

## تقييم فعالية أغشية مصنعة محلياً في المعالجة الثالثة لمياه الصرف الصناعي من مصافي النفط

تميم عليا\*

مرتضى صادقي\*\*

لينا الوعري\*\*\*

عبد الله افرنجي\*\*\*\*

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٥ / ٦ / ١٢ - تاريخ النشر ٢٠٢٥ / ٧ / ٢١)

### □ ملخص □

تم في هذه الدراسة تصنيع وتقييم أغشية بوليميرية (M0, M1) من بولي اكريلونتريل (PAN) وبولي فينيل بيريلدون (PVP)، مع تحسين الغشاء M1 بإضافة ٠.٣% من حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية المعدلة بالأرجنين [TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg)]. أظهرت التحليلات الطيفية (FTIR-ATR) دمجا ناجحا للمكونات، فيما أظهرت قياسات زاوية التبلل والمسامية تحسنا ملحوظا في ألفة الغشاء M1 للماء وارتفاعا في نسبة المسامية. تم اختبار كفاءة الأغشية في استبعاد الهيدروكربونات من مياه صرف صناعي تحتوي على تركيز من الهيدروكربونات (52.60mg/l) واملاح كلية منحلة مرتفعة (TDS = 29.51g/l) باستخدام طريقتي الترشيح بالنهاية المسدودة والتدفق المتقاطع. أظهرت النتائج تفوق طريقة التدفق المتقاطع في الحفاظ على معدل التدفق، مع كفاءة استبعاد للهيدروكربونات تراوحت بين 77-84% في كلا الطريقتين مع بقاء تركيزها في الرشاحة ضمن الحدود البيئية المسموح بها. كما بينت النتائج أن الحبيبات النانوية حسنت من نفاذية الغشاء M1 دون التأثير على كفاءة الإزالة، ما يُعزز من الجدوى الاقتصادية للمعالجة، ووضحت الدراسة أن تلوث الأغشية بقطرات النفط يُعد أكثر تعقيدا مقارنة بأنماط التلوث التقليدية عند وجود املاح كلية منحلة مرتفعة. الكلمات المفتاحية: غشاء بولي اكريلونتريل/ بولي فينيل بيريلدون/ حبيبات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي، مستحلب نفط/ماء، مياه صرف صناعي.

\*أستاذ، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا. tamimalia@gmail.com

\*\*أستاذ، هندسة كيميائية، جامعة أصفهان، أصفهان، إيران. m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

\*\*\* دكتورة، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا. linayaseenwary@gmail.com

\*\*\*\*طالب دكتوراه، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، سورية، اللاذقية. abdalahefranje@gmail.com

## Evaluation of the effectiveness of locally manufactured membranes in the tertiary treatment of industrial wastewater from oil refineries

Aballah Franji \*

Tamim Alia \*\*

Morteza Sadegh \*\*\*

Lina Alwary\*\*\*\*

(Received 12/6/2025.Accepted 21/7/2025)

### □ABSTRACT □

In this study, polymeric membranes (M0 and M1) were fabricated and evaluated, based on polyacrylonitrile (PAN) and polyvinylpyrrolidone (PVP). The M1 membrane was modified by incorporating 0.3% of arginine-functionalized titanium dioxide nanoparticles [TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg)] to enhance its structural and hydrophilic properties. Fourier-transform infrared spectroscopy using attenuated total reflectance (FTIR-ATR) confirmed the successful integration of the membrane components. Additionally, water contact angle and porosity measurements indicated a significant improvement in the hydrophilicity and porosity of the M1 membrane compared to M0.

The performance of the fabricated membranes in removing hydrocarbons from industrial wastewater characterized by a hydrocarbon concentration of 52.60 mg/L and a high level of total dissolved solids (TDS = 29.51 g/L) was assessed using both dead-end and cross-flow filtration modes under constant operating conditions. The results demonstrated that the cross-flow configuration was more effective in maintaining a higher permeate flux, while both filtration modes achieved comparable hydrocarbon removal efficiencies ranging from 77% to 84%, with effluent concentrations remaining within permissible environmental discharge limits. Moreover, the inclusion of TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg) significantly improved the permeability of the M1 membrane without compromising removal efficiency, thus enhancing the economic viability of the membrane-based treatment process. The study also highlighted the complex fouling behavior of membranes during the treatment of industrial oily wastewater. The study demonstrated that membrane fouling by oil droplets is significantly more complex than conventional fouling mechanisms, particularly in the presence of elevated levels of total dissolved solids.

**Keywords:** (polyacrylonitrile/polyvinyl pyrrolidone/ titanium dioxide nanoparticles membrane), oil/water emulsion, industrial wastewater.

---

\*Postgraduate Student (PhD), Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Lattakia University, Syria. abdalahefranje@gmail.com

\*\*Professor, Environmental Chemistry Department, Higher Institute for Environment Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. tamimalia@gmail.com

\*\*\*Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology Isfahan, Iran. m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

\*\*\*\*Dr, Marine Chemistry Department, Higher Institute for Marine Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. linayaseenwary@gmail.com

## ١. مقدمة

يُعتبر التلوث بالمركبات النفطية من المشكلات البيئية الخطيرة، نظرًا لمُعدّل تحللها البطيء في البيئة. فيفعل التعرض لأشعة الشمس والعوامل الجوية، يمكن أن تتحلل هذه المركبات جزئيًا لتكوّن مركبات جديدة أكثر سميّة، مما يزيد من خطورتها على البيئة وعلى صحة الإنسان [1]. ويؤدي تسرب وفقدان زيوت المحركات وزيوت التشحيم على الطرق والأرصّة، سواء في المناطق الحضرية أو الزراعية، إلى تلوث التربة. ومع هطول الأمطار أو نتيجة عمليات التنظيف والصرف، تُنقل هذه الملوثات إلى مجاري التصريف، ثم إلى المياه الجوفية والمساحات المائية، مما يوسع من نطاق الضرر. كما أن التخلص غير السليم من الوقود والزيوت المعدنية بإلقائها مباشرة على التربة يؤدي إلى موت النباتات، إذ تعمل هذه المواد على تشكيل طبقة عازلة تمنع الجذور من اختراق التربة وتعيق ترشيح المياه، مما يخل بالتوازن البيئي [2,3]، كل هذه العوامل دفعت الباحثين إلى تكثيف الجهود للحد من انتشار المركبات النفطية في البيئة، وخاصة في المناطق المحيطة بمصافي تكرير النفط.

### ١.١ معالجة المياه الملوثة بالنفط باستعمال تقانة الأغشية

يتواجد النفط في المياه بعدة أشكال، تبعاً لأبعاد قطيرات النفط وسلوكها داخل الوسط المائي مما يؤثر بشكل مباشر على فصلها والتخلص منها

- النفط الطافي (الحر): يتميز بأبعاد قطرات النفط تزيد عن  $(150\mu\text{c})$ ، ويمكن فصله بسهولة نسبية.
- النفط المشتت والمستحلبات غير المستقرة (Oil-in-Water Emulsions): تتراوح أبعاد قطرات النفط فيه بين  $(20-50)\mu\text{c}$ ، وتميل إلى الاندماج تلقائياً لتكون طبقة نفط حر وطافي على سطح الماء.
- المستحلبات المستقرة: تحتوي على قطرات صغره جداً أصغر من  $(20\mu\text{c})$  وتبقى مستقرة نسبياً بفعل وجود مواد خافضة للتوتر السطحي مثل الأسفلتين في المياه مما يجعل استبعادها صعباً بالطرق التقليدية (الاستخلاص بالمذيبات [4]، التخثير والتليد [5]، طريقة فنتون [6]).

تعاني هذه الطرق من عدّة قيود كونها لا تستطيع استبعاد قطرات النفط التي يبلغ ابعادها أقل من  $(20\mu\text{c})$  [7]، وهي محدودة الفعالية تجاه المستحلبات المستقرة، وموجهة بشكل أساسي لمعالجة النفط الحر، والمشتت، والمستحلبات غير المستقرة [8]، تتطلب بنية تحتية كبيرة، وتكاليف تشغيل مرتفعة، وتعاني من مشاكل التآكل، وإعادة التلوث، واستخدام مكثف للمواد الكيميائية [9]. دفعت هذه القيود الباحثين إلى التوجّه نحو استخدام تقانة الأغشية كبديل واعد لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات النفطية [10]، ومن بين المواد المستخدمة في تصنيع الأغشية، يبرز بولي اكريلونتريل (PAN) كخيار مُفضل، نظرًا لامتلاك أغشيته خصائص مميزة كقوة الشد الميكانيكية العالية، ومقاومتها للحرارة، بالإضافة لعدم سميتها مما يجعلها آمنة على صحة الإنسان والبيئة واستقرارها الكيميائي في المذيبات الكيميائية [11]، وبخلاف الأغشية المصنعة من بولي ايتير سلفون (PES) وبولي سلفون (PSf)، كما تعتبر الأغشية المصنعة من (PAN) أرخص من حيث التكلفة وأقل عرضة للتلوث أثناء عملية الترشيح وأكثر هيدروفيلية للماء [12].

### ٢.١ العوامل التي تتحكم في تلوث الاغشية

#### ١.٢.١ التأثير الكيميائي لسطح الغشاء:

تلتصّب كيميائ سطح الغشاء دورًا محوريًا في تحديد سلوك الغشاء أثناء معالجة المياه الملوثة، وذلك من خلال التفاعل بين سطح الغشاء وقطرات النفط في الوسط المائي. فعمومًا يُظهر الغشاء المحب للماء

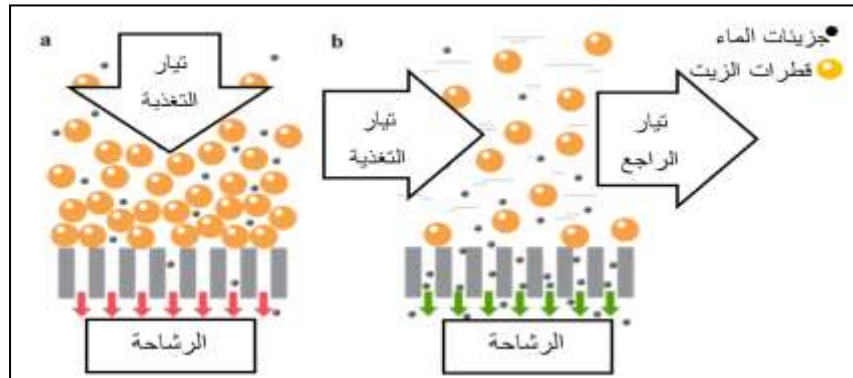
(hydrophilic)خاصية كارهة للنفط (oleophobic) تحت الماء، مما يُقلل من احتمالية التصاق قطرات النفط بسطحه. في المقابل فإن الأغشية الكارهة للماء (hydrophobic) غالباً ما تكون محبة للنفط (oleophilic) مما يجعلها أكثر عرضة لتمرير قطرات النفط وبالتالي تلوث الغشاء أثناء التشغيل. لذلك يُعد تصميم أغشية محبة للماء أحد الأساليب الفعالة للحد من تلوث الغشاء وتحسين أدائه واستقراره خلال معالجة مياه الصرف المحتوية على المشتقات النفطية [13] خاصة في أنظمة الترشيح الغشائي المدفوعة بالضغط [14].

#### ٢.٢.١ تأثير البنية السطحية للغشاء:

تؤثر خشونة سطح الغشاء على تلوثه، حيث أن زيادة خشونة السطح تسبب قابلية أعلى للتلوث، بسبب تراكم قطرات النفط بين نتوءات السطح الخشن [15]، وهذا يسبب انخفاض التدفق بشكل أكثر بالمقارنة مع الأغشية الملساء، حيث أن تأثير الخشونة مرتبط مع حجم قطرات النفط، يمكن توضيح ذلك كما يلي (أن سطح الغشاء فيه نتوءات صغيرة جداً (ميكروية أو نانوية)، مثل التلال والحفر الصغيرة. بالتالي إذا كانت قطرات الزيت أكبر بكثير من حجم هذه النتوءات، فهي لا تستطيع الدخول أو الالتصاق بسهولة داخلها، بل تستقر فوقها مثل كرة فوق المسامير. وفي حال كون الغشاء محباً للماء أي يسمح للماء بالانتشار فوقه بسهولة، فإن الماء يدخل ويتخلل كل تلك النتوءات. هذا الماء المحبوس بين نتوءات سطح الغشاء، يعمل ك درع مائي يمنع الزيت من لمس سطح الغشاء، حيث يُظهر الغشاء حالة طاردة فائقة للزيت، والعكس من ذلك عندما تكون قطرات النفط صغيرة مقارنةً بنتوءات السطح فإنها تنحصر وتتراكم بين ثنايا النتوءات مما يسبب تلوث أكثر الغشاء [16].

#### ٣.٢.١ تأثير ظروف التشغيل:

بالعموم تؤثر ظروف التشغيل على تلوث الغشاء [17]، لذا يجب تصميم وحدة ترشيح تتمتع بالظروف الهيدروديناميكية المناسبة لتخفيف من حالة تلوث الأغشية [18]. لذا يمكن استعمال تقانة الترشيح الغشائي المدفوعة بالضغط لمعالجة المياه الملوثة بطريقتي تشغيل (النهاية المسدودة، والتدفق المتقاطع)، يوضح الشكل (١) اتجاه تدفق تيار التغذية (المياه الملوثة) بطريقة النهاية المسدودة وبطريقة التدفق المتقاطع.



الشكل (١) يوضح اتجاه تدفق تيار التغذية (المياه الملوثة) بطريقة النهاية المسدودة (a)،

اتجاه تدفق تيار التغذية بطريقة التدفق المتقاطع (b) [١٩].

#### ٤.٢.١ تأثير المواد الخافضة للتوتر السطحي:

تتواجد المواد الخافضة للتوتر في مياه الصرف النفطي [20] وتساهم في تلوث الغشاء أثناء عملية الترشيح [21]. أولاً: يمكن للمواد الخافضة للتوتر السطحي أن تتمتع على سطح الغشاء مما يسبب زيادة مقاومة تدفق الماء خلاله وخاصةً بالنسبة للأغشية الميكروية (MF) Microfiltration والأغشية فائقة الترشيح (UF) Ultrafiltration [22]. ثانياً: تستطيع المواد الخافضة للتوتر السطحي عند امتزاجها على سطح الغشاء أن تغير سلوك ترطيب قطرة النفط على سطح الغشاء [21]، كأن يصبح الغشاء المحب للماء أقل هيدروفيلية للماء وأكثر محبة للنفط والعكس صحيح، وذلك بسبب امتزاج المجموعات الرأسية المحبة للماء (القطبية) بشكل تفضيلي على سطح الغشاء المحب للماء، في حين تكون السلاسل الهيدروكربونية الكارهة للماء بالجهة المقابلة (خارج سطح الغشاء)، وبالتالي يصبح الغشاء المحب للماء عرضة للتلوث وأقل مقاومة للتلوث [23]. ثالثاً: تعمل المواد الخافضة للتوتر السطحي على تقليل التوتر السطحي بين قطرة النفط والماء مما يسهل تشوه قطرة النفط ونفاذها خلال المسام نظراً لانخفاض ضغط الاختراق الحرج وهذا يؤثر سلباً على كفاءة استبعاد النفط من الماء [24].

٥.٢.١ تأثير الأملاح:

تحتوي مياه الصرف الحاوية على النفط على كمية من الأملاح تساهم في تقليل كفاءة الأغشية أثناء عملية الترشيح [17]، أولاً: تساهم الأملاح في خفض قيمة التوتر السطحي بين قطرة النفط والماء مما يؤدي إلى تغيير شكل قطرة النفط وسهولة اختراقها لسطح الغشاء [22] ثانياً: يعزز وجود الأملاح في مياه الصرف إلى اندماج قطرات النفط بفعل القوى الكهروستاتيكية مما يسبب تلوث الغشاء [25].

## ٢. هدف هذا البحث:

يهدف البحث إلى دراسة فعالية أغشية مصنعة محلياً في استبعاد المركبات النفطية الموجودة في مياه الصرف الصناعية لمصافي النفط.

## ٣. مواد البحث وطرقه:

### ٣.١ المواد المستعملة

أستعمل في هذا البحث أغشية مصنعة محلياً في مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة في جامعة اللاذقية [26]، جدول (١) يوضح المواد ونسبتها الداخلة في تصنيع الأغشية (M0, M1). جدول (١) نسب المواد الداخلة في تصنيع الأغشية [TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg)] حبيبات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي من نوع الأناتاز ومعدل سطحياً بالأرجنين، (DMF) المُلح N,N- ثنائي ميثيل فورمايد Dimethylformamide، (PVP) بولي فينيل بيروليديون (poly (1-vinyl-2-pyrrolidone)، (PAN)، بولي اكريلو نتريل [polyacrylonitrile].

رمز الغشاء	%TiO <sub>2</sub> (NPs)(Arg)	النسبة المئوية للماء	النسبة المئوية (DMF)	النسبة المئوية (PVP)	النسبة المئوية (PAN)
M0	0%	1.9%	80.1%	7%	11%
M1	0.3%	1.9%	79.8%	7%	11%

صُنعت الأغشية بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل [27]، حيث يُخلط المزيج المكون، (PAN)، (PVP)، (DMF)، ماء منزوع الأيونات] لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 60° حتى نحصل لمزيج أصفر شفاف متجانس لا يحتوي على أي تكتلات، يُضاف 0.3% من %TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg) للغشاء (M1) [28].

لتصنيع الأغشية، يوضع كمية معينة من المزيج المُحضّر على لوح زجاجي وقشطة بسكين قشط من نوع (Elco meter 3850) بسماكة 150 ميكرومتر، ثم يوضع اللوح الزجاجي في حمام تخزين مُحضّر مسبقاً مكون من (70% ماء منزوع الأيونات و 30% مُحل (DMF)، بعد أن يتشكل الغشاء ينقل إلى حوض يحتوي ماء المنزوع الأيونات للتخلص من بقايا المُحل، يحفظ الغشاء مرطب بماء المنزوع الأيونات ضمن غلاف من النايلون مُحكم الإغلاق لحين اختباره بجهاز الترشيح.

٢.٣. التقانات المستعملة لتوصيف الغشاء

• تقانة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وفق تحويل فورييه-الانعكاس الكلي المخفف (FT IR-ATR)

نوع (Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance)

Thermo Nicolet 6700 (أمريكا) هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

• تقانة قياس زاوية تبلل قطرة الماء من شركة Data Physics موديل Oca15 (المانيا)

هيئة الطاقة الذرية بدمشق

٣.٣. حساب المسامية

حُسبت المسامية من خلال وضع ثلاث عينات من الغشاء المصنوع مساحة كل عينة

(6×12=72cm<sup>2</sup>) في ماء المنزوع الأيونات لمدة ٢٤ ساعة ووزنها، يلي ذلك تجفيفها بالهواء حتى تمام

الجفاف، تقدر المسامية وفق العلاقة (١) الآتية [29].

$$\varepsilon = \frac{(w_{wet} - w_{dry})}{A.L.\rho} \times 100 \quad \text{..... العلاقة (1)}$$

حيث  $\varepsilon$ : المسامية

$W_{wet}$ : وزن الغشاء بعد غمره بماء المنزوع الأيونات (gr)

$W_{dry}$ : وزن الغشاء بعد التجفيف (gr)

$A$ : مساحة سطح الغشاء 6×12=72cm<sup>2</sup>

$L$ : سماكة الغشاء (cm) (٠.٠١٥)

$\rho$ : كثافة الماء 0.998 g/cm<sup>3</sup> في الدرجة 25 °C

٣.٤. اختبار فعالية الغشاء المصنوع باستعمال جهاز ترشيح يعمل بطريقة التدفق المتقاطع.

أُختبر الغشاء المُصنّع باستعمال جهاز ترشيح مصمم من الستانلس ستيل الشكل (٢)، ومكون من مضخة موديل (HP-8368) تعطي ضغط 8.62 بار ومعدل تدفق 1.2 لتر/دقيقة، بالإضافة إلى وحدة ترشيح تعمل بطريقة (التدفق المتقاطع التدفق، والتدفق ذو النهاية المسدودة، كما يحتوي الجهاز على انابيب توصيل وصمامات وعبوات زجاجية)، حُسب معدل تدفق المياه خلال الغشاء ونسبة الاستبعاد الهيدروكربونات وفق العلاقات الآتية [30].

• معدل تدفق المياه خلال الغشاء:  $J = V_p / S \cdot \Delta t$  ..... العلاقة (2)

حيث  $J$ : معدل التدفق خلال الغشاء (ml.cm<sup>2</sup>.min):  $V_p$ : حجم الرشاحة (ml)،  $S$ : مساحة

سطح الغشاء الخاضع للترشيح (6×12=72cm<sup>2</sup>)،  $t$ : زمن التدفق (min)



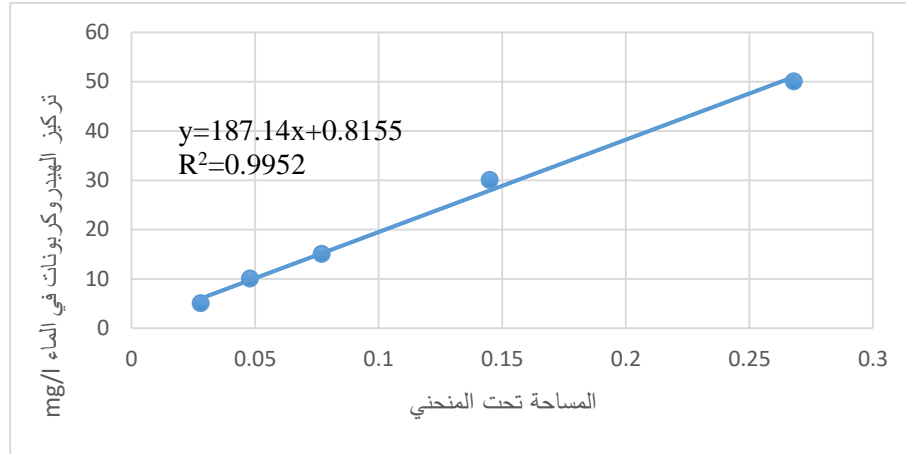
الشكل (٢) يوضح صورة جهاز الترشيح.

لاختبار فعالية الغشاء المصنع في استبعاد النفط من مياه صرف صناعي، أُخذت عينات من مياه صرف مصفاة بانياس الشكل (٣)، الشهر الرابع من عام ٢٠٢٥ ومُزجت عدّة عينات مع بعضها لنحصل على عينة مركبة، قبل البدء بعملية ترشيح العينة المركبة لمياه الصرف، أُستبعدت الشوائب بالترقيد، بالإضافة إلى استعمال قمع بوخنر.



الشكل (٣) صورة مصب مياه الصناعية بعد معالجتها في مصفاة بانياس.

لحساب تركيز الهيدروكربونات في عينة مياه الصناعية، حُضر مُستحلب الهيدروكربونات (زيت/ماء) بتركيز (500mg/l)، بوزن 0.5gr من زيت المحركات (10W-40) وإضافتها إلى لتر من الماء منزوع الأيونات، يلي ذلك خلطه باستعمال خلاط ميكانيكي لمدة ساعة واحدة بسرعة 1000 دورة/دقيقة، درجة حموضة المستحلب الناتج (PH=7.13)، تركيز الأملاح المنحلة (2.75ppm)، تُرك المستحلب الناتج لليوم التالي لبيان ثباته، حيث لم يلاحظ خلال هذه الفترة ظهور طبقة من الزيت على سطح المستحلب مما يدل على استقراره وقابلية تحضيره بشكل متكرر، ثم حُضرت سلسلة من مستحلب زيت/ماء بتركيزات (5,10,15,30,50) mg/l، وأُجري مسح لمقدار امتصاصية مستحلب السلسلة المُحضرة ضمن المجال (190-800)nm بخطوة مقدارها 2nm باستعمال جهاز السبيكتروفوتومتر نوع (UV/VIS - 1700 shimadzu) [31] وحُسب تركيز الهيدروكربونات ضمن الماء من خلال رسم منحنى المعايرة لتركيز السلسلة المُحضرة بدلالة المساحة تحت المنحنى الشكل (٤)، كانت خطية الطريقة عالية ومربع عامل الارتباط  $R^2=0.9952$ .



الشكل (٤) يوضح منحني المعايرة المستخدم في حساب نسبة الهيدروكربونات في الماء في مستحلب الهيدروكربونات/ماء استعمل منحني المعايرة لحساب تركيز الهيدروكربونات:

تركيز الهيدروكربونات =  $187.14x + 0.8155$  ..... العلاقة (٣) حيث x مقدار المساحة تحت

منحني الامتصاصية. حُسبت نسبة استبعاد الهيدروكربونات من خلال العلاقة (٤):  $C_p \times 100$ :

$$R = [(C_f)/C_p]$$

حيث  $C_p$ : تركيز الهيدروكربونات في عينة مياه صرف مصفاة بانياس،  $C_f$ : تركيز

الهيدروكربونات في الرشاحة

#### 4. النتائج والمناقشة:

##### ١.٤. توصيف الغشاء المصنع

١.١.٤. مطيافية الأشعة تحت الأحمر وفق تحويل فورييه - الانعكاس الكلي المخفف للأشعة

المصنعة

استُعملت تقانة مطيافية الأشعة تحت الأحمر وفق تحويل فورييه - الانعكاس الكلي المخفف

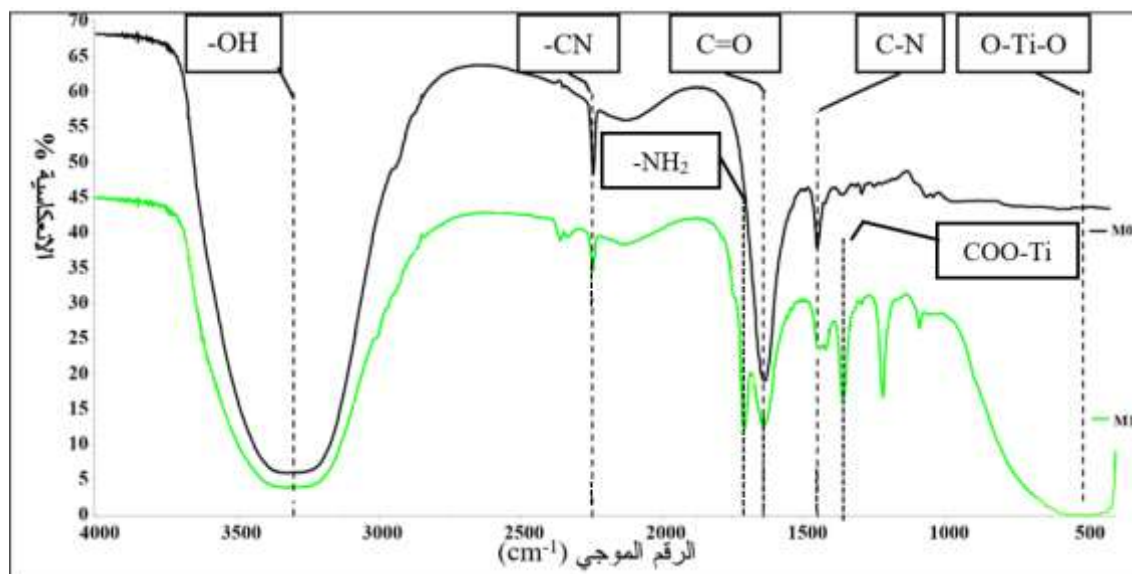
للأشعة المصنعة Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total

Reflectance (FT IR-ATR) لمعرفة التركيب الكيميائي لسطح الغشاء المصنع، حيث وضعت عينة

من الغشاء على بلوره (KRS5) ضمن الجهاز، وحُسبت نسبة الانعكاسية ضمن مجال رقم موجي  $cm^{-1}$

<sup>1</sup>(400-4000)، رُسم المنحني البياني الذي يربط بين الرقم الموجي والانعكاسية% الشكل (٥).





الشكل (٥) طيف الأشعة تحت الأحمر وفق تحويل فورييه للأغشية المصنعة

يعتبر الغشاء المصنع من (PAN) من الأغشية المحبة للماء بسبب احتوائها على مجموعة السيانيد (CN-) [32] التي تشكل رابطة هيدروجينية مع جزيء الماء، ولزيادة تحسين محبة الغشاء الماء (الهيدروفيلية)، أُضيف (PVP) كمادة مضافة ومساهمة في تشكيل المسامات وتحسين هيدروفيلية سطح الغشاء المصنع للماء، حيث يتمتع (PVP) بألفة لجزيئات الماء بسبب وجود مجموعة اللاكتام (مجموعة الأميد القطبية وجزء هيدروكربوني غير قطبي مكون من تسلسل  $-CH_2-$ ) في البيروليديون [33]، كما دُمجت  $TiO_2$  (NPs) من نوع الأناتاز ضمن مصفوفة الأغشية لمساهمتها أيضاً في تشكيل طبقة من الماء على سطح الغشاء نتيجة امتزاز جزيئات الماء على سطح  $TiO_2$  (NPs) [34] [35].

يوضح الشكل (٥) أن الانحدار الحاد في منحنى الانعكاسية من  $(500-1000\text{ cm}^{-1})$  يشير إلى وجود روابط (O-Ti-O) [36]، يدل الرقم موجي  $(1384.7\text{ cm}^{-1})$  على الاهتزاز المتناظر لمجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالتيتانيوم  $(-COOTi)$  [37] والعائدة إلى ارتباط الأرجنين على سطح  $TiO_2$  (NPs)، تدل حزمة الانعكاس عند الرقم الموجي  $(1450\text{ cm}^{-1})$  على اهتزاز الامتطاطي لـ (C-N) والعائدة لـ (PVP) [38]، يدل الرقم الموجي  $(1662\text{ cm}^{-1})$  على اهتزاز الامتطاطي لمجموعة الكربونيل (C=O) العائدة لـ (PVP) [39]، يدل الرقم الموجي  $(1680\text{ cm}^{-1})$  على الاهتزازات الانحنائية التي تشبه حركة المقص لـ  $(-NH_2)$  والتي تقع مجال رقمها الموجي  $(1625-1700\text{ cm}^{-1})$  [37] والعائدة لمادة الأرجنين. تظهر مجموعة النتريل (CN-) عند رقم موجي  $(2242\text{ cm}^{-1})$  وتعود هذه المجموعة لـ (PAN) [36]، يدل مجال الرقم الموجي  $(3000-3500\text{ cm}^{-1})$  إلى اهتزاز امتطاط مجموعة الهيدروكسيد (OH-) المرتبطة بـ (PAN) [32] وايضاً المرتبطة بـ (PVP) [39]. وبناءً عليه يُظهر سطح الغشاءين (M0, M1) خاصية محبة للماء، مما يدل على تحقيق دمج ناجح لمكوناتهما.

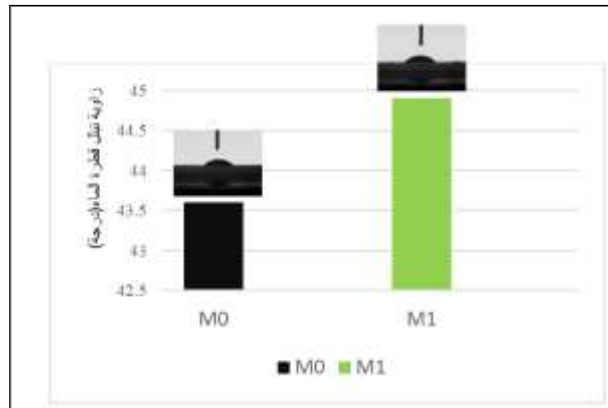
#### ٢.١.٤. قياس زاوية تبلل قطرة الماء

تعتبر خاصية محبة السطح للماء ذات أهمية على فعالية أداء الغشاء ومقاومة للتلوث، يمكن تحديد محبة سطح الغشاء للماء عن طريق قياس زاوية تبلل قطرة الماء على سطح الغشاء، حيث يعتبر الغشاء الذي تقل زاوية تبلل سطحه مع قطرة الماء أقل من  $90^\circ$  محباً للماء [40]. قيست زاوية التبلل من خلال وضع قطرة ماء منزوعة الأيونات ساكنة برفق على سطح الغشاء المجفف بالهواء وقياس الزاوية مع سطح الغشاء باستعمال جهاز قياس

زاوية تبلل الماء عند زمن ابتدائي ( $t=0$ ) ثنائية. جدول (٢) والشكل (٦) يوضحان قيم زاوية تبلل قطرة الماء مع سطح الأغشية المصنعة.

جدول (٢) نتائج قياس زاوية تبلل قطرة الماء مع سطح الأغشية المصنعة

M1	M0	الأغشية المصنعة
44.9°	43.6°	قياس زاوية تبلل قطرة الماء



الشكل (٦) قياس زاوية تبلل قطرة الماء على سطح الغشاء المصنع.

بينت نتائج قياس زاوية تبلل قطرة الماء على سطح الأغشية، أن زاوية التبلل مع سطح الغشاءين، أقل من  $90^\circ$ ، لذا يعد سطح الغشاءين ذات ألفه للماء، حيث كانت قيمة زاوية التبلل للغشاء M0 ( $43.6^\circ$ )، لكن مع إضافة  $0.3\% \text{ TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  ارتفعت قليلاً إلى ( $44.9^\circ$ ) الغشاء M1. يُعزى هذا السلوك إلى ظاهرة التكتل (Agglomeration)، الناتجة عن التوزيع غير المتجانس لـ  $(\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg}))$  على سطح الغشاء، نتيجة هجرتها وتجمعها أثناء عملية انقلاب الطور [40]. يؤدي هذا التكتل إلى تكوين مناطق ذات خشونة سطحية عشوائية وغير منتظمة، مما يحد من المساحة السطحية الفعالة المتاحة للتفاعل مع الماء. ونتيجة لذلك ينخفض عدد مجموعات الهيدروكسيل المتوفرة، مما يقلل من قدرة الغشاء على تكوين طبقة ترطيب مستقرة، ويؤثر سلباً على قابلية الغشاء للتبلل، وبالتالي على قيم زاوية التبلل [41].

#### ٣.١.٤. حساب المسامية

يؤثر دمج  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  في مصفوفة الغشاء البوليميري المصنع على مسامية الغشاء [٤٢]، يوضح جدول (3) متوسط المسامية % للغشاءين المصنعين.

جدول (3) يوضح مسامية % الغشاءين المصنعين.

اختبارات غشاء M1			اختبارات غشاء M0			
الأول	الثاني	الثالث	الأول	الثاني	الثالث	
0.775	0.786	0.767	0.0571	0.0566	0.0581	الوزن الرطب
0.063	0.063	0.063	0.0068	0.0068	0.0068	الوزن الجاف
66.03	67.06	65.29	46.66	46.20	47.09	المسامية %
٦٦.١٣			٤٦.٨٢			متوسط المسامية

بينت نتائج تقدير مسامية الغشاءين المصنعين، أن متوسط نسبة مسامات الغشاء M0 غير المحسن بـ  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  كانت (46.82%)، لكن عند إضافة  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  ارتفعت نسبة مسامية الغشاء M1 إلى (66.13%)، يُعزى زيادة المسامية في الغشاء M1 المتشكل، بسبب إضافة (0.3) من  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  للمزيج البوليميري والتي ساهمت في انخفاض كثافة المزيج (للزوجة) فازدادت سرعة التبادل الانتشاري بين المُحل (DMF) وغير المُحل (ماء منزوع الأيونات) أثناء إزالة الخلط، مما أدى لزيادة التكهفات ضمن هيكل الغشاء M1 أثناء عملية تشكل هذا الغشاء [43].

يُعد رصد سلوك قطرات النفط خلال عملية الترشيع الغشائي تحديًا كبيرًا، وذلك بسبب عدم شفافية معظم الأغشية المستخدمة، مما يحول دون إجراء مراقبة مباشرة للقطيرات باستخدام تقنيات التصوير مثل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). ونتيجة لهذا التقييد، اعتمدنا في دراستنا على قياسات غير مباشرة لتقييم أداء الغشاء، تمثلت في معدل انخفاض التدفق وانخفاض كفاءة استبعاد الهيدروكربونات وذلك باستخدام طريقتي الترشيع بنهاية مسدودة (dead-end flow) والتدفق المتقاطع (cross-flow)، بهدف فهم تأثير تلوث الغشاء على الأداء ووصف سلوك القطرات النفطية أثناء المعالجة.

٢.٤. اختبار فعالية الغشاء المصنع في استبعاد الهيدروكربونات من صرف صناعي بطريقة النهائية

المسدودة

أُخذت ثلاث عينات من مياه صرف محطة المعالجة في مصفاة بانياس، نُقلت العينات إلى مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة في جامعة اللاذقية، حيث قيس درجة الحموضة (pH) والناقلية وتركيز الأملاح الكلية المنحلة، كانت القياسات وفق جدول (4).

جدول (4) يوضح القياسات الحقلية لعينات مياه صرف محطة المعالجة لمصفاة بانياس

(درجة الحموضة pH، الناقلية ms/cm، الأملاح الكلية المنحلة g/l)

العينات	درجة الحموضة	الناقلية	الأملاح الكلية المنحلة
العينة الأولى	7.60	59.98	29.99
العينة الثانية	٧.٤٣	58.20	29.10
العينة الثالثة	٧.٤٩	59.92	29.96

مُزجت العينات الثلاثة في عينة مركبة، وقيست درجة الحموضة (pH) والناقلية (ms/cm) وتركيز الأملاح الكلية المنحلة (g/l)، بالإضافة إلى تركيز الهيدروكربونات (ppm). يوضح جدول (5) نتائج قياسات العينة المركبة للمياه المأخوذة من محطة معالجة مصفاة بانياس.

جدول (5) يوضح نتائج قياسات عينة المياه المركبة المأخوذة من محطة معالجة مصفاة بانياس

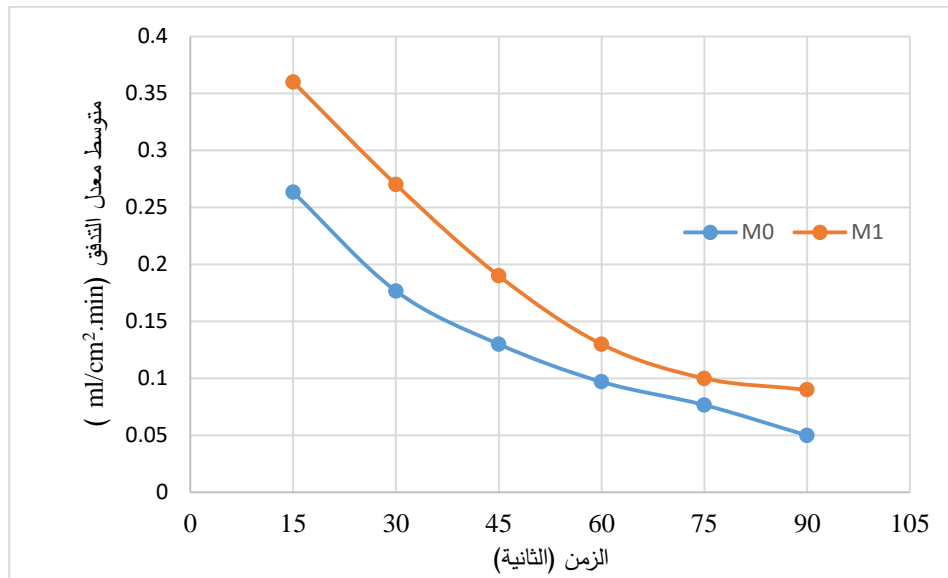
	درجة الحموضة	الناقلية	الأملاح الكلية المنحلة	تركيز الهيدروكربونات
العينة المركبة	7.56	59.02	29.51	52.60

أظهرت النتائج أن تركيز الأملاح الكلية الذائبة بلغ g/l (29.51) وهو أعلى من الحد المسموح به لتصريف المياه، والذي يقل عن g/l (1)[44]، وتركيز الهيدروكربونات في العينة المركبة (52.60mg/l)، متجاوزًا الحد الأقصى المسموح به لتصريف الهيدروكربونات في مياه الصرف، والمحدد بـ (15)ppm [45].

لمعالجة هذه الملوثات تم استخدام تقنية الأغشية، حيث جرى ترشيح المياه الملوثة باستخدام جهاز ترشيح يعمل وفق طريقتي (الترشيح بالنهاية المسدودة والتدفق المتقاطع). وقد نُفذت تجارب الترشيح تحت ظروف تشغيل ثابتة تمثلت بدرجة حرارة المختبر وضغط ثابت مقداره ٠.٧ بار، واستمرت كل تجربة لمدة ساعة ونصف.

تم خلال التجارب قياس حجم الرشاحة الناتجة، وحساب معدل تدفق المياه عبر الغشاء، بالإضافة إلى تحليل تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة وحساب نسبة الاستبعاد، وذلك على فواصل زمنية متساوية (١٥ دقيقة).

وعقب كل تجربة ترشيح باستخدام الغشاء المصنع، تم تنظيف خلية الترشيح، وخزان التغذية، والأنابيب باستخدام الماء والصابون، ثم جرى تمرير ماء منزوع الأيونات لمدة ٣٠ دقيقة لضمان أي إزالة. يوضح الشكل (٧) تغير معدل متوسط تدفق رشاحة الأغشية المصنعة لعينة مياه الصرف الصناعي بطريق التدفق ذو النهاية المسدودة خلال فواصل زمنية متساوية.



الشكل (٧) تغير معدل متوسط تدفق رشاحة الأغشية المصنعة لعينة مياه الصرف الصناعي بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة خلال فواصل زمنية متساوية.

بينت نتائج دراسة الشكل (٧) انخفاض حاد في متوسط معدل تدفق الرشاحة خلال الأغشية مع الزمن، حيث حقق الغشاء M0 غير المحسن بـ  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  متوسط معدل تدفق أولي  $(0.26 \text{ ml/cm}^2.\text{min})$  ونهائي  $(0.05 \text{ ml/cm}^2.\text{min})$ ، في حين حقق الغشاء M1 المضاف له  $0.3\%$  من  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  أعلى متوسط معدل تدفق أولي  $(0.36 \text{ ml/cm}^2.\text{min})$  ونهائي  $(0.09 \text{ ml/cm}^2.\text{min})$ . يعزى انخفاض معدل تدفق الماء خلال الأغشية إلى انسداد مسام الاغشية اثناء الترشيح بالمواد العضوية الموجودة في المياه، فيما يُعزى ارتفاع معدل تدفق المياه خلال الغشاء M1 إلى تأثير  $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$  على التشكل المورفولوجي للغشاء والتي أدت إلى زيادة ابعاد مسام سطح الغشاء المتشكل وتحسين الألفة للماء [26].

حُسب تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة الناتجة ونسبة الاستبعاد النفط من الماء، من خلال حساب المساحة تحت منحنى الامتصاصية.

جدول (6) تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة النسبة المئوية لاستبعاد الهيدروكربونات تبعاً للزمن بعد عملية الترشيح بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة للعينات مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس.

الزمن	تركيز الهيدروكربونات المتبقية			نسبة الاستبعاد %		
	الأول	الثاني	الثالث	الأول	الثاني	الثالث
M0						
15	10.63	11.19	9.92	79.78	78.71	81.13
30	8.76	9.88	8.67	83.33	81.19	83.51
45	11.45	11.71	11.28	78.22	77.72	78.53
60	8.99	10.41	8.90	82.90	80.20	83.07
75	11.03	11.08	10.83	79.03	78.92	79.39
90	12.02	10.160	10.04	77.14	80.68	80.90
M1						
15	9.21	9.58	10.48	82.47	81.77	80.07
30	10.40	10.35	11.11	80.21	80.30	78.87
45	8.28	9.90	8.57	84.25	81.16	83.69
60	9.90	10.61	11.19	81.17	79.81	78.70
75	8.22	8.61	8.27	84.37	83.62	84.26
90	9.34	10.16	8.68	82.24	80.67	83.48

تراوحت قيم تركيز الهيدروكربونات المتبقية في الرشاحة المأخوذ خلال فواصل زمنية متساوية أثناء ترشيح للغشائين بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة جدول (6)، (8.67-12.02)ppm، M0(8.22-11.19)، M1. هذه التراكيز تلبي متطلبات تصريف النفط في مياه الصرف ppm (>15)، يُشير إلى فعالية الأغشية في استبعاد الهيدروكربونات من الماء بكفاءة جيدة بنسب مئوية تراوحت بين % (77.37-83.94)، M0(77.27-83.46)، M1 عند الترشيح بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة.

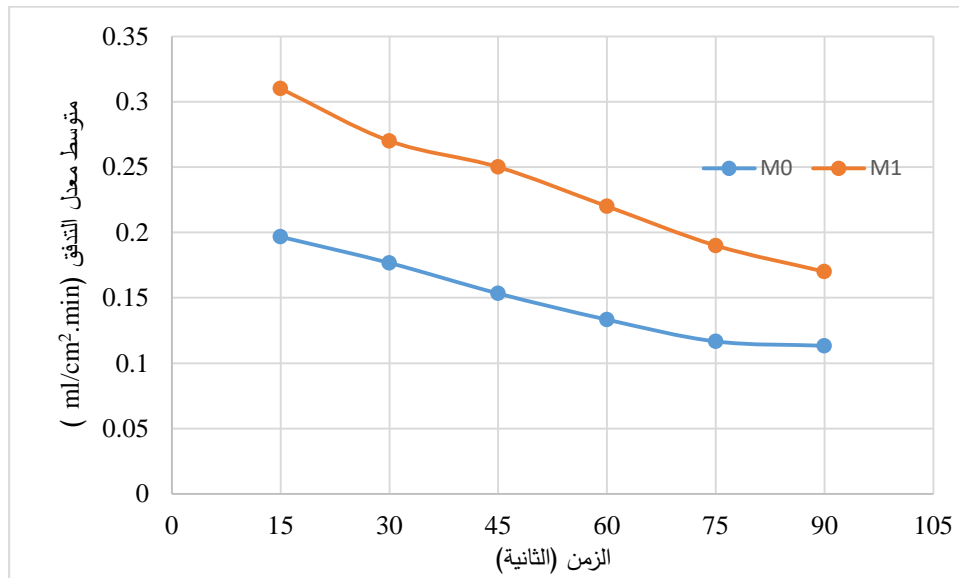
تُعد نماذج التلوث الكلاسيكية لـ Hermia نماذج تنبؤية فعالة لفهم آليات تلوث الأغشية وانخفاض التدفق أثناء عمليات الترشيح الغشائي [24]، تشمل هذه النماذج: نموذج الحجب الكامل، نموذج الحجب القياسي، نموذج الحجب المتوسط، ونموذج تكون الكعكة [46,47]. مع ذلك فإن تلوث الأغشية أثناء معالجة مياه الصرف الناتجة عن الصناعات النفطية يُتوقع أن يكون أكثر تعقيداً من التوصيفات التي تقدمها نماذج Hermia الكلاسيكية، وذلك نظراً لاحتواء هذه المياه على طيف واسع من المركبات العضوية وغير العضوية [48]، إذ يمكن أن تتجمع قطرات النفط وتندمج مكونة طبقة مستمرة على سطح الغشاء، تختلف عن طبقة الكعكة التقليدية، ويُعزى ذلك إلى انخفاض قوى التناثر الكهروستاتيكية بين قطرات النفط نتيجة لارتفاع تراكيز الأملاح الذائبة الكلية [49] هذه الطبقة المتصلة لا تتكوّن من قطرات منفصلة [50]. وعليه يمكن تفسير انخفاض كفاءة إزالة الهيدروكربونات (أقل من ١٠٠%) بوجود تراكيزات مرتفعة من الأملاح الكلية الذائبة، والتي تُضعف التناثر الكهروستاتيكية بين قطرات النفط، مما يؤدي إلى انخفاض التوتر السطحي البيني بين النفط والماء. هذا الانخفاض يُزيد من قابلية قطرات النفط للتشوه، مما يُسهل مرورها إلى داخل مسام الغشاء تحت تأثير قوى السحب أثناء عملية الترشيح [51]. إضافة إلى ذلك يمكن أن تلتصق قطرات النفط بجدران المسام الداخلية، مكونة طبقة رقيقة تُقلص من نصف قطر المسام، الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض النفاذية ويُصعب عملية تنظيف الغشاء [50].

تُعاني طريقة الترشيح بالنهاية المسدودة من انخفاض سريع في تدفق المياه النقية نتيجة انسداد مسام الغشاء كما أظهرت نتائج تجارب الترشيح، مما يستلزم إيقاف عملية الترشيح بشكل دوري لتنشيط الغشاء، إما باستخدام التنظيف الكيميائي (مثل المذيبات)، أو الفيزيائي (كالغسيل العكسي بماء منزوع الأيونات). ولتخفيف تلوث الغشاء وإطالة عمره التشغيلي، تم استخدام طريقة الترشيح بالتدفق المتقاطع، التي تُظهر معدل انسداد أقل لمسام الغشاء مقارنة بطريقة النهاية المسدودة [50,52]، في هذه الطريقة، تتحرك قطرات الزيت بمحاذاة سطح الغشاء بدلاً من الاصطدام المباشر به، ويتم في الوقت ذاته حملها بعيداً عن السطح بواسطة تيار الراجع (retentate stream) [53].

٣.٤. اختبار فعالية الغشاء المصنع في استبعاد الهيدروكربونات من صرف صناعي بطريقة

التدفق المتقاطع

يوضح الشكل (٨) تغير معدل متوسط تدفق رشاحة الأغشية المصنعة لعينة مياه الصرف الصناعي بطريقة التدفق المتقاطع خلال فواصل زمنية متساوية.



الشكل (٨) تغير معدل متوسط تدفق رشاحة الأغشية المصنعة لعينة مياه الصرف الصناعي بطريقة التدفق المتقاطع خلال فواصل زمنية متساوية

بينت النتائج انخفاض في معدل تدفق مياه الرشاحة مع الزمن للغشاءين بشكل تدريجي، بمتوسط معدل تدفق للغشاء M1 أولي (0.31 ml/cm².min) والنهاية (0.17 ml/cm².min)، والغشاء M0 أولي (0.19 ml/cm².min) والنهاية (0.11 ml/cm².min)، يُعزى انخفاض التدفق أثناء عملية الترشيح إلى تراكم قطرات النفط على سطح الغشاء وداخل المسامات، مما أدى إلى انسدادها بشكل جزئي [52,54]، حيث بينت النتائج أن إضافة الحبيبات النانوية ساهمت في زيادة نفاذية المياه المرشحة خلال الغشاء M1، وبالتالي زيادة كمية المياه التي يمكن معالجتها، أي زيادة العائد الاقتصادي لاستعمال الغشاء المضاف له الحبيبات النانوية من ثنائي أوكسيد التيتانيوم [55].

حُسب تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة الناتجة ونسبة الاستبعاد النفط من الماء، من خلال حساب المساحة تحت منحنى الامتصاصية جدول (7).

جدول (7) تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة النسبة المئوية لاستبعاد الهيدروكربونات تبعاً للزمن بعد عملية الترشيح بطريقة التدفق المتقاطع للعينات مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس.

الزمن	تركيز الهيدروكربونات المتبقية			نسبة الاستبعاد %		
	M0	الأول	الثاني	الثالث	متوسط نسبة الاستبعاد %	الأول
15	10.96	11.48	9.92	79.16	78.17	81.13
30	9.35	8.23	7.73	82.21	84.34	85.29
45	12.08	12.33	11.28	77.02	76.55	78.53
60	8.79	8.34	8.90	83.28	84.14	83.07
75	9.71	7.98	10.83	81.52	84.81	79.39
90	10.42	8.53	10.04	80.17	83.77	80.90
M1						
15	9.24	10.66	12.22	82.43	79.71	76.75
30	10.19	9.74	9.26	80.60	81.48	82.37
45	8.72	8.30	10.29	83.41	84.20	80.42
60	9.64	8.24	8.19	81.65	84.32	84.42
75	12.04	11.60	12.20	77.10	77.93	76.79
90	11.71	11.15	11.12	77.72	78.78	78.84

تراوحت قيم تركيز الهيدروكربونات المتبقية في الرشاحة المأخوذة خلال فواصل زمنية متساوية أثناء الترشيح للأختبارات الثلاثة للغشائين جدول (7)، (M0(7.98-12.33)، (M1(8.19-12.22). هذه التراكيز تلبي متطلبات تصريف النفط في مياه الصرف (ppm >15)، يُشير إلى فعالية الأغشية في استبعاد الهيدروكربونات من الماء بكفاءة جيدة بنسب مئوية تراوحت بين (M0(77.37-83.94)، (M1(77.27-83.46) عند الترشيح بطريقة التدفق المتقاطع.

يمكن تفسير انخفاض نسبة إزالة الهيدروكربونات إلى أقل من ١٠٠٪، حتى في الحالات التي تكون فيها قطرات النفط أكبر من أبعاد مسام الغشاء وتترسب على سطحه، بأن سلوك تلوث الغشاء في مياه الصرف النفطي أكثر تعقيداً. إذ يمكن أن تتعرض القطرات الكبيرة إلى قوى قص عالية تؤدي إلى تفتيتها إلى قطرات أصغر حجماً، وذلك نتيجة اصطدامها بنتوءات سطح الغشاء (المرتبطة بخشونة السطح) أثناء حركتها على السطح. هذه القوى، بالإضافة إلى تأثير الضغط المطبق (قوى السحب)، تساهم في إدخال القطرات الصغيرة إلى داخل المسام، مما يؤدي إلى وجودها بتركيزات مرتفعة نسبياً في الرشاحة. كما لا يمكن إغفال دور المواد الخافضة للتوتر السطحي والأملاح الكلية المنحلة الموجودة في مياه الصرف، والتي تؤثر على التوتر السطحي بين الزيت والماء، وبالتالي تعزز من استقرار القطرات وتسهل مرورها عبر الغشاء [50]. يعزى ارتفاع تركيز الهيدروكربونات في الرشاحة الناتجة عن ترشيح المياه الملوثة بتقانة الأغشية إلى ارتفاع تركيز المواد الصلبة المنحلة (TDS) في المياه الملوثة والتي تسبب انخفاض في التوتر السطحي لقطرات النفط المستقرة والتي لها قابلية للتشوه مما يساهم في سهولة اختراقها لمسام الغشاء حتى لو كان قطرها أكبر من قطر المسام [56]

## ٥. الاستنتاجات

١. تم في هذه الدراسة تصنيع أغشية بوليميرية (M0) و (M1)، تعتمد في تركيبها الأساسي على بولي اكريلونتريل (PAN) مع إضافة بولي فينيل بيريلدون (PVP) كعامل مساعد لتحسين البنية، حيث تم تعزيز الغشاء M1 بنسبة ٠.٣% من حبيبات نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم معدلة سطحياً بالأرجنين  $TiO_2$  (Arg)(NPs)، بهدف تحسين خصائص الغشاء من حيث المحبة للماء والبنية المسامية.

٢. وصفت الأغشية المصنعة باستخدام مطيافية FTIR-ATR لتحديد البنية الكيميائية لسطح الأغشية، حيث أكدت وجود الروابط (O-Ti-O)، (C-N)، (C=O)، (CN-)، (COOTi-)، (NH<sub>2</sub>-)، (OH-)، والتي تُشير إلى دمج ناجح لمكونات الغشاء.
٣. أظهرت قياسات زاوية التبلل أن الغشاء M1 المحسن أظهر زاوية تبلل منخفضة (٢٠.١°) مقارنة بالغشاء غير المحسن M0 (44.9°)، ما يدل على ارتفاع ألفة سطح الغشاء M1 للماء بعد إضافة (TiO<sub>2</sub> (NPs)(Arg).
٤. أظهرت قياسات المسامية أن إضافة الحبيبات النانوية ساهم في رفع نسبة المسامية من (46.8%) M0 إلى (66.1%) M1 نتيجة تأثيرها على سرعة تبادل المحل وغير المحل أثناء تصنيع الغشاء M1.
٥. تم تقييم كفاءة الأغشية المصنعة في استبعاد الهيدروكربونات من مياه صرف صناعي تحتوي على تركيز من الهيدروكربونات (52.60mg/L) وأملاح كلية منحلة مرتفعة (TDS = 29.51g/l) باستخدام طريقتي الترشيح (النهاية المسدودة والتدفق المتقاطع)، تحت ظروف ثابتة من درجة حرارة وضغط 0.7 بار.
٦. أظهرت النتائج انخفاض حاد في معدل التدفق عند استخدام طريقة النهاية المسدودة حيث حقق الغشاء M0 غير المحسن بـ (TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg) متوسط معدل تدفق أولي (0.26 ml/cm<sup>2</sup>.min) ونهائي (0.05 ml/cm<sup>2</sup>.min)، في حين حقق الغشاء M1 المضاف له 0.3% من (TiO<sub>2</sub>(NPs)(Arg) أعلى متوسط معدل تدفق أولي (0.36 ml/cm<sup>2</sup>.min) ونهائي (0.09 ml/cm<sup>2</sup>.min).
٧. تراوحت قيم تركيز الهيدروكربونات المتبقية في الرشاحة المأخوذ خلال فواصل زمنية متساوية أثناء ترشيح للغشائين بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة M0(8.67-12.02)ppm، M1(8.22-11.19). هذه التراكيز تلبي متطلبات تصريف النفط في مياه الصرف (ppm > 15)، يُشير إلى فعالية الأغشية في استبعاد الهيدروكربونات من الماء بكفاءة جيدة بنسب مئوية تراوحت بين (77.37-83.94) M0، M1(77.27-83.46) عند الترشيح بطريقة التدفق ذو النهاية المسدودة.
٨. بينت النتائج انخفاض في معدل تدفق مياه الرشاحة مع الزمن للغشائين بشكل تدريجي عند الترشيح بطريقة التدفق المتقاطع، بمتوسط معدل تدفق للغشاء M1 أولي (0.31 ml/cm<sup>2</sup>.min) والنهائي (0.17 ml/cm<sup>2</sup>.min)، والغشاء M0 أولي (0.19 ml/cm<sup>2</sup>.min) والنهائي (0.11 ml/cm<sup>2</sup>.min)، يُعزى انخفاض التدفق أثناء عملية الترشيح إلى تراكم قطرات النفط على سطح الغشاء وداخل المسامات، مما أدى إلى انسدادها بشكل جزئي.
٩. بينت النتائج أن إضافة الحبيبات النانوية ساهمت في زيادة نفاذية المياه المرشحة خلال الغشاء M1، وبالتالي زيادة كمية المياه التي يمكن معالجتها، أي زيادة العائد الاقتصادي لاستعمال الغشاء المضاف له الحبيبات النانوية من ثنائي أكسيد التيتانيوم. تجدر الإشارة إلى أن إضافة الحبيبات النانوية لم تؤثر على كفاءة الاستبعاد، بل ساهمت في رفع معدل التدفق كما في الغشاء M1، مما ينعكس إيجاباً على الجدوى الاقتصادية لعملية معالجة المياه الملوثة.



١٠. أوضحت الدراسة أن تلوث الأغشية بقطرات النفط يُعد أكثر تعقيدًا مقارنة بأنماط التلوث التقليدية عند وجود املاح كلية منحلة مرتفعة والتي لها تأثير سلبي على فعالية الأغشية للاستبعاد النفط أثناء عملية الترشيح.

## ٦. قائمة المراجع

- [1]. NOWAK, P.; KUCHARSKA, K.; KAMIŃSKI, M. (2019), *Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment*. *Int J Environ Res Public Health*. 16, 3002.
- [2]. SILDARRIAGA-NORENA, H.; ALFONSO MURILLO-TOVAR, M.; VERGARA-SANCHEZ, J.; LOPEZ MARQUEZ, R.; ANTONIO GUERRERO-ALVAREZ, J.; IVONNE ARIAS-MONTOYA, M.; et al. (2019), *Sources, Health Impact, and Environment Effect of Hydrocarbons*. *Intech Open*. London, United Kingdom, 9-29.
- [3]. VAZQUEZ-DUHALT, R. (1989), *Environmental impact of used motor oil*. *Sci Total Environ*. 79, 1-23.
- [4]. VEGAS MENDOZA, S.M.; AVELLA MORENO, E.; GUERRERO FAJARDO, C.A.; FIERRO MEDINA, R. (2019), *Liquid-Liquid Continuous Extraction and Fractional Distillation for the Removal of Organic Compounds from the Wastewater of the Oil Industry*. *Water*. 11, 1452.
- [5]. ZHAO, C.; ZHOU, J.; YAN, Y.; YANG, L.; XING, G.; LI, H.; et al. (2021), *Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review*. *Sci Total Environ*. 765, 142795.
- [6]. KHOULI, S.; ALOULI, F.; SAYADI, S. (2006), *Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion*. *Water Res*. 40, 2007-2016.
- [7]. CHEN, W.; PENG, J.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. (2009), *Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes*. *Sep Purif Technol*. 66, 591-597.
- [8]. DUONG, P.H.H.; CHUNG, T-S. (2014), *Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil-water*. *J Membr Sci*. 452, 117-126.
- [9]. GRYTA, M. 2001, *Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD*. *Water Res*. 35, 3665-3669.
- [10]. GUPTA, A.; SHARMA, V.; MISHRA, P.K.; EKIELSKI, A. (2022), *A Review on Polyacrylonitrile as an Effective and Economic Constituent of Adsorbents for Wastewater Treatment*. *Molecules*. 27, 1-40
- [11]. WANG, S.; PANG, M.; WEN, Z. (2022), *The structure and property of polyacrylonitrile-based microfiltration membranes for oil-water emulsion separation*. *J Ind Text*. 51, 8788S-8803S.
- [12]. LOHOKARE, H.R.; KUMBHARKAR, S.C.; Bhole, Y.S.; KHARUL, U.K. (2006), *Surface modification of polyacrylonitrile based ultrafiltration membrane*. *J Appl Polym Sci*. 101, 4378-4385.
- [13]. GRATE, J.W.; DEHOFF, K.J.; WARNER, M.G.; PITTMAN, J.W.; WIETSMA, T.W.; ZHANG, C.; et al. (2012), *Correlation of Oil-Water and Air-Water Contact Angles of Diverse Silanized Surfaces and Relationship to Fluid Interfacial Tensions*. *Langmuir*. 28, 7182-7188.

- [14]. MOHAMMAD, A.W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L.; CHUNG, Y.T.; OATLEY-RADCLIFFE, D.L.; HILAL, N. (2015), *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. Desalination.* 356, 226-254.
- [15]. JAMSHIDI GOHARI, R.; KORMINOURI, F.; LAU, W.J.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; CHOWDHURY, M.N.K.; et al. (2015), *A novel super-hydrophilic PSf/HAO nanocomposite ultrafiltration membrane for efficient separation of oil/water emulsion. Sep Purif Technol.* 150, 13-20.
- [16]. TANG, Y.P.; CHAN, J.X.; CHUNG, T.S.; WEBER, M.; STAUDT, C.; MALETZKO, C. (2015), *Simultaneously covalent and ionic bridging towards antifouling of GO-imbedded nanocomposite hollow fiber membranes. J Mater Chem A.* 3, 10573-10584.
- [17]. CODAY, B.D.; ALMARAZ, N.; CATH, T.Y. (2015), *Forward osmosis desalination of oil and gas wastewater: Impacts of membrane selection and operating conditions on process performance. J Membr Sci.* 488, 40-55.
- [18]. MAGALHÃES, H.L.F.; MOREIRA, G.; GOMEZ, R.S.; PORTO, T.R.N.; CORREIA, B.R.B.; SILVA, A.M.V.; et al. (2020), *Non-Isothermal Treatment of Oily Waters Using Ceramic Membrane: A Numerical Investigation. Energies.* 13, 2092.
- [19]. VLADIMIR, S. 2019, *Purification of Wastewaters from Oil Refining Plant with Membrane Technology. Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT.* Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT.
- [20]. AL-ANZI, B.S.; SIANG, O.C. (2017), *Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment. RSC Adv.* 7, 20981-20994.
- [21]. LU, D.; ZHANG, T.; MA, J. (2015), *Ceramic Membrane Fouling during Ultrafiltration of Oil/Water Emulsions: Roles Played by Stabilization Surfactants of Oil Droplets. Environ Sci Technol.* 49, 4235-4244.
- [22]. ZHU, X.; DUDCHENKO, A.; GU, X.; JASSBY, D. (2017), *Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration. J Membr Sci.* 529, 159-169.
- [23]. KONG, J.; LI, K. (1999), *Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. Sep Purif Technol.* 16, 83-93.
- [24]. HUANG, S.; RAS, R.H.A.; TIAN, X. (2018), *Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. Curr Opin Colloid Interface Sci.* 36, 90-109.
- [25]. LI, Y.; ZHANG, H.; FAN, M.; ZHUANG, J.; CHEN, L. (2016), *A robust salt-tolerant superoleophobic aerogel inspired by seaweed for efficient oil–water separation in marine environments. Phys Chem Chem Phys.* 18, 25394-25400.
- [26]. FRANJI, A.; ALIA, T.; SADEGH, M.; ALWARY, L. (2025), *Preparation and characterization of Arginine-modified titanium dioxide nanoparticles and their use in improving the antifouling of PAN/PVP membranes. Tishreen Univ J Eng Sci Ser.* 47, 1-25.
- [27]. JUNG, J.T.; KIM, J.F.; WANG, H.H.; DI NICOLO, E.; DRIOLI, E.; LEE, Y.M. (2016), *Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). J Membr Sci.* 514, 250-263.

- [28]. NGUYEN, Q.T.; LE BLANC, L.; NEEL, J. (1985), *Preparation of membranes from polyacrylonitrile—polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water—organic liquid mixtures. J Membr Sci.* 22, 245-255.
- [29]. MA, Y.; SHI, F.; WANG, Z.; WU, M.; MA, J.; GAO, C. (2012), *Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive. Desalination.* 286, 131-137.
- [30]. LIU, Q.; LI, L.; PAN, Z.; DONG, Q.; XU, N.; WANG, T. (2019), *Inorganic nanoparticles incorporated in polyacrylonitrile-based mixed matrix membranes for hydrophilic, ultrafast, and fouling-resistant ultrafiltration. J Appl Polym Sci.* 136, 47902.
- [31]. CLOSCEIRI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. (1999), *Standard methods for the examination of water and wastewater* (20th ed.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [32]. KUSUMAATMAJA, A.; NUR, W.; CHOTIMAH, C.; TRIYANA, K. (2020), *Hydrophilic/Hydrophobic Property Changes on Polyacrylonitrile/Cellulose Acetate Nanofiber Membrane. Mater Sci Forum.* 990, 215-219.
- [33]. AMIN, P.D.; BHANUSHALI, V.; JOSHI, S. (2018), *Role of Polyvinylpyrrolidone in Membrane Technologies. Int J ChemTech Res.* 11, 247-259.
- [34]. CAZZANIGA, M.; MICCIARELLI, M.; GABAS, F.; FINOCCHI, F.; CEOTTO, M. (2022), *Quantum Anharmonic Calculations of Vibrational Spectra for Water Adsorbed on Titania Anatase(101) Surface: Dissociative versus Molecular Adsorption. J Phys Chem C.* 126, 12060-12073.
- [35]. AGOSTA, L.; GALA, F.; ZOLLO, G. (2015), *Water diffusion on TiO<sub>2</sub> anatase surface*, Rome, Italy, p. 020006.
- [36]. XIE, Y.; WANG, X.; LI, H.; WANG, T.; FENG, W.; LI, J. (2023), *PAN/TiO<sub>2</sub> Ultrafiltration Membrane for Enhanced BSA Removal and Antifouling Performance. Catalysts.* 13, 1320.
- [37]. MAKAROVA, O.V.; RAJH, T.; THURNAUER, M.C.; MARTIN, A.; KEMME, P.A.; CROPEK, D. (2000), *Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles For Photochemical Reduction of Nitrobenzene. Environ Sci Technol.* 34, 4797-4803.
- [38]. AL-HARBI, A.R.; ALARIFI, I.M.; KHAN, W.S.; ASMATULU, R. (2016), *Highly Hydrophilic Electrospun Polyacrylonitrile/Polyvinylpyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment. J Membr Sep Technol.* 5, 38-56.
- [39]. SIVIAH, K.; CHITTOOR, S.; BUDDHUDU, S. 2010, *Structural, thermal and optical properties of Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>: PVP polymer films. Indian J Pure Appl Phys.* 48, 658-662.
- [40]. KUSWORO, T.D.; ARIYANTI, N.; UTOMO, D.P. (2020), *Effect of nano-TiO<sub>2</sub> loading in polysulfone membranes on the removal of pollutant following natural-rubber wastewater treatment. J Water Process Eng.* 35, 101190.
- [41]. GAO, J.-G.; LIU, H.-S.; LEE, T.-T.; SCHACHTELY, U.; KOBAYASHI, H.; LI, L.-L. (2022), *Effect of Hydrophilic/Hydrophobic Nanostructured TiO<sub>2</sub> on Space Charge and Breakdown Properties of Polypropylene. Polymers.* 14, 2762.
- [42]. KUSWORO, T.; NUGRAHENI, R.E.; ARYANTI, N. (2021), *The Effect of Membrane Modification Using TiO<sub>2</sub>, ZnO, and GO Nanoparticles: Challenges and*

- Future Direction in Wastewater Treatment. IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 1053, 012135.
- [43]. YANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; ZHENG, Q.; LI, J. (2007), *The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. J Membr Sci.* 288, 231-238.
- [44]. OBUEBITE, A.A.; OKWONNA, O.O. (2023), *Refinery effluent water treatment: An integrated approach. World J Adv Res Rev.* 18, 57-62.
- [45]. CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. 2010, *Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. Chem Eng J.* 165, 447-456.
- [46]. KOONANI, H.; AMIRINEJAD, M. (2019), *Combined Three Mechanisms Models for Membrane Fouling during Microfiltration. J Membr Sci Res.* 5, 274-282.
- [47]. NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K. (2010), *Microfiltration of stable oil-in-water emulsions using kaolin-based ceramic membrane and evaluation of fouling mechanism. Desalination Water Treat.* 22, 133-145.
- [48]. COOPER, C.M.; MCCALL, J.; STOKES, S.C.; MCKAY, C.; BENTLEY, M.J.; ROSENBLUM, J.S.; et al. (2022), *Oil and Gas Produced Water Reuse: Opportunities, Treatment Needs, and Challenges. ACS EST Eng.* 2, 347-366.
- [49]. TUMMONS, E.N.; CHEW, J.W.; FANE, A.G.; TARABARA, V.V. (2017), *Ultrafiltration of saline oil-in-water emulsions stabilized by an anionic surfactant: Effect of surfactant concentration and divalent counterions. J Membr Sci.* 537, 384-395.
- [50]. DICKHOUT, J.M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P.M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R.G.H.; DE VOS, W.M. (2017), *Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. J Colloid Interface Sci.* 487, 523-534.
- [51]. ULLAH, A.; HOLDICH, R.G.; NAEEM, M.; KHAN, S.W.; STAROV, V.M. (2014), *Prediction of size distribution of crude oil drops in the permeate using a slotted pore membrane. Chem Eng Res Des.* 92, 2775-2781.
- [52]. OHANESSIAN, K.; MONNOT, M.; MOULIN, P.; FERRASSE, J.-H.; BARCA, C.; SORIC, A.; et al. (2020), *Dead-end and crossflow ultrafiltration process modelling: Application on chemical mechanical polishing wastewaters. Chem Eng Res Des.* 158, 164-176.
- [53]. MATINDI, C.N.; HU, M.; KADANYO, S.; LY, Q.V.; GUMBI, N.N.; DLAMINI, D.S.; et al. (2021), *Tailoring the morphology of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions using TiO<sub>2</sub> nanoparticles. J Membr Sci.* 620, 118868.
- [54]. KUSWORO, T.D.; QUDRATUN; UTOMO, D.P. (2017), *Performance evaluation of double stage process using nano hybrid PES/SiO<sub>2</sub>-PES membrane and PES/ZnO-PES membranes for oily waste water treatment to clean water. J Environ Chem Eng.* 5, 6077-6086.
- [55]. POLISETTI, V.; RAY, P. (2021), *Nano SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> embedded polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: Improvement in flux and antifouling properties. J Appl Polym Sci.* 138, 49606.

[56]. KÜCÜK, Ş.; HEJASE, C.A.; KOLESNYK, I.S.; CHEW, J.W.;  
TARABARA, V.V. (2021), *Microfiltration of saline crude oil emulsions: Effects of  
dispersant and salinity. J Hazard Mater.* 412, 1-37