالب الشبكي N,N' ثنائي أكريل أميد الميثيلين (MBA) (C₇N₂O₂H₁₀)، نظامي البوتانول (C₄H₁₀O) بنقاوة 99%، وكربونات الصوديوم (Na₂CO₃) بنقاوة عالية، جميع المواد المذكورة من إنتاج شركة (MERCK) الألمانية، حمض كلور الماء (HCl) من شركة (Panreac)، كلوريد الحديد (FeCl₃) و تيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) من شركة (Riedel-deHaën)، هيدروكسيد الصوديوم من شركة (DOCH)، جرى شراء الأكريل أميد من شركة (SIGMA-ALDRICH).

2.3. تحضير أغشية من بولي فينيل الكحول Preparation of polyvinyl alcohol membranes

جرى إذابة 6% وزناً من بولي فينيل الكحول (PVA) في الماء المقطر، باستخدام جهاز التقطير المرتد عند درجة الحرارة 140°C لمدة ساعة ونصف، ثم سُكب محلول الـ PVA على أطباق البيتري البلاستيكية وتُرك ليُجف عند درجة حرارة الجو المحيط (حوالي 22°C) [20]. كانت سماكة الأغشية الناتجة مساوي لـ (0.2mm).

3.3. تطعيم غشاء البولي فينيل الكحول بحمض الأكريليك والأكريل أميد PVA-g-AAc/Am

طُعمت أغشية الـ PVA بمونوميرات حمض الأكريليك والأكريل أميد بطريقة البلمرة التشاركية المطعمة "from" بواسطة التسخين الحراري المباشر (طريقة المبادرة الكيميائية التقليدية) [21] كما موضح بالشكل (2)، وفق الخطوات الآتية:

✓ وزن كل من مونومير حمض الأكريليك (AAC) ومونومير الأكريل أميد (Am) والمبادر (KPS) والمصالب الشبكي (MBA) وفق النسب المبينة في الجدول (1)، ثم حُلّت مكونات التفاعل في الماء. وضع محلول التفاعل في حمام الأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic)، لمساعدة المكونات على الانحلال والمزج.

✓ غمر غشاء الـ PVA المحضر (في الفقرة 2.3) في محلول التفاعل ضمن طبق بيتري زجاجي، وتُرك لمدة 5 دقائق، وذلك لضمان توزيع مكونات المحلول بين سلاسل غشاء PVA المراد تطعيمه.

✓ وُضع الطبق على السخان وضبط التفاعل عند درجة الحرارة 70°C لمدة 40 دقيقة.

تحضير أغشية تبادل أيوني من بولي فينيل الكحول المطعمة بحمض الأكرليك والأكريل أميد لاستعادة حمض كلور الماء بعملية الديليزة بالانتشار

✓ غُسل الغشاء المُطعم الناتج عن عملية البلورة بمزيج من الماء والميثانول بغية التخلص من المكونات غير المتفاعلة، ثم وُضع في المجفف عند درجة الحرارة 45.□.

يرمز لغشاء PVA المطعم بحمض الأكرليك والأكريل أميد بـ PVA-g-AAc/Am

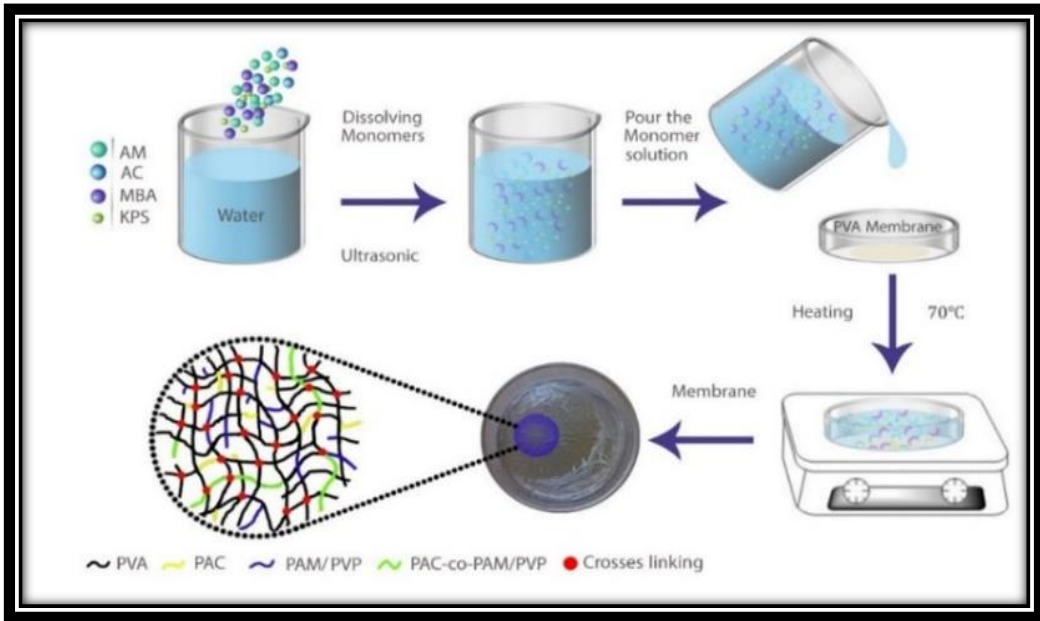
الجدول (1): نسب الوزنية لمكونات التفاعل.

النسبة الوزنية لمكونات التفاعل					
وزن غشاء PVA نسبةً لوزن محلول التفاعل	وزن المبادر والمصالب نسبةً لوزن المونوميرات	نسبة AAc/Am في تركيز المونوميرات	وزن المونوميرات نسبةً لوزن محلول التفاعل	أغشية PVA-g-AAc/Am	
8%	0.8%	30/70	10%	M-10%	المجموعة الأولى
8%	0.8%	30/70	12%	M-12%	
8%	0.8%	30/70	15%	M-15%	
8%	0.8%	30/70	17%	M-17%	
8%	0.8%	30/70	20%	M-20%	
8%	0.8%	70/30	10%	Am-30	المجموعة الثانية
8%	0.8%	50/50	10%	Am-50	
8%	0.8%	30/70	10%	Am-70	
8%	0.8%	0/100	10%	Am-100	
8%	0.8%	70/30	20%	Am-30	المجموعة الثالثة
8%	0.8%	50/50	20%	Am-50	
8%	0.8%	30/70	20%	Am-70	
8%	0.8%	0/100	20%	Am-100	

تحسب درجة التطعيم من العلاقة التالية [22]:

$$\text{Degree of grafting \%} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

حيث: W_g وزن غشاء الـ PVA بعد التطعيم، W_0 وزن غشاء الـ PVA قبل التطعيم.



الشكل (2): خطوات تحضير PVA-g-AAc/Am.

4.3 المجهر الضوئي المركب Compound Light Microscope

تعطي ملاحظة بُنى الأغشية ورصدها باستخدام المجهر الضوئي المركب فكرة عن تغير بنية سطح الغشاء قبل وبعد التطعيم (PVA-g-AAc /Am _ PVA) عند قوة تكبير 200x، وعن مجال تطبيق هذه الأغشية من خلال تصنيفها بنويًا.

5.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه Fourier transform infrared spectroscopy

استخدمت المطيافية (FTIR) في هذا البحث لتوصيف الأغشية المحضرة (PVA-g-PAAc /Am _ PVA) بنيوياً كونها تعكس طبيعة الزمر والروابط الكيميائية في العينة. حُضرت العينات المراد توصيفها وفق الطريقة القياسية لإعداد عينات صلبة تُوصف بمطيافية FTIR [23]، حيث قُطع أجزاء صغيرة جداً من الغشاء وطُحنت جيداً مع حبيبات المادة الحاملة KBr، ثم جرى ضغط الخليط باستخدام مكبس هيدروليكي، والحصول على أقراص شفافة رقيقة جاهزة للتحليل.

6.3 اختبار المسامية porosity test

تُحدد المسامية (P) من نسبة حجم الفراغ إلى الحجم الهندسي الظاهري في غشاء البوليمير، حيث جرى قياس مسامية الأغشية المحضرة باستخدام اختبار امتصاص نظامي البوتانول، وذلك من خلال وزن الأغشية قبل وبعد غمرها في البوتانول لمدة 4 ساعات، ثم تُطبق العلاقة الآتية [15]

$$P = \frac{W_t - W_0}{\rho V} \times 100 \quad (2)$$

حيث: ρ : كثافة نظامي البوتانول (g/cm^3)
 V : الحجم الهندسي للأغشية المختبرة (cm^3)

W_t, W_0 : وزن الأغشية الجافة والرطبة على التوالي (g)

7.3 اختبار سعة الانتباج Swelling test

يمثل اختبار سعة الانتباج قدرة الأغشية على امتصاص وحجز الماء، حيث جرى اختبار سعة انتباج الأغشية المحضرة، عن طريق وزنها قبل وبعد غمرها في الماء المقطر لمدة 24 ساعة، ثم حُسبت سعة الانتباج من العلاقة [22] التالية:

$$S_{\max} \% = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

حيث: W_s وزن الغشاء المحضر بعد النقع في الماء مدة 24 ساعة، W_0 وزن الغشاء المحضر الجاف

8.3 اختبار سعة تبادل الشاردي Ion exchange capacity test

يعطي اختبار سعة التبادل الشاردي (IEC) فكرة عن عدد المواقع النشطة الإجمالية في الأغشية المحضرة. جرى اختبار (IEC) بغمر الأغشية في 0.5 مولاري من حمض كلور الماء (HCl)، ثم غمرها في محلول 0.5 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) مدة 6 ساعات. يعاير محلول NaOH بعد إزالة الأغشية بـ 0.97 مولاري من HCl المقيس باستخدام مشعر فينول فتالئين [25]، وتحسب IEC من العلاقة التالية:

$$IEC = \frac{M_1 V_1 - M_2 V_2}{W_d} \quad (4)$$

حيث:

V_1, M_1 : تركيز (M) وحجم (ml) محلول هيدروكسيد الصوديوم على التوالي.

تحضير أغشية تبادل أيوني من بولي فينيل الكحول المطعمة بحمض الأكرليك والأكريل أميد لاستعادة حمض كلور الماء بعملية الديليزة بالانتشار

V_2, M_2 : تركيز (M) وحجم (ml) حمض كلور الماء المستهلك من السحاحة على التوالي.

W_d : وزن الأغشية جافة.

9.3 الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

حددت الخصائص الميكانيكية عن طريق إجراء اختبار قوة الشد لأغشية المجموعة الأولى والثانية باستخدام جهاز الشد (ADAMEK LOMAARGY)، حيث اختُبرت العينات الرطبة (بطول 20مم) عند درجة حرارة 25°C.

حُسبت مقاومة الشد (σ) والاستطالة النسبية (Elongation) وفق الآتي [26]:

$$\sigma = \frac{F}{W \times t} \quad (5)$$

حيث:

F: القوة المطبقة (N) t: سماكة العينة المختبرة (mm)

W: عرض العينة المختبرة (mm) σ : مقاومة الشد (MPa)

$$\text{Elongation} = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{original}}}{L_{\text{original}}} \times 100 \quad (6)$$

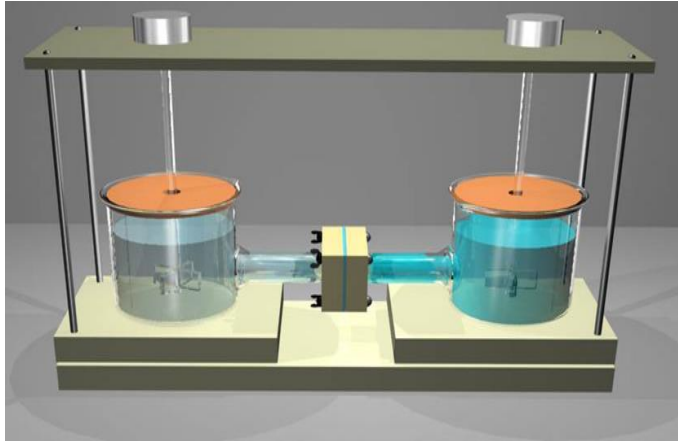
حيث: $L_{\text{final}}, L_{\text{original}}$ طول العينة الأصلي وبعد الاختبار على التوالي.

10.3 تجربة استعادة الحمض Acid recovery experiment

جرى استعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد باستخدام وحدة الديليزة بالانتشار الدفعي الموضحة بالشكل (3) [10]، وذلك بتعبئة الحجرة الأولى بـ 300ml من محلول

التغذية الحاوي على ($\text{HCl} \sim 0.15\text{M}$ و $\text{FeCl}_3 \sim 0.3\text{M}$) والحجرة الثانية بـ 300ml من محلول المستقبل الحاوي على الماء المقطر بمساحة فعالية للغشاء تبلغ 750mm^2 . جرى تحريك المحاليل كل 15 دقيقة للتقليل من حدوث الاستقطاب على طرفي الغشاء أثناء عملية الانتشار، جرى تجربتين لاستعادة الحمض، الأولى عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، والثانية عند درجة الحرارة 70°C لمدة 6 ساعات.

يُستخدم معامل ديلزة مكونات محلول التغذية (U) لوصف نفاذية الحمض عبر الغشاء، كما ويُستخدم عامل الفصل (S) لوصف انتقائية الأغشية في عمليات استعادة الحموض [27]، حيث جرى حساب معامل ديلزة بروتونات الحمض (U_{H^+}) ومعامل ديلزة شوارد الحديد ($U_{\text{Fe}^{2+}}$) وعامل الفصل (S) لأغشية المجموعات الثلاث.



الشكل (3): وحدة الديلزة الانتشار الدفعي المستخدمة.

يُحسب معامل الديليزة من العلاقة الآتية [28]:

$$U = \frac{M}{At\Delta C} \quad (7)$$

حيث:

M: عدد المولات العابرة إلى محلول المستقبل (mol)

A: مساحة سطح الغشاء الفعالة (m^2).

t: زمن العملية (h).

ΔC : متوسط التراكيز اللوغاريتمية للأيونات في الحجرتين (mol/L) والمعرف بالعلاقة:

$$\Delta C = \frac{C_f^0 - (C_f^t - C_d^t)}{\log[C_f^0 / (C_f^t - C_d^t)]} \quad (8)$$

حيث C_f^0 تركيز الأيونات في محلول التغذية قبل بدء العملية، C_f^t تركيز الأيونات في محلول التغذية بعد مرور الزمن t من إجراء عملية استرداد الحمض، C_d^t تركيز الأيونات في محلول المُستقبل بعد مرور الزمن t.

يُحسب عامل الفصل من العلاقة الآتية:

$$S = \frac{U_H}{U_M} \quad (9)$$

حيث:

U_H معامل ديليزة أيونات الحمض، U_M معامل ديليزة لكاتيون الملح المعدني المراد فصله.

حُدثت تراكيز حمض كلور الماء في محلول التغذية ومحلول المستقبل من خلال معايرة 5 مل منه بـ 0.1 مولاري من كربونات الصوديوم القياسية باستخدام المشعر برتقالي الميثيل،

بينما حددت تراكيز كلوريد الحديد باستخدام مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Vis/UV وذلك بتشكيل معقدات ملونة مع تيوسيانات البوتاسيوم في الوسط الحمضي.

11.3 اختبار الادمصاص Adsorption test

حددت تراكيز أيونات الحديد المُمخلبة في الأغشية من خلال اختبار الادمصاص، حيث وضعت الأغشية المستخدمة في وحدة الدليزة بالانتشار الدفعي لاستعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد في بياشر زجاجية وغمرت بمحلول 1مولاري من HCl لمدة 24 ساعة، ثم قيست تراكيز شوارد الحديد المُمخلبة باستخدام مطيافية Vis-UV عند $\lambda_{max} = 470$.

4. النتائج والمناقشة Results and discussion

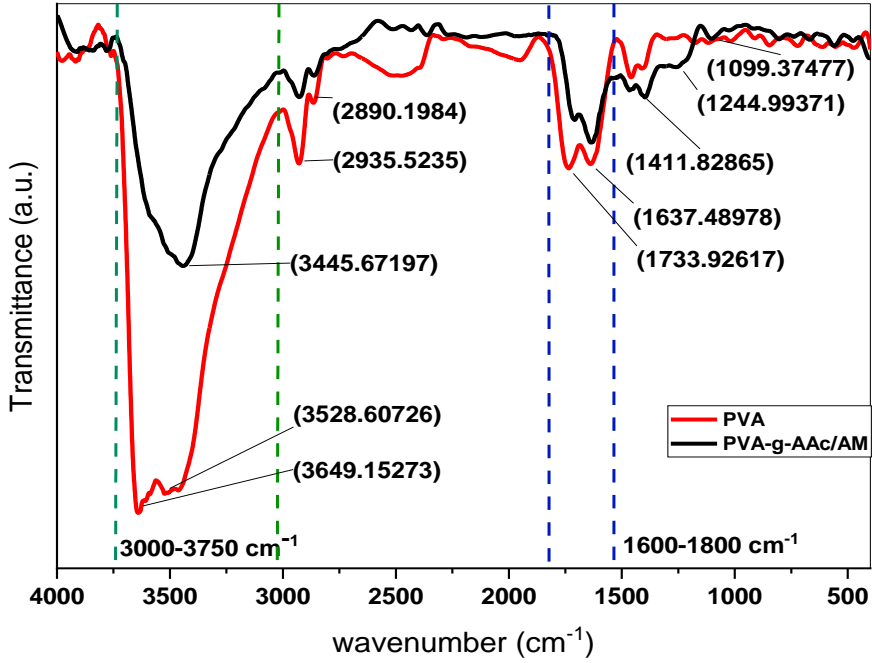
1.4 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR

يوضح الشكل (4) أطيف FTIR لغشاء PVA و PVA-g-AAc/Am، يمثل طيف غشاء PVA-g-AAc/Am قمم إضافية عن طيف غشاء PVA [29] تابعة للزمر الوظيفية المضافة بعد تطعيم الغشاء، بحيث يمثل الجدول (2) قمم طيف FTIR للغشائين (PVA -PVA -g-AAc/Am)، ونتيجةً لتحليل مطيافية الأشعة فوق الحمراء نجد أن غشاء الـ PVA قد جرى تطعيمه بنجاح وفق طريقة البلمرة التشاركية المطعمة "from" بحمض الأكريليك (AAc) والأكريل أميد (Am).

2.4 المجهر الضوئي المركب Compound Light Microscope

يظهر الشكل (5) صوراً مجهريةً لغشاء الـ PVA، والتي تُبين بوضوح البنية المسامية له، بينما يظهر الشكل (6) صوراً مجهريةً لغشاء PVA بعد عمليات التّطعيم (PVA-g-AAc/Am)، والتي تُبين تغيّر حجم المسام بشكلٍ واضحٍ. بناءً على توصيف الأغشية

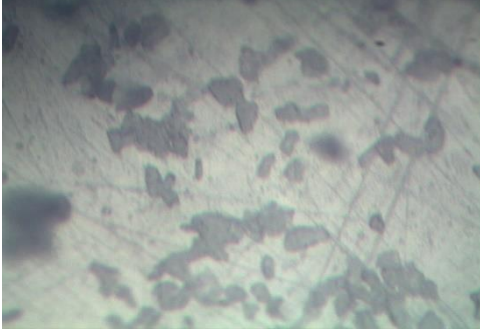
يُمكن تصنيفُ غشاء PVA-g-AAc/Am على أنه غشاءٌ غيرُ مساميّ يَنْقُلُ مكوناتِ المحلول المراد فصلها عن طريق آليتي الانتشار وقابلية ذوبان المكونات في مادة الغشاء، ومنه يكون التّطبيق استعادة الأحماض اللاعضوية من النفايات الحمضية باستخدام عملية الديليزة بالانتشار DD مناسب لغشاء (PVA-g-AAc/Am) [30-31].



الشكل (4): أطياف IR لغشاء PVA قبل وبعد التطعيم

الجدول (2): قم طيف FTIR للغشائين (PVA -PVA -g-AAc/Am)

الملاحظات	غشاء PVA-g-AAc/AM	غشاء PVA	الزمر الوظيفية	العدد الموجي (wavenumber cm ⁻¹)
توافق القمة عريضة امتطاط زمر الهيدروكسيل التابعة ل PVA وحمض الأكريليك (AAc).	✓	✓	زمر الهيدروكسيل -OH	يتراوح مجال القمة (3000-3750 cm ⁻¹)
توافق القمتين امتطاط زمرة -NH ₂ التابعة للأكريل أميد	✓	-	زمر الأميد -NH ₂	قمتان عند (3528.60-3649.15 cm ⁻¹)
قمتين توافقان الامتطاط المتناظر وغير المتناظر لزمر المبتلن في كلا الغشائين	✓	✓	زمر المبتلن -CH ₂	قمتان عند (2890.19-2935.52 cm ⁻¹)
نلاحظ وجود زمر كربوكسيل غير مزالة في غشاء PVA لكونه محضر من الفينيل استات، حيث تزداد طول القمة بعد تطعيم الغشاء، كونها تصبح موافقة لامتطاط زمر الكربوكسيل التابعة لحمض الأكريليك والأكريل أميد.	✓	✓	زمر الكربوكسيل -C=O	قمة عند 1733.95 cm ⁻¹
قمة توافق انحناء الرابط -N-H التابعة للأكريل أميد	✓	-	-NH ₂	قمة عند 1637.48 cm ⁻¹
قمة توافق انحناء زمرة المبتلن -CH ₂	✓	✓	زمر المبتلن -CH ₂	قمة عند 1411.82 cm ⁻¹
قمة توافق امتطاط زمرة -C-O التابعة ل PVA	✓	✓	زمر -C-O	قمة عند 1244.99 cm ⁻¹
قمة توافق انحناء زمرة الهيدروكسيل -OH التابعة للشكل اللابلوري من PVA، حيث يلاحظ انخفاض شدة القمة بعد تطعيم الغشاء.	-	✓	زمر الهيدروكسيل -OH	قمة عند 1099.37 cm ⁻¹



الشكل (5): صور مجهرية لغشاء الـ PVA بقوة تكبير 200x



الشكل (6): صور مجهرية لغشاء PVA-g-AAc/Am بقوة تكبير 200x

3.4 المسامية (porosity)

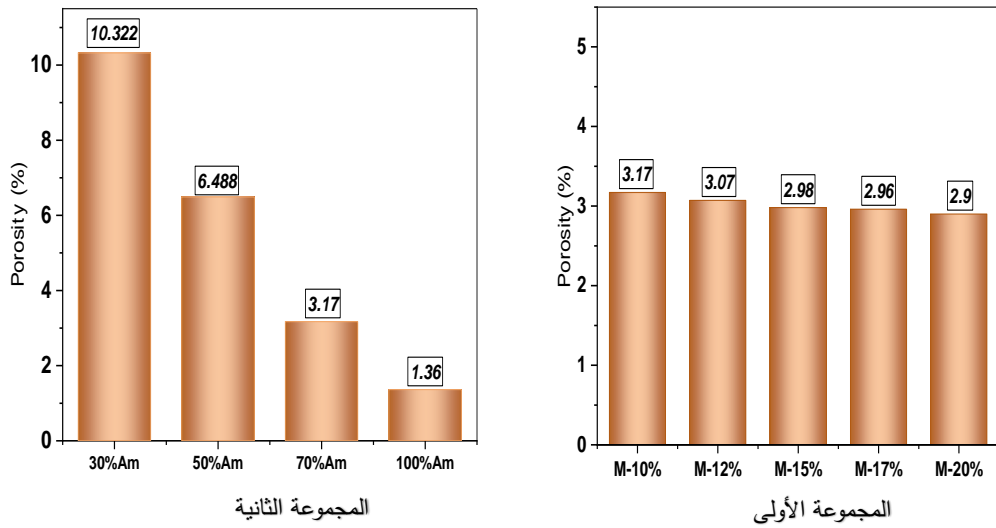
يُلاحَظ من الشكل (7) الممثل لمسامية أغشية المجموعة الأولى والثانية، تقارباً في نسب مسامية أغشية المجموعة الأولى، أي أنه يحصل انخفاض بسيط في نسب مسامية الأغشية بزيادة التركيز الوزني للمونوميرات، وربما يعود السبب إلى أن زيادة تركيز المونوميرات يزيد من درجة تطعيم الغشاء [32]، والتي تؤثر بدورها على مساميته (كما لوحظ في الصور المجهرية)، ويُلاحَظ أيضاً انخفاض نسب مسامية أغشية المجموعة الثانية بزيادة نسبة المونومير الأكريل أميد Am في تركيز المونوميرات المضافة، ويفسر الأمر لقطبية الأكريل أميد العالية (عزم ثنائي القطب يساوي $\mu = 3.24D$) التي تساعد

في تشكيل عدد كبير من الروابط الهيدروجينية مع زمر الهيدروكسيل التابعة لسلاسل غشاء الـ PVA، ومنه انخفاض في نسبة المسام في الغشاء.

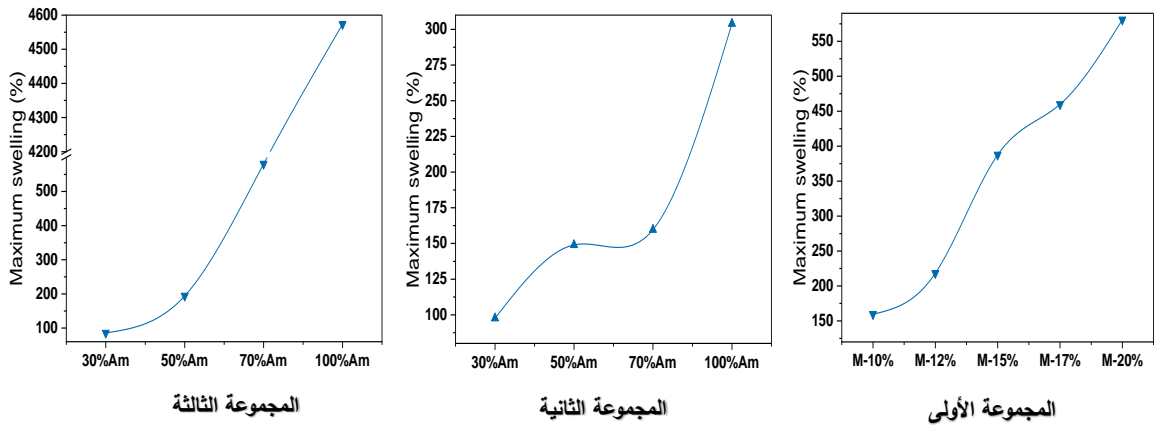
44. نتائج اختبار سعة الانتباج Swelling test results

نلاحظ من الشكل (8) ازدياداً واضحاً في قيم سعة الانتباج بزيادة التركيز الوزني للمونوميرات في أغشية المجموعة الأولى، كما وازدادت قيم سعة الانتباج بزيادة النسبة المونوميرية للأكريل أميد Am في تركيز المونوميرات المضافة في أغشية المجموعة الثانية والثالثة. ويعود السبب في ذلك لقدرة الأكريل أميد على تشكيل روابط هيدروجينية التي تزيد من قدرة الغشاء على الانتباج، كما ونجد أن قيم سعة الانتباج لأغشية المجموعة الثالثة أكبر من سعة انتباج أغشية المجموعة الثانية، وذلك لكون التركيز المونوميري (20%w) لأغشية المجموعة الثالثة يضاعف تركيز المونوميري (10%w) لأغشية المجموعة الثانية، فعند زيادة التركيز المونوميري تزداد القوة الدافعة بتدرج التركيز خارج شبكة الغشاء وداخلها، مما يزيد من كمية الماء الداخلة، والتي تحتجز في بنية الغشاء [33].

تحضير أغشية تبادل أيوني من بولي فينيل الكحول المطعمة بحمض الأكرليك والأكريل أميد لاستعادة حمض كلور الماء بعملية الديليزة بالانتشار



الشكل (7): مسامية أغشية المجموعة الأولى والثانية.



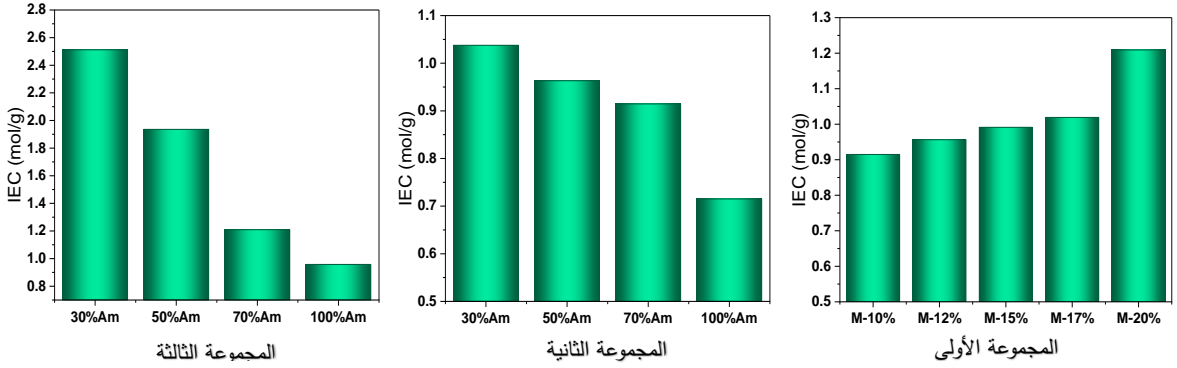
الشكل (8): قيم سعة الانتاج لأغشية المجموعات الثلاث.

5.4 نتائج اختبار سعة التبادل الشاردي Ion exchange capacity test results

نقعت الأغشية في حمض كلور الماء HCl ليجري برتنة مجموعة الأמיד في الأكريل أميد وتنشيط مجموعات الكربوكسيل التابعة لحمض الأكريليك في بنية الغشاء، ثم تغمر الأغشية في محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.5M) ليتفاعل بروتون H^+ التابع لكل من مجموعات الكربوكسيل ومجموعات الأמיד المُبرتنة مع زمر الهيدروكسيل (OH^-) [34]. يُلاحظ من الشكل (9) ازدياد قيم IEC بزيادة تركيز المونوميرات في أغشية المجموعة الأولى، ويعود ذلك لزيادة تركيز المجموعات الوظيفية القادرة على التبادل الشاردي في بنية الغشاء [35].

الجدول (3) قيم درجة التطعيم وسعة الانتاج وسعة التبادل الشاردي لأغشية المجموعات الثلاث.

رقم المجموعة	رمز الأغشية	درجة التطعيم (%) DG	سعة التبادل الشاردي IEC (mmol/g)	سعة الانتاج S_{max} (%)
المجموعة الأولى	M-10%	119.37	0.914±0.014	159.63±37.27
	M-12%	125.91	0.956±0.076	218.34±42.64
	M-15%	172.72	0.991±0.092	387.52±15.08
	M-17%	211.70	1.019±0.088	459.81±16.46
	M-20%	268.11	1.209±0.078	580.81±83.77
المجموعة الثانية	30%Am	97.00	1.037±0.041	97.66±11.87
	50%Am	101.63	0.963±0.078	148.99±14.92
	70%Am	119.37	0.914±0.0142	159.63±37.27
	100%Am	126.76	0.715±0.018	303.98±15.07
المجموعة الثالثة	30%Am	223.82	2.512±0.142	85.75±7.25
	50%Am	247.89	1.93±0.039	194.17±55.07
	70%Am	268.11	1.209±0.078	580.81±83.77
	100%Am	291.37	0.957±0.025	4573.58±160.81



الشكل (9): قيم IEC لأغشية المجموعات الثلاث.

كما يُمكن ملاحظة انخفاض قيم IEC بزيادة نسبة الأكريل أميد Am في التركيز المونوميري لأغشية المجموعة الثانية والثالثة، وهو أمر متوقع، وذلك لانخفاض نسبة حمض الأكرليك AAC الحاوي على البروتون H^+ في بنية الغشاء. تكون قيم IEC في أغشية المجموعة الثالثة أعلى من أغشية المجموعة الثانية، كون التركيز المونوميري في أغشية المجموعة الثالثة يضاعف التركيز المونوميري في أغشية المجموعة الثانية.

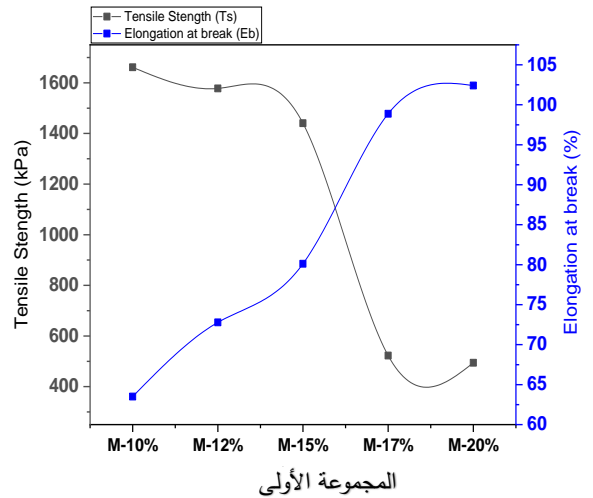
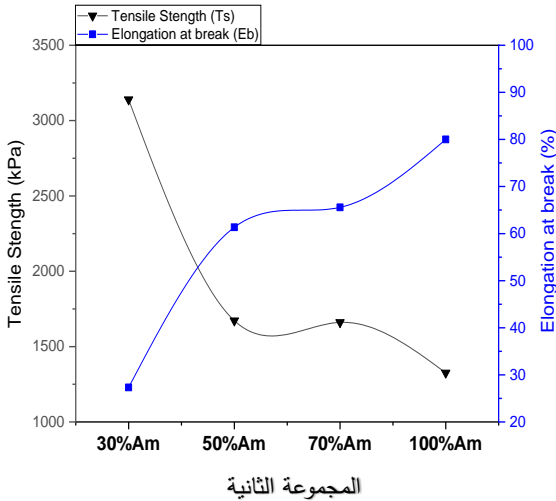
6.4 اختبار قوة الشد tensile strength test

يمثل الشكل (10) الخصائص الميكانيكية لأغشية المجموعة الأولى والثانية، حيث يمكن ملاحظة زيادة قيم الاستطالة النسبية % (27 - 80) % (63.50-102.41) عند زيادة كل من نسبة المونوميرات في أغشية المجموعة الأولى ونسبة الأكريل أميد Am على نسبة حمض الأكرليك AAC في أغشية المجموعة الثانية على التوالي، كما يحدث انخفاض في قيم مقاومة الشد لأغشية المجموعة الأولى والثانية (1.661 - 0.494) MPa، (1.325 - 3.139) على التوالي. تقترب قيم مقاومة الشد والاستطالة النسبية للجل (PVA / CP DN) المحضر من PVA وبوليمير مشترك من (AAC-co-Am)

[36]. يعود سبب زيادة قيم الاستطالة النسبية في أغشية المجموعة الثانية إلى زيادة مرونة السلاسل البوليميرية للغشاء عند زيادة نسبة الأكريل أميد، وهي أعلى من قيم الاستطالة النسبية لأغشية التبادل الشاردي PVA / SiO₂ التي تتراوح بين (42-97) % [37]. عند ملاحظة قيم مقاومة الشد ونسبة الاستطالة لغشاء PVA الموجودة في الجدول (4)، نجد أنه هناك انخفاض تدريجي لمقاومة الشد وازدياد تدريجي للاستطالة النسبية بزيادة درجة تطعيم الغشاء.

الجدول (4): الخصائص الميكانيكية لأغشية المجموعة الأولى والثانية.

أغشية المجموعة الثانية				أغشية المجموعة الأولى					غشاء PVA	الخصائص الميكانيكية
100%Am	70%Am	50%Am	30%Am	M-20%	M-17%	M-15%	M-12%	M-10%		
1.325	1.661	1.672	3.139	0.494	0.522	1.440	1.577	1.661	36.103	مقاومة الشد TS (MPa)
80	65.6	61.3	27.3	102	98.9	80.1	72.8	65.6	56.5	الاستطالة النسبية Eb (%)

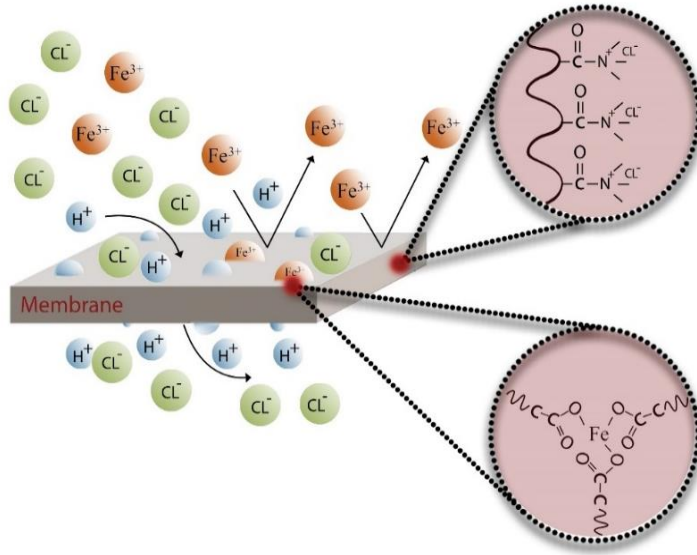


الشكل (10): الخصائص الميكانيكية لأغشية المجموعة الأولى والثانية.

7.4 تجربة استعادة الحمض Acid recovery experiment

1.7.4 آلية استعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد

تُستخدم عادةً أغشية AEM الحاوية على شوارد الأمونيوم الرباعية في استعادة الحموض اللاعضوية من أملاحها [28-37]، ولكننا في بحثنا اعتمدنا على أغشية تحمل زمر مبرتنة تعمل على استعادة حمض كلور الماء من النفايات الحمضية، وفق نموذج غشاء ثلاثي الطور [14]، حيث تعمل القوة الدافعة لتدرج التركيز بين محلول التغذية ومحلول المستقبل على حث انتشار شوارد حمض كلور الماء (H^+, Cl^-) وكلوريد الحديد (Fe^{+3}, Cl^-) عبر غشاء PVA-g-Am/AA لتحقيق التوازن بين المحلولين، ونتيجة لذلك تحدث عملية استعادة حمض كلور الماء، كما هو موضح في الشكل (11). تقوم شوارد البروتون H^+ في البداية ببرتنة ذرة النتروجين في زمر الأميد التابعة للأكريل أميد [34-39]، فتتشكل منطقة نشطة تحمل مجموعاتٍ وظيفيةً موجبةً، بينما تتمخبط شوارد الحديد بزمر الكربوكسيل التابعة لحمض الأكرليك، ويمرور الوقت تعبر أنيونات الكلور المنطقة النشطة المشكّلة بآلية القفز إلى محلول المستقبل، فتجبر بذلك بروتونات الحمض بالانتقال إلى محلول المستقبل تلبيةً لمتطلبات الحيات الكهربائي عبر المنطقة البيئية وفق آلية السحب، ليفصل حمض كلور الماء عن كلوريد الحديد، ويُستعاد في محلول المستقبل. تكمن انتقائية فصل حمض كلور الماء من كلوريد الحديد بقدرة الأغشية على تشكيل معقدات تساندية معه، ورفض شوارد الحديد، مانعةً بذلك مرورها إلى محلول المستقبل عبر المنطقة البيئية للغشاء.



الشكل (11): آلية استعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد.

يلعب كل من هيكل مصفوفة الغشاء والترابط الهيدروجيني في بنيته والتبادل الشاردي لمجموعاته الوظيفية في آلية نقل الشوارد من خلاله. [40]

2.7.4 نفاذية الحمض وانتقائية الأغشية عند درجة حرارة الغرفة

تبدي عادةً الأغشية ذات النفاذية العالية لبروتونات الحمض انتقائيةً منخفضةً، والعكس صحيح، وذلك يعود لطبيعة انتقال المكونات عبر الغشاء، فكلما كانت قدرة الأيونات على التفاعل مع مادة الغشاء، والانتشار عبره أكبر (أي نفاذية عالية) كلما واجه الغشاء صعوبةً في فصل الشوارد عن بعضها بعض، الأمر الذي بدا بشكل واضح وجلي في الشكل (12) الممثل لانتقائية ونفاذية أغشية المجموعات الثلاث [28].

بيدي الغشاء المطعم بتركيز مونوميري 12% w أعلى نفاذية تجاه الحمض وأخفض انتقائية من بين أغشية المجموعة الأولى، بمعامل ديلزة للحمض وعامل فصل (10⁻

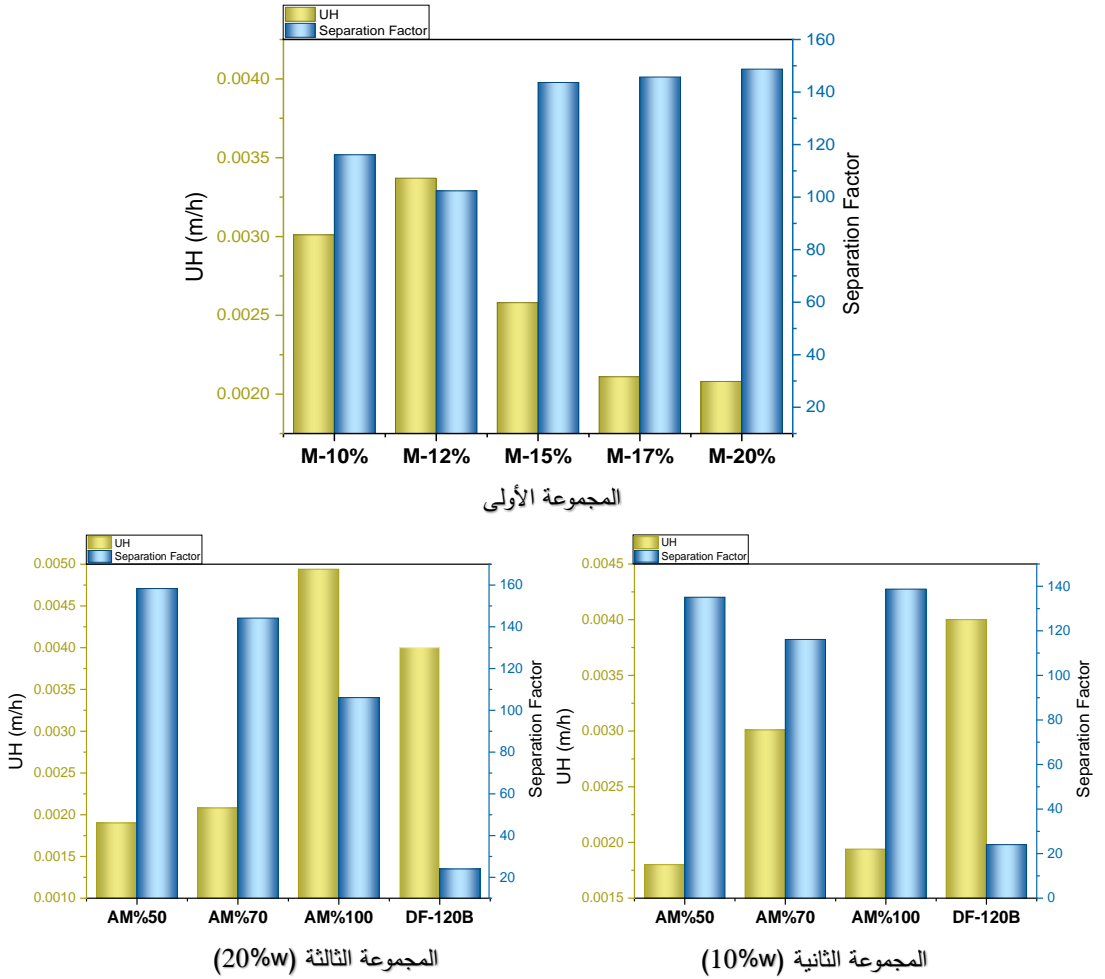
$U_{H^+} = 3.37 \times (S=102.36)$, m^3/h ، تتخفض نفاذية الأغشية تجاه حمض كلور الماء بزيادة تركيز المونوميرات عن 12%w في بنية الأغشية. ربما يعود السبب في ذلك إلى أن زيادة تركيز المونوميرات يزيد من حجم المنطقة النشطة في الغشاء على حساب حجم المنطقة البيئية المسؤولة عن انتقال بروتون حمض كلور الماء. تبدي جميع أغشية المجموعة الأولى انتقائية أعلى من الغشائين التجاريين (DF-120B) و (DF-120) عند إجراء عملية الفصل في درجة حرارة الغرفة، وذلك لكونها أعطت قيم عامل الفصل (S) أعلى من عامل فصل الغشائين التجاريين (DF-120B) و (DF-120) (24) و(18.5) على التوالي [41-42].

تبيّن نتائج معاملات الديليزة لأغشية المجموعة الثانية والثالثة زيادة نفاذية حمض كلور الماء بزيادة نسبة الأكريل أميد في تركيز المونوميرات المضافة، وذلك لكونه المسؤول عن نقل شوارد الكلور في المنطقة النشطة من خلال مجموعاته الأميدية المبرتنة، حيث نجد أن أعلى نفاذية لبروتونات الحمض تكون للغشاء المطعم بنسبة 100% وزناً من الأكريل أميد من بين أغشية المجموعة الثالثة بمعامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ $(S = 106.09, U_{H^+} = 4.944 \times 10^{-3} m/h)$ ، متفوقاً على نفاذية وانتقائية الغشاء التجاري DF-120B $(S = 24, U_{H^+} = 4 \times 10^{-3} m/h)$ ، الأمر الذي لا ينطبق على أغشية المجموعة الثانية، حيث تكون أعلى نفاذية تجاه الحمض للغشاء المطعم بنسبة 70%Am والذي له معامل ديليزة للحمض وعامل فصل مساويان لـ $(S = 116.11, U_{H^+} = 3.019 \times 10^{-3} m/h)$ ، بينما يعطي الغشاء المطعم بنسبة 100%Am نفاذية أخفض منه $(S = 138.7, U_{H^+} = 1.94 \times 10^{-3} m/h)$ ، تكون مجموعات الأמיד في الغشاء الأخير مشغولة بمخلبة شوارد الحديد عند تفاعل محلول التغذية مع مادة الغشاء بدلاً من أن تتبترتن ببروتون الحمض لتنتقل أيونات الكلور السالبة، كما وعززت الانتقائية العالية لغشاء 100%Am في المجموعة الثانية من تفسير سبب النفاذية المنخفضة له تجاه الحمض. بينما يلعب التركيز العالي من المونوميرات في

غشاء 100%Am في المجموعة الثالثة دوراً هاماً في نفاذيته تجاه الحمض، أي أن الغشاء يحمل زمراً أميدية كافية للقيام بمخلبة شوارد الحديد من جهة، ونقل شوارد الكلور السالبة بعد برتنة جزء من المجموعات الأميدية من جهة أخرى.

يعطي الغشاء المطعم بنسبة 50%Am في المجموعة الثالثة أعلى انتقائية من بين الأغشية المحضرة، بعامل الفصل مساوي لـ (S=158.33)، متفوقاً بذلك على انتقائية غشاء التبادل الشاردي المحضر في دراسة مرجعية جرت عام 2021، غشاء مرتكز على أكسيد الغرافين GO، له عامل فصل مساوي لـ (S=141.2) [17].

كما نجد أنّ انتقائية أغشية المجموعة الثالثة أعلى من انتقائية أغشية المجموعة الثانية، وربما يعود السبب لكون أغشية المجموعة الثالثة ذات التركيز المونوميري 20% لها قيم IEC أعلى (أي تحمل مجموعات كربوكسيلية بكميات أكبر) من أغشية المجموعة الثانية ذات التركيز المونوميري 10% [28]، حيث تقوم مجموعات الكربوكسيل بتشكيل معقدات تساندية مع شوارد الحديد، فتمنع بذلك مرورها إلى محلول المستقبل. ومنه نستنتج أنّ إضافة المجموعات الكربوكسيلية لبنية الغشاء عززت بشكل واضح من انتقائيته (أي استعادة حمض كلور الماء بأقل كمية ممكنة من شوارد الحديد).

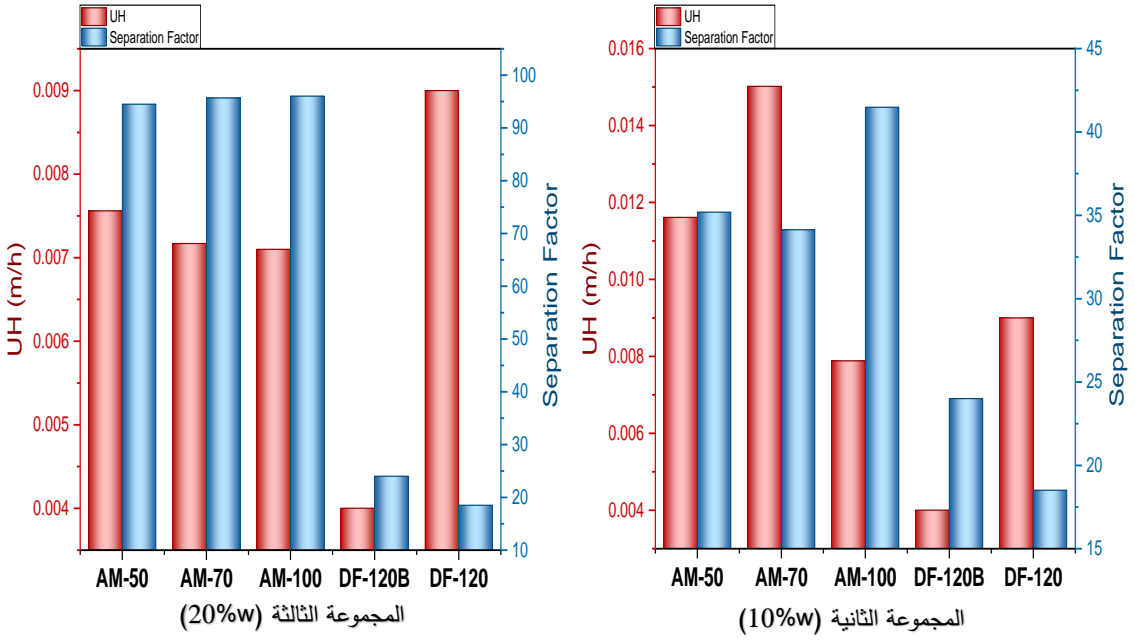


الشكل (12): معامل ديليزة للحمض (U_H) وعامل الفصل (S) عند درجة حرارة الغرفة.

3.7.4 نفاذية الحمض وانتقائية الأغشية عند درجة الحرارة 70°C

أظهرت أغشية المجموعة الثانية والثالثة زيادة ملحوظة في نفاذية الحمض وانخفاضاً في انتقائيتها عند رفع درجة حرارة المنظومة إلى 70°C ، ويعود السبب إلى زيادة معدلات انتشار مكونات محلول التغذية عبر الأغشية، وتغير بنية الغشاء نتيجة ارتفاع حرارة

المنظومة، الأمر الذي رفع من نفاذية الأغشية تجاه الحمض وخفّض من انتقائيتها [43]. يُلاحظ من الشكل (13) الممثل لنفاذية أغشية المجموعة الثانية والثالثة تجاه الحمض وانتقائيتها عند درجة الحرارة 70°C أنّ أغشية المجموعة الثانية ذات التركيز المونوميري 10% (درجات تطعيم منخفضة) تبدي نفاذية تجاه الحمض أعلى من أغشية المجموعة الثالثة ذات التركيز المونوميري 20% (درجات تطعيم عالية)، ومنه نجد أنّ كثافة الزمر الوظيفية في الغشاء تؤثر سلباً على نفاذية الحمض، فزيادة الزمر الوظيفية (زيادة قيم IEC) يزداد حجم المنطقة النشطة على حساب المنطقة البيئية في بنية الغشاء، مما يجعل مرور بروتون الحمض عبر المنطقة البيئية أمراً صعباً. تكون نفاذية جميع أغشية المجموعة الثانية والثالثة تجاه الحمض أعلى من الغشاء التجاري DF-120B، ويكون للغشائين 50%Am و 70%Am في المجموعة الثانية نفاذية تجاه الحمض بمعامل ديلزة ($U_{H^+} = 11.61 \times 10^{-3} \text{m/h}$ ، $U_{H^+} = 15.02 \times 10^{-3} \text{m/h}$) على التوالي، أعلى حتى من نفاذية الغشاء التجاري DF-120. كما تبقى انتقائية أغشية المجموعة الثانية والثالثة أعلى من انتقائية الغشائين التجاريين FD-120B و FD-120 عند رفع درجة حرارة المنظومة إلى 70°C .



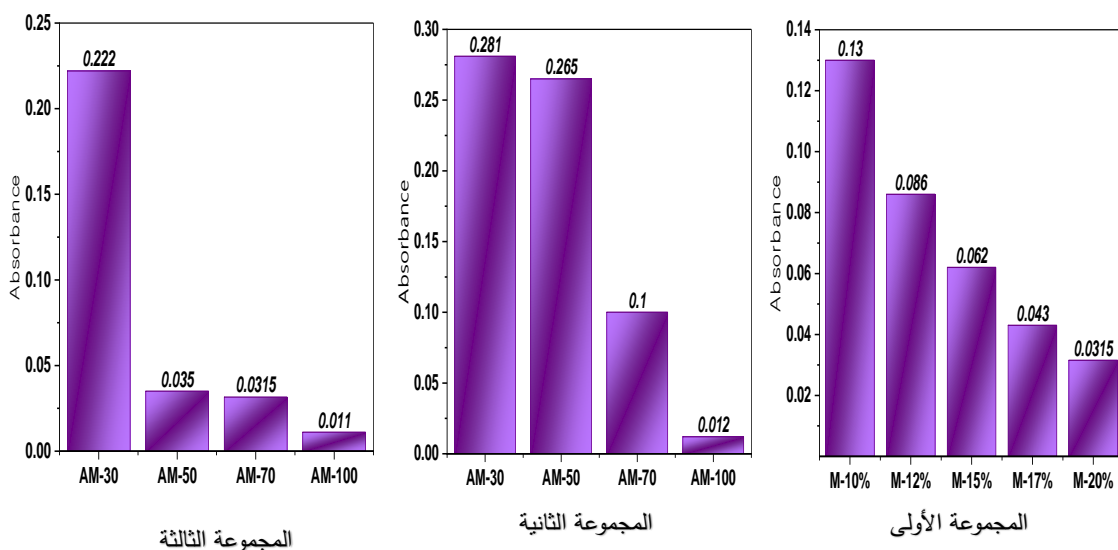
الشكل (13): معامل ديليزة للحمض (U_H) وعامل الفصل (S) عند درجة الحرارة 70°C .

8.4 نتائج اختبار الادمصاص Adsorption test

يمثل الشكل (14) قيم امتصاص شوارد الحديد التي جرى امتزازها في أغشية المجموعة الثالث أثناء عملية الديليزة بالانتشار لاستعادة حمض كلور الماء. يُلاحظ انخفاض قدرة الأغشية في المجموعة الأولى على امتزاز شوارد الحديد بزيادة التركيز المونوميري، وربما يفسر الأمر إلى زيادة كثافة البنية الشبكية للغشاء التي ترفض دخول شوارد الحديد إلى بنية الغشاء والتفاعل مع مكوناته.

كما يُلاحظ انخفاض امتصاصية شوارد الحديد التي جرى امتزازها في أغشية المجموعة الثانية والثالثة بزيادة نسبة الأكريل أميد (أي بانخفاض نسبة حمض الأكرليك)، الأمر

الذي يعطي مجموعات الكربوكسيل التابعة لحمض الأكريليك مسؤولية تشكيل معقدات تساندية مع شوارد الحديد الثلاثي ومنع عبورها خلال الغشاء، إلا أنه يوجد قيم امتصاص للأغشية المطعمة بنسبة 100% من الأكريل أميد (100Am – 20%M- 100Am) في المجموعة الثانية والثالثة، ومنه نستنتج أن لمجموعات الأמיד دوراً في تشكيل معقدات تساندية مع شوارد الحديد الثلاثي ولكن بنسبة صغيرة.



الشكل (14): قيم امتصاص شوارد الحديد التي جرى امتزازها في أغشية المجموعات الثلاث.

5. الاستنتاجات والتوصيات conclusions and recommendations

أبدى غشاء PVA المطعم بنسبة 100%Am أعلى نفاذية عند إجراء العملية في درجة الحرارة 25°C متفوقاً على نفاذية وانتقائية الغشاء التجاري FD-120B. بينما أبدى غشاء الـ PVA المطعم بنسبة (70/30) حمض أكرليك وأكريل أميد أعلى قيمة لنفاذية الحمض عند إجراء العملية في درجة الحرارة 70°C متفوقاً بذلك على الغشاء التجاري FD-120.

ارتفعت نفاذية الأغشية تجاه الحمض عند رفع درجة حرارة عملية الفصل إلى 70°C بشكل كبير، كما تغير سلوك الغشائين المطعمين بنسبة Am (50% - 70%) ذو التركيز المونوميري 10%، حيث ظهرت التأثيرات التآزرية بين المجموعات الوظيفية في بنية الغشائين بشكل ملحوظ، ومن المتوقع الحصول على نتائج مبهرة فيما إذا بقيت العملية مستمرة لفترات أطول من 6 ساعات في درجة الحرارة 70°C .

أدى إضافة مجموعات الكربوكسيل من خلال حمض الأكرليك إلى رفع الانتقائية، حيث أظهرت جميع الأغشية انتقائية ممتازة. يمكن تحسين الأغشية المحضرة بإحداث مسامات في بنيتها ترفع من النفاذية تجاه الحمض، وذلك باستخدام طريقة الغزل الكهربائي في تحضير الأغشية.

يمكن استخدام الأغشية المحضرة صناعياً في استعادة حمض كلور الماء من كلوريد الحديد كونها سهلة التصنيع، وتحتوي مواد غير ضارة للبيئة، كما أنها تتمتع بنفاذية جيدة للحمض وانتقائية تفوق انتقائية الغشائين التجاريين FD-120B، FD-120 وانتقائية الأغشية تجاه الحمض في الدراسات المرجعية التي أجريت عام 2017 [45] و2021 [17].

6. المراجع References

- [1] AGRAWAL, & Sahu, K. K. (2009) - An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. Journal of hazardous materials, 171(1-3), 61-75.
- [2] DU, X., WANG, Z., ZHANG, H., YUAN, Y., WANG, H., & ZHANG, Z. (2021) - Prepared poly (aryl piperidinium) anion exchange membranes for acid recovery to improve dialysis coefficients and selectivity. Journal of Membrane Science, 619, 118805.
- [3] Huang, X., Xu, Y., Shan, C., Li, X., Zhang, W., & Pan, B. (2016). Coupled Cu (II)-EDTA degradation and Cu (II) removal from acidic wastewater by ozonation: performance, products and pathways. Chemical Engineering Journal, 299, 23-29.
- [4] GALLEGO-SCHMID, A., & TARPANI, R. R. Z. (2019) - Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: a review. Water research, 153, 63-79.
- [5] GU, J., WU, C., WU, Y., LUO, J., & XU, T. (2012) - PVA-based hybrid membranes from cation exchange multisilicon copolymer for alkali recovery - Desalination, 304, 25-32.
- [6] LIN, S. H., & KIANG, C. D. (2003). Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling. Chemical Engineering Journal, 92(1-3), 193-199.
- [7] LEE, H. J., AHN, S. J., SEO, Y. J., & LEE, J. W. (2013) - A feasibility study on the multistage process for the oxalic acid pretreatment of a lignocellulosic biomass using electrodialysis. Bioresource technology, 130, 211-217.

[8] IAKOVLEVA, E., MÄKILÄ, E., SALONEN, J., SITARZ, M., WANG, S., & SILLANPÄÄ, M. (2015) - Acid mine drainage (AMD) treatment: neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*, 81, 30-40.

[9] CHENG, C., YANG, Z., HE, Y., MONDAL, A. N., Bakangura, E., & Xu, T. (2015). Diffusion dialysis membranes with semi-interpenetrating network for acid recovery. *Journal of Membrane Science*, 493, 645-653.

[10] LUO, J., WU, C., XU, T., & WU, Y. (2011) - Diffusion dialysis-concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science*, 366(1-2), 1-16.

[11] ZHANG, K., & YANG, S. T. (2015) - In situ recovery of fumaric acid by intermittent adsorption with IRA-900 ion exchange resin for enhanced fumaric acid production by *Rhizopus oryzae*. *Biochemical Engineering Journal*, 96, 38-45.

[12] KHAN, M. I., SHANABLEH, A., KHRAISHEH, M., & ALMOMANI, F. (2022) - Synthesis of Porous BPPO-Based Anion Exchange Membranes for Acid Recovery via Diffusion Dialysis. *Membranes*, 12(1), 95.

[13] TUGAS, I., POURCELLY, G., & GAVACH, C. (1993) - Electrotransport of protons and chloride ions in anion exchange membranes for the recovery of acids. Part I. Equilibrium properties. *Journal of membrane science*, 85(2), 183-194.

[14] ZHANG, C., ZHANG, W., & WANG, Y. (2020) - Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: Anion exchange membranes and technology integration. *Membranes*, 10(8), 169.

[15] MONDAL, A. N., CHENG, C., KHAN, M. I., HOSSAIN, M. M., EMMANUEL, K., GE, L., ... & XU, T. (2017) - Improved acid

recovery performance by novel Poly (DMAEM-co- γ -MPS) anion exchange membrane via diffusion dialysis. Journal of membrane science, 525, 163-174.

[16] LIN, J., HUANG, J., WANG, J., YU, J., YOU, X., LIN, X., ... & ZHAO, S. (2021) - High-performance porous anion exchange membranes for efficient acid recovery from acidic wastewater by diffusion dialysis. Journal of Membrane Science, 624, 119116.

[17] GU, Y., ZHAO, J., ZHOU, H., JIANG, H., LI, J., ZHANG, B., & MA, H. (2021) - Crosslinking imidazolium-intercalated GO membrane for acid recovery from low concentration solution. Carbon, 183, 830-839.

[18] IRFAN, M., BAKANGURA, E., AFSAR, N. U., & XU, T. (2018). Augmenting acid recovery from different systems by novel Q-DAN anion exchange membranes via diffusion dialysis. Separation and Purification Technology, 201, 336-345.

[19] GUECCIA, R., WINTER, D., RANDAZZO, S., CIPOLLINA, A., KOSCHIKOWSKI, J., & MICALÉ, G. D. (2021) - An integrated approach for the HCl and metals recovery from waste pickling solutions: Pilot plant and design operations. Chemical Engineering Research and Design, 168, 383-396.

[20] AJJI, Z., & ALI, A. M. (2005) - Preparation of poly (vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid binary monomers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 236(1-4), 580-586.

[21] LI, Q., IMBROGNO, J., BELFORT, G., & WANG, X. L. (2015) - Making polymeric membranes antifouling via “grafting from” polymerization of zwitterions. Journal of Applied Polymer Science, 132(21).

[22] AJJI, Z., & ALI, A. M. (2007). Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly (vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid. Nuclear Instruments and Methods in

Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 265(1), 362-365.

[23] VALAND, R., TANNA, S., LAWSON, G., & BENGSTSTRÖM, L. (2020) - A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. Food Additives & Contaminants: Part A, 37(1), 19-38.

[24] LIANG, S., YAN, W., WU, X., ZHANG, Y., ZHU, Y., WANG, H., & WU, Y. (2018) - Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. Solid State Ionics, 318, 2-18.

[25] TUAN, C. M., CONG TINH, V. D., & KIM, D. (2020) - Anion exchange membranes prepared from quaternized polyepichlorohydrin cross-linked with 1-(3-aminopropyl) imidazole grafted poly (arylene ether ketone) for enhancement of toughness and conductivity. Membranes, 10(7), 138.

[26] DAVIS, J. R. (ED.) - (2004). Tensile testing. ASM international.

[27] LIN, X., SHAMSAEI, E., KONG, B., LIU, J. Z., HU, Y., XU, T., & WANG, H. (2016). Porous diffusion dialysis membranes for rapid acid recovery. Journal of Membrane Science, 502, 76-83.

[28] ASHRAF, M. A., ISLAM, A., BUTT, M. A., MANNAN, H. A., KHAN, R. U., KAMRAN, K., & AL-SEHEMI, A. G. (2021) - Quaternized Diaminobutane/Poly (vinyl alcohol) Cross-Linked Membranes for Acid Recovery via Diffusion Dialysis. Membranes, 11(10), 786.

[29] JIPA, I. M., STOICA, A., STROESCU, M., DOBRE, L. M., DOBRE, T., JINGA, S., & TARDEI, C. (2012) - Potassium sorbate release from poly (vinyl alcohol) -bacterial cellulose films. Chemical Papers, 66(2), 138-143.

[30] PINTO, C. G., LAESPADA, M. E. F., PAVÓN, J. L. P., & CORDERO, B. M. (1999) - Analytical applications of separation techniques through membranes. Laboratory Automation & Information Management, 34(2), 115-130.

[31] MULDER, M., & MULDER, J. (1996) - Basic principles of membrane technology. Springer science & business media.

[32] BHATTACHARYA, A., & MISRA, B. N. (2004) - Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. Progress in polymer science, 29(8), 767-814.

[33] PATACHIA, S., VALENTE, A. J., & BACIU, C. (2007). Effect of non-associated electrolyte solutions on the behaviour of poly (vinyl alcohol)-based hydrogels. European Polymer Journal, 43(2), 460-467.

[34] CYGANOWSKI, P., & DZIMITROWICZ, A. (2020) - A mini-review on anion exchange and chelating polymers for applications in hydrometallurgy, environmental protection, and biomedicine. Polymers, 12(4), 784.

[35] JACQUEMOND, R. R., GEVELING, R., FORNER-CUENCA, A., & NIJMEIJER, K. (2022) - On the Characterization of Membrane Transport Phenomena and Ion Exchange Capacity for Non-Aqueous Redox Flow Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 169(8), 080528.

[36] GONG, Z., NIU, F., ZHANG, G., LI, J., LI, G., HUANG, W., ... & WONG, C. (2017). Effects of composition on the properties of dual physically cross-linked hydrogel composed of polyvinyl alcohol and poly (acrylamide-co-acrylic acid). Journal of Polymer Research, 24(8), 1-7.

[37] WU, Y., LUO, J., YAO, L., WU, C., MAO, F., & XU, T. (2012). PVA/SiO₂ anion exchange hybrid membranes from multisilicon copolymers with two types of molecular weights. Journal of membrane science, 399, 16-27.

[38] YOON, K. S., LEE, J. Y., KIM, T. H., YU, D. M., HONG, S. K., & HONG, Y. T. (2015) - Multiblock copolymers based on poly

(p-phenylene) -co-poly (arylene ether sulfone ketone) with sulfonated multiphenyl pendant groups for polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) application. *European Polymer Journal*, 66, 1-11.

[39] MA, Q., SHULER, P. J., AFTEN, C. W., & TANG, Y. (2015). Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. *Polymer degradation and stability*, 121, 69-77.

[40] WANG, C., WU, C., WU, Y., GU, J., & XU, T. (2013). Polyelectrolyte complex/PVA membranes for diffusion dialysis. *Journal of hazardous materials*, 261, 114-122.

[41] EMMANUEL, K., ERIGENE, B., CHENG, C., MONDAL, A. N., HOSSAIN, M. M., KHAN, M. I., ... & XU, T. (2016) - *Facile synthesis of pyridinium functionalized anion exchange membranes for diffusion dialysis application.* *Separation and Purification Technology*, 167, 108-116.

[42] MONDAL, A. N., CHENG, C., YAO, Z., PAN, J., HOSSAIN, M. M., KHAN, M. I. & Xu, T. (2015) - Novel quaternized aromatic amine based hybrid PVA membranes for acid recovery. *Journal of Membrane Science*, 490, 29-37.

[43] WU, C., WU, Y., LUO, J., XU, T., & FU, Y. (2010). Anion exchange hybrid membranes from PVA and multi-alkoxy silicon copolymer tailored for diffusion dialysis process. *Journal of Membrane Science*, 356(1-2), 96-104.

[45] Khan, M. I., Luque, R., Prinsen, P., Ur Rehman, A., Anjum, S., Nawaz, M., ... & Mustaqeem, M. (2017). BPPO-based anion exchange membranes for acid recovery via diffusion dialysis. *Materials*, 10(3), 266.