الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعـــة باتنـــة

كلية العلوم

قســـم الفيزيـــاء

مذكـــرة مقدمـــة لنيـــل شهادة الماجيستيـــر في الفيزيـــاء

تخصص:

البنيـــة المجهرية وميكانيـــك المـــواد

من اعداد:

غويـــل بوجمعـــة

الموضـــوع

تحضير ودراسة مساند للأغشية انطلاقا من مواد خزفية

مناقشة يوم 2010/12/12، من طرف:

بلعمري الشريف	أستاذ محاضر	جامعة باتنة	رئيسا
بوزرارة فرحات	أستاذ محاضر	جامعة جيجل	مقررا
بلحاس سعيدة	أستاذ التعليم العالي	جامعة باتنة	مناقشا
رضـــا كمـــال	أستاذ محاضر	جامعة جيجل	مناقشا

تشكـــــــرات

أتقدم بالشكر للأستاذ بوزرارة فرحات على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، كما أتقدم بجزيل الشكر للأستاذ بلعمري الشريف على قبوله ترأس لجنة المناقشة، و أشكر الأستاذة بلحاس سعيدة على قبولها المشاركة في لجنة المناقشة، وأشكر كذلك الأستاذ رضا كمال من جامعة جيجل على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

كما أتوجه بجزيل الشكر إلي الأستاذين خديم الله عبد النور و بونيب حمو و كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على انجاز هذا البحث.

الفهـــــرس

مدخـــل عام 6

الفصـــــــــــل الأول

عموميـــــات حـــول الخزفيـــــات

I.1. مـــقدمـــة حـــول الخـــزفيـــــات 8

I.2. تعريف الخزفيات 8

I.3. أنـــــــــواع الخزفيـــــــــات..... 9

I.3.1.الخزفيـــــــــات التقليـــــــدية 9

I.3.2.الخزفيـــــــات التقنيـــــة عاليـــة الجـــودة 9

I.4.البنيـــة الـــدقيقـــــة وخصـــائـــص الخزفيـــــات 12

I.4.1. الخصائـــص الحراريـــة..... 12

I.4.1.1. درجـــة الانصهـــار 12

I.4.1.2. الـــناقلية الحرارية 13

I.4.1..3. التمـــدد الحـــراري 13

I.4.2. الخصائـــص الميكانيكيـــة 14

I.4.3. الخصائـــص الإلكترونيـــة 16

I.4.4. الخصائـــص الضوئيـــة 16

I.5. لمحة عن المواد الصلصالية 16

I.5.1. أنواع الـــغـــضـــار 17

I.5.2. الـــغـــضـــار الـــكاولـــينيتي 17

I.6. الكـــــــاوليـــنـــيـــــــت 17

I.6.1. الـــتركـــيـــب الـــكيميائـــي 18

I .6.2. الـــبنية البلوريـــة 18

I.6.3. خصائص الكاولينيت..... 19

I.6.4. تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية 19

I.7. أهم مراحـــل تحضيـــر قطعـــة خزفيـــة..... 20

1.7.I. اختيار المسحـــوق 20
1.1.7. I. دراســـة المســحوق 20
2.1.7.I. تحضيــر المسحــوق 21
3.1.7.I. الإضـــافـــات العضـــويـــة 21
2.7.I. التشكيـــل 21
3.7.I. التـــلـــبـــيـــــد 22

الفصـــــــــل الثـــــاني

عموميـــــات حـــول المرشحـــــات

1.II. مـــقدمة 24
2.II. تعريف الترشيح 24
3.II. تعريف الشرائح 24
4.II. تصنيف الشرائح 25
1.4.II. تصنيفالشرائـــح حسب آلية الفصل 25
1.1.4.II. الشرائـــح المساميـــة 25
2.1.4.II. الشرائـــح المنعدمـــة المساميـــة 26
3.1.4.II. شرائح (أغشية) التبادل الأيوني 26
2.4.II. تصنيـــفالشرائـــح حســـب البنيـــة 26
1.2.4.II. الشرائـح المتناظـرة 26
2.2.4.II. الشرائـح الغيـر متناظـرة 27
3.2.4.II. الشرائـح المركبـة 27
4.2.4.II. الألياف المجوفة 27
3.4.II. تصنيف الشرائح حسب الشكل 28
1.3.4.II. الشرائح المستوية 28
2.3.4.II. الشرائح الحلزونـــية 28
3.3.4.II. الشرائـــح الأنبوبـــية 29
4.3.4.II. الشرائـــح الليفيـــة 29
5.II. مستويات الترشيح بواسطـــة الشرائح و مجالات تطبيقـــها 30

1.5.II. مستويات الترشيح 31
1.1.5.II. المرشحات الميكرونية 32
2.5.II. المرشحات الميكرونية الدقيقة 32
3.1.5.II. المرشحات النانومترية 32
4.1.5II. مرشحـــات الأسمـــوز العكسي 33
2.5.II. تطبيقات الترشيح بواسطة الشرائح..... 33
6.II. أنـــواع الترشيـــح بواسطة الشرائح 35
1.6.II. الترشيـــح المباشـــر 35
2.6.II. الترشيـــح المماسي 35
7.II. انسداد الفراغات(ظاهرة الاستقطابية) 36
8.II. طـــرق تحضيـــر و دراســـة المساند الخزفيـــة 37
1.8.II. مـــقدمـــة 37
2.8.II. عموميـــات 37
3.8.II. تحضيرالمســانـــد الأنبوبية باستخدام طريقـــة الاستخـــراج 39
9.II. بعض المقاديـــر المميـــزة للمرشحـــات 42
1.9.II.المسامية وطريقة حسابها..... 42
2.9.II. الـــنفاذيـــة 43

الـــــفصل الثالـــــث

دراســـــــة المـــواد الأوليـــــــة

1.III. مقـــدمـــــــة 45
2.III.الطـــرق التجريبيـــة المتبعـــة في دراســـة المســانـــد الخزفيـــة 45
1.2.III. انعـــراج الأشعـــة السينيـــة 45
2.2.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريي 46
3.2.III. التحليل الحراري 46
4.2.III. دراسة البنية المرفولوجية بواسطة المجهر الالكتروني الماسح 47
3.III. دراســـة المـــواد الأوليـــة 47

III.3.1.1. الكـــاولان..... 47
III.3.1.1.1. التحليـــل الكيميـــائي للكـــاولان(DD_3) 49
III.3.1.2.1. تحليـــل الكـــاولان (DD_3) بواسطـــة انعراج الأشعـــة السينية 50
III.3.1.3.1. تحليل الكاولان(DD_3) بواسطة الأشعة تحت الحمراء 51
III.3.1.4.1. التحليـــل الحراري (DSC) و (TGA) لمادة الكـــاولان 53
III.3.2. كربونـــات الكالسيـــوم..... 54
III.3.2.1. تحليل كربونات الكالسيوم بواسطة انعراج الأشعة السينية 55
III.3.2.2. تحليل كربونات الكالسيومبواسطة الأشعة تحت الحمراء 56
III.3.2.3. التحليل الحراري (TDA) و (TGA) لكربونات الكالسيوم 57

الـــفـــــصل الرابـــــــــع

دراســـة المساند المحضرة من الكاولان وكربونات الكالسيـــوم

IV. مقدمـــــــــــــة 59
IV.1. تحضيـــر المسانـــد 59
IV.2. دراســـة تأثير إضافة كربونات الكالسيوم في خصائص المسانـــد 61
IV.2.1. النسبـــة الحجميـــة ومتوســـط قـــطر المسامـــات 61
IV.2.2. تحديـــد الأطـــوار المتشكلـــة في العينـــات 63
IV.3. دراسة المساند المحضرة انطلاقا من الكاولان + 22% وزنا من كربونات الكالسيوم.. 65
IV.3.1. التحليل بواسطة الأشعة السينية 65
IV.3.2. التحليل الحراري 66
IV.3.3. قيـــاس النسبة الحجمية وأبعاد المسامـــات 67
IV.3.4. نمـــط توزيـــع الفراغـــات 69
IV.3.5. البنيـــة المجـــهريـــة 70
IV.3.6. الخصائـــص الميكانيكيـــة 72
IV.3.6.1. اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط..... 72

الفصـــــــل الخامـــــس

تحضيـــــر و دراســـة الشرائـــح الميكرونيـــــة

1.V. مقــدمــة 75
2.V. تحضير الشرائح الخاصة بالتنقية المكر ونية 75
1.2.V. اختيارالمسند 75
V .2.2. المادة الأولية 75
3.2.V. الخطوات المتبعة في تحضير الشرائح 76
4.2.V. المعالجة الحرارية 76
3.V. دراسة الشرائح الميكرونية 78
1.3.V. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة 78
2.3.V. البنيــة المجهرية للشريحــة 79
3.3.V. اختبـــار النفاذيـــة 79
1.3.3.V. دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن 80
3.V .2.3. حســاب معامــل النفاذيــة 81
4.V. تطبيقــات الشرائــح الميكرونيــة 82
خلاصــة عامــة 84
قائمة المراجع 85

مدخـــــل عـــــــام:

حقق التطور التكنولوجي رفاهية للإنسان ولبى له أغلب حاجياته، لكن من جهة أخرى ألحق أضرارا كثيرة بالبيئة، لذلك ينصب اهتمام الباحثين اليوم على السبل المثلى للتوفيق بين الجانب الصناعي و البيئي، ومن هنا برزت أهمية معالجة النفايات والحد من تأثيرها علي البيئة، لهذا ظهرت المرشحات العضوية والمعدنية والخزفية لتطهير المياه وفصل الجزيئات، كما أن الحاجة إلى الماء دفعت إلى استخدامها في تحلية مياه البحر.

ونظرا لصعوبة وكلفة المرشحات المعدنية و العضوية اتجهت الأبحاث نحو المواد غير المكلفة، فظهرت المرشحات الخزفية المسامية التي تتميز عن غيرها باستقرار كيميائي وميكانيكي كبير وتتحمل درجات حرارة عالية، غير أن عملية تحضيرها تتطلب عناية و جهد كبيرين، و من هنا فان عملية تحضير المسحوق وتشكيله ومعالجته حراريا تعتبر مراحل أساسية ومهمة، للحصول على مرشحات ذات فعاية و جودة كبيرة. ونظرا لما تتميز به المرشحات الخزفية المسامية من جودة عالية افتكت مكانة مرموقة في عدة مجالات اقتصادية، كالتغذية و الصناعة الصيدلانية و الكيمياء و التكنولوجيا الحيوية. من هذه المعطيات تبدو أهمية الأغشية المصنعة من مواد خزفية في تطهير السوائل والمياه، وإعادة استخدام المياه الملوثة كمياه نظيفة ونقية، وتتميز المرشحات الخزفية بالقدرة على فصل الجزيئات التي نرغب في فصلها حسب الشريحة وذلك دون إضافة مواد كيميائية أو خلق مواد جديدة.

يتناول هذا البحث عملية تحضير مرشحات مسامية خاصة بالتنقية الميكرونية انطلاقا من مواد خزفية، حيث نستخدم الكاولان (DD_3) و كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) كمواد أولية، وينقسم هذا البحث إلى خمسة فصول: الفصل الأول عبارة عن مقدمة حول الخزفيات نتناول فيه أهم خصائص المواد الخزفية، أما الفصل الثاني فخصص للتعرف على أنواع المرشحات و أنماط الترشيح، و في الفصل الثالث سنهتم بدراسة وتحليل المواد الأولية المستعملة في تحضير المساند والشرائح، أما الفصل الرابع فسنتطرق فيه إلى تحضير ودراسة المساند والتعرف على الخصائص المميزة لها، والفصل الخامس سنتطرق إلى تحضير و دراسة الشرائح الميكرونية المحضرة انطلاقا من مادة الزيركونيوم.

الفصـــــل الأول

عمـــوميـــــات حـــول الخزفيـــــات

1.I. مـــقدمـــة حـــول الخـــزفيـــــات:

إن لفض الخزف أو السيراميك مشتق من الكلمة اليونانية كيراميكوس (keramikos) والذي يعني المعالجة الحرارية للمواد الأولية الصلصالية [1]، وتعرف كذلك بالمواد الفلزية التي هي لا عضوية ولا معدنية، والمتوفرة في الطبيعة على نطاق واسع، ويعتبر الآجر والأواني الخزفية من أولى المواد التي صنعها الإنسان عن طريق تحويل المادة الأولية، أغلب الخزفيات عبارة عن أكاسيد ملتحمة بروابط أيونية أو تكافئية: لديها خصائص عامة متعلقة بهذين النوعين من الروابط والبنية الذرية للمادة [1].

تشمل كلمة خزف اليوم مجالا واسعا من المواد، حيث نجد الخزفيات التقليدية و المحضرة انطلاقا من الصلصال (الغضار) مثل: الأكاسيد النقية و الكربور و النيترور و البورور والمواد الكربونية. بالمقابل ومع التطور التكنولوجي الحاصل أصبحت الخزفيات مجالا خصبا للأبحاث، وحجزت لنفسها نطاقا واسعا في التطبيقات الصناعية و البحوث العلمية، خاصة في مجال الكهروتقنية و الإنشاءات الميكانيكية، ولم تعد كلمة خزف كافية لتحديد المجال الواسع من المنتجات و الأجسام والتقنيات الخزفية التي تتنوع في أشكالها و بنيتها، كالمواد المتعددة البلورات والأحادية البلورة وغير البلورية، والألياف وغيرها، و من هنا يتضح إن مفهوم الخزفيات لم يعد محصورا في الأمور التقليدية، بل أصبح يتعداه إلى مجال واسع من التطبيقات الصناعية الحديثة.

2. I. تـــعـــريـــــــف الخزفيـــــــــات:

الخزفيات هي المواد الصلصالية التي هي لا عضوية و لا معدنية، تعطي مع الماء عجينة قابلة للتشكيل تصبح ذات بنية كثيفة بعد المعالجة الحرارية [2]، وتمر عملية تحضيرها بثلاثة مراحل أساسية هي[3]:

أ: سحق المواد الأولية و مجانستها.

ب: التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معينا).

ج: التكثيف عن طريق المعالجة الحرارية.

I.3. أنـــــــواع الخزفيـــــــات:

تنقسم الخزفيات إلى أربعة أنواع رئيسية:

I.3.1. الخزفيـــــــات التقليـــــدية:

نحصل على الخزفيات التقليدية بواسطة المعالجة الحرارية، انطلاقا من غضار الرمل أو غضار الفلسبدات، وهى مواد مسامية تحتوى على أطوار زجاجية وأطوار صلبة، فالغضار يتشكل من حبيبات دقيقة من سيليكات الألومين المهدرتة [1]، فهي مركبات ثلاثية SiO_2، Al_2O_3، H_2O ، ومنها ما يلي :

أ- الكاولان وهو غضار يستعمل في صناعة الفخاريات، يتكون أساسا من السيليس(SiO_2) و الألومين (Al_2O_3) وجزيئات الماء(H_2O)، لديه بنية رقائقية ويتراوح قطر حبيباته بين (1) و (5µm) و سمك (0.05µm) ، كما يحتوي الغضار(الصلصال) على شوائب علي شكل أكاسيد معدنية مثل (Fe_2O_3، FeO ، MgO، CaO ، TiO_2...) لديها تأثير علي لون المنتوج النهائي.

ب- رمل السيلكون عبارة عن حبيبات صغيرة من الكوارتز تشكل مع الغضار مركبا مقاوما، وذلك بتحول في البنية البلورية، فيغير من لدونة وسلوك الغضار أثناء التجفيف و المعالجة الحرارية.

ج- ثالث عنصر من الخزفيات التقليدية هي الفلدسبات ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ أو $Na_2O.Al_2O_3.6H_2O$) التي تكون عناصر مذيبة أثناء المعالجة الحرارية. تشكل الفلدسبات مع السيليس و الغضار مركبات لها درجة انصهار منخفضة، حيث تعمل على تلحيم جزيئات الغضار و السيليس وخفض المسامية، و الفلدسبات في الأصل هي أطوار زجاجية.

I.3.2 الخزفيـــــــات التقنيـــــة عاليـــة الجـــودة:

بالإضافة إلي الخزفيات التقليدية الواسعة الاستخدام منذ القدم، ظهر نوع آخر يسمي بالخزفيات التقنية والتي تدخل في الكثير من النشاطات التكنولوجية المتعددة التطبيقات مثل: الميكانيك، الكهروتقنية، الإلكترونيك، الجراحة، الضوء و الصناعات النووية، في أغلب الحالات يحضر هذا النوع من الخزفيات بعناية فائقة انطلاقا من اختيار و معالجة المادة الأولية إلي غاية المرحلة النهائية للتصنيع، و ذلك بالمراقبة الدقيقة للبنية المجهرية وكذا نسبة و مورفولوجية الأطوار الناتجة، تعد الخصائص الميكانيكية الجيدة من أهم مميزات الخزفيات التقنية، وتحدد أساسا من معاملين على وجه الخصوص هما: الصلابة ومدى انتشار الشقوق الميكرونية، وأدى التحكم في هذين العاملين إلي الحصول على

خزفيات ذات كثافة عالية و مقاومة ميكانيكية كبيرة، تتميز بصلابة كبيرة جدا وانتشار جد قليل للشقوق الميكرونية، فأصبحت تنافس المعادن، وحتى الماس في ميدان الآلات القاطعة، وتستخدم في أجزاء المفاصل والعظام الصناعية، وقطع المحركات، وغيرها من التطبيقات الصناعية المختلفة [4].

ويلخص الجدولان (I-1) و(I-2) أنواع الخزفيات التقنية وبعض خصائصها على التوالي:

الجدول (I-1): القيم النوعية لخصائص بعض المعادن و الخزفيات التقنية المستخدمة كأدوات قاطعة أو كاشطة [1].

المادة و التركيب	صلادة كنوب	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	درجة الانصهار أو التفكك (°C)
الماس (C)	8000	930	7000	> 3500
كربور التيتان (TiC)	3100	350	2800	3100
كربور السيلسيوم (SiC)	3000	400	1000	2400
الألومين (Al_2O_3)	2100	350	3000	2050
الكوارتز (SiO_2)	1000	54	1200	1710
السيليس في طور زجاجي	550	72	700	1600

الجدول(I-2): بعض أنواع الخزفيات التقنية و تطبيقاتها [1].

مجال الاستخدام	نوعية الاستعمال	التركيب
البيئة	شرائح رقيقة لترشيح الماء أو تنقية الهواء	Al_2O_3
الكهرباء	عوازل (شرائح الكترونية)	Al_2O_3, BeO
الإلكترونيك	المكثفات (فيرو اليكتريك)	$BaTiO_3$
	أنصاف النواقل	BaTiO3, SiC, ZnO
	الناقلية الكهربائية	ReO_2, Cr_2O_3
المنتجات مغناطيسية	الرؤوس المغناطيسية، المجسات	Fe_3O_4, ZnO - Fe_2O_3
	وحدات الذاكرة	6 Fe_2O_3
الكيمياء	كواشف الغازات	ZnO, Fe_2O_3, SnO_2
المنتجات حرارية	مشتتات (مشع الأشعة تحت الحمراء)	ZrO_2, TiO_2
	عوازل حرارية و مبطنات الأفران	SiC, Si_3N_4
الميكانيك	أدوات القطع، قطع المحركات	TiC, TiN
	سلوك و مقاومة جيدة للاحتكاك	Al_2O_3, ZrO_2, SiC
الضوء	انعكاس الضوء و مقاومة الحرارة و التآكل	TiO_2
	نوافذ إرسال الأشعة تحت الحمراء	Al_2O_3 , الميليت
	كواشف (مجسات) الأشعة تحت الحمراء	SeZn, SZn
	الليزر	Y_2O_3 / ThO_2
الطب (الطب الحيوي)	أربطة الكسور ومفاصل صناعية للعظام والأسنان ومشارط للعمليات الجراحية.	Al_2O_3, ZrO_2
النووي	جدران الوقاية من الإشعاعات	UO_2, UO_2 / PuO_2
	أنظمة المراقبة	Al_2O_3, SiC
العسكري	واقي الصدمات، الصفائح الحرارية	Al_2O_3, SiC

I.4. البنيـــة الـــدقيقـــة وخصـــائـــص الخزفيـــات:

الخزفيات كالمعادن، تملك بنية على المستوى الذرى، قد تكون بلورية أو لا بلورية [4]، و هي غالبا أكاسيد معدنية [1]، و تنقسم حسب بنيتها إلي نوعين، الأيونية و التكافئية.

الخزف الأيوني هو مركب يتشكل من عنصر معدني و آخر غير معدني مثل: NaCl، MgO، Al_2O_3، ...، كل من العنصرين يحمل شحنة مختلفة عن شحنة الآخر يؤدي إلي تشكل الرابطة الأيونية.

الخزف التكافئي يتشكل من عنصرين غير معدنيين، مثل السيليس، أو من عناصر نقية مثل الماس، أو السيليسيوم [4].

I.1.4. الخصائـــص الحراريـــة:

تملك أغلب الخزفيات سلوك جيد عند درجات الحرارة العالية، ولفهم هذا السلوك يجب التطرق إلى خصائص المعاملات التالية: درجة الانصهار، الناقلية الحرارية، معامل التمدد الحراري، معامل السقاية (مقاومة الصدم الحراري).

I.1..1.4. درجـــة الانصهـــار:

تتميز الخزفيات بدرجة انصهار عالية حيث تتعدى عند بعض المواد الخزفية 2000 C°، وهذا يعود إلى قوة الرابطة الكيميائية ، والجدول(I-3) يبين درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد.

الجدول(I-3): درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد[5].

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار(°C)	الكثافة(g/cm^3)
أكسيد الألومين	Al_2O_3	2070	3.97
السيليس	SiO_2	1710	-
أكسيد الكلسيوم	CaO	2600	3.32
أكسيد التيتان	TiO_2	1840	4.24
كروميت الكالسيوم	Ca O - Cr O_3	2160	3.22
ألومين الباريوم	Ba O – Al_2 O_3	2000	3.99

I.4.1.2.. الـــناقلية الحرارية:

الناقلية الحرارية λ (تقاس في الوحدات الدولية ب: W/m.k) تمثل التدفق الحراري على وحدة السطح، وهي متعلقة بالسعة الحرارية (c)، كمية وسرعة الحاملات الحرارية (إلكترون أو فونون (v)، المسار الحر الوسطي (1) .

بالنسبة للخزفيات، التي تمتلك ناقلية عالية هي التي لديها بنية مركبة من عناصر بسيطة، أو تحتوي على ذرات ذات وزن ذري متقارب، حيث أن الغرافيت ناقل جيد للحرارة، و SiC، BeO هي مواد مكونة من عناصر ذات وزن ذري متقارب و تملك ناقلية جيدة للحرارة، على سبيل المثال ناقلية SiC هي λ=110 W/m.K . أما الخزفيات التي لديها بنية معقدة فهي ذات ناقلية حرارية ضعيفة، حيث تقدر عند الألومين (Al_2O_3) بحوالي λ=25 W/m.K ، وهي تعتبر عازلة حراريا، بسبب الغياب شبه التام للالكترونات الحرة [1].

I.4.1.3.. التمـــدد الحـــراري:

التمدد الحراري للمادة هو سعة الاهتزاز الذري للبنية عند زيادة درجة الحرارة، معامل التمدد الخطي α (يقاس في الوحدات الدولية ب: K^{-1}) يعطي بالعبارة (I-1):

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \, \Delta \theta} \qquad (I-1)$$

l_0 : الطول الابتدائي للمادة.

Δθ: يمثل الزيادة في درجة الحرارة.

Δl: استطالة المادة.

التمدد الحراري في الخزفيات متعلق في الغالب بالبنية الداخلية للمادة، فالأكاسيد مثل: (Al_2O_3، MgO) تملك بنية متراصة، هذه البنية تنتج تمددا حراريا كبيرا، فهي حساسة جدا للإجهاد الحراري، و على العكس فالتمدد الحراري ضعيف جدا عند الخزفيات التكافئية (غير مؤكسدة)، حيث تمتص الاهتزازات على مستوي الفراغات البينية، وتمتاز المواد من نوع الميليت بتمدد حراري ضعيف [1]، ويلخص الجدول (I-4) قيم التمدد و الناقلية الحرارية لبعض المواد الخزفية.

الإجهاد الحراري (الصدم الحراري) هو تولد اجهادات في المادة عند حدوث اختلاف في درجة الحرارة بين سطح العينة وداخلها، من الممكن الحصول على خزفيات ذات خصائص مقاومة للصدم الحراري وهي التي تتميز بمعامل تمدد ضعيف. يوجد مجالان أساسيان لاستخدام الخزفيات في التطبيقات الحرارية إنتاج مواد قادرة على تحمل الصدم الحراري (السقاية) بحيث يجب أن تملك معامل تمدد حراري اضعف ما يمكن و ناقلية حرارية عالية، كما تستعمل كعوازل حرارية تتميز بناقلية حرارية ضعيفة جدا.

الجـــدول (I-4): الخصائص الحرارية لبعض المواد الخزفية [6].

المركب	الناقلية الحرارية λ (W/m.K)	التمدد الحراري α (10^{-6} K^{-1})	مقاومة الصدم الحراري T_c (C°)
Al_2O_3	25	7.6	220
SiC	110	4.4	340
AlN	180	3.9	225

I.4.2. الخصائـــص الميكانيكيـــة:

تملك الخزفيات قيما عالية لمعاملات المرونة وتشوهات مرنة محدودة للغاية مقارنة مع المعادن، وذلك يعود إلى قوة رابطتها الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها)[7]، إذن فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد، وتتميز بقيم ضعيفة للكتلة الحجمية ما يعطيها قيم أعظمية للمعامل النوعي (E/ρ).

يتم قياس معامل المرونة عن طريق اختبار الشد، لكن نظرا لصعوبة إجراء هذا الاختبار على المواد الخزفية يتم اللجوء إلى اختبار الثني.

كما تمتلك الخزفيات قيم ضعيفة لمعامل الصلابة (Ténacité)، الذي يعبر عن مدى مقاومة المادة لانتشار الشقوق عند انهيار العينة، و الجدول (I-5) يبين خصائص بعض الخزفيات.

الجدول (I-5): خصائص بعض الخزفيات [4].

الخزف	الكتلة الحجمية (Mgm^{-3})	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	اجهاد الثني σ_r (MPa)	معامل الصلابة ($MPa.m^{1/2}$)
الماس	3.52	1050	5000	-	-
الألومين	3.9	380	3000	400-300	3.5
كربور السيليسيوم	3.2	410	2000	500-200	-
نيترور السيليسيوم	3.2	310	1200	850-300	4
الزيركون	5.6	200	2000	500-200	12-4

بالإضافة إلي ما سبق تتميز الخزفيات بصلادة عالية، تتجاوز ما هي عليه في المعادن و حتى الخلائط المعدنية، و يبين الجدول (I-6) النسبة بين معامل الصلادة و معامل المرونة لبعض المواد[4].

الجدول(I-6): مقارنة بين صلادة بعض المعادن والخلائط والخزفيات[4].

المعادن النقية	H/E (10^{-3})	الخلائط المعدنية	H/E (10^{-3})	الخزفيات	H/E (10^{-3})
النحاس	1.2	الليتون	9	الماس	150
الألومينيوم	1.5	(Al 14% Cu)	15	الألومين	40
النيكل	0.9	حديد اينوكس	6	الزيركون	60
الحديد	0.9	حديد مطعم بالكربون	15	كربور السيليسيوم	60

I.3.4. الخصائـــص الإلكترونيـــة:

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات عازلة كهربائيا و ناقليتها ضعيفة مقارنة مع المعادن، فبعض الخزفيات يمكن تصنيفها كأنصاف نواقل ذاتية (intrinseque) مثل: الألومين، تيتان الباريوم و كربور السيليسيوم، لكن توجد أنواع أخر لديها خصائص أنصاف النواقل الغير ذاتية (extrinseque) مثل: أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت الذي يعطي نصف ناقل مانح (نوع N) [8].

هناك نوع آخر يسمي بأنصاف النواقل الستوكيوميترية، هذا النوع يحتوي على عيب أو زيادة في الكاتيونات عن الحالة الطبيعية، و منها: أكسيد النيكل المنقوص من ذرة من النيكل بالنسبة للصيغة الكيميائية الدقيقة NiO ، $Ni_{x-1}O$ ، و على عكس ذلك أكسيد الزنك الذي يملك ذرة إضافية من الزنك يرمز له كالآتي: $Zn_{x+1}O$ [8].

كما تمتاز بعض الخزفيات وعلي قلتها بالناقلية الالكترونية(تقاس في الوحدات الدولية ب: $(\Omega.m)^{-1}$)، التي تحقق النقل بتحرك الالكترونات وهي تظهر خاصة عند أكسيد الزنك و الأكاسيد ذات بنية من الشكل: ZrO-MgO ...الخ [8].

I.4.4. الخصائـــص الضوئيـــة:

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات. فمثلا الألومين أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالوردي بوجود نسبة ضئيلة جدا من (Cr_2O) [1]. كما أن بعض الخزفيات تمتلك خصائص كهروضوئية تسمح بتحويل إشارة ضوئية إلي إشارة كهربائية والعكس صحيح.

I.5. لمحة عن المواد الصلصالية:

تطلق كلمة صلصال عادة على المادة الأولية للخزف، والتي عرف استخدامها تطورا منذ القدم، فالغضار الغنى بالسيليس (SiO_2) و الألومين(Al_2O_3) أصبح الركيزة الأساسية في ميدان البناء والخزف الصحي، و صناعة المواد الصيدلانية ، ذلك أن معظم الخزفيات يتم الحصول عليها من سيليكات الألومين، و يتكون الغضار غالبا من خليط كبير لمجموعة من المواد ذات أبعاد حبيبية مختلفة

و كذالك خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة، فاختيار مادة يتوقف على خصائصها وسلوكها أثناء عملية التصنيع. في الجزائر مثلا يستخدم الغضار وخاصة الكاولان على نطاق واسع في الصناعة التقليدية أو الحديثة (الآجر و الخزف الصحي والبلاط....).

كذلك يتم تعريف الغضار (صلصال) على أنه أحد أنواع الصخور الرسوبية [9]. وكأي صخر يتكون الغضار من عناصر مختلفة بنسب مختلفة كذالك.

إن حجم الحبيبات المشكلة للغضار صغير جدا، حيث يقل قطرها عن 1/200 من الميليمتر[9]، و هذا ما يجعلها سهلة التشكيل عند تبليلها بقدر يسير من الماء. فالمواد الصلصالية بصفة عامة هي عبارة عن سيليكات للألومين المميهة [9]، ومن بين المواد الصلصالية الكاولينيت.

I.1.5. أنواع الـــغـــضـــار:

للغضار خلية أولية رباعية أو ثمانية، هذه البنية تمتاز بخواص فيزيائية وكيميائية مميزة منها قدرتها الكبيرة على المبادلات الأيونية الموجبة أو السالبة في بنيتها البلورية.

I.2.5.الـــغـــضـــار الـــكاولـــينيتي:

يتكون هذا النوع من الغضار أساسا من الكاولينيت التي يتواجد معها غالبا مركبات أخرى أهمها السيليس الذي يكون على شكل كوارتز، وهو يؤثر كثيرا في الخواص الريولوجية للكاولنيت. خلال المعالجة الحرارية يمكن للكوارتز أن يتفاعل مع عناصر أخرى لكن هذا التفاعل يخص غالبا الحبيبات الدقيقة.

يتم تصنيف الغضار الكاولينيتي غالبا حسب نسبة الألومين التي يحتويها، فالغضار الذي تتجاوز نسبة الألومين به (40٪) يستخدم لصناعة المواد الحرارية، وإذا كانت نسبة الألومين اقل من(30٪) فهو يستخدم في باقي الصناعات الأخرى (الأواني الفخارية والخزف الصحي ....).

I.6. الكـــــــاولينـــيـــــت:

تعرف الكاولينيت على أنها مادة حرارية لديها درجة انصهار في حدود $1800\ C^{o}$،غير أنها قد تقل عن ذلك إذا كانت مشوبة ببعض المواد، مثل الميكا و الفلدسبات، كما أن وجود بعض المواد العضوية مع الكاولان محتمل وهذا يؤثر على خصائصها الريولوجية وكذالك سلوكها خلال عملية تشكيلها، كما أن وجود بعض الأكاسيد مثل الحديد و التيتان يساعد على إعطائها لونا معينا.

تتواجد الكاولينيت في الطبيعة في هيئة قشور أو ألياف رقيقة وصغيرة جدا معينية أو سداسية الشكل، كما تتواجد عادة في هيئة كتل طينية الشكل إما أن تكون متماسكة أو هشة [9]. وتعتبر الكاولينيت من أهم مكونات الغضار، وهي دائما ثانوية النشأة حيث تنتج من تحلل سيليكات الألومنيوم، أما اسمها فهو مشتق من كلمة صينية وهو أسم تل بالصين [10].

I.1.6. التركيب الكيميائي:

الصيغة الكيميائية النظرية للكاولينيت هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$، وهذا يوافق النسب الوزنية التالية 46.6% وزنا من SiO_2 و 39.5% وزنا Al_2O_3 و 13.9 % وزنا من H_2O، لكن هذه النسب موافقة للكاولينيت في حالتها النقية، لذا فهي تتغير حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها [10]، كما أن خروج الماء واحتراق المواد العضوية وتفكك بعض المواد الداخلة في تركيبها، أثناء المعالجة الحرارية، يجعل نسبة الضياع الكتلي مرتفعة.

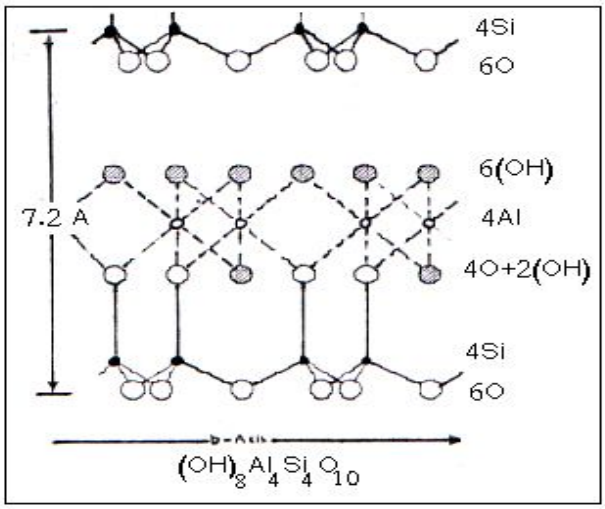
I.2.6. البنية البلورية:

تتميز الكاولينيت ببنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية وثلاثية [11]، الشكل(I-1).

البنية البلورية للكاولينيت ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [12]:

$a = 5.119\ A°$ $b = 8.93\ A°$ $C = 7.391\ A°$

$\alpha = 91.6^0$ $\beta = 104.8^0$ $\gamma = 89.9^0$



الشكل(I-1): البنية البلورية للكاولينيت [13].

I.3.6. خصائص الكاولينيت:

يمكن تلخيص أهم خصائص الكاولينيت في الجدول(I-7).

الجدول(I-7): أهم خصائص الكاولينيت [11].

الخاصيـــــة	الوحـــدة	القيمـــــة
الكتلة الحجمية	(g / cm^3)	2.63 - 2.6
الصلادة	(Mohs)	2.5 - 2
معامل التمدد الخطي (20 - 700C°)	(K^{-1})	10^{-6} .(7 - 5)
الناقلية الحرارية	(cal / cm.s. C°)	10^{-3} .(5- 4)
درجة حرارة الاستعمال	(C°)	1700
مقاومة الشد	(kg / cm^2)	210 _ 50

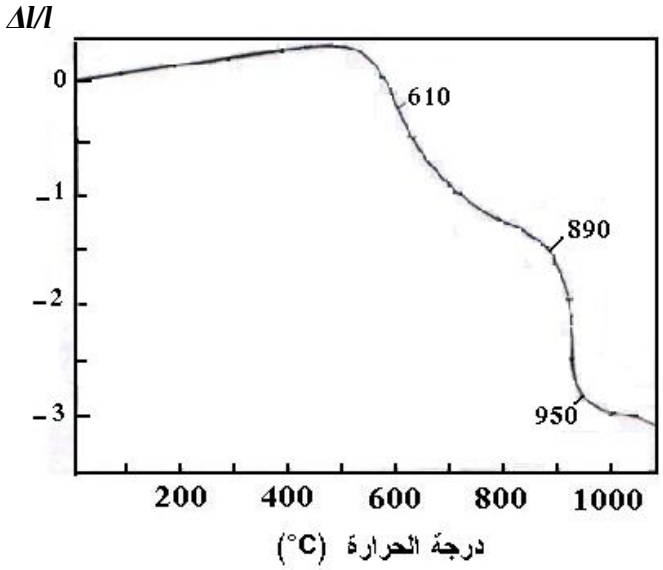
I.4.6. تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية:

يخضع الكاولينيت ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) أثناء المعالجة الحرارية لسلسلة من التحولات حتى يصبح في درجات الحرارة العالية عبارة عن ميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) وكوارتز SiO_2.

أول مرحلة في سلاسل التحولات هو التفاعل الماص للحرارة الواقع في حدود 550C° . بالنسبة لأغلب الباحثين هذا التحول سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت وتشكل مركب جديد يعرف بالميتاكاولان ($Al_2O_3.2SiO_2$) [7-10].

عند 980 °C يظهر تفاعل ناشر للحرارة و هو محل خلاف بين الباحثين، فالبعض أرجع هذا التفاعل إلى تشكل صنف طور سبينال γ ـ Al_2O_3 [14- 15] . أما البعض الآخر فيرجح تشكل طورى الميليت و سبينال، أما عناصر المجموعة الثانية فتقترح تشكل طور الميليت دون أي طور آخر[16-17]. لكن الرأي الراجح يعود للمجموعة الأولى [14]. أما بالنسبة للتحول الواقع في المجال 1200C°-1100 فهو راجع لتشكل مركب الميليت [7-10]، إلا أن مركب الميليت($3Al_2O_3.2SiO_2$) يمكن أن يتشكل عند درجات حرارة أقل ، و ذلك حسب نسبة الألومين التي تحتوى عليها مادة الكاولينيت [18].

يبين الشكل (I-2) تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية.



الشكل (I–2): التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [10].

مما سبق يمكننا أن نلخص سلسلة التحولات السابقة في المخطط التالي:

$$\underset{\text{(كاولينيت)}}{Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O} \xrightarrow{550C^\circ} \underset{\text{(ميتاكاولان)}}{2Al_2O_3.4SiO_2} \xrightarrow{980C^\circ} \underset{\text{(سيليكا + سبينال)}}{\gamma - Al_2O_3 + SiO_2} \xrightarrow{T \geq 1000C^\circ} \underset{\text{(كريستوباليت + ميليت)}}{3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2}$$

I.7. أهم مراحـــل تحضيـــر قطعـــة خزفيـــة:

تمر عملية تحضير قطعة خزفية بالمراحل التالية:

I.7.1. اختيار المسحـــــوق:

إن عملية اختيار و تحضير مسحوق المادة الأولية مهمة للغاية، فخصائص ومميزات المسحوق هي التي تتحكم في نوعية القطعة الخزفية، كما تستخدم المساحيق كمواد كاشطة و لتكسيه بعض المعادن [19].

I.7.1. دراســـــة المســـحوق:

تتعلق دراسة المساحيق بنوعية الاستخدام، فقد تركز الدراسة على الخصائص الميكانيكية، أو على تغير البنية البلورية أثناء المعالجة الحرارية لدراسة الخصائص الفيزيائية أو المغناطيسية. وتعتمد

دراسة المساحيق على قياس الكثافة وأبعاد الحبيبات وكذلك تركيبها الكيميائي و بنيتها البلورية ، وذلك حسب الغاية المنشودة من هذه الدراسة.

I.2.1.7. تحضيـــر المسحـــوق:

لتحضير قطعة خزفية قد يستخدم المسحوق في الحالة الجافة أو كعجينة أو كمحلول معلق، كما أن عملية تشتيت حبيبات المسحوق داخل السائل مهمة للغاية و تكون جيدة إذا كانت قوى التدافع بين الجزيئات أكبر من قوى التجاذب لفندروالز،أو القوى الميكانيكية [19].

وتتم عملية تشتيت المسحوق إما بالسحق التقليدي حيث يخضع المسحوق لطاقة تعمل على خلق اجهادات قص كبيرة في المادة فتتفكك حبيباتها وقد يكون السحق جاف أو بوجود سائل، كما يمكن استخدام جهاز الترددات فوق الصوتية الذي يولد اجهادات تكون في الغالب كافية لتشتيت حبيبات المادة [19].

I.3.1.7. الإضـــافـــات العضـــويـــة:

الهدف من إضافة المواد العضوية هو المساعدة على ربط جزيئات المادة بعضها ببعض، كما تضاف مواد أخرى تعرف بالملدنات تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [19]، نشير إلى أن هذه الإضافات يجب التخلص منها أثناء عملية التلبيد قبل انغلاق الفراغات لتجنب ظهور بعض العيوب البلورية، وكذلك يجب أن تكون لهذه الإضافات قيم حدية لا يجب تجاوزها، من بين العضويات المستعملة كمواد رابطة نذكر بوليفينيل الكول ((Poly vinyle alcool(PVA)).

وهي إضافات تستعمل (Polyéthylène glycol (PEG))وبالنسبة للملدنات نذكر بوليثيلين غليكول كثيرا مع الألومين [20].

I.2.7. التشكيـــــل:

التشكيل هو إعطاء مسحوق المادة الأولية الشكل النهائي للقطعة الخزفية، وهي مرحلة مهمة يجب إعطائها عناية خاصة لتجنب بعض العيوب التي لا يمكن إزالتها بواسطة التلبيد، ومن بين الجوانب التي يجب مراعاتها نذكر كذلك درجة نعومة السطح و انتظامه مطلوب في بعض العينات، كما يجب أن تكون لها قوة ميكانيكية كافية تسمح بالمرور إلى المراحل الموالية، كما يجب مراقبة أبعاد و كثافة العينة لمعرفة مدى التقلص الحاصل.

توجد عدة طرق لوضع القطعة الخزفية على شكلها النهائي منها طريقة الصب أو طريقة الكبس الجاف أو طريقة الاستخراج (البثق).

- طريقة الكبس الجاف أحادي المحور تعد التقنية الأكثر اقتصادية والأكثر شيوعا وهذا راجع لتنوع الأشكال التي يمكن تحضيرها وكذالك مردود الطريقة.

- طريقة الكبس الهيدروستاتيكي في قوالب كتومة للحصول على أشكال معقدة في بعدين أو ثلاثة أبعاد.

- طريقة الاستخراج في هذه الطريقة يتم كبس العجينة الخزفية واستخراجها من القالب على شكلها النهائي وهي طريقة كثير ة الاستعمال كذالك.

- طريقة الصب و تتم بصب الخليط (مسحوق+ماء+عضويات) في قالب مسامي له شكل العينة المراد تحضيرها، هذا القالب يعمل على امتصاص الماء من المزيج حتى يجف الخليط ليتم استخراجه بعد ذالك.

I.3.7. التـــلـــبـــيـــــــد:

التلبيد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة ومتشعبة ولا توجد عبارة نظرية محددة تلخص كل التحولات التي ترافق هذه الظاهرة، وتم اختيار الفجوات كمقدار لوصف تطورات الظاهرة لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات (مفتوحة أو مغلقة) ونسبتها داخل المادة [21].

يتعلق تغير أبعاد المادة أيضا أثناء عملية التلبيد بعوامل أساسية أخرى منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حد ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها ووجود الطور السائل...الخ، ومنها ما هو متعلق كذالك بشروط التلبيد، من ضغط ودرجة الحرارة وزمن المعالجة.

ويمكن تعريف التلبيد علي أنه عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [21].

الفصـــل الثـــاني

عموميـــات حـــول المرشحـــات

1.II. مقدمـــــة:

يعد التلوث الحاصل في البيئة من أهم مخلفات الثورة الصناعية والتكنولوجية، ونضرا لانعكاساته الخطيرة أصبحت معالجته ضرورية، لذلك بذلت جهود كبيرة بغية إيجاد حلول ناجعة، فأخذ مجال تطهير المياه و السوائل حيزا واسعا، وظهرت المرشحات كأداة فعالة في تنقية المياه ومكافحة التلوث الحاصل.

تمثل الأغشية (membranes) جزءا هاما من التكنولوجيات الحديثة التي يمكنها أن تلعب دورا فعالا في ميدان معالجة المياه الملوثة و إنتاج ماء الشرب، هذه التقنيات الحديثة فتحت آفاقا جديدة في استغلال مصادر المياه، خصوصا المحيطات، التي كان من الصعب استغلالها لأسباب اقتصادية وتقنية [22-23].

و مع بدأ استعمال المرشحات ظهرت بعض المصاعب، مثل انسداد المسامات أثناء الترشيح، ما يقلل من قدرتها الإنتاجية ويزيد من تكاليف الطاقة و عمليات التنظيف، فاهتم الباحثون بكيفية تفاعل الشرائح الرقيقة مع مختلف أنواع السوائل، كما ظهر نمط الترشيح المماسي كحل لانسداد الفراغات الذي تكون نسبته عالية أثناء الترشيح المباشر.

ستتركز الدراسة في هذا الفصل حول تصنيف الشرائح و تطبيقاتها في مجال تنقية المياه ومبدأ عملها ومختلف أشكالها وكذالك بعض خواصها.

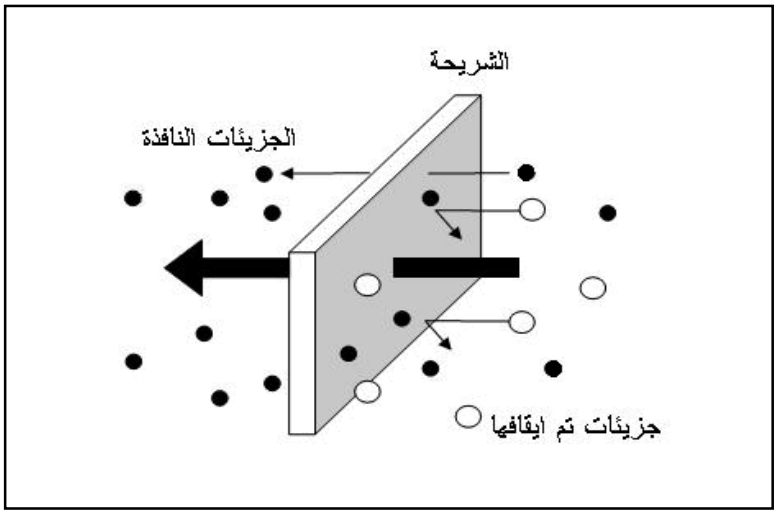
2.II. تعريـــف الترشيـــح:

الترشيح هو إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ (طبقة رقيقة) أو طبقة ذات فتحات صغيرة [24]، ولديه عدة تطبيقات صناعية مثل: الصناعة الكيميائية، معالجة المياه، صناعة الأغذية و المشروبات.

إن الهدف من الترشيح هو الحصول على سوائل نقية خلال زمن قصير و بكلفة منخفضة.

3.II. تعريـــف الأغشية(الشرائـــح الرقيقـــة):

الشريحة هي عبارة عن غشاء مادي رقيق جدا، قد تكون عضوية أو لا عضوية (معدنية أو خزفية)، تسمح بمرور أو إيقاف جزيئات عالقة أو منحلة بصفة انتقائية تحت تأثير قوى فعالة [23] ، كما هو موضح في الشكل (II-1).



الشكل(II-1) : رسم توضيحي لشريحة [3].

4.II. تصنيـــف الشرائـــح:

يمكن تصنيف الشرائح حسب: آلية الفصل، البنية، الطبيعة الكيميائية أو آلية التحضير.

1.4.II تصنيف الشرائـــح حســـب آليـــة الفصـــل:

من بين العوامل المؤثرة في عملية الترشيح باستخدام الشرائح نذكر تصادم الجزيئات مع جدران فراغات الشريحة، الانتشار داخل مادة الشريحة أو مسامات الشريحة، القوى السطحية الجاذبة أو الدافعة خاصة قوى التدافع الكهربائي...الخ [22].

و من خصائص الترشيح بواسطة الشرائح الرقيقة أنها تستخدم غالبا الترشيح المماسي، و فيه يجري السائل بالتوازي مع الشريحة، هده الطريقة تسمح بالترشيح المستمر للسائل دون تشكيل طبقة من الترسبات[25].

1.1.4.II. الشرائـــح المساميـــة:

هي عبارة عن غشاء مسامي، يعمل على توقيف أو تمرير الجزيئات ذات الكتل والأحجام المختلفة، وذلك تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج قي التركيز أو الجهد ...الخ.

و تصنف أنماط الترشيح بواسطة الشرائح المسامية حسب قطر هذه المسامات إلي ما يلي [22-23-26]:

- شرائح التنقية الميكرونية Microfiltration (MF). قطر المسامات: $0.1 \leq \Phi \leq 10\ \mu m$
- شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration (UF). قطر المسامات: $0.01 \leq \Phi < 0.1 \mu m$
- شرائح التنقية النانومترية Nano filtration (NF). قطر المسامات: Φ من رتبة النانومتر.

II.2.1.4. الشرائـــح المنعدمـــة المساميـــة (الكثيفـــة):

إن استخدام هذه الشرائح يتطلب تطبيق ضغط عالي، وذلك لانعدام المسامات عدا فراغات البنية البلورية، تحضر هذه الشرائح غالبا من مواد عضوية و تمتاز بدرجة انتقاء عالية و نفاذية ضعيفة، آلية الفصل فيها تعتمد علي الانتشار[23].

II.3.1.4. شرائح (أغشية) التبادل الأيوني:

وهي نوع خاص من الطبقات الكثيفة [23] تحضر غالبا من مواد عضوية، نفاذيتها لضد الأيونات عالية ومنخفضة بالنسبة للماء[22]، عملية الفصل في هذا النوع من الشرائح تتم تحت تأثير فرق الكمون الكهربائي.

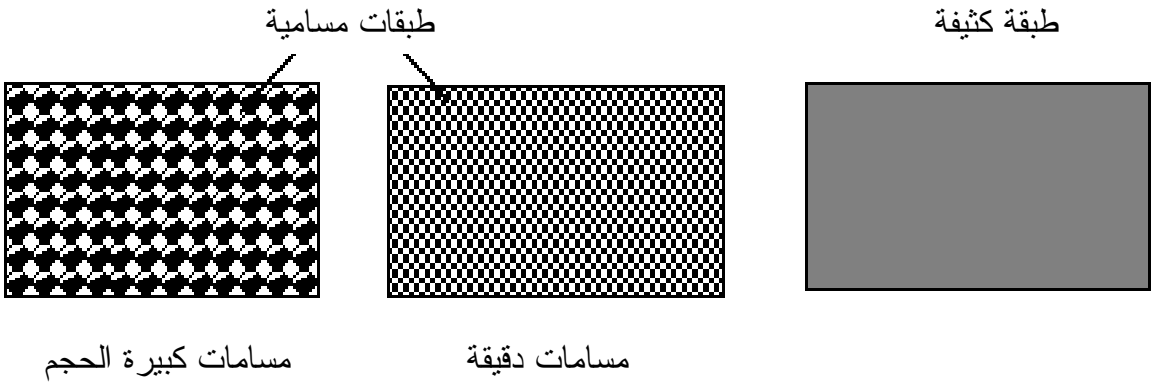
II.2.4. تصنيـــف الشرائـــح حســـب البنيـــة:

تصنف الأغشية حسب بنيتها إلي:

- الشرائح المتناظرة (المتجانسة).
- الشرائح الغير متنا ضرة و نميز فيها نوعين:
  - شرائح محضرة من نفس المادة.
  - شرائح محضرة من مواد مختلفة.
- الشرائح الليفية المجوفة.

II.1.2.4. الشرائـح المتناظـرة (المتجانسـة):

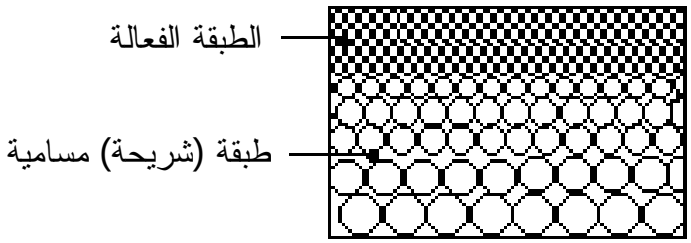
يمكن لهده الشرائح أن تكون مسامية أو كثيفة، تمتاز ببنية موحدة على امتداد سمك الشريحة [22]، وهي في الغالب مكونة من مواد عضوية و تستخدم خاصة في التقنية الميكرونية [25].



الشكل(II-2): شرائح ذات بنية متجانسة [25].

II.2.2.4. الشرائـح الغيـر متناظـرة (محضـرة مـن نفـس المـادة):

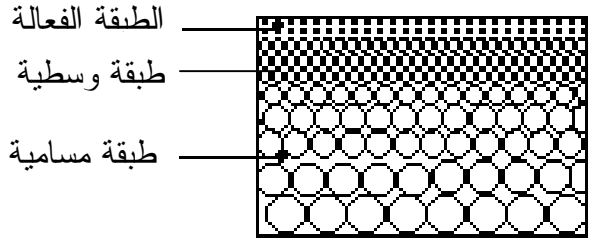
تتكون من طبقة فعالة على شكل قشرة رقيقة (سمكها من 0.1 - 10 µm) تملك الخصائص اللازمة للترشيح، وتكون في حالة تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه، تستند على حامل مسامي لديه سمك (100 - 200µm) و نفاذية أكبر ومقاومة ميكانيكية جيدة [25-27].



الشكل (II-3): شريحة ذات بنية غير متناظرة [25].

II.3.2.4. الشرائـح المركبـة (محضـرة مـن مـواد مختلفـة):

تتكون من طبقتين على الأقل، من مادتين مختلفتين، طبقة سطحية عبارة عن غشاء رقيق جدا موضوع علي حامل مسامي نفوذ، يتم اختيار كل مادة حسب الخصائص المميزة لكل طبقة، الانتقائية بالنسبة للأول و الميكانيكية بالنسبة للثاني [24]، نفاذية هده الشرائح أعلى من الشرائح الغير متنا ضرة [25].



الشكل (II-4): شريحة ذات بنية مركبة [25].

II.4.2.4. الألياف المجوفة:

تكون على شكل أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين 50 و 1000µm والداخلي بين25 و800µm [27]، تحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية. وفي غالبيتها هي مرشحات غير متناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

II.3.4. تصنيف الشرائح حسب الشكل:

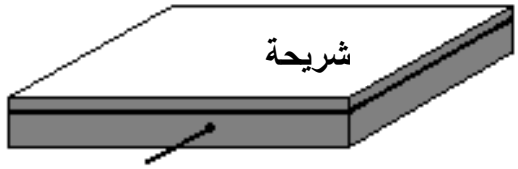
لوضع الشرائح في الخدمة تركب على حوامل ذات أشكال مختلفة: أنبوبية الشكل أو مستوية أو ليفية مجوفة أو حلزونية.

إن اختيار شكل من الأشكال السالفة الذكر يجب أن يراعي بعض العوامل و منها:

- نظام جريان المادة. هل هو رقائقي أم توربيني وهذا لتفادي ظاهرة الاستقطابية [23].
- سهولة عملية التنظيف.
- معرفة ما إذا كانت هناك ضرورة تستدعي القيام بترشيح أولي أم لا.

II.3.4.1. الشرائح المستوية:

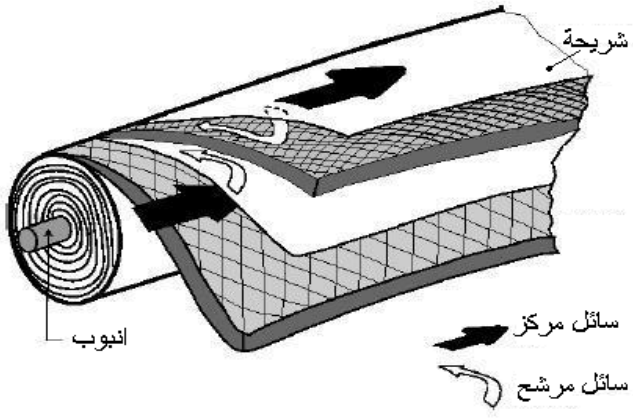
تعد من أبسط الأشكال وأقدمها، تكون على شكل طبقة رقيقة مستوية أحادية أو عدة طبقات.



الشكل (II-5): شريحة ذات شكل مستوي [25].

II.3.4.2. الشرائح الحلزونـــية:

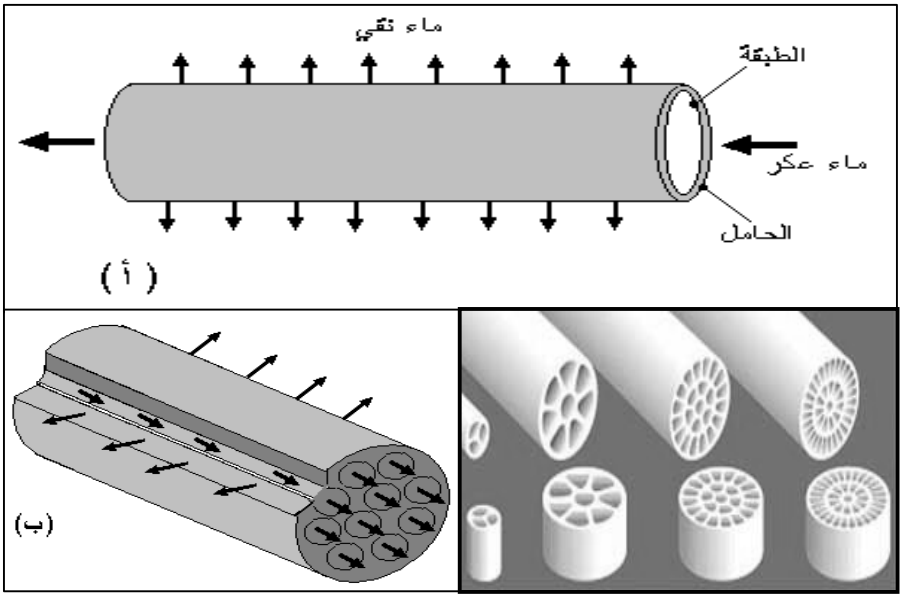
عبارة طبقات رقيقة مستوية يتم لفها حول أنبوب به فتحات تسمح بنفاد المادة المرشحة [26]. توضع بين كل طبقيتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع.



الشكل (II-6): شريحة ذات شكل حلزوني [26].

3.3.4.II. الشرائـــح الأنبوبـــية:

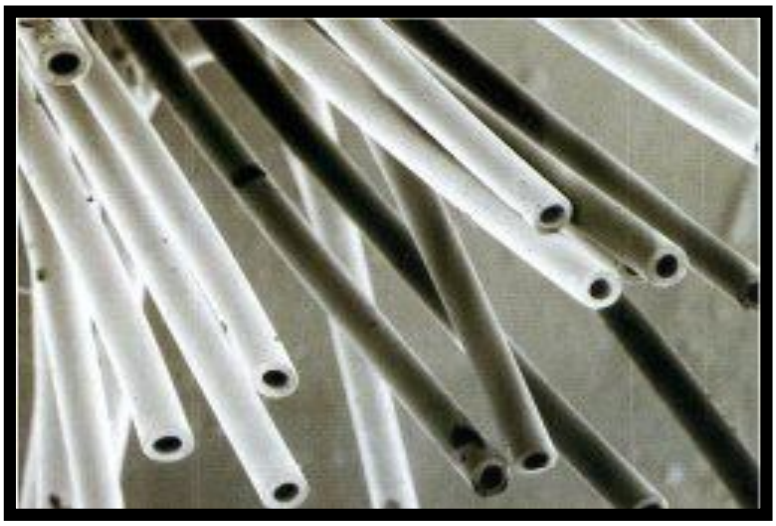
تتشكل الشريحة من حامل أنبوبي مسامي نفوذ عليه طبقة (أو طبقات) نصف نفوذة، قد يكون الحامل الأنبوبي أحادي القناة (الشكل II–7– أ) أو متعدد القنوات(الشكل II–7– ب) [26-27] ، أبعاد الأنبوب تتناسب طرديا مع استهلاك الطاقة والكلفة الإنتاجية.



الشكل (II-7): شرائح ذات شكل أنبوبي [26].

4.3.4.II. الشرائـــح الليفيـــة:

هي عبارة عن مجموعة من الأنابيب لها قطر صغير يتراوح بين بضع أعشار الميكرونات وبضع المليمترات [27].



الشكل (II-8): المرشحات اليفية [27].

مما سبق يمكن إجراء مقارنة بسيطة بين مختلف أشكال الشرائح، كما هو موضح في الجدول (II-1).

الجدول (II-1): مقارنة بين أشكال الشرائح [25-27].

الشكل	المحاسن	المساوئ
أنبوبية	- سهولة التنظيف - سهولة استبدال أحد الأنابيب في حالة إصابته	- حجم ميت كبير. - ثمنها مرتفع. - صعوبة وصل الأنابيب ببعضها.
مستوية	- سهولة الصنع والتركيب.	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة كبير جدا.
حلزونية	- ثمنها منخفض. - تشغل حيزا صغيرا.	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة. - عملية التنظيف صعبة. - عملية التفكيك غير ممكنة.
ليفية	- حجم ميت ضعيف.	- صعوبة التنظيف. - ثمن مرتفع. - استبدال التركيبة بأكملها في حالة إصابة أحد الألياف

5.II. مستويات الترشيح بواسطـــة الشرائح و مجالات تطبيقـــها:

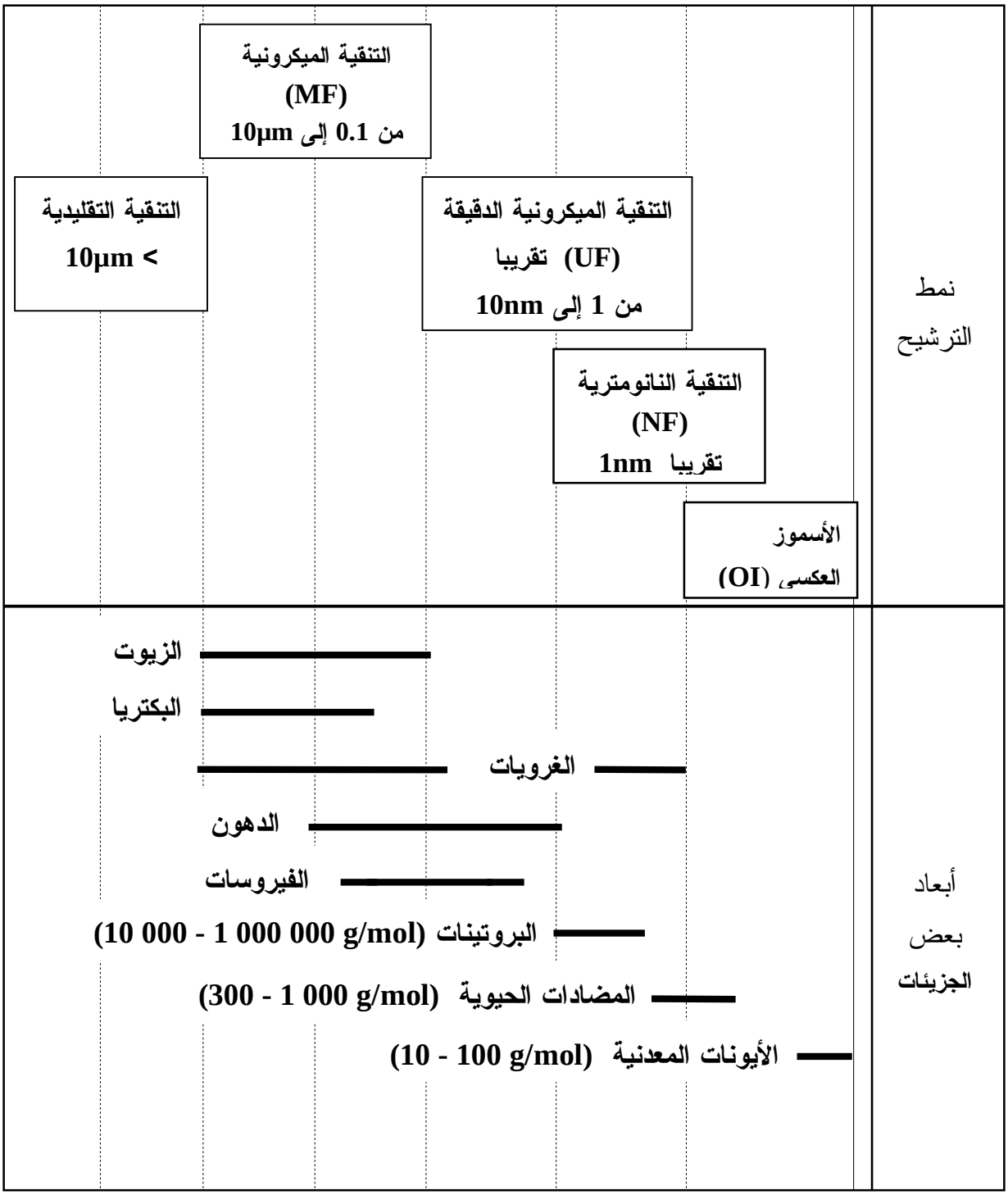
هناك عدة تؤثر في عملية الترشيح بواسطة الأغشية منها: أبعاد الجزيئات وشكلها والضغط المطبق و شحنة الجزيئات و كذلك طبيعة الشريحة.

فحسب طبيعة شحنة جزيئات السائل بالنسبة لسطح الشريحة يمكن أن نلاحظ عدة تفاعلات منها التفاعل جزيء- جزيء والتفاعل جزيء شريحة وهي عوامل تؤثر في عملية الفصل [23].

ولإجراء عملية الترشيح يجب أن تتوفر الطاقة اللازمة للقيام بعملية الفصل، هذه الطاقة يمكن أن تكون عبارة عن تدرج في الضغط أو التركيز أو الكمون الكهربائي.

II.1.5. مستويات الترشيح:

العوامل السالفة الذكر أدت إلي ظهور عدة مستويات للترشيح (التنقية) يمكن ترتيبها حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها كما يوضحه الشكل(II- 9):



الشكل(II-9): مجال استخدام الشرائح الرقيقة بدلالة أبعاد الجزيئات التي يمكن إيقافها [28].

II.1.1.5. المرشحات الميكرونية:

دخلت هذه التقنية ميدان التطبيق أول مرة بألمانيا سنة 1929، استعملت لغرض الحصول علي مياه الشرب، تتميز بقدرتها علي إيقاف الأجسام الصلبة الدقيقة من السائل والتي تكون من رتبة الميكرومتر (0.1 و10 µm) [23]، ودلك بتطبيق ضغط يتراوح من 0.2 إلي 2 بار [25].

II.2.1.5. المرشحات الميكرونية الدقيقة:

غالبا ما تتألف من شرائح غير متناظرة أو مركبة [24]، تقوم بإيقاف الجزيئات ذات الحجم المحصور بين (0.01 و0.1 µm)، تحت ضغط مطبق يتراوح ما بين 3 إلي 10 بار [25]، بينما تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل الماء والأملاح وتوقف الجزيئات العملاقة التي لها كتلة مولية عالية مثل البروتينات، الغرويات...الخ [23-26].

الفرق بينها و بين المرشحات الميكرونية هو أن المرشحات الميكرونية الدقيقة تتعامل مع طور سائل متجانس أما المرشحات الميكرونية فتقوم بفصل السائل عن الصلب، كما يمكن لهده الأخيرة بعد مرور زمن من الخدمة أن تتحول إلي ميكرونية دقيقة بسبب تشكل قشرة رقيقة من الترسبات على سطحها.

II.3.1.5. المرشحات النانومترية:

دخلت السوق سنة 1984 [25]، تسمح بمرور جزيئات من رتبة النانومتر(1 nm) و الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ و المركبات العضوية الغير مؤينة التي تملك كتلة مولية في حدود 300 g/mol، وتوقف بفعالية الأملاح المؤينة متعددة التكافؤ مثل (الكالسيوم، المغنيزيوم، الحديد... Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}) والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية تفوق 300 g/mol [23-26]، و دلك تحت ضغط مطبق يتراوح من 10 إلي 25 بار.

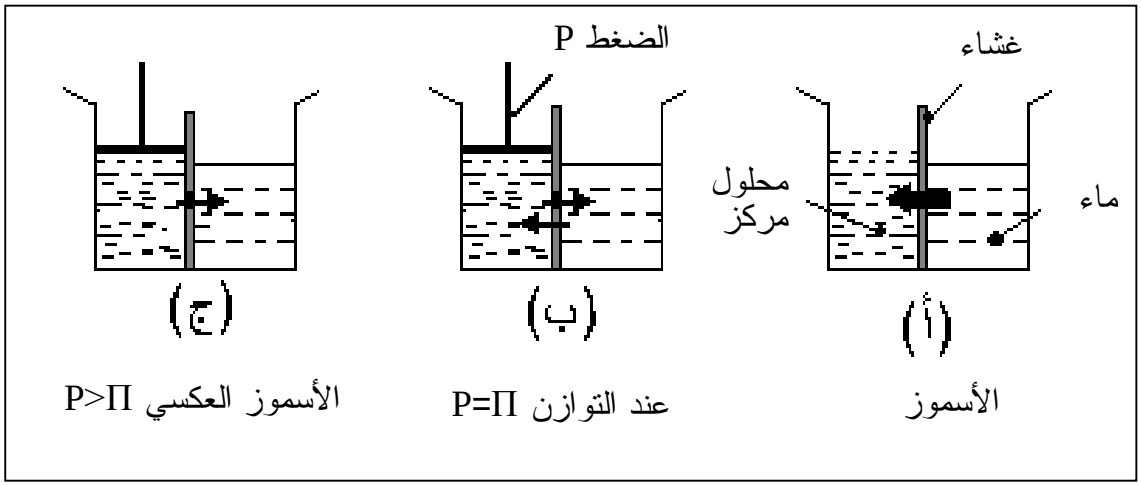
تدعي كذلك الميكرونية الدقيقة ضعيفة المسامات، أو الأسموز العكسي ضعيف الضغط، توقف الجزيئات التي تمر عبر الميكرونية الدقيقة، بينما تمرر الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ و التي يوقفها الأسموز العكسي.

من أهم تطبيقاتها إزالة العناصر المعدنية من الماء، و بالتالي إزالة لونه و الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية [25].

II.4.1.5. مرشحـــات الأسمـــوز العكسي:

عند وضع غشاء يفصل بين وسطين الأول به ماء نقي و الثاني محلول مركز، يحدث انتقال لجزيئات الماء (الوسط الأقل تركيز) باتجاه المحلول المركز (الوسط العالي تركيزا)، تعرف هذه الظاهرة بالأسموز، عند تطبيق ضغط معين علي المحلول يقل انتقال جزيئات الماء تدريجيا مع زيادة هذا الضغط إلي أن يتوقف الانتقال عند ضغط معين يعرف بالضغط الأسموزي، عند زيادة الضغط عن هذه القيمة يصبح انتقال الجزيئات في الاتجاه المعاكس وتسمي هذه الظاهرة بالأسموز العكسي[28].

شرائح الأسموز العكسي هي شرائح كثيفة، تمكن من فصل جزيئات ذات أبعاد جد متقاربة، حيث توقف الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ عند ضغط يقارب 80 بار، ويكون انتقال الجزيئات عن طريق الانتشار و (solubilisation) [25].



الشكل (II- 10): مبدأ الأسموز العكسي [28].

II.2.5. تطبيقات الترشيح بواسطة الشرائح:

يمكن تلخيص مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الشرائح الرقيقة في الجدول (II-2) .

الجدول (II-2) : مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الأغشية [23،25،26].

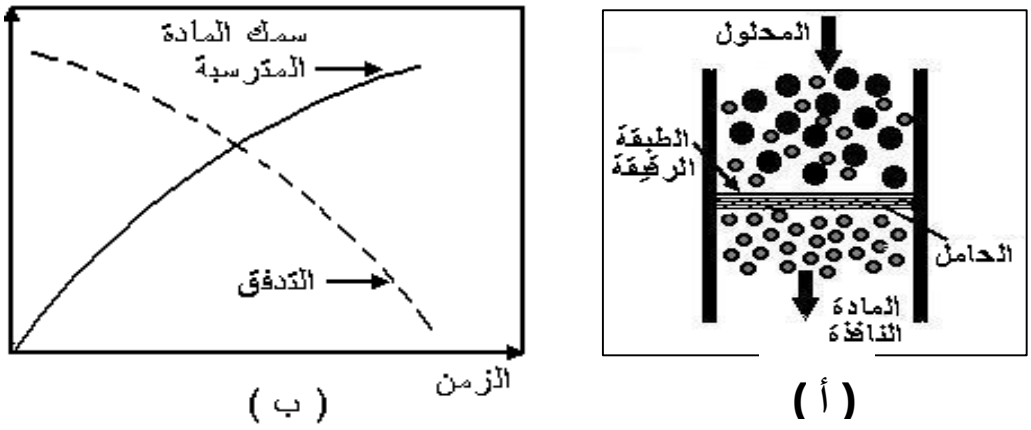
القطاع الصناعي	مجال التطبيق	الميكرونية	الميكرونية الدقيقة	النانومترية	الأسموز العكسي
حماية البيئة	معالجة مياه المجاري والمدابغ	X	X	X	X
	إزالة اللون من الماء			X	X
	إزالة الصبغيات		X		
	فصل الغرويات	X	X	X	
التغذية	تركيز عصير الفواكه	X	X		X
	استخلاص الخمائر	X			
	تركيز بعض منتجات الحليب	X			
	التخلص من الليبدات	X	X		
	فصل الزيوت	X			
	فصل وزيادة تركيز البروتينات	X	X	X	
	تركيز السكريات				X
	تحلية مياه البحر				X
الطب والصيدلة	التخلص من البكتيريا	X			
	تعقيم الماء	X			
	الرفع من تركيز المضادات الحيوية			X	X
	التخلص من الفيروسات	X	X		
	فصل السوائل العضوية		X		X
الإلكترونيك	ماء عالي النقاوة المستخدم في الإلكترونيك الدقيقة		X		
المعادن	فصل المعادن السامة			X	X
	الأيونات المعدنية				X
النفط	فصل الماء عن المواد النفطية		X		

6.II. أنـــواع الترشيـــح بواسطة الشرائح:

لفهم ظاهرة انسداد الفراغات يجب التطرق إلي الكيفية التي تتم بها عملية الترشيح، حيث نميز وجود نوعين رئيسيين هما الترشيح المباشر (جبهي) والترشيح المماسي.

1.6.II. الترشيـــح المباشـــر:

يعرف بالترشيح التقليدي ويتميز ببساطته، حيث يرد المحلول عموديا على مستوي الشريحة، ليمر عبر المرشح في نفس الاتجاه تحت تأثير الضغط المطبق، فيحدث تراكم للجزيئات المحجوزة من طرف المرشح لتشكل طبقة من الترسبات غير مرغوب فيها لأنها تعيق مرور السائل وتخفض من نسبة النفاذية، يزداد سمكها بسرعة مع الزمن، هذا النوع من الترشيح يحتاج لتنظيف دائم مما جعله محدود الاستعمال في المجال الصناعي، بينما بقي استخدامه واسعا في المخابر، إذ لا داعي لاستخدام مضخة إذ يكفي وجود مصدر ضغط هيدروستاتيكي لتوفير القوة المحركة اللازمة لعملية الترشيح.



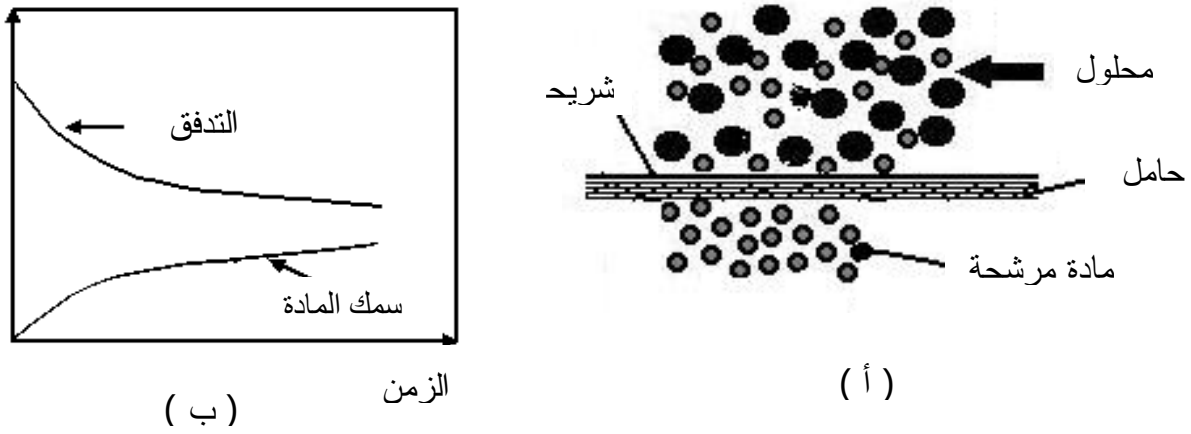
الشكل (II- 11): أ- نموذج توضيحي لطريقة الفصل المباشر.

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [28].

2.6.II. الترشيـــح المماسي:

في هذا النمط من الترشيح يجري المائع على سطح الشريحة بشكل مماسي، بفعل الضغط المطبق يجر معه الجزيئات المحجوزة و يمنع تراكمها على سطح الشريحة مما يقلل من خطر انسداد المسامات كم هو موضح في الشكل (II-12)، هذا النوع من الترشيح يقبل المعالجة المستمرة للمحلول ويقلل من

عمليات التنظيف وهو يستخدم كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة و التنقية النانومترية و الأسموز العكسي.



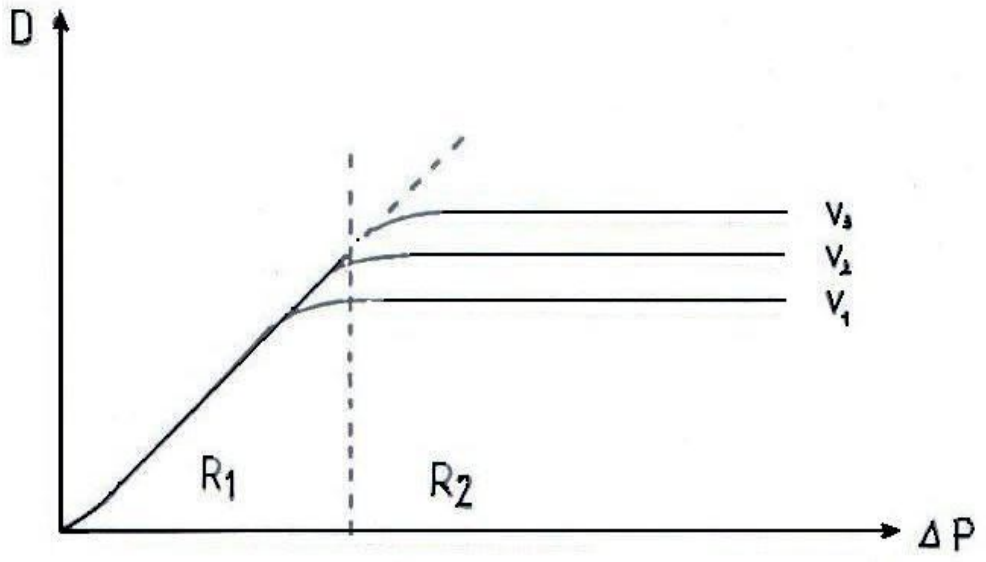
الشكل (II-12): أ- نموذج توضيحي لنمط الترشيح المماسي.

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الشريحة

II.7. انسداد المسامات (ظاهرة الاستقطابية):

تشكل ظاهرة الاستقطابية عائقا كبيرا أثناء عملية الترشيح، وهي ناتجة عن تراكم الجزيئات الكبيرة والجزيئات الغروية المحجوزة بواسطة مسامات الشريحة، حيث تزداد نسبتها مع مرور الوقت مما يؤدي إلى تشكيل طبقة تتسبب في انسداد الفراغات مما يقلل من نفاذية الشريحة.

ويضح لنا الشكل() مدي تأثير ظاهرة الاستقطابية على فعالية الشرائح.



الشكل **(II - 13)** : تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

انطلاقا من الشكل **(II- 13)** نلاحظ وجود منطقتين متباينتين للتدفق:

المنطقة **(1)**: يتناسب فيها التدفق طرديا مع الضغط المطبق، وهو عبارة عن مستقيم يمر من المبدأ ميل هذا المستقيم بطبيعة و نفادية كل شريحة.

المنطقة **(2)** : عند زيادة الضغط بقيم كبيرة يصبح تركيز الجزيئات العالقة كبير، مما يؤدي إلي تشكل طبقة من الترسبات تسمي طبقة الاستقطاب، مما يعيق نفاد المحلول من خلال الشريحة حيث يستقر التدفق عند قيم حدية تتعلق بالضغط المطبق، طبيعة وشكل الشريحة، سرعة جريان المحلل في الشريحة، طبيعة المحلول المعالج و درجة الحرارة.

II.8. طــرق تحضيــر و دراســة المساند الخزفيــة:

II.8.1. مــقدمــة:

إن استخدام الخزفيات(مثل Al_2O_3, SiO_2,TiO_2, SiC) يزداد أهمية و تنوعا في مجالات التكنولوجيا الحديثة، وخصوصا في ميدان الفصل و التنقية [25]، هذه الأهمية نابعة من الخصائص الفريدة التي تتميز بها الخزفيات، كالصلادة والمقاومة الميكانيكية وتحمل درجات الحرارة العالية وكذا خمولها الكيميائي، ما سمح باستخدامها كحوامل للشرائح [29-30-31].

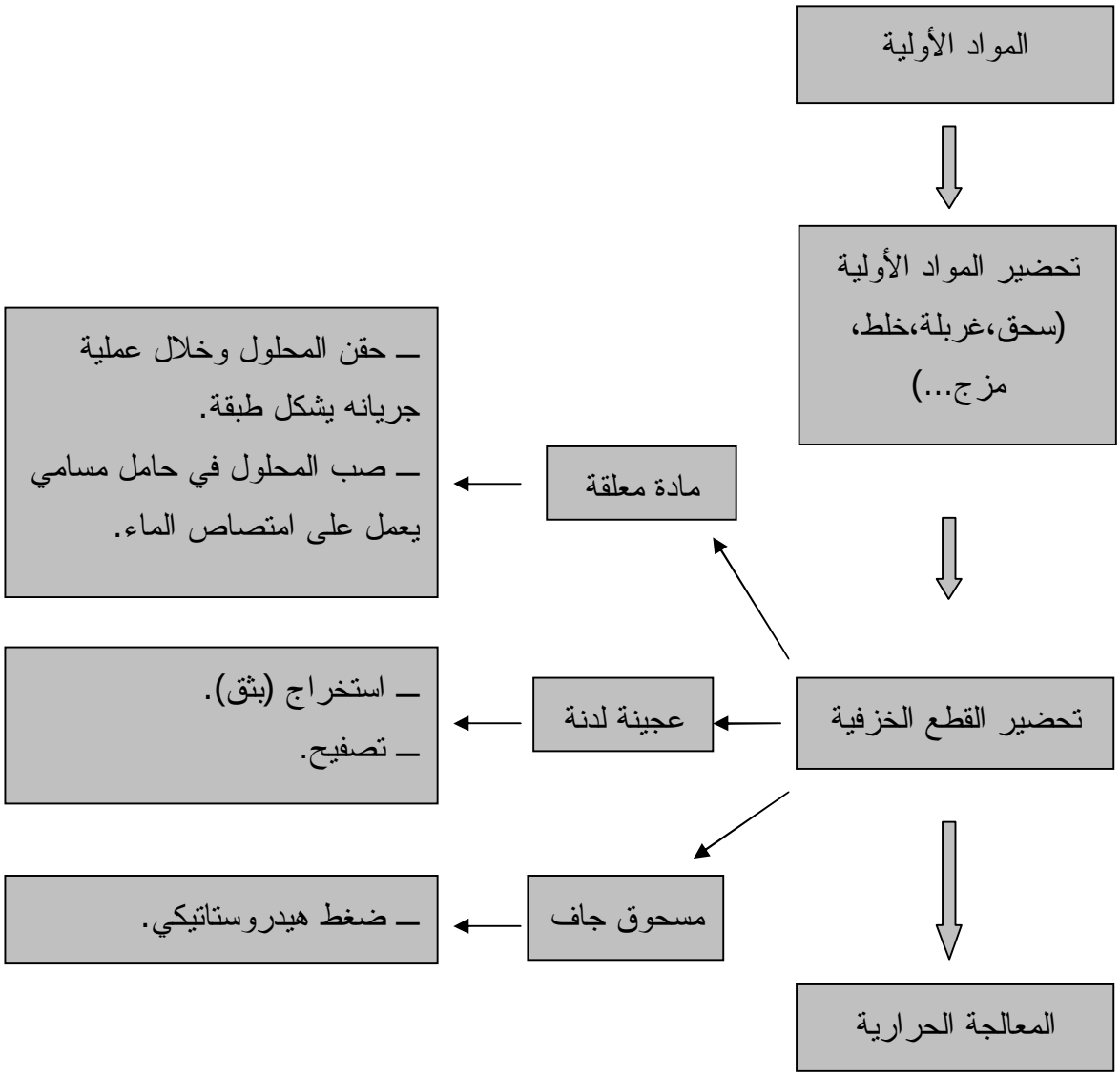
الشرائح لا تملك مقاومة ميكانيكية عالية، لذلك توضع على حامل يمكنها من مقاومة الضغط المطبق خلال عملية الترشيح [31].

II.8.2. عموميــات:

إن عملية تحضير المساند الخزفية تكون علي أساس التطبيقات التكنولوجية التي تستخدم فيها، وتمر هذه العملية بالمراحل الأساسية التالية:

- ❖ تحضير المواد الأولية.
- ❖ تشكيل القطعة الخزفية.
- ❖ المعالجة الحرارية.

ويمكن تلخيص أهم طرق و مراحل تحضير المساند الخزفية في الشكل (II-14).



الشكل (II-14): أهم مراحل وتقنيات تحضير المرشحات الخزفية.

II.3.8. تحضيرالمسانـــد الأنبوبية باستخدام طريقـــة الاستخـــراج:

في هذه الطريقة يتم تحويل مسحوق المادة الأولية إلى عجينة خزفية، وهي طريقة واسعة الاستخدام في مجال التكنولوجيا الصناعية، وذلك لمزاياها المتنوعة التي نذكر منها:

- إنتاج قطع خزفية ذات كثافة عالية ومنتظمة.
- إنتاج قطع خزفية ذات مقطع منتظم وأشكال معقدة.
- إنتاج قطع خزفية بكمية كبيرة وكلفة قليلة.

عملية تحضير المساند الخزفية باستعمال طريقة الاستخراج تمر عبر المراحل التالية:

1. تحضير المسحوق الجـــاف:

يتم تحضير مسحوق المادة الخزفية والإضافات العضوية الصلبة (مسحوقة) والتي تكون بقيم جد محدودة، بهدف الحصول على توزيع متجانس لكل المكونات (العناصر).

2. الخليـــط المميـــه:

ويكون بإضافة الماء إلي المسحوق الجاف حتى الحصول على تبليل متجانس للمسحوق.

3. العجـــن:

يتم في هذه العملية عجن الخليط المميه و تأخذ هذه العملية زمن محدد حتى الحصول على عجينة متماسكة ذات تجانس مقبول للمكونات.

4. طـــور الاستقـــرار:

بعد العجن تحفظ العجينة في هواء رطب ما يسمح بانتشار الماء و المواد العضوية، و ضمان الحصول على أحسن تجانس.

5. الاستخـــراج:

قبل القيام بعملية الاستخراج يجب التخلص من كل الغازات الموجودة في العجينة لتفادي تشكل الفجوات والتي تقلل من الخصائص الميكانيكية للقطعة الخزفية، تتم عملية الاستخراج بدفع العجينة تحت ضغط مطبق في اتجاه يؤدي إلي الحصول على القطعة الخزفية ذات الشكل المرغوب فيه، والحصول علي قطعة ذات نوعية جيدة متوقف على إعطاء العناية اللازمة للمراحل السابقة.

6. التجفيـــف:

عند استخراج القطعة الخزفية تكون رخوة جدا، لذلك يجب تركها لتجف في الهواء الطلق، ما يسمح بخروج الماء تدريجيا فتتصلب القطعة الخزفية أكثر فأكثر بالشكل الذي استخرجت عليه، هذه

المرحلة ضرورية لأن القطعة الخزفية لم تحصل بعد على الخصائص الميكانيكية اللازمة ويمكن تشويهها بسهولة.

7. المعالجـــة الحراريـــة:

هذه العملية ضرورية لإكساب القطعة الخزفية خصائص ميكانيكية جيدة ، فعند بدايتها تسمح بإزالة الإضافات العضوية، و درجات حرارة إزالتها تحدد بواسطة التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي وبارتفاع درجة الحرارة تتم عملية التلبيد التي تؤدي إلي زوال الفراغات، ويحدث تغير في الأطوار، وتحدد درجة حرارة وزمن التلبيد غالبا بدلالة: التقلص و حجم الفراغات وكذلك قطر الفراغات.

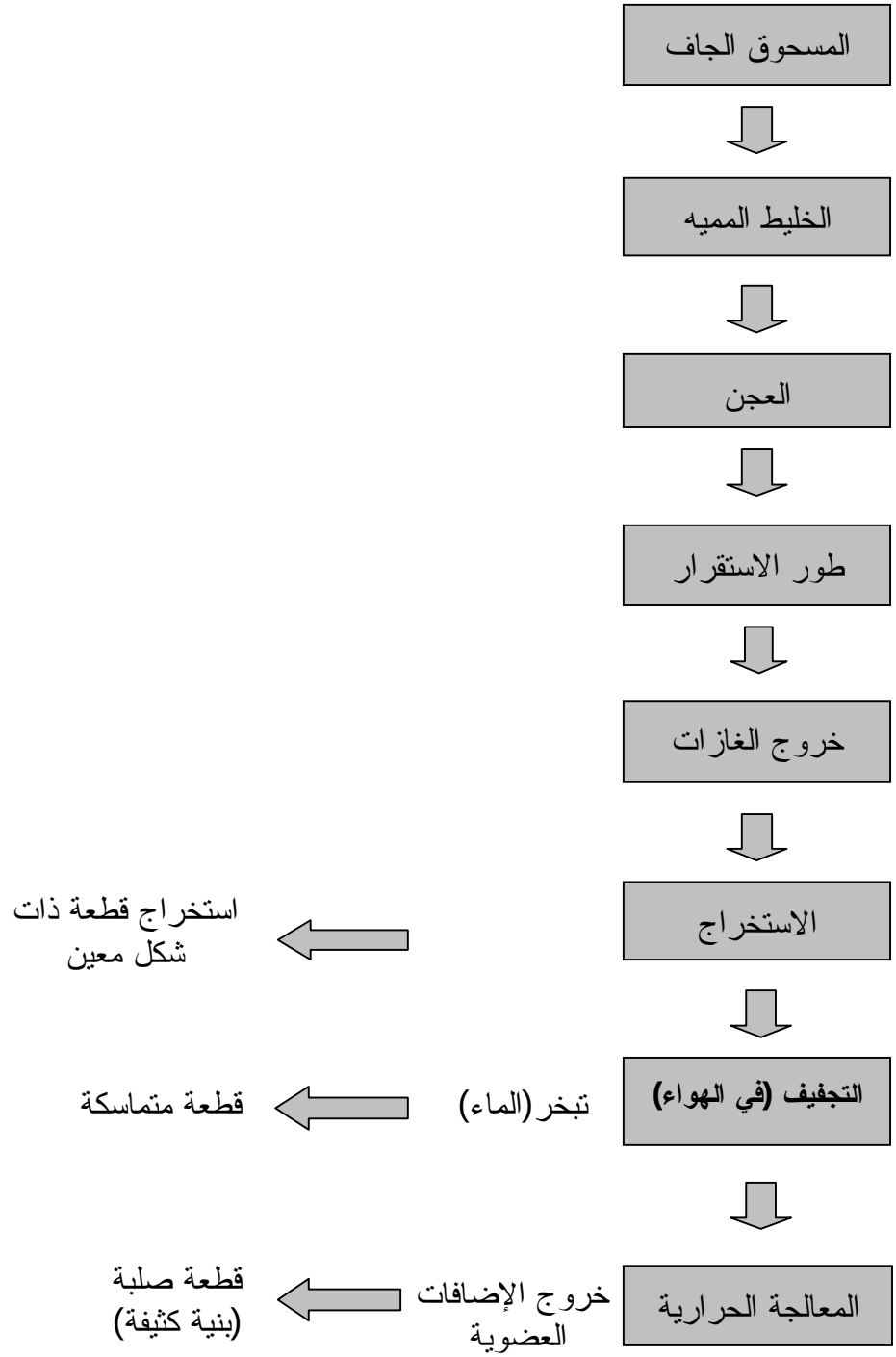
في هذه المراحل يمكن أن تصادف عدة أنواع من العيوب نذكر منها:

أثناء الاستخراج تظهر عيوب عديدة قد تكون متعلقة بتركيب العجينة أو بشروط العمل منها:

- عيوب رقائقية ناتجة عن اجهادات داخلية في مناطق ضعيفة التماسك (الالتحام) بين دقائق العجينة عند الاستخراج، الفضاء الفارغ عند البثق (الاستخراج) سواء في مسار الجزيئات أثناء الانتقال، أو بآليات أخرى تعيق انسياب العجينة ويولد ضغط ميكانيكي، يؤدي إلي تشكيل كسور داخلية للقطعة الخزفية أثناء التجفيف.

- عيوب سطحية تظهر عندما تكون العجينة جد لصوقة أو جد ناعمة، فتلتصق بسهولة علي جدران القنوات مما يؤدي إلي تقشير سطح القطعة الخزفية، ويعالج هذا العيب بتعديل تركيب العجينة ومراجعة شروط الاستعمال.

ويلخص لنا الشكل (II -15) أهم مراحل تحضير قطعة خزفية باستخدام طريقة الاستخراج.



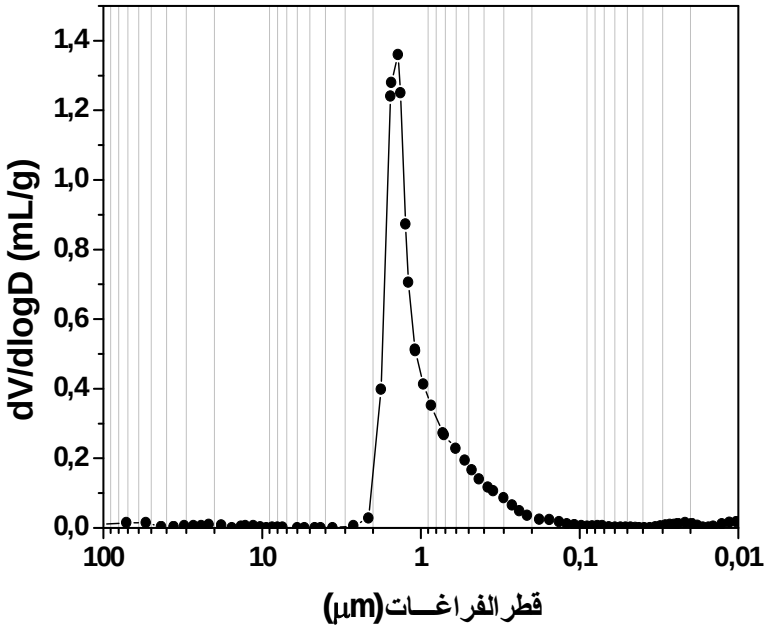
الشكل (II-15): مراحل تحضير مساند خزفية باستخدام طريقة الاستخراج.

II.9. بعض المقاديــر المميــزة للمرشحـــات:

II.9.1. المسامية وطريقة حسابها:

يتم قياس المسامية في المرشحات بواسطة جهاز أعد خصيصا لهذا العمل وهو جهاز قياس المسامات الزئبقي (Porosimètre à mercure) ، حيث يسمح هذا الجهاز بمعرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر الفراغات المفتوحة التي يمكن أن يصل قطرها حتى 1.5nm. مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على الميزة الأساسية للزئبق فهو لايبلل المواد المتصل بها، مثلا اذا وضعت عينة مسامية في وعاء به كمية من الزئبق فانه لايتوغل في مساماتها فلكي ينفذ في العينة يجب تطبيق ضغط.

يتم تحديد المسامية ومتوسط قطر الفراغات انطلاقا من منحني يرسم بواسطة الحاسوب الموصول بجهاز قياس الفراغات الزئبقي، ويمثل الشكل(II-16) نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية.



الشكل (II-16): نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية.

2.9.II. الــنفاذيــة:

عمليا يتم تحديد مستوي النفاذية بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة

$$A = \frac{\Phi}{\Delta P} \qquad (1 - II)$$

ويعرف التدفق ϕ على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح Q وسطح الشريحة S.

$$\Phi = \frac{Q}{S} \qquad (2 - II)$$

بتعويض العلاقة (2-II) في العلاقة (1-II) نجد

$$A = \frac{Q}{\Delta P S} \qquad (3 - II)$$

عمليا نفاذية شريحة معينة يعبر عنها بمقدار k يسمى معامل النفاذية وهو ميل المستقيم الذي يمثل الدالة.

$$\Phi = f(\Delta P) \qquad (4 - II)$$

الفصـــل الثالـــث

دراســـــة المـــــواد الأوليـــــة

1.III. مقـدمـــــــة:

سنهتم في هذا الفصل بدراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند الخزفية، حيث سنتطرق لمجموعة التحاليل التي تم إجراؤها على العينات والمتمثلة أساسا في: التحليل الكيميائي و التحليل بواسطة الأشعة السينية و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء و التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي، وذلك لمعرفة تركيب هذه المواد ومختلف الخصائص المميزة لها وسلوكها أثناء المعالجة الحرارية، كما سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك بعض الأجهزة المستعملة.

2.III. الطــرق التجريبيــة المتبعــة في دراســة المسانــد الخزفيــة:

1.2.III. انعــراج الأشعــة السينيــة:

تعرف بطريقة المسحوق ويستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الإنعراج ، الأولى تعرف بطريقة ديباي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديباي، أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج { كمية الإشعاع (شدة الخط) بدلالة زاوية براغ(2θ)}، تسمح هده التقنية بتأشير خطوط الانعراج الحادثة، ومعرفة الفاصلة(d_{hkl}) ، الموافقة للشدة (I)، حيث أن (d_{hkl}) تحسب من قانون براغ

$$2d\ sin\theta = \lambda \qquad (1\text{-III})$$

وعليه انطلاقا من المخطط يتم الحصول على قائمة للثنائيات (I،d)، هده القوائم رتبت في جداول تعرف ببطاقات (A.S.T.M) ، كل قائمة من هده القوائم تشكل بطاقة تعريف لكل مركب انطلاقا من الخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور [32].

لإجراء التحليل الكيفي للمادة الأولية (DD3) تم استخدام الطول الموجي $\lambda_{Cu\ K\alpha}$=1.54 A °، و تـم مسح المجـال 2Θ من 0° الى 80° بخطوة تقدرب: 0.02° و سرعة دوران تساوى $0.02°.S^{-1}$.

III. 2.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريي (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، فهي تمكننا من التعرف علي بنية المادة المدروسة من دون التأثير علي خصائصها، تعتمد علي دراسة الأطياف الممتصة من طرف العينة، و ينحصر مجالها بين 0.7µm و 50µm، المجال الغني بالمعطيات في الميدان التطبيقي هو المجال المتوسط (0.7 µm و 50 µm) [33].

تتكون المادة من الجزيئات التي بدورها تتشكل من ذرات ترتبط فيما بينها بروابط كيميائية ذات اهتزازات مركزية، لدا يمكن تشبيه الجزيء بمجموعة هزازات توافقية، هده الهزازات تملك رنين ناتج عن الاضطراب بجوار حالة الاستقرار، مطيافية الأشعة تحت الحمراء تسمح بمعرفة ودراسة هدا النوع من الاهتزازات.

عند خضوع عينة لطيف كهرومغناطيسي يشمل مجال الأشعة تحت الحمراء، ادا كان تردد الحقل الكهرومغناطيسي المحتوي في الطيف يساوي طيف الاهتزاز لجزيئات المادة يحدث امتصاص للطاقة، ما يجعلها تنتقل من مستوي طاقة الاستقرار إلي مستوي آخر[33].

تحليل طيف الأشعة النافدة تسمح بمعرفة عصابات الامتصاص الحادثة عند أطوال موجية معينة.

في هدا العمل قمنا بتسجيل طيف الانعراج **(FTIR)** بواسطة جهاز من نوع **(Shimadzu 8400 S)**، في مجال محصور بين 400 و $4000cm^{-1}$.

III.3.2. التحليل الحراري التفاضلي (TDA) و الكالوميتري (DSC) و الكتلي (TGA) :

يقوم مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، حيث أن أي تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة [13]، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد، ومن هذا المنطلق فان المعالجة الحرارية لبعض الخزفيات تؤدي إلى نقصان في كتلتها، و هذا النقصان يعود إلي احتراق مواد عضوية أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب هذه المواد الخزفية [13].

من جهة أخري فان التحليل الحراري الكتلي يسمح بتحديد الكتلة الضائعة (نقصان كتلة العينة) خلال المعالجة الحرارية، وتشكل قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي، في الغالب يكون من الأحسن رسم مشتق المنحنى كون المعلومات التي يمكن استخلاصها تكون أكثر فائدة لكون هذا الأخير يمثل سرعة فقدان الكتلة بدلالة درجة الحرارة وهذا يسمح بتحديد المناطق الحساسة والتي يجب اخذ بعض الاحتياطيات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [13].

III.4.2. دراسة البنية المرفولوجية بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB) :

للتعرف علي البنية المرفولوجية للعينات قمنا باستخدام المجهر الالكتروني الماسح، والذي يقوم مبدأه علي إرسال حزمة الكترونات علي العينة، تسمح لنا بالحصول علي صورة مفصلة لسطح العينة المدروسة [32]، وبما أن العينات المدروسة عازلة كهربائيا يتم كسوتها بطبقة رقيقة من البلاتين لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول علي الصور المطلوبة.

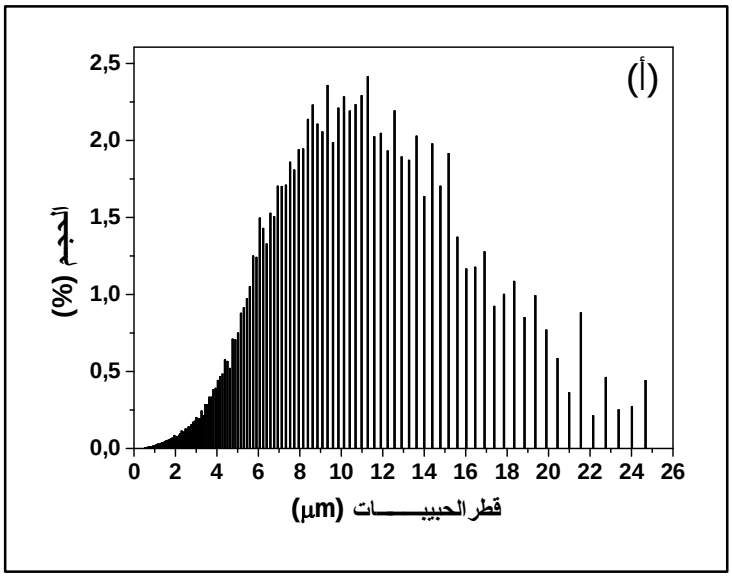
III.3. دراســـة المـــواد الأوليـــة:

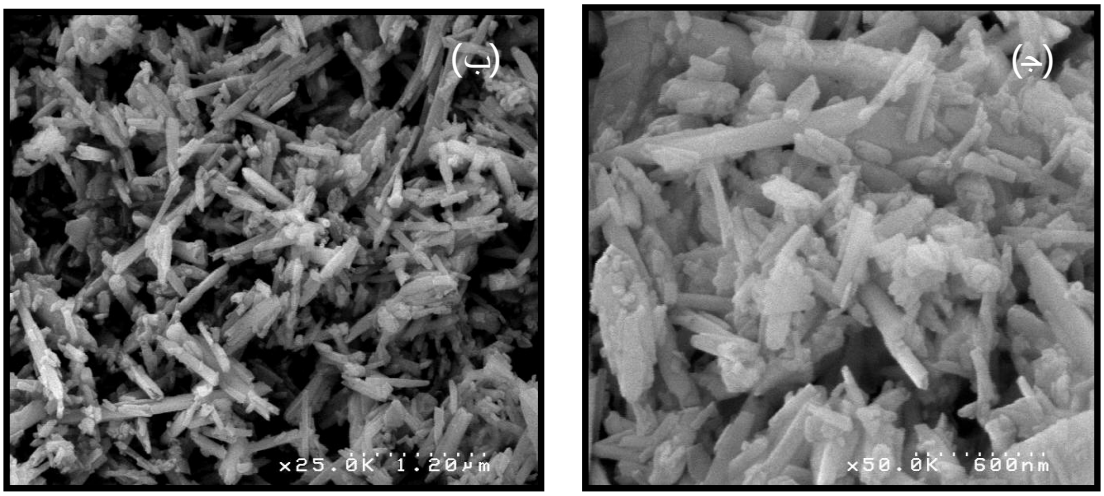
III.3.1. الكـــاولان (DD_3):

يعتبر الكاولان في بحثنا هذا المادة الأولية الأساسية لتحضير المساند، تم الحصول عليها من جبل دباغ (ضواحي مدينة قالمة)، تمتاز بلونها البني وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوال $2.53\ g/cm^3$ [17]. تكتسي عملية تحضير مسحوق الكاولان أهمية كبيرة لما لها من تأثير على جودة المساند، ولهذا الغرض تم إعطاء عناية كبيرة لمسحوق المادة الأولية والتي تم طحنها باستخدام جهاز سحق من نوع: [RETCH-Model Mills Ball Planetary PM 100].

يوضح لنا الشكل(III -1) صور بالمجهر الالكتروني الماسح للبنية المرفلوجية للكاولان وكذلك نمط توزيع حبيبات المسحوق الذي تم الحصول عليه باستخدام جهازمن نوع:

(Particle Sizing System ,Inc.Santa Barbara, Cali.,USA. Model 770AccuSizer)





الشكل (III -1): (أ): نمط توزيع أ بعاد حبيبات مسحوق الكاولان.

(ب-جـ):صورة بالمجهر الالكتروني توضح البنية المرفلوجية لحبيبات المادة الخام للكاولان (DD_3).

حيث نلاحظ أن مسحوق الكاولان عبارة عن توزيع متجانس لحبيبات ذات شكل عصوي.

III .1.1.3. التحليـــل الكيميـــائي للكـــاولان (DD_3):

استخدام الفلورة السينية سمح لنا بمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب الكاولان المستعملة في هذا البحث و يبين لنا الجدول (III-1) نتائج التحليل الكيميائي.

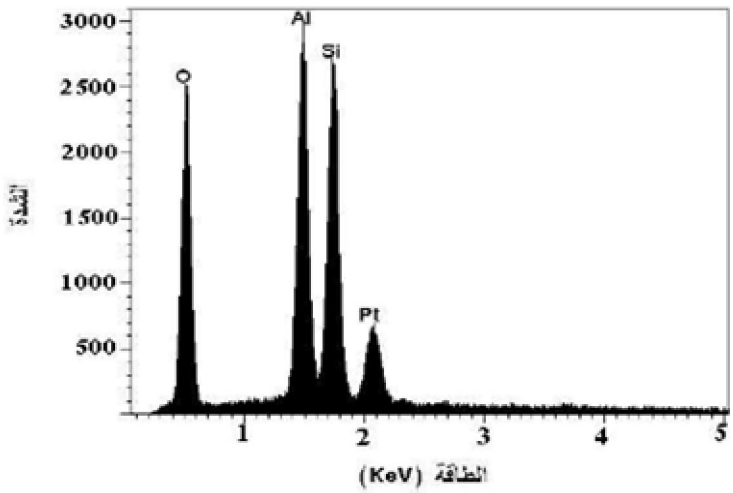
الجدول (III-1): التحليل الكيميائي للكاولان (DD_3).

I. L	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	SiO_2	Al_20_3	TiO_2	الأوكسيد
17.46	00.64	00.41	00.06	00.38	43.69	37.27	00.09	النسبة الوزنية (%)

من خلال هذه النتائج يظهر أن الكاولان مكونة أساسا من الألومين (Al_20_3) 37.27% والسيليس SiO_2 43.69 % وبنسب قريبة من القيم النظرية التي تقدر ب: (39.5%) من الألومين و (46.6%) من السيليس. كما تبين نتائج التحليل الكيميائي للعناصر الموضحة على الشكل(III-2) والجدول(III-2)، أن الكاولان يتكون من ثلاث عناصر أساسية وهي السيليسيوم (Si) والألومينيوم (Al) والأكسجين (O) و نشير هنا إلي أن الخط الموافق للبلاتين و المبين على الشكل (III-1) لا يعني أن مادة البلاتين تدخل في تركيب الكاولان وإنما يعود إلى استخدام هذا الأخير(أي البلاتين) لتكسية سطح العينة.

الجـــدول (III-2): النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة للكاولان (DD_3).

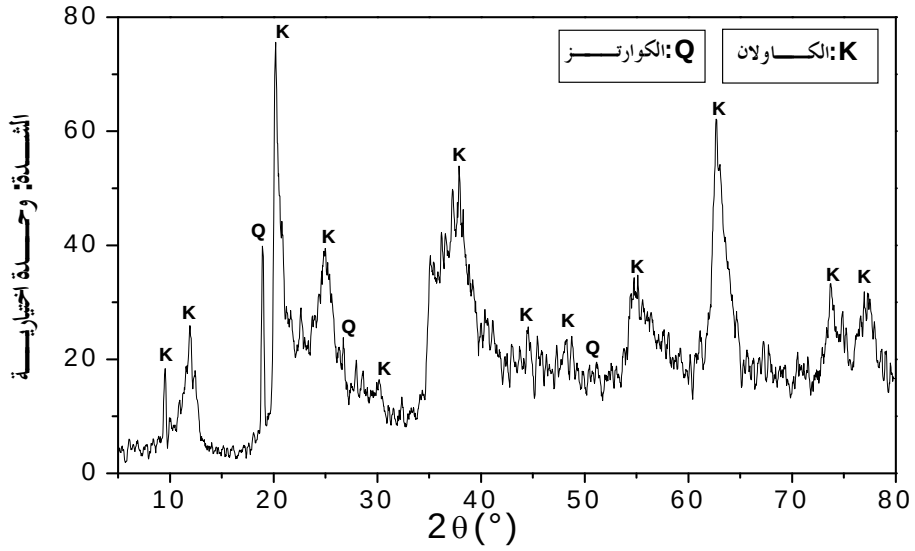
العنصر	الخط	النسبة الوزنية(A%)	النسبة الذرية (P %)
O	K_α	48.14	61.52
Al	K_α	24.56	18.61
Si	K_α	27.30	19.87
		100.00	100.00



الشكـــل(III-2): التركيب الكيميائي لمسحوق الكاولان (DD_3).

2.1.3.III. تحليـــل الكـــاولان (DD_3) بواسطـــة انعراج الأشعـــة السينية:

لإجراء التحليل الكيفي للمادة الأولية (DD3) تم استخدام الطول الموجي $\lambda_{Cu\ K\alpha}$=1.54 A ° ، يوضح لنا الشكل (3-III) مخطط الانعراج المحصل عليه، بمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (ASTM) يتبين أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود شوائب من الكوارتز.



الشكل(III-3): طيف انعراج الأشعة السينية للكاولان (DD3). حيث: (K) الكاولان و (Q) الكوارتز.

3.1.3.III. تحليل الكاولان (DD_3) بواسطة الأشعة تحت الحمراء:

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فوريه، حيث تم مسح مجال الترددات من(400 إلي $4000\ Cm^{-1}$) واستعملنا مادة برومور البوتاسيوم (KBr) كمادة مشتتة، فتحصلنا علي الطيف الموضح في الشكل(III-4)، أين يمكن أن نميز عصابات الامتصاص التالية:

عصابات الامتصاص:468 و $694\ Cm^{-1}$ تدل على وجود الألومين [25] .

العصابة $540\ Cm^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة Si-O-Al [34].

العصابة $754\ Cm^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة Al-OH [34].

العصابة $912\ Cm^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة Al-OH-Al [34].

العصابة $1010\ Cm^{-1}$ تمثل عصابة الاهتزاز التوافقية للرابطة Si-O-Si [25].

العصابة $1050\ Cm^{-1}$ تمثل عصابة الاهتزاز التوافقية للرابطة Si-O-Si [25].

العصابة $1091\ Cm^{-1}$ تمثل عصابة الاهتزاز التوافقية للرابطة Si-O [25-34].

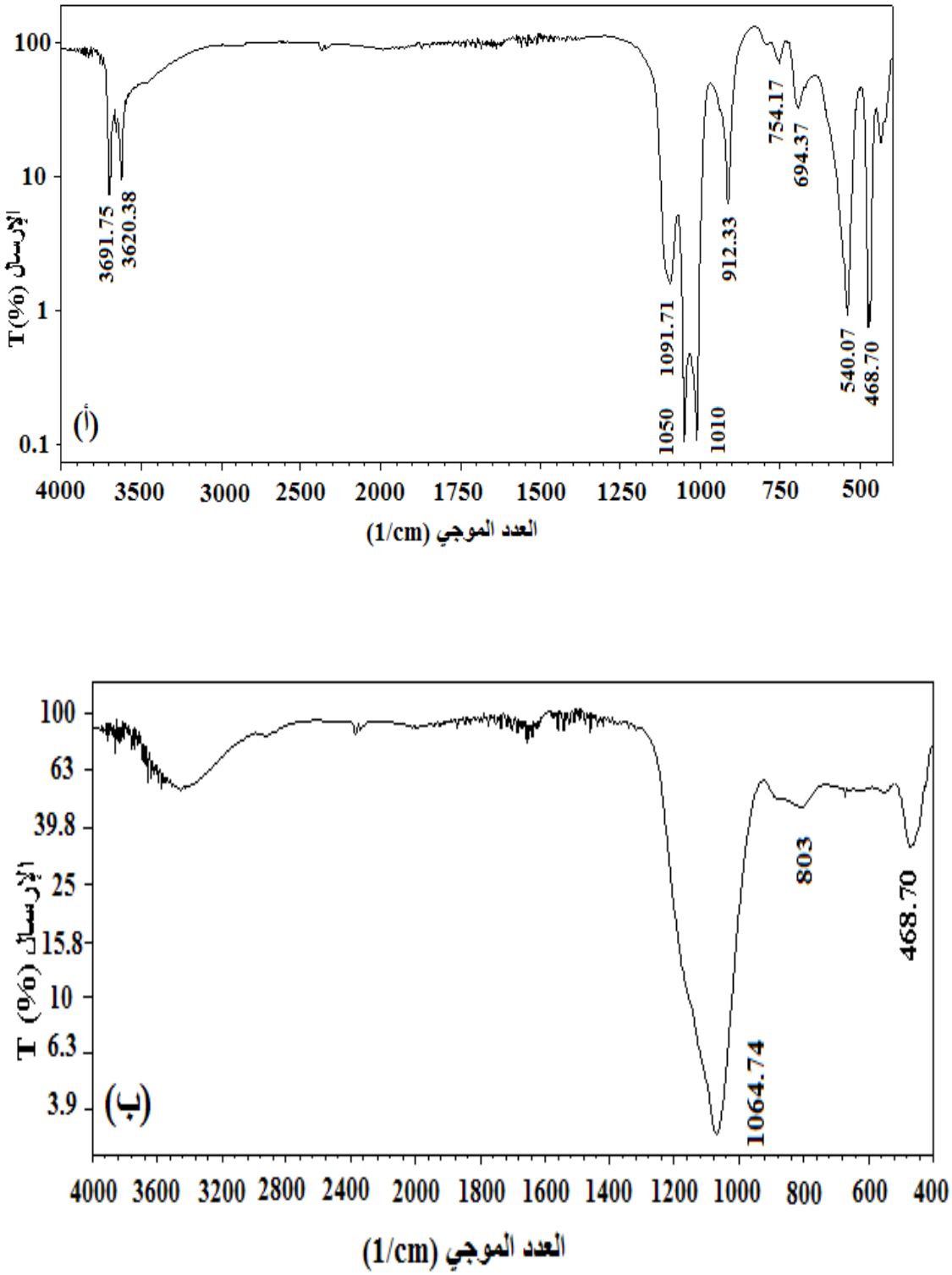
عصابات الامتصاص الواقعة في حدود $3620\ Cm^{-1}$ و $3695\ Cm^{-1}$ تعود للهيدروكسيل OH حسب موقعه في الشبكة البلورية، موقع مركزي و سطحي علي التوالي [29] .

في الكاولان المعالج عند 530°C لدينا العصابات التالية:

العصابة $468\ Cm^{-1}$ تعبر عن وجود الآلومين [25] .

العصابة $803\ Cm^{-1}$ تعبر عن وجود السيليس [34] .

العصابة العريضة الممتدة من 912 إلى $1200Cm^{-1}$ والتي تتمركزعند $1064\ Cm^{-1}$ تعبر عن وجود السيليس [25] .

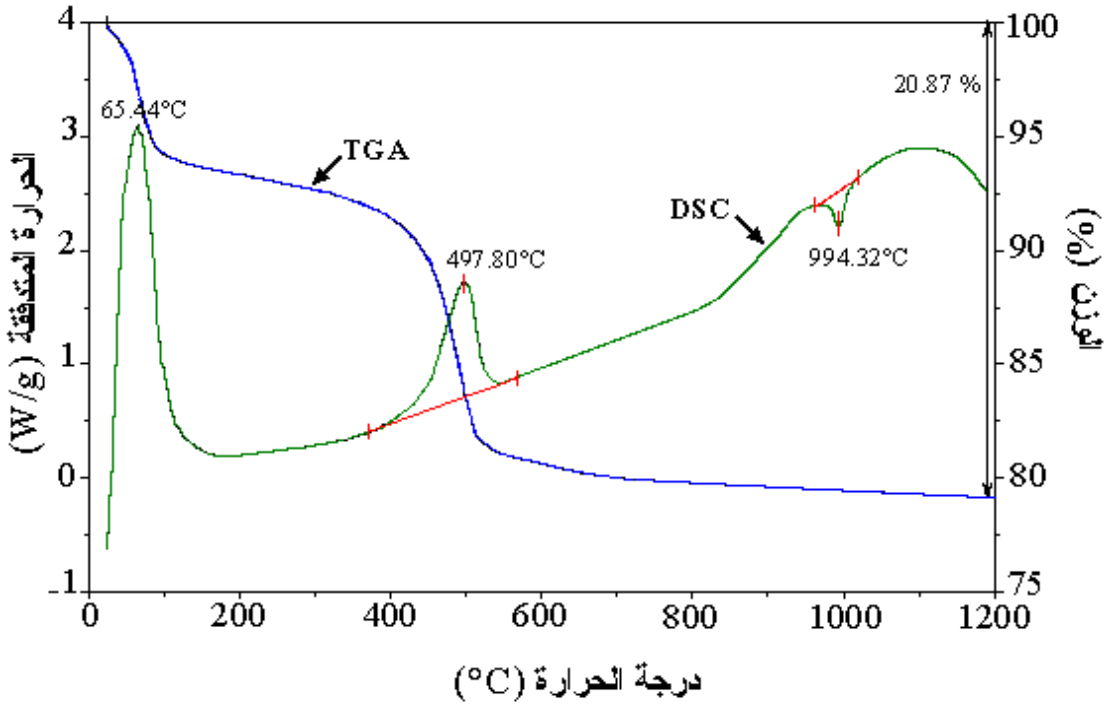


الشكل (III-4): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD_3).

(أ): مادة معالجة عند 25 °C، **(ب):**مادة معالجة عند 530 °C.

III.4.1.3. التحليـــل الحراري الكالوميتري (DSC) و الكتلي (TGA) لمادة الكـــاولان:

لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، قمنا بإجراء التحليل الحراري الكالوميتري (DSC) والتحليل الحراري الكتلي (TGA) وقد تم استخدام سرعة تسخين تساوي: 10C°/min، فتحصلنا على المنحني الموضح في الشكل (III-5).



الشـــكل (III-5) : التحليل الحراري (TGA + DSC) للكاولان (DD_3).

انطلاقا من الشكل (III-5) نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي للكاولان بدءا من درجة حرارة الغرفة والى غاية 1200°C تقارب 21%، و يعود هذا الضياع في الكتلة إلي خروج ماء الرطوبة والماء الداخل في التركيب، كما نلاحظ على المنحنى حدوث ثلاثة تفاعلات، اثنين ماصين للحرارة والآخر ناشر للحرارة، التفاعل الأول يحدث عند 65ºC وهو تفاعل ماص للحرارة ويعود لخروج ماء الرطوبة و الذي يخلف ضياع في الكتلة يقدر بحوالي 5%، أما التفاعل الثاني وهو الآخر ماص للحرارة ويقع في حدود 497°C وسببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحولها إلي ميتاكاولان حسب المعادلة (III-2) [35].

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow 2Al_2O_3.4SiO_2 + H_2O \uparrow \qquad (2\text{-III})$$

(كاولينيت) (ميتاكاولان)

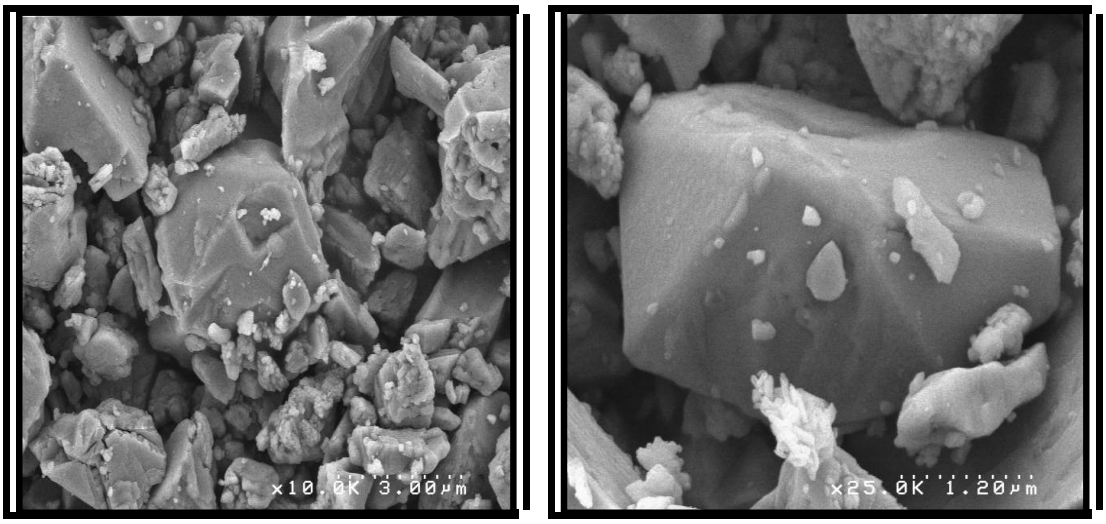
أما التفاعل الثالث فهو تفاعل ناشر للحرارة ويقع عند 994 ^oC وهو يعبر عن بداية تشكل الميليت حسب المعادلة (3-III) [14].

$$2Al_2O_3.4SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2 \qquad (3\text{-III})$$

(كريستوباليت + ميليت) (ميتاكاولان)

2.3.III. كربونـــات الكالسيـــوم ($CaCO_3$):

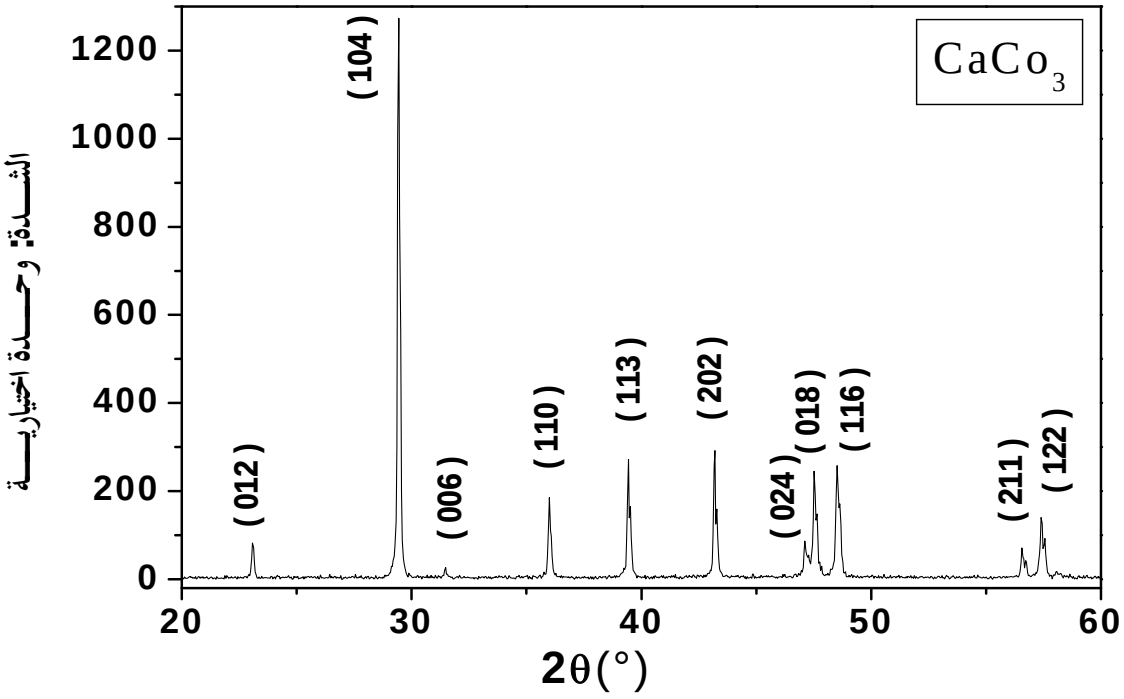
تلعب كربونات الكالسيوم في هذا البحث دورا أساسيا في تحضير المساند الخزفية، حيث أن عملية إضافة كمية منها إلى الكاولان يسمح بالحصول علي مساند مسامية بعد المعالجة الحرارية. تمتاز مادة كربونات الكالسيوم المستعملة بلونها الأبيض وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي ($2.71\ g/cm^{-3}$)[35] ، ويوضح الشكل (6-III) صور بالمجهر الالكتروني الماسح للبنية المرفلوجية لحبيبات كربونات الكالسيوم بتكبير مختلف (X- 10000 X-25000) .



الشكل (6-III): صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام لكربونات الكالسيوم.

III .1.2.3. تحليل كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بواسطة انعراج الأشعة السينية:

لإجراء تحليل انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم، تم استخدام شعاع ورود لديه طول موجي $\lambda_{Cu\ K\alpha}$=1.54 Aº ، ويوضح لنا الشكل (7-III) مخطط الانعراج المحصل عليه، بمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (ASTM) يتبين أن خطوط الانعراج تابعة للكربونات الكالسيوم وهذا يدل على نقاوتها.



الشـــكل (7-III): طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم ($CaCo_3$).

2.2.3.III. تحليل كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بواسطة الأشعة تحت الحمراء:

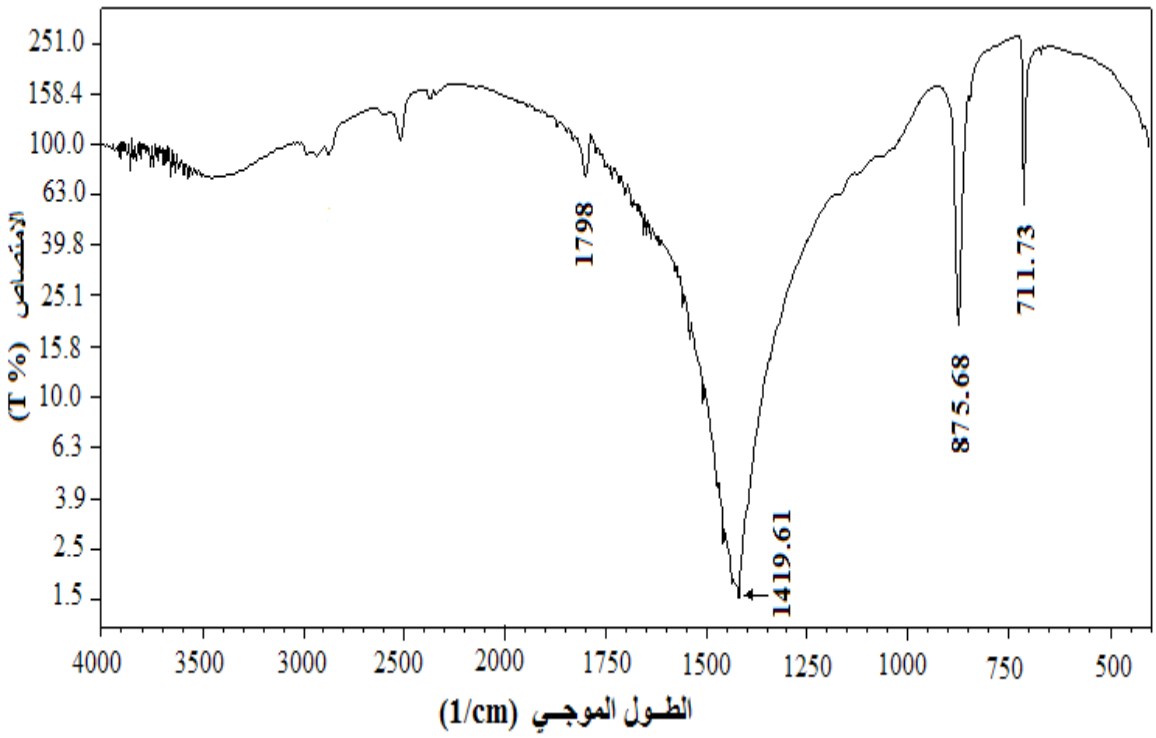
تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه حيث تم مسح مجال الترددات من(400 إلي$4000Cm^{-1}$) ، واستعملنا مادة برومور البوتاسيوم(KBr) كمادة مشتتة، فتحصلنا علي الطيف الموضح في الشكل(III-8)، أين يمكن أن نميز عصابتين أساسيتين للامتصاص:

العصابة $711.73\ Cm^{-1}$ تمثل اهتزازات الثني (dans le plan de flexion) للكالسيت [36].

العصابة $875.68\ Cm^{-1}$ تمثل اهتزازات الثني (en dehors de plan de flexion) للكربونات CO_3 [36].

العصابة $1419.61\ Cm^{-1}$ تمثل الاهتزازات الطولية الغير متناظرة (asymétrique) للرابطة O-C-O [37].

العصابة $1798\ Cm^{-1}$ تمثل الاهتزازات الطولية (Elongation) للرابطة C=O [38].

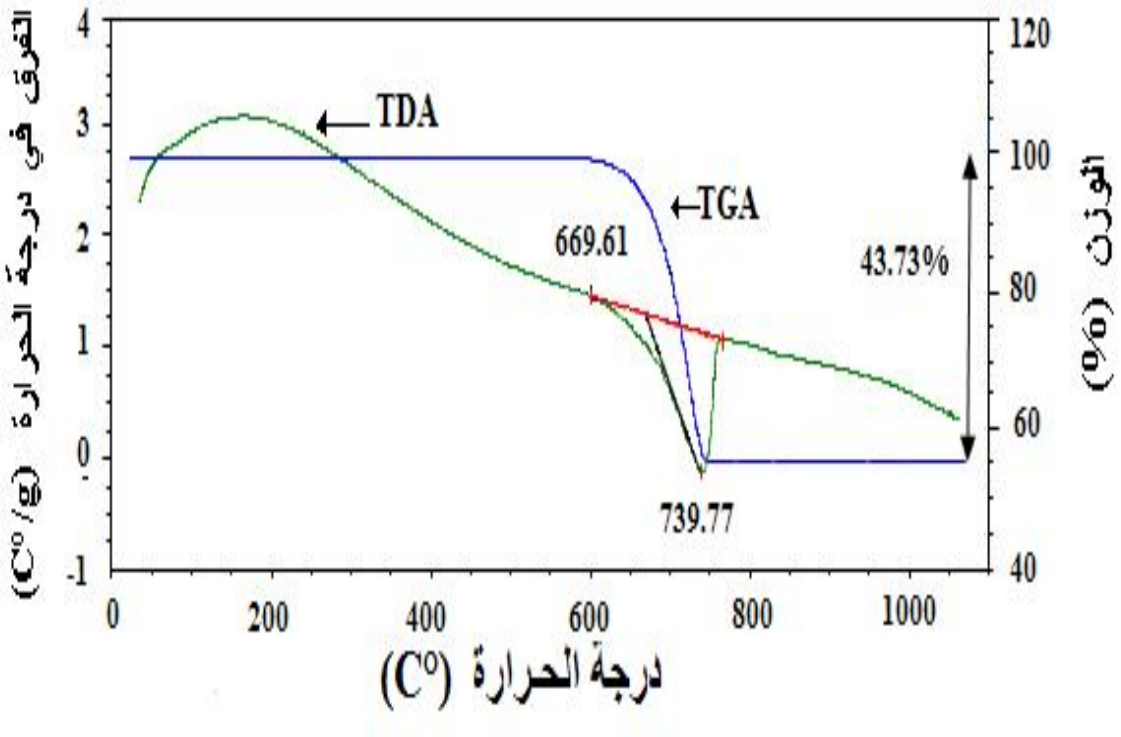


الشـــكل (III-8): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

3.2.3.III. التحليل الحراري التفاضلي (TDA) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم:

انطلاقا من الشكل (III-9) نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي أثناء المعالجة الحرارية لكربونات الكالسيوم تقارب 45% وهي نسبة معتبرة، ويعود هذا النقصان إلى انبعاث غازثاني أكسيد الكربون، حيث نلاحظ حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود 740 C° ويعبر عن تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلي أكسيد الكالسيوم و ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة (4-III) [39] .

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow \qquad (4\text{-III})$$



الشـــكل (III-9): التحليل الحراري(TGA + DTA) لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

الـــفـــصل الرابـــــــــع

دراســــــة المســــــاند

المحضرة من الكاولان (DD_3) وكربونات الكالسيوم ($CaCo_3$)

IV. مقدمـــــــــــــــــة:

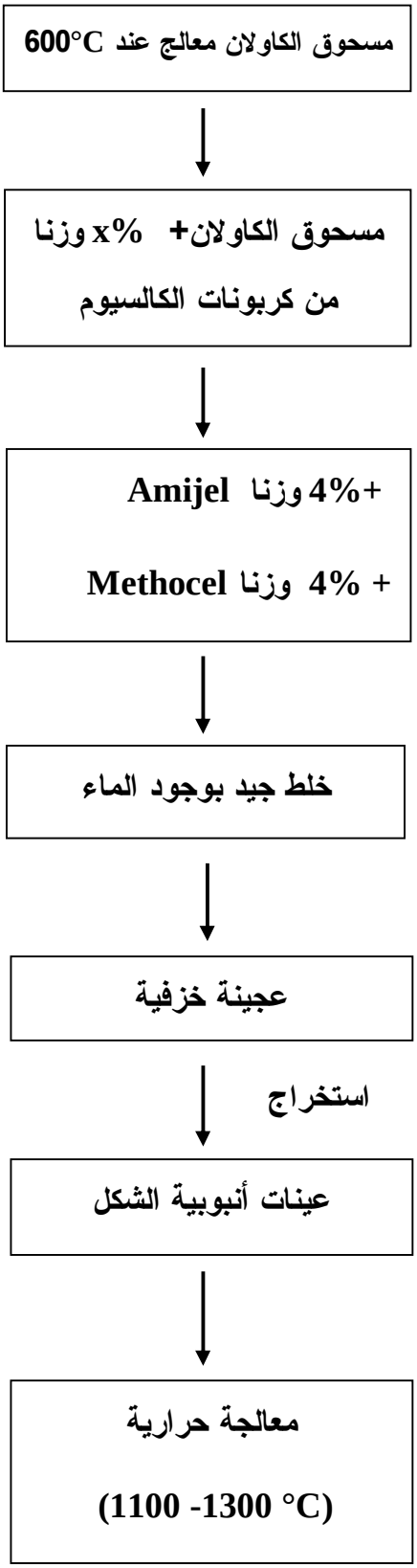
نظرا لهشاشة بنية الشرائح وعجزها عن مقاومة الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح تطلب وضعها على مساند توفر لها القوة الميكانيكية اللازمة لمقاومة الإجهادات الخارجية [40،41]، ولكي تتم عملية الترشيح بشكل جيد يجب أن تكون لهذه المساند نفاذية أعلى من نفاذية الشريحة التي توضع عليها حتى لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الشريحة، كما أن هناك بعض الخواص التي يجب أخذها بعين الاعتبار كسمك المساند ونسبة الفراغات بها، حيث كلما كان السمك ضعيفا كان التدفق أفضل، والسمك المثالي يتراوح بين1 و2 ملم [42]، أما فيما يخص نسبة الفراغات في الحامل فكلما كانت كبيرة وأبعادها متقاربة كان ذلك أحسن.

سنتناول في هذا الفصل عملية تحضير ودراسة مساند أنبوبية الشكل محضرة بطريقة الاستخراج، حيث نستخدم الكاولان (DD_3) و كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) كمواد أولية، بالإضافة إلي بعض المواد العضوية التي تحمي العينات من التشقق أثناء المعالجة الحرارية.

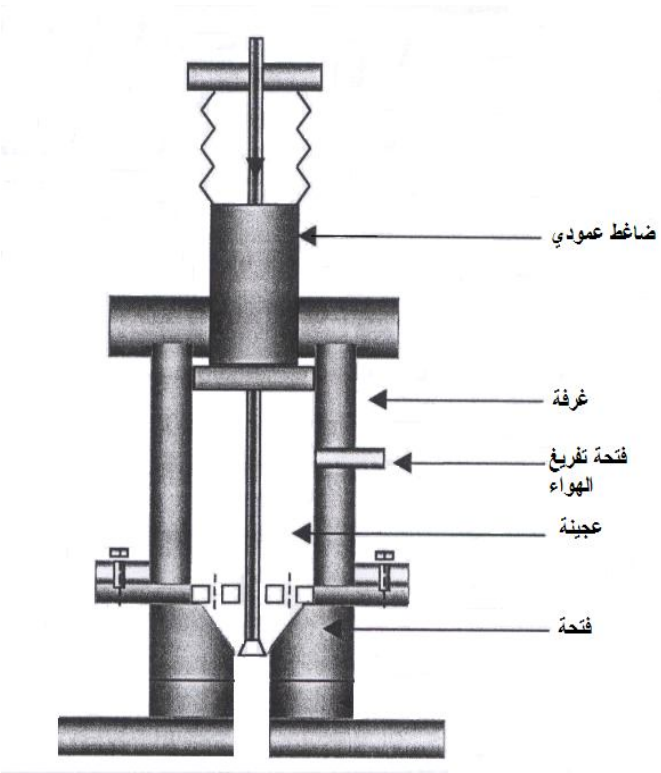
1.IV. تحضيـــر المسانـــد:

الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند ملخصة في الشكل (1-IV)، حيث نقوم في البداية بمعالجة مسحوق الكاولان عند 500°C للتخلص من نسبة الماء المشكلة للكاولان ثم نقوم بإضافة نسبة معينة من كربونات الكالسيوم لمسحوق الكاولان ونقوم بمزجهما جيدا بوجود الماء، فنحصل على عجينة تفتقد لخواص المرونة وغير قابلة للتشكيل، للتخلص من هذا الإشكال نقوم بإضافة 4% من méthocel و Améjel، وهما مادتين عضويتين تساعدان على تحسين خواص المرونة للعجينة وتجعلها قابلة للتشكيل، بعد تحضير العجينة توضع في كيس بلاستيكي وتغلق جيدا وتترك لمدة 12 ساعة أو أكثر لينتشر الماء في العجينة بشكل جيد، ثم نقوم بتحضير العينات باستخدام طريقة الاستخراج [41-43]، وهذا باستخدام جهاز استخراج أعد خصيصا لهذا الغرض، بعد خروج العينات من الجهاز يتم وضعها على اسطوانات من الألمنيوم تتحرك حركة دائرية ما يسمح للأنابيب بأن تجف بشكل متجانس.

الأنابيب المحضرة في بحثنا هذا هي أنابيب أحادية القناة الشكل (2-IV)، قطرها الخارجي D_{ext}=10mm وقطرها الداخلي D_{int}=6mm، الجهاز المستخدم في عملية الاستخراج موضح في الشكل(IV- 3)، وهو جهاز استخراج ذو ضاغط عمودي، حيث توضع العجينة داخل القالب الذي يملك فتحة خروج في الأسفل، هذه الأخيرة هي التي تحدد أبعاد و شكل الأنبوب المستخرج.



الشكل(IV-1): أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند.



القطر الخارجي D_{ext}=10mm

القطر الداخلي D_{int}=6 mm

الشكل (IV-2): المساند الأنبوبية المحضرة بطريقة الاستخراج.

الشكل (IV-3): جهاز استخراج مرشحات أنبوبية ذو ضاغط عمودي.

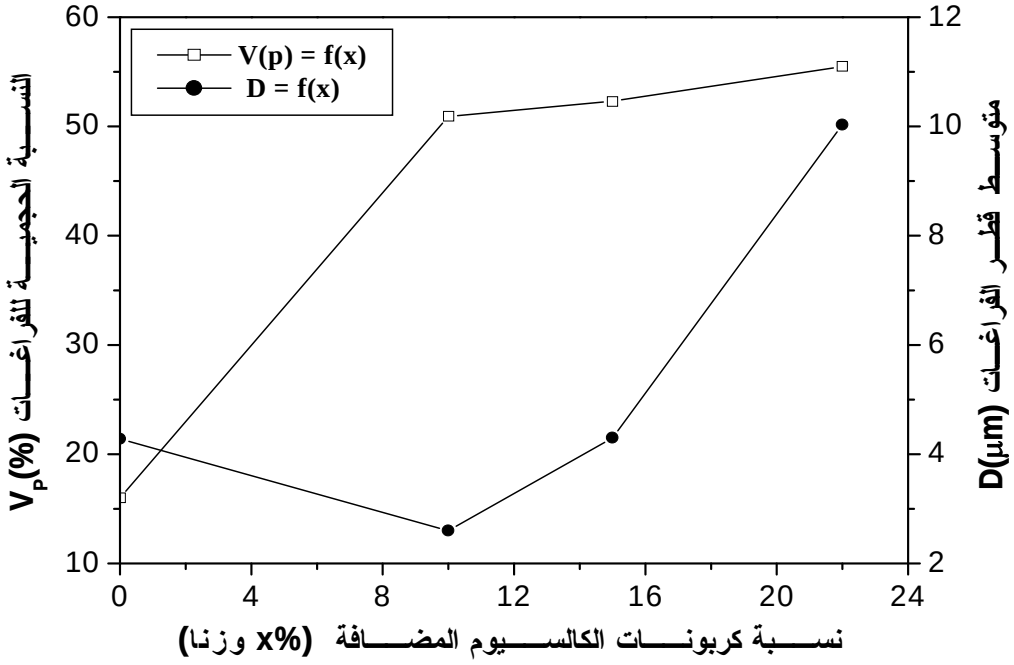
IV .2. دراســـة تأثير إضافة كربونات الكالسيوم في خصائص المسانـــد :

IV .1.2. النسبـــة الحجميـــة ومتوســـط قـــطر المسامـــات:

بعد تحضير العينات حسب الطريقة المشار إليها سابقا ومعالجتها عند درجة حرارة 1300°C، تم قياس نسبة ومتوسط قطر المسامات في هذه العينات، وهذا باستعمال جهاز البوروزيماتر من نوع: (Porosimetre à mercure(Micromeritics Autopore II 9220)) فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (IV-1) والموضحة على الشكل (IV-4).

الجدول (IV-1): النسبة الحجمية و متوسط قطر الفراغات تبعا للنسبة الوزنية المضافة من($CaCO_3$).

نسبة كربونات الكالسيوم	النسبة الحجمية للمسامات V_P(%)	متوسط قطر المسامات D (µm)
0	16	4.28
10	50.91	2.60
15	52.31	4.30
22	55.49	10.03



الشكل (IV-4) :تغير النسبة الحجمية و متوسط قطر المسامات تبعا للنسبة الوزنية المضافة من $CaCO_3$.

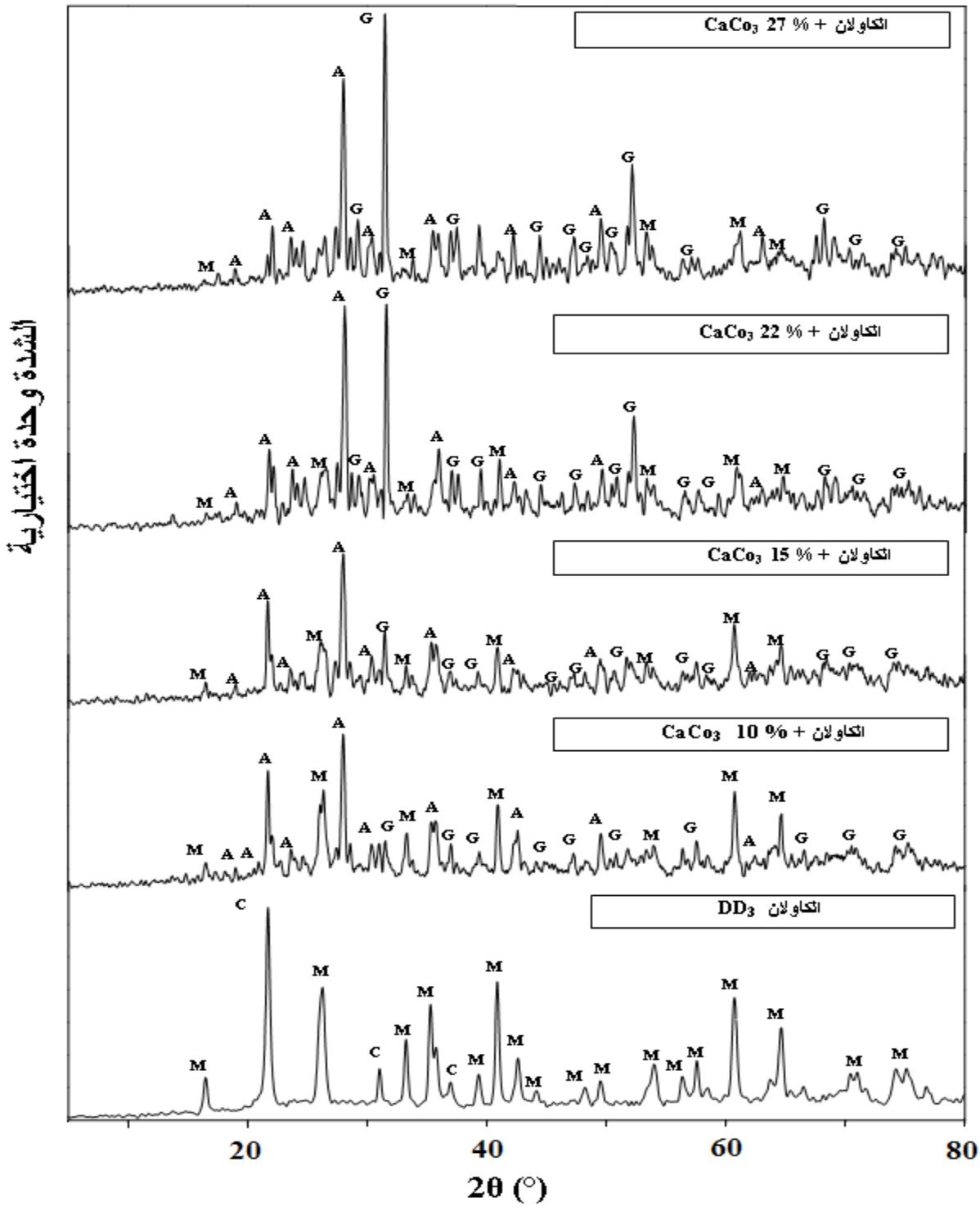
من الشكل نسجل تحسنا كبيرا في نسبة ومتوسط قطرالمسامات عند إضافة كربونات الكالسيوم للكاولان. العينات التي لم تضف لها كربونات الكالسيوم نسجل نسبة لحجم الفراغات تقدر ب: (V_P=16%) وهي نسبة ضعيفة وهذه العينات لا تصلح لتكون مساند، أما في العينات المكونة من

كربونات الكالسيوم والكاولان نسجل نسبة حجم المسامات تزيد على (50%) وهي نسبة جيدة، ومنه فان إضافة كربونات الكالسيوم للكاولان ساعدت على تحسين نسبة الفراغات.

الملاحظة الثانية التي نسجلها هي ارتفاع نسبة حجم المسامات مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم، وهذا سلوك متوقع لأن تفكك كربونات الكالسيوم وتفاعلها مع الكاولان أثناء المعالجة الحرارية يؤدي إلى خروج غاز ثاني أكسيد الكربون مخلفا فراغات في العينة، وتستمر النسبة الحجمية للفراغات في الزيادة إلى أن تصل إلى قيمة قصوى تتعدي (55%) ودلك عند إضافة (22%) وزنا من كربونات الكالسيوم، وعلى العموم فان النسبة الحجمية للفراغات مقبولة حيث لا تقل عن 49%. أما بخصوص متوسط قطر المسامات فانه يسلك نفس سلوك النسبة الحجمية حيث يقدر ب (2.6µm) في العينات التي تحتوي على (10%) وزنا من كربونات الكالسيوم، ويستمر متوسط قطر الفراغات في الزيادة إلى أن يصل إلي قيمة (10µm) في العينات التي تحتوي على 22% وزنا من كربونات الكالسيوم.
مما سبق يمكننا أن نستنتج بأن إضافة كربونات الكالسيوم للكاولان ساعدت على تحضير مساند ذات خصائص جيدة، ذلك لأنها تملك نسبة فراغات عالية و متوسط قطر جيد.

2.2.IV. تحديـــد الأطـــوار المتشكلـــة في العينـــات:

التحليل الكيفي باستخدام الأشعة السينية للعينات المحضرة بنسب وزنية مختلفة من كربونات الكالسيوم ، سمح بالحصول على مخططات الانعراج الموضحة في الشكل (5-IV).
نلاحظ من الشكل (5-IV) أن معالجة الكاولان (DD3) عند درجة حرارة 1200°C يؤدي إلى تشكل طور الميليت وطور الكريستوباليت،الا أن اضافة نسب معينة من كربونات الكالسيوم يؤدي إلي ظهور أطوار جديدة تتمثل في الأنورثيت (Anorthite) و الجيلينيت (Ghelinite)، حيث نلاحظ أنه عند إضافة (10%) وزنا من كربونات الكالسيوم للكاولان تقل شدة و عدد الخطوط التابعة للميليت بنسبة كبيرة وفي نفس الوقت يظهر عدد معتبر من الخطوط التابعة ل الجيلينيت و الأنورثيت، غير أن خطوط هذا الأخير تمتاز بشدة معتبرة، ومع زيادة النسبة المضافة من كربونات الكالسيوم تزداد شدة الخطوط التابعة للأنورثيت و الجيلنيت، عند إضافة النسبة (22%) نلاحظ أن شدة خطوط هذين الطورين تتساوى، لكن عند إضافة النسبة (27%) تصبح شدة خطوط الجيلينيت أعلى من شدة خطوط الأنورتيث.



الشكل (IV- 5): طيف انعراج الأشعة السينية يوضح الأطوار المتشكلة في عينات الكاولان المضاف إليها نسب معينة من كربونات الكالسيوم والمعالجة عند 1200°C.

حيث M: الميليت - بطاقة رقم: 0776- 15. C: الكريستوباليت - بطاقة رقم: 1425- 39

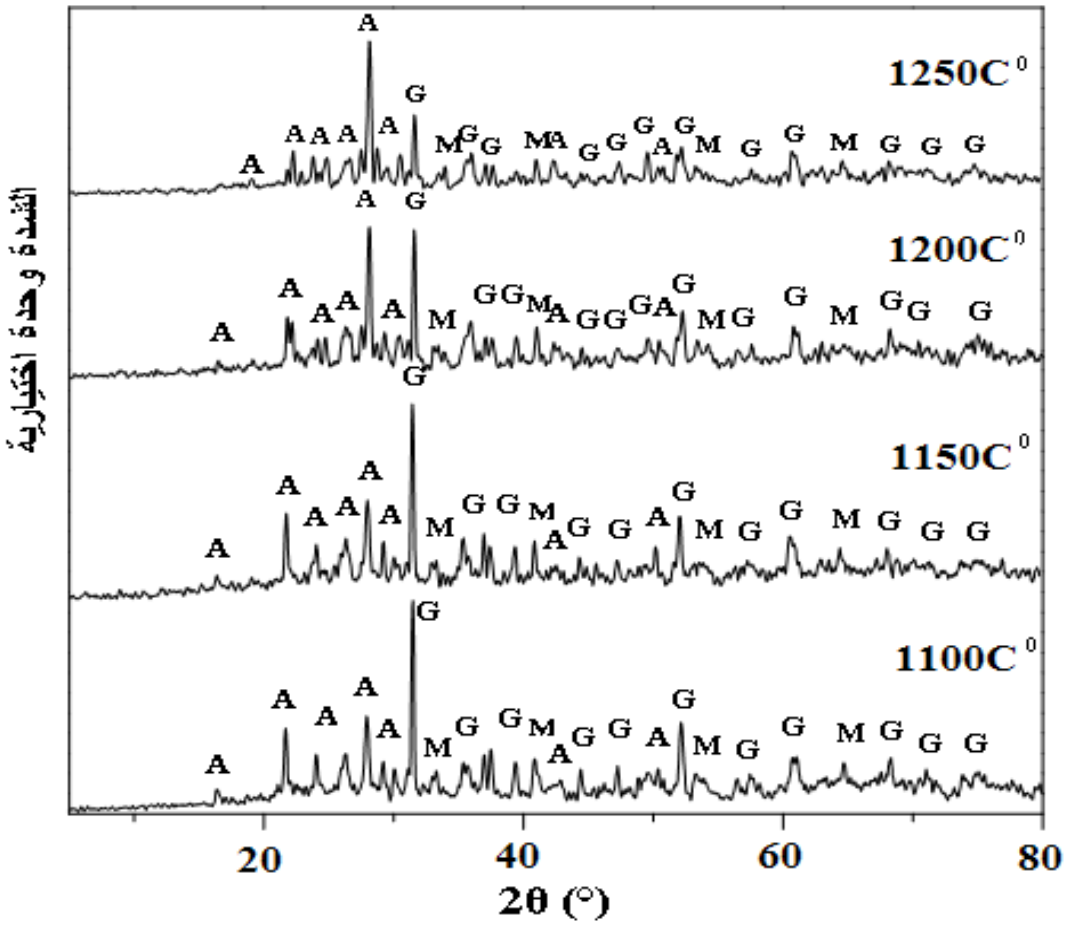
A: الأنورثيت - بطاقة رقم: 1446-41. G: الجيلينيت بطاقة- رقم: 0755-35

3.IV. دراسة المساند المحضرة انطلاقا من الكاولان + 22% وزنا من كربونات الكالسيوم:

كما أشرنا سابقا فان إضافة نسبة 22% من كربونات الكالسيوم يؤدي إلى خلق نسبة معتبرة من المسامات ذات متوسط قطر معتبر يسمح بنفاذ جزيئات المادة المرشحة، لذلك وقع الاختيار على نسبة 22 % من كربونات الكالسيوم لتحضير العينات ودراستها.

1.3.IV. التحليل بواسطة الأشعة السينية:

يوضح لنا الشكل (IV- 6) طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة من الكاولان+22% وزنا من كربونات الكالسيوم والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة،



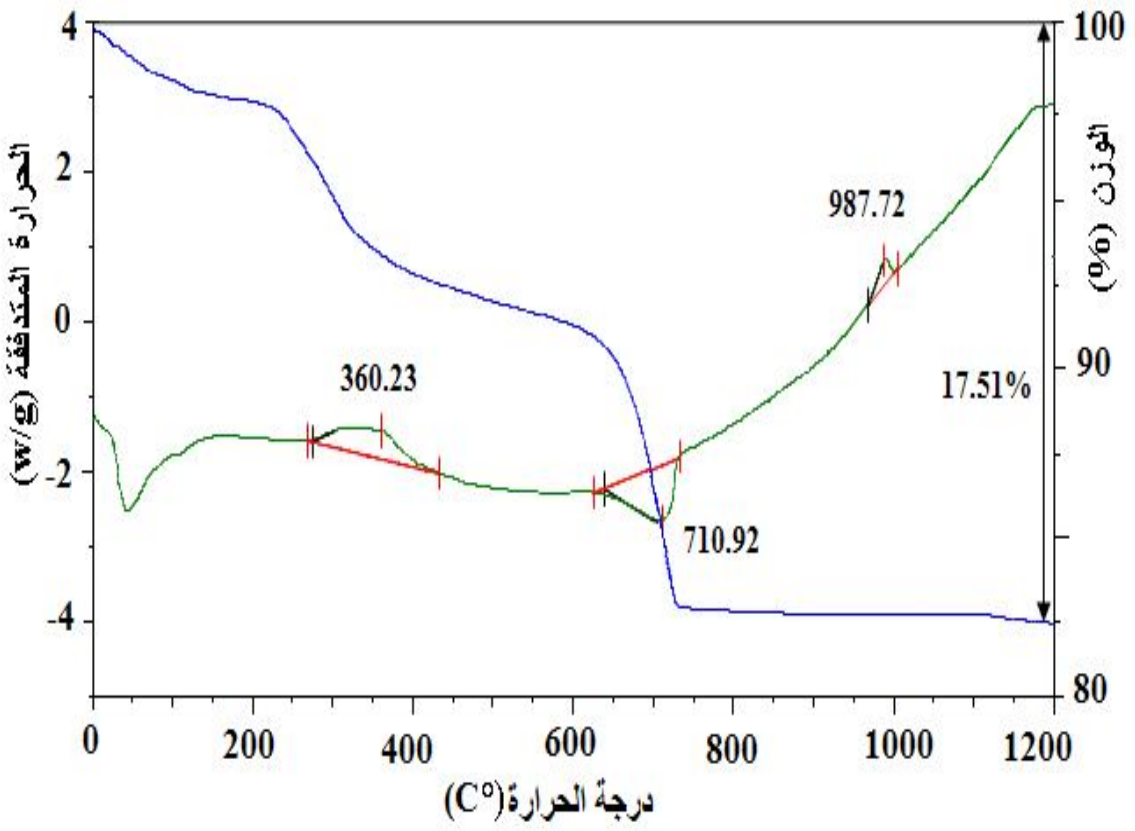
الشكل (IV-6): طيف الأشعة السينية لعينات الكاولان+22% وزنا من كربونات الكالسيوم

حيث: G الجيلينيت، A الأنورثيث ، M الميليت.

الملاحظة الأولى التي نسجلها هي وجود ثلاثة أطوار وهي: الأنورثيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) و الجيلينيت ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) و الميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$)، طور الأنورتيث (Anorthite) تكون نسبته ضعيفة عند 1100°C مقارنة مع طور الجيلنيت (Ghlinite)، ومع زيادة درجة الحرارة تزداد نسبة الأنورتيث وتنخفض نسبة الجيلنيت، حيث أنه عند 1250°C يصبح طور الأنورتيث هو الغالب.

2.3.IV. التحليل الحراري:

يسمح لنا التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الكتلي(TGA) بمعرفة التحولات الحاصلة في العينة أثناء المعالجة الحرارية، نتائج تحليل العينات المحضرة من الكاولان + 22% وزنا من كربونات الكالسيوم موضحة في الشكل (IV-7).



الشكـــل (IV-7): التحليل الحراري لعينة من الكاولان+22% وزنا من $CaCO_3$.

نلاحظ من الشكل أن نسبة الضياع الكتلي الكلي في العينة المعالجة عند الدرجة 1200°C يقدر بحوالي (18%) وهي تمثل مجموع نسبتي ماء الرطوبة واحتراق المواد العضوية المضافة وخروج ثاني أكسيد الكربون، كما نلاحظ على المنحنى حدوث أربع تفاعلات، تفاعلين ناشرين للحرارة وتفاعلين ماصين للحرارة ، أول تفاعل يحدث في حدود 50°C ويعود لخروج ماء الرطوبة ويخلف ضياع للكتلة يقدر بحوالي(2.5%) وزنا، أما التفاعل الثاني فهو تفاعل ناشر للحرارة وهو ناتج عن احتراق المواد العضوية المضافة ويقع في حدود 360°C [39]، التفاعل الثالث هو تفاعل ماص للحرارة ويقع في حدود 710°C، وهو يدل على تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون الذي يخلف خروجه تشكل المسامات في العينة، أما التفاعل الأخير و هو تفاعل ناشر للحرارة ويقع في حدود 988°C فيدل على بداية تشكل الميليت [16].

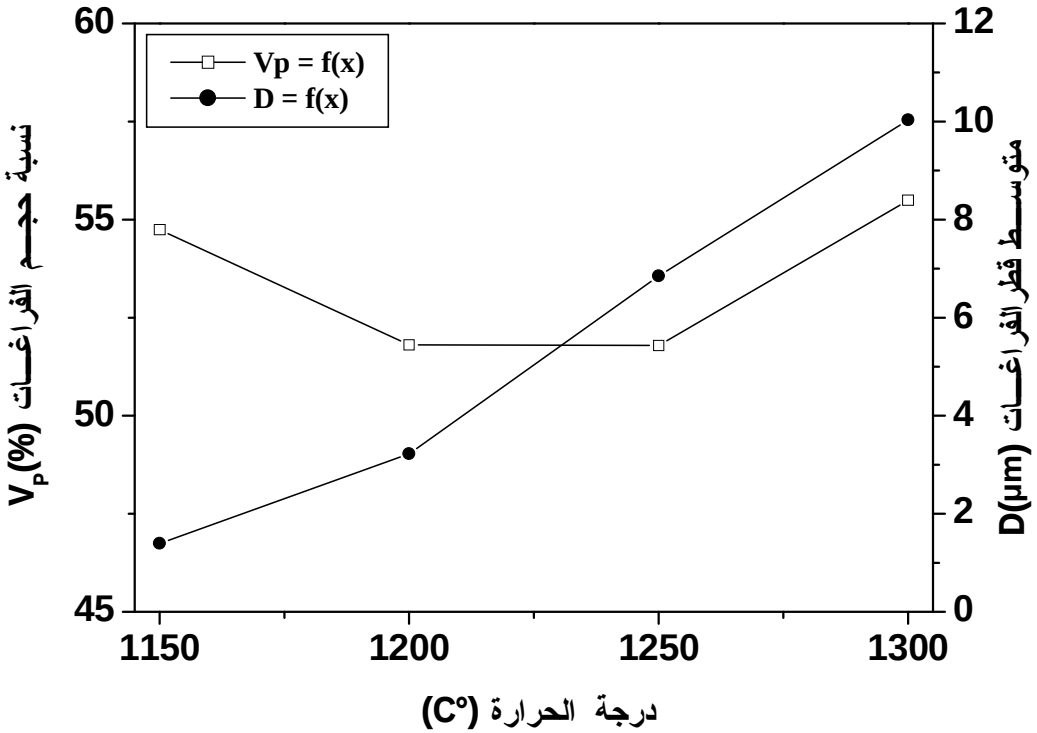
3.3.IV. قيـــاس النسبة الحجمية وأبعاد المسامـــات:

للحصول على مساند ذات نوعية رفيعة يجب إعطاء أهمية كبيرة لتوزيع أبعاد المسامات ونسبتها، حيث تلعب هده الأخيرة دورا مهما في عملية الترشيح، إذ يجب أن تكون لها قيم تتناسب مع نوع الشريحة التي يتم وضعها على المسند، لأنه إذا كانت المسامات كبيرة فهي تشكل عيبا كبيرا يؤثر على الخصائص الميكانيكية للمسند [44]، كما يحتمل انسدادها عند تنصيب الشريحة، أما إذا كانت صغيرة فهي تعيق النفاذية و بالتالي تقلل من فعالية المرشح، كما أن لتوزيع أبعاد الفراغات أهمية كبرى لأنه يسمح بالتحكم بنوعية الجزيئات المرشحة.

النتائج المحصل عليها بواسطة جهاز قياس الفراغات الزئبقي للعينات المحضرة من الكاولان+22% وزنا من كربونات الكالسيوم والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة مدونة في الجدول (IV-2) و ممثلة في الشكل (IV-8)، حيث نلاحظ أن العينات المعالجة عند 1150°C بها نسبة مسامات تقدر بحوالي (54.7%) ومتوسط قطر يقدر بحوالي (1.39µm)، ومع ارتفاع درجة الحرارة تنخفض نسبة المسامات ويزداد متوسط قطرها وهذا راجع لتكثف المادة ونمو المسامات الكبيرة على حساب الصغيرة، لكن عند 1300°C نسجل زيادة في نسبة المسامات وربما يعود هذا لزيادة نسبة الأنورثيت على حساب الجيلينيت وهو ما لاحظناه على الشكل (IV-6).

الجدول (IV-2): تأثير درجة الحرارة في النسبة الحجمية للمسامات $V_P(\%)$ و متوسط قطرها.

درجة حرارة المعالجة (°C)	النسبة الحجمية للمسامات $V_P(\%)$	متوسط قطر المسامات D(µm)
1150	54.7	1.39
1200	51.8	3.22
1250	51.8	6.84
1300	55.5	10.03



الشكل (IV- 8): تأثير درجة الحرارة في نسبة ومتوسط قطر الفراغات.

IV.4.3. نمـــط توزيـــع الفراغـــات:

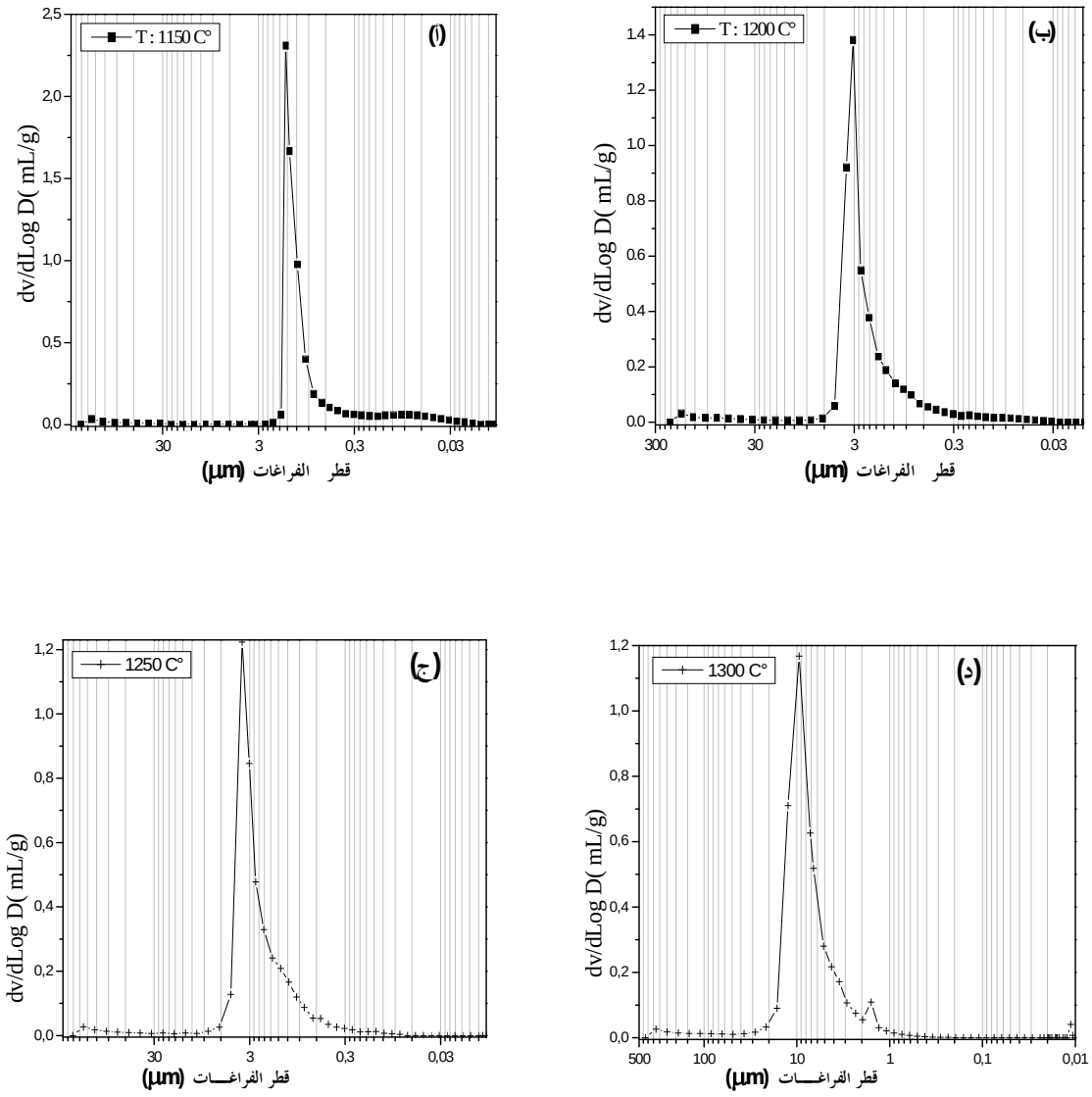
في الحالة العامة هناك ثلاثة أنماط لتوزيع الفراغات، توزيع أحادي (ت.أ) أو توزيع ثنائي (ت.ث) أو توزيع متعدد (ت.م) [39].

ففي الصنف الأول من التوزيع وهو التوزيع الأحادي يكون التمثيل البياني لهذا التوزيع عبارة عن منحنى غوصي واحد (قمة واحدة)، وكلما قل عرض المنحنى أي كلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقا كان التوزيع أحسن [39]، فالمجال الضيق يعني أن الفراغات لها أبعاد متقاربة أي هناك تجانس في التوزيع، وهذا النمط من التوزيع مهم جدا و مرغوب فيه سواء في الشرائح أو في المساند، ويكتسي أهميته أكبر في الطبقات الرقيقة لأنها هي التي تتحكم في عملية الفصل و درجة الانتقائية، فكلما كانت الفراغات متجانسة كانت لها عتبة قص دقيقة ومستوى فصل محدد. فعلى سبيل المثال، إذا كان لدينا محلول به عدة أصناف من الجزيئات ذات أحجام مختلفة وأردنا تمرير نوع معين من الجزيئات وفصل الباقي فمجال توزيع الفراغات هو الذي يتحكم في درجة الفصل، فإذا كان المجال واسعا كان مجال التمرير واسعا أيضا أي أن المحلول الذي تم ترشيحه به عدة أصناف من الجزيئات بنسب متغيرة، وإذا كان المجال ضيقا فعدد الأصناف المرشحة ينخفض ونسبتها في المحلول المرشح تزداد.

الصنف الثاني من التوزيع هو التوزيع الثنائي (ت.ث)، ويكون التمثيل البياني لهدا التوزيع عبارة عن زوج لمنحنى غوص (وجود قمتين) وهذا التوزيع يدل على وجود مجالين لتوزع أبعاد المسامات، ومثل هذا التوزيع للفراغات غير مرغوب فيه في المساند و في الشرائح.

الصنف الثالث من التوزيع هو التوزيع المتعدد (ت.م)، ويكون التمثيل البياني لهدا التوزيع عبارة عن مجموعة من المنحنيات الغوصية المتتابعة أو المتداخلة فيما بينها، وهذا التوزيع يدل على وجود عدة أنواع من الفراغات وهو غير مرغوب فيه على الإطلاق.

انطلاقا من الشكل (IV- 9) الذي يوضح نمط توزيع المسامات في المساند المحضرة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة يمكننا القول أن نمط التوزيع في العينات المحضرة هو توزيع أحادي.



الشكـــل (IV-9): نمط توزيع المسامات في العينات.

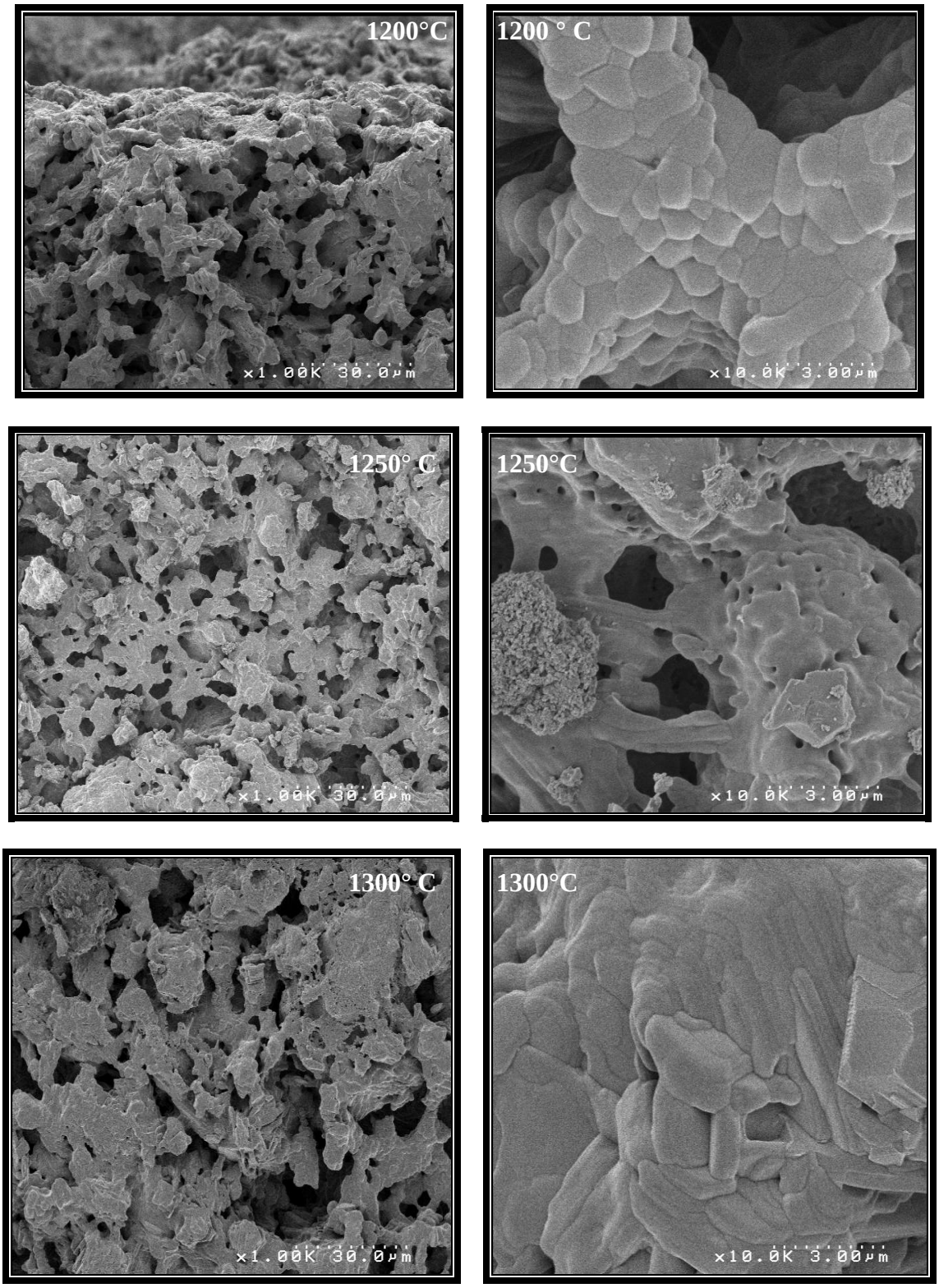
5.3.IV. البنيـــة المجهرية:

يبين لنا الشكل (IV-10) صور بالمجهر الالكتروني الماسح لسطح ومقاطع في مجموعة من العينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة وكما تبينه الصور فجميع العينات بها نسبة معتبرة من الفراغات ذات توزيع و أبعاد متجانسة، كما نلاحظ عند الدرجة 1200°C التحام الحبيبات ببعضها بواسطة الحدود الحبيبية ما يعبر عن بداية عملية التلبيد.

عند الدرجة 1300°C، نلاحظ حدوث التحام أكثر للحبيبات المتجاورة وتغير شكلها وزوال الفراغات الصغيرة الحجم التي تلتحم هي الأخرى مشكلة فراغات أكبر.

المعالجة الحرارية تولد نمو الحبيبات لاندماج الصغيرة مع الكبيرة مولدة حبيبات أكبر و فراغات أكبر.

الملاحظة الهامة الأخرى التي نسجلها هي غياب العيوب المجهرية كالشقوق.



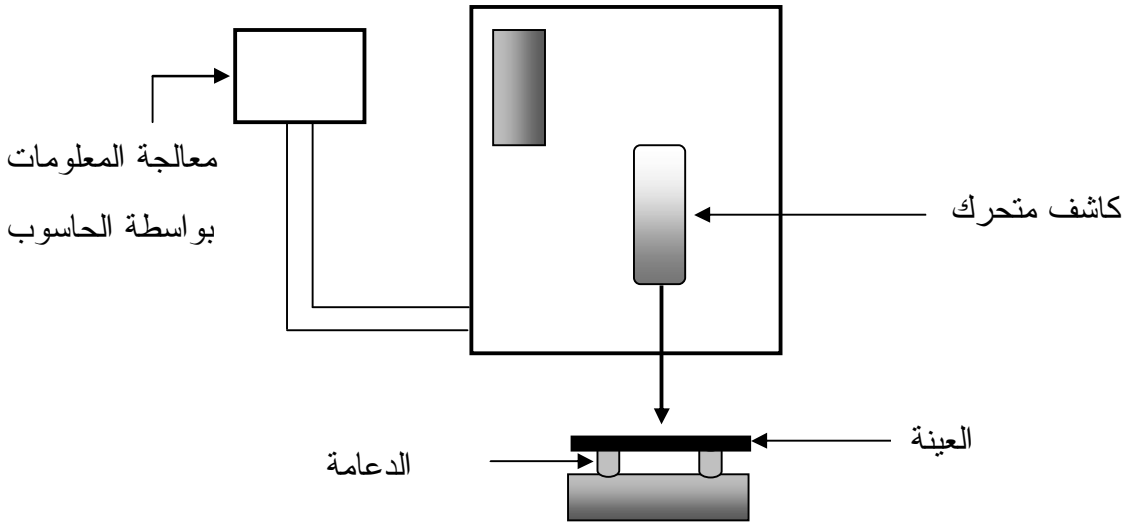
الشكل (IV-10): صور بالمجهر الالكتروني الماسح لمجموعة من العينات.

6.3.IV. الخصائـــص الميكانيكيـــة:

1.6.3.IV. اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط:

تكتسي الخصائص الميكانيكية أهمية قصوى بالنسبة لأية عينة خزفية، فهي عامل مهم لتحديد نوعيتها وجودتها. تتميز الخزفيات في درجات الحرارة المنخفضة بغياب مجال اللدونة وامتلاكها لمعامل مرونة مرتفع، وهذا بسبب قوة رابطتها الكيميائية، هذه الأخيرة لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما هو الحال في المعادن، لذالك فالخزفيات بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها) [4].

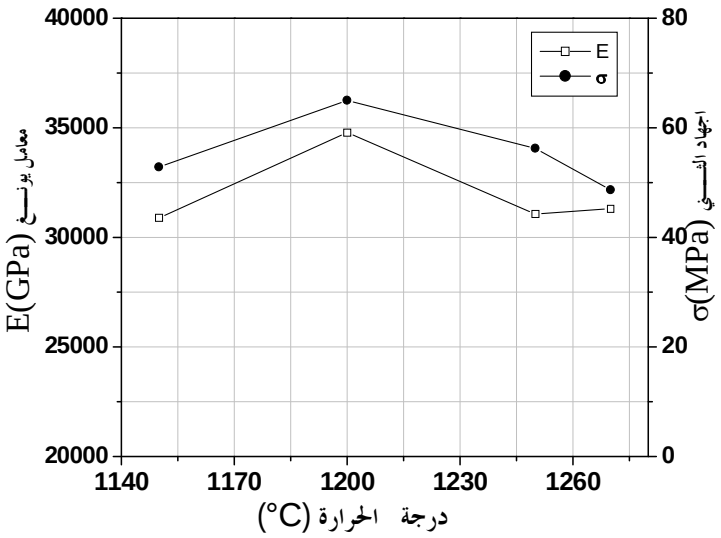
لمعرفة بعض الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة تم إجراء اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط على عينات لها شكل متوازي المستطيلات وأبعادها معروفة. يوضح لنا الشكل(11-IV) مخطط مبسط للجهاز المستعمل. نتائج الاختبار مدونة في الجدول (3-IV) وممثلة في الشكل (12-IV).



الشكل (IV -11): رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار الثني.

الجدول (IV-3): الخصائص الميكانيكية لعينات خزفية معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	النسبة الحجمية للفراغات (Vp%)	إجهاد الثني الأعظمي σ_f (MPa)	معامل يونغ E(MPa)	التشوه النسبي ألأعظمي (K%)
1150	54.7446	52.828	30881	0.21462
1200	51.8052	64.993	34783	0.26220
1250	51.7926	56.230	31062	0.24394
1270	51.8514	48.664	31313	0.18608



الشكل (IV-12): الخصائص الميكانيكية لعينات خزفية معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

انطلاقا من النتائج السابقة نلاحظ أنه بين الدرجتين 1150°C و 1200°C يكون هناك انخفاض في النسبة الحجمية للمسامات، يرافقه ارتفاع في قيمتي اجهاد الثني و معامل يونغ أي أنه هناك زيادة في المقاومة الميكانيكية للمادة، ما يدل على أن القطعة الخزفية اكتسبت صلابة نتيجة التكاثف بفعل المعالجة الحرارية. بعد الدرجة 1200°C نلاحظ استقرار في النسبة الحجمية للمسامات وزيادة في أبعادها بشكل ملحوظ حيث انتقل متوسط قطر المسامات من 3.22µm عند الدرجة 1200°C إلى 6.84µm عند الدرجة 1250°C إلى 10µm عند الدرجة 1300°C وهذا ما أدى إلى الانخفاض الطفيف في قمتي إجهاد الثني و معامل يونغ.

الـــفـــصل الخامـــس

تحضيـــر ودراســـــــة الشرئح الميكرونيـــة

1.V. مقـــدمـــة:

سنتطرق في هدا الفصل لتحضير ودراسة و تطبيقات الشرائح الميكرونية المحضرة من مادة الزيركونيوم (ZrO_2)، والتي يتم وضعها علي مساند محضرة من مادة الكاولان.

2.V. تحضير الشرائح الخاصة بالتنقية المكر ونية (MF):

1.2.V. اختيار المسند:

إن الشريحة لوحدها غير قادرة علي تحمل الضغط المطبق عليها أثنـــاء الترشـــيح، لـــذلك يجـــب وضعها علي مسند يوفر لها الحماية اللازمة، و من هنا فان عملية اختيار المسند تكتسي أهميـــة بالغـــة تبعا للخصائص التي يتميز بها، كالنسبة الحجمية للمسامات وأبعادها و كـــذا خصائصـــه الميكانيكيـــة، انطلاقا من هذه المعطيات قمنا باختيار مساند أنبوبية محضرة بطريقـــة الاســـتخراج ومعالجـــة عنـــد: 1250°C و 1300°C و يبين لنا الجدول (V-1) أهم خصائص هذه المساند.

الجـــدول (V-1): بعض خصائص المساند المستخدمة لوضع الشرائح.

درجة حرارة المعالجة (C°)	نسبة الفراغات Vp(%)	متوسط قطر الفراغات D(µm)	إجهاد الثني σ_f(MPa)	معامل يونغ E(MPa)
1250	51.79	6.85	56.23	31062
1300	55.5	10.03	-	-

2.2.V. المادة الأولية:

قمنا باختيار مادة أكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) لتحضير الشرائح وذلك راجع لاســـتقرارها الكيميـــائي الجيد كونها تقاوم الاوساط الحمضية والقاعدية [45]، مادة أكسيد الزركنيوم المستعملة قدر متوسط قطر حبيباتها بحوالي 0.6 µm .

3.2.V. الخطوات المتبعة في تحضير الشرائح:

يمكن تلخيص الخطوات المتبعة في تحضير الشرائح الميكرونية في الشكل (1-V) وهي كالتالي:

- إضافة 10g من مسحوق أكسيد الزيركونيوم إلي 60ml من الماء المقطر ثم القيـــام بعمليـــة خلـــط جيد.

- إضافة 30% وزنا من محلول ((alcool Poly vinyle (APV) ، ثم الخلط الجيد لمدة 12 ســـاعة أو تزيد حتى الحصول على محلول معلق متجانس.

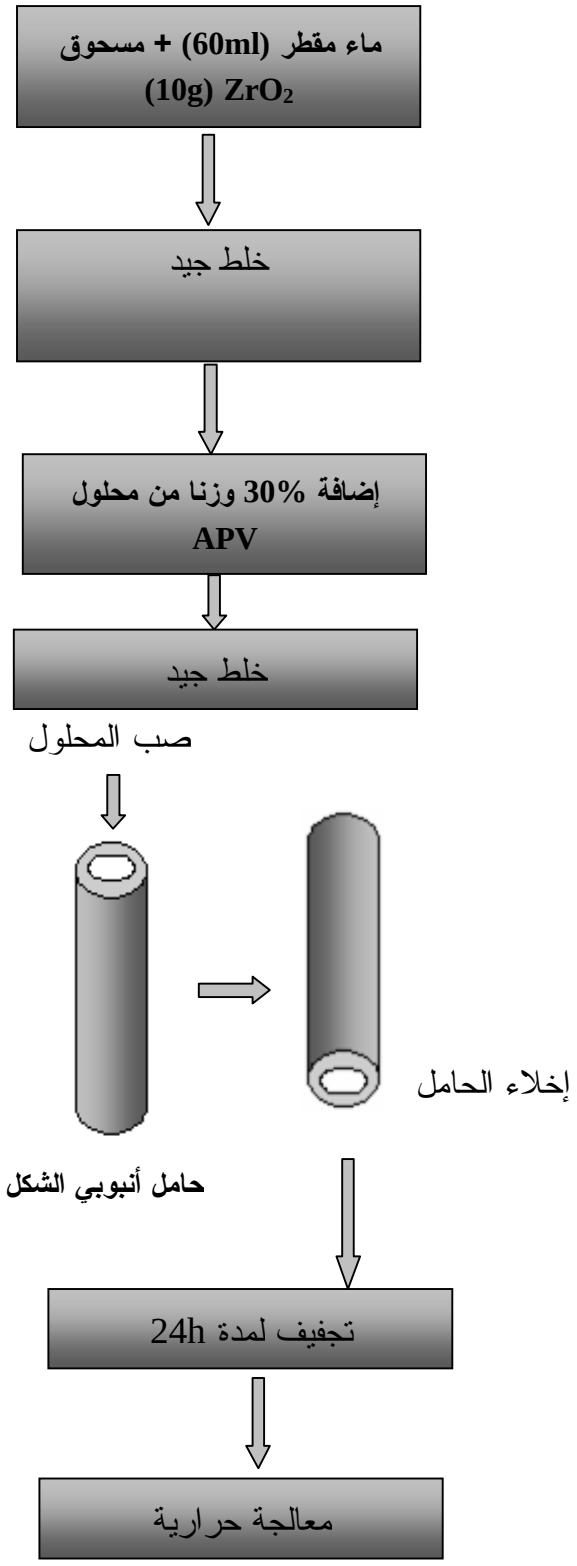
- صب المحلول داخل الأنبوب (حامل الشريحة) ويترك لمدة زمنية معينة بعد ذالك يتم إخلاء الأنبوب ويترك لمدة يوم كامل حتى يجف لتتم بعد ذالك المعالجة الحرارية.

4.2.V. المعالجة الحرارية:

نقوم بمعالجة الشريحة في درجة حرارة أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة المسند، وهذا حتـــى لا تتغير خواص هذا الأخير وذلك وفق المخطط التالي:

$$25C° \xrightarrow{3C°/min} 250\ C° \xrightarrow{5C°/min} 1050\ C°$$

اخترنا سرعة التسخين الأولى 3°C/min حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كليا مـــن العينة دون إحداث تشققات في الشريحة نظرا لسمكها الضعيف.

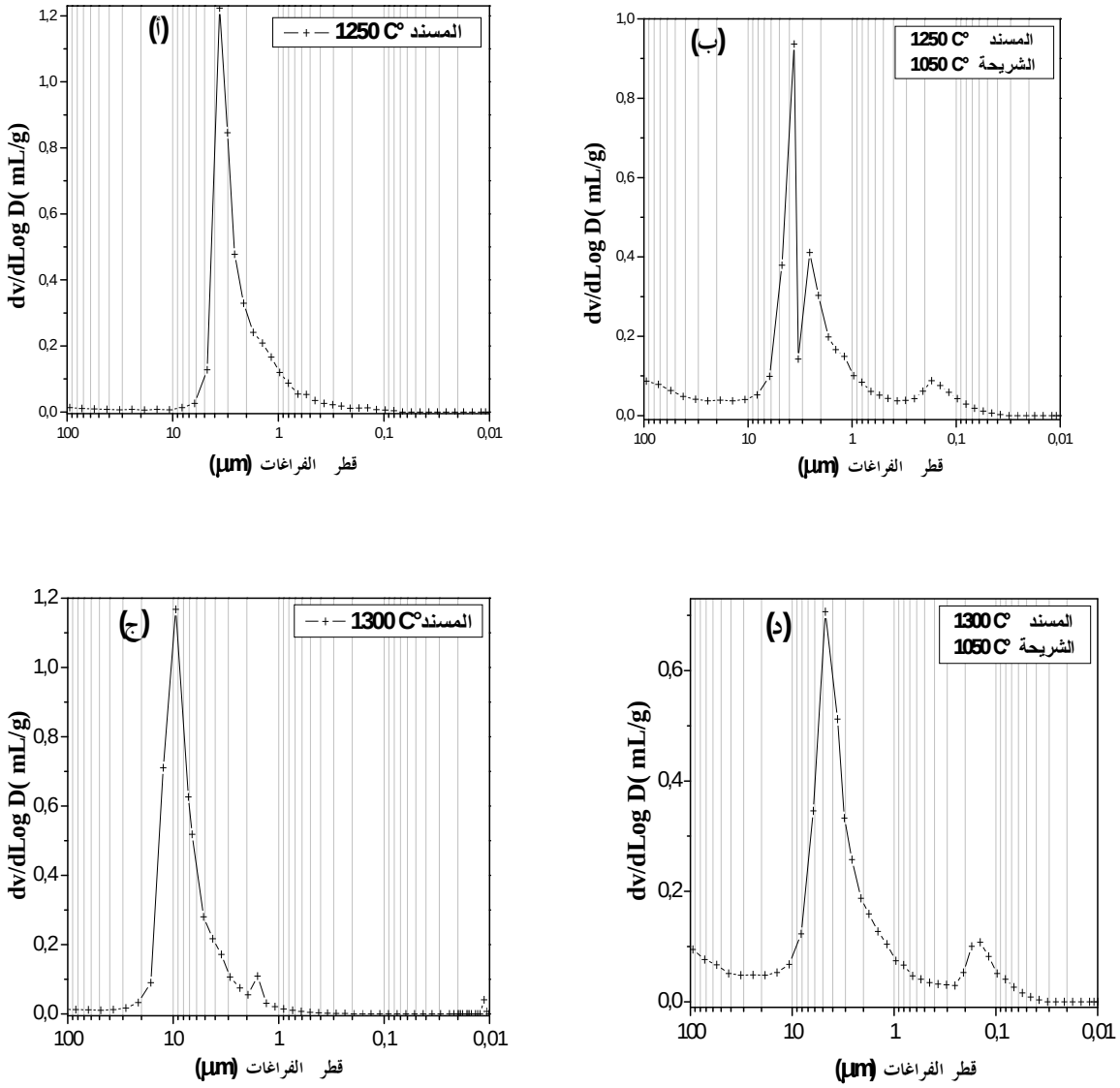


الشـــكل (V-1): أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح.

3.V. دراسة الشرائح الميكرونية:

1.3.V. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة:

باستخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي تمكننا من معرفة متوسط قطر المسامات للشرائح المحضرة، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (V-2). حيث يمكننا أن نقدر متوسط قطر مسامات الشريحة بحوالي (0.2 µm).



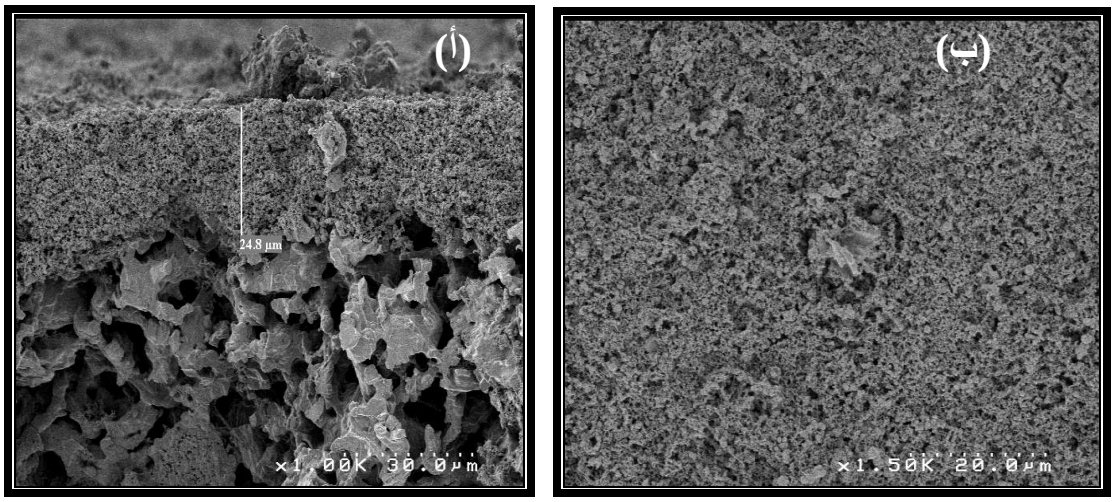
الشكل (V-2): نمط توزيع الفراغات في: أ+ج المسند، ب+د المسند و الشريحة.

عند درجتي حرارة 1250°C و 1300°C علي التوالي.

2.3.V. البنيـــة المجهرية للشريحـــة:

بعد تحضير الشرائح تمت ملاحظتها بالمجهر الالكتروني. يوضح الشكل (3-V) مظهر عام لسطح الشريحة ومقطع في الشريحة و حاملها معا.

كما تبينه صور المجهر الالكتروني فسطح الشريحة متجانس وخالي من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة و العيوب المجهرية. أما صور مقاطع العينات فتظهر لنا كذالك وجود تجانس في سمك الشرائح المحضرة والذي قدر بحوالي 25µm.

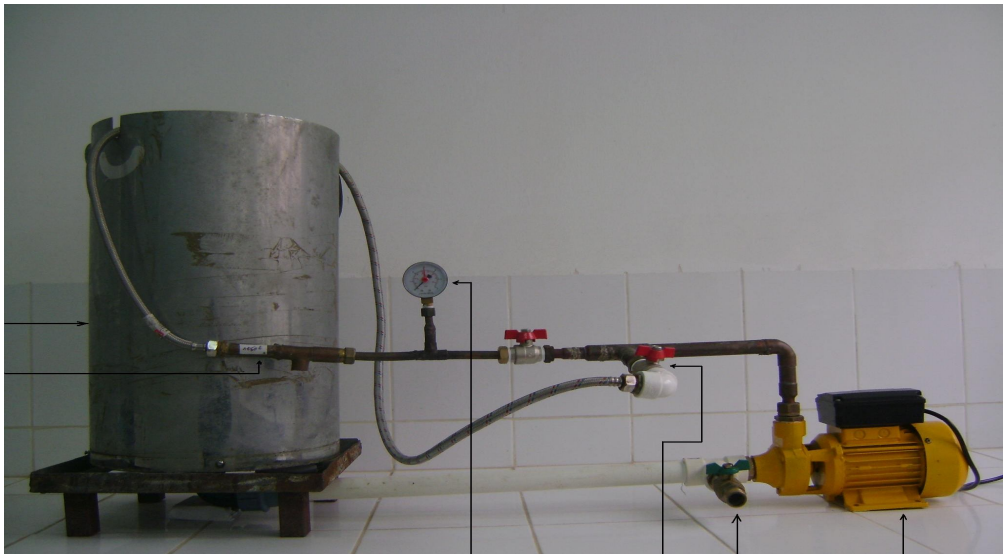


الشكل (V- 3): البنية المورفولوجية للشرائح المعالجة عند 1050C° و مساند معالجة عند 1250 C°: أ- سطح الشريحة، ب- مقطع عرضي في المسند + الشريحة.

3.3.V. اختبـــــار النفاذيـــــة:

إن الهدف من إجراء اختبار النفاذية هو معرفة مدى فعالية المرشحات المحضرة وحساب معامل نفاذيتها. يوضح الشكل (V- 4) رسم تخطيطي للتركيبة المستعمل في اختبار النفادية، حيث أن جريان السائل يؤمن بواسطة مضخة وقيمة الضغط يتم التحكم فيها بواسطة حنفيتين.

قبل إجراء الاختبار قمنا بوضع العينات في الماء المقطر لمدة 24 ساعة، للوصول إلي استقرار التدفق في أقرب وقت ممكن [44]، والماء المستعمل في الاختبار هو الماء المقطر.

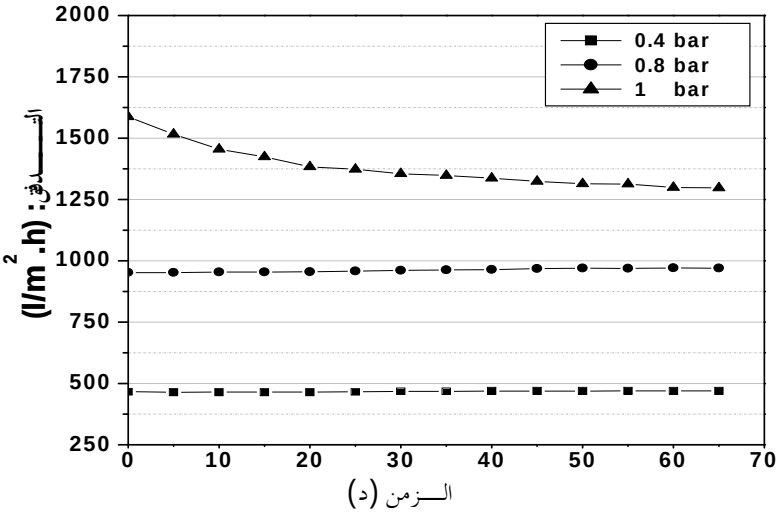


الشكل (V- 4): رسم تخطيطي مبسط يوضح التركيبة المستعملة في اختبار النفادية.

1. مضخة 2. حنفية تفريغ الخزان 3. حنفية التحكم بالضغط
4. مانومتر 5. شريحة الترشيح 6. خزان الماء

1.3.3.V. دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن:

بعد تحقيق التركيب الموضح في الشكل (V-4)، قمنا بقياس تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط، النتائج المحصل عليها مبينة في الشكل (V-5).



الشكل (V-5): تغير التدفق بدلالة الزمن عند قيم مختلفة للضغط.

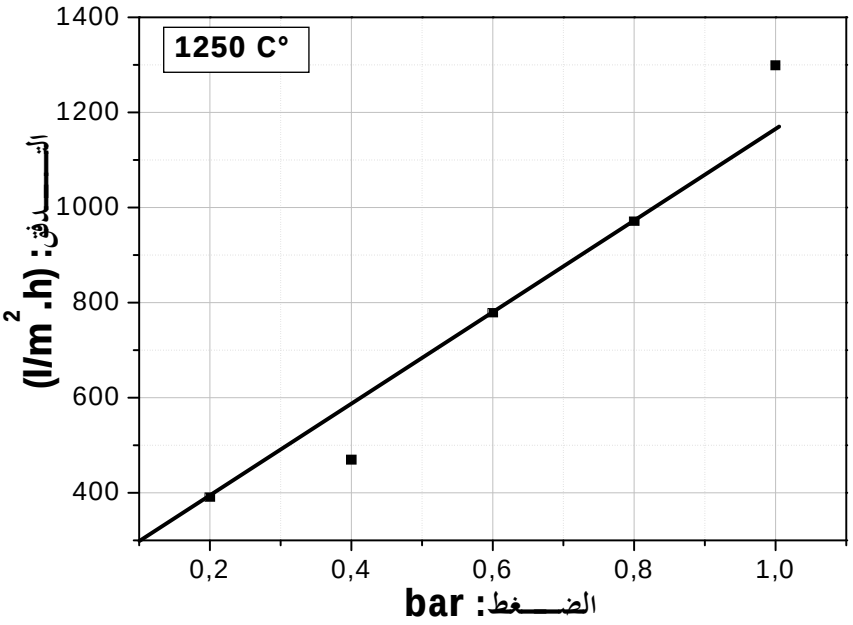
انطلاقا من الشكل (V-5) نلاحظ أن التدفق ينخفض قليلا خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيم معينة، كما نلاحظ زيادة قيمة التدفق بزيادة الضغط، فعند ضغط يساوي 0.4 bar يستقر التدفق عند 470 $l/m^2.h$، ثم ترتفع قيمته إلى 970 $l/m^2.h$ عند ضغط يساوي 0.8 bar، لتصل عند ضغط يساوي 1bar إلي 1297 $l/m^2.h$، وهي قيم مقبولة إذا ما قورنت بالمرشحات الميكرونية التي تقدر نفاذيتها بحوالي: 900 $l/m^2.h$ [44].

V.2.3.3. حســـاب معامـــل النفاذيـــة (K):

كما أشرنا سابقا فان للضغط المطبق على الشريحة تأثير في قيمة النفاذية، فكلما زاد الضغط زادت هذه الأخيرة، ولمعرفة طبيعة هذا التأثير قمنا بإجراء عدة قياسات، النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (V-2) والشكل (V-6).

الجدول (V-2): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

الضغط المطبق (bar)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
التدفق ($l/m^2.h$)	391	470	779	970	1297



الشكل (V-6): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

نلاحظ من الشكل (6-V) أن تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق عبارة عن مستقيم يمر من المبدأ، يمثل ميل هذا المستقيم معامل النفاذية الذي تقدر قيمته بحوالي 955 $l/m^2.h.bar$، وهي قيمة مقبولة [44].

4.V. تطبيقـــات الشرائـــح الميكرونيـــة:

بعدما تعرفنا على بعض خصائص المرشحات كالمسامية و البنية المجهرية و النفادية، سنحاول التعرف علي بعض التطبيقات الخاصة بهذه الشرائح، كقدرتها على توقيف الجزيئات وخفض درجة العكارة، و للتعرف على هذه الخصائص قمنا بترشيح عينتين من المياه ذات درجة عكارة مختلفة مأخوذة من سد العقرم ببلدية قاوس بولاية جيجل، ومقارنة النتائج المحصل عليها بعينات موجهة للاستهلاك مرشحة على مستوى محطة معالجة المياه التابعة لنفس السد، النتائج المحصل عليها موضحة في الجداول التالية:

الجدول (V-3): مقارنة نتائج تحليل عينات ماء سد العقرم بولاية جيجل بعد عملية الترشيح بواسطة المرشحات المحضرة في المخبر و طريقة الترشيح المستعملة في محطة توزيع المياه (يوم 17 ماي 2010).

العينات / الخصائص	ماء غير مرشح اخذ من سد العقرم	ماء مرشح بمحطة التصفية و موجه للاستهلاك	ماء مرشح بواسطة الشرائح الميكرونية
T_R (NTU)	17	4	1
T (° C)	21	21	21
Conductivité (µs/ cm)	378	378	360
PH	7.25	7.20	7.40
D Oxygène (mg/l)	2.65	2.65	3.46
TDS (mg/l)	193.1	194.4	185.7

الجدول (V-4): بعض المقادير المميزة لماء غير مرشح مأخوذة من سد العقرم بولاية جيجل (يوم 13 ماي 2010).

العينات / الخصائص	ماء غير مرشح اخذ من سد العقرم	ماء مرشح بواسطة الشرائح الميكرونية
T_R (NTU)	161	1
T (° C)	21	21
Conductivité (µs/ cm)	383	353
PH	6.94	7.56
D Oxygène (mg/l)	4.74	3.18
TDS (mg/l)	196.3	181.4

انطلاقا من النتائج السابقة يمكننا ملاحظة مدى فعالية الشرائح الميكرونية وقدرتها على خفض نسبة العكارة، ففي العينة الأولى نلاحظ أنها انخفضت من 17 إلي 1 باستخدام الشرائح الميكرونية بينما تقدر ب 4 بعد الترشيح في محطة توزيع المياه. أما في العينة الثانية فنلاحظ أنه على الرغم من ارتفاع نسبة العكارة قبل الترشيح إلا أن هذا الارتفاع لا يؤثر على فعالية الشرائح، فتنخفض من 66 قبل الترشيح إلى 1 بعد الترشيح.

و من هنا يتضح أن الشرائح الميكرونية لديها قدرة كبيرة علي إيقاف الجزيئات مهما ارتفعت نسبتها في الماء المراد ترشيحه.

خلاصـــــة عـــامـــــــة:

نظرا للمشاكل المطروحة في مجال البيئة خصوصا معالجة المياه، اهتم الباحثون بايجاد الحلول اللازمة، ومن بينها الترشيح بواسطة الأغشية وهو الموضوع الذي حضي بالدراسة المفصلة في هذا العمل.

ولكون المرشحات التي تم تحضيرها تعتمد على الخزفيات كمادة أولية، فقد قمنا في البداية بالتطرق الي دراسة المواد الخزفية وعلى الخصوص مادة الكاولان التي استخدمت كمادة أولية.

كما تعرضنا بالدراسة لمختلف أنواع المرشحات وآليات الترشيح، حيث تصنف الأغشية إلى عدة أنواع حسب آلية الفصل والبنية والشكل، كما نميز عدة مستويات للترشيح بدءا بالتنقية التقليدية ثم الميكرونية التي تفصل الجزيئات التي يتراوح قطرها بين 0.1 و 10 µm، ثم الميكرونية الدقيقة التي تتراوح بين 1 و 100nm، وبعدها النانومترية التي تفصل جزيئات من رتبة النانومتر وفي الأخير الأسموز العكسي، كما يوجد نمطان للترشيح هما المماسي و الجبهي غير أنه في الغالب يتم استخدام الترشيح المماسي لتفادي انسداد مسامات الشريحة.

قمنا في هذا العمل بتحضير ودراسة مساند للشرائح انطلاقا من الكاولان و كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)، هذه الآخيرة هي المسؤولة عن خلق المسامات في العينة أثناء المعالجة الحرارية بسبب خروج ثاني أكسيد الكربون الناتج عن تفكك كربونات الكالسيوم إلى CO_2 و CaO، هذا الأخير يتفاعل مع الميتاكاولان ليشكل طوري الأنورثيت (Anorthite) و الجلينيت (Ghelinite)، و قد وجدنا أن المساند المحضرة انطلاقا من الكاولان المضاف اليه نسبة 22% من كربونات الكالسيوم تتميز بنسبة مسامات عالية تصل إلى 55% و قطر مسامات معتبر يقدر بحوالي (10 µm) عند درجة الحرارة 1300°C، غير أن هذين المعاملين لهما تأثير كبير علي الخصائص الميكانيكية للمساند، وقد وجدنا بأن درجة حرارة المعالجة المناسبة للحصول على مساند جيدة من حيث المسامية والخصائص الميكانيكية هي 1250°C.

بعد تحضير المساند قمنا بوضع شريحة من الزيركونيوم (ZrO_2) يقدر قطر فراغاتها بحوالي (0.2µm) ، وقد تبين أنها ذات نفاذية جيدة (900 $l/m^2.h.bar$)، كما أظهرت قدرة كبيرة علي إيقاف الجزيئات و خفض درجة العكر رغم ارتفاع نسبتها في الماء المراد ترشيحه.

[1] J. M DORLOT, J. P BAILON et J. MASOUNAVE," des matériaux ", Ed. E′col Poly, Montréal, p. 385-405 (1986).
[2] L. ECRAIVAIN," Technique de l'ingénieur ", A. 7290, pp. 1-23 (1986).
[3] J. L. CHERMANT, " les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p. 20-40 (1989).
[4] M. F Ashby et D. R Jones, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143-157 (1991).
[5] J. PHILIBERT, " Recueil de communications ", Deuxième Séminaire des Sciences Des Matériaux, Univ de Constantine, P. 2-16 (1985).
[6] Jean Denape, Techniques de l'ingénieur: Traité Matériaux non métalliques, ″ Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques ″, A2010 et A 2011, Paris, (1996).
[7] G. ALIPRANDI, " Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. Septima, Paris, P.238-260 (1979).
[8] F. Jean-Marie Haussonne, Techniques de l'ingénieur, Traité Electronique : ″Céramiques pour composants électroniques″, E 1820. Paris, (1996).
[9] C. Chaussin et G. Hilly, "Métallurgie", Ed. Dunod, universite du Wisconsin-Madison, pp. 100-300 (1973).
[10] A. JOURDAIN, et F. BENTO-CATIO, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires", Paris, p. 20-40 (1993).
[11] S. CAILLERE, S HENIN et M. RAUTUREAU, "Minéralogie des argiles", Ed Masson, Vol 1, pp. 1-20 (1982).
[12] R.ARTHAR et V. HIPPEL, "Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunod, Paris, pp. 232-234 (1961).
[13] K.TRAORE, Thèse de Doctorat, " Frittage a' base température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
[14] B. SONUPARLAK, M. SARIKAYA and I. A. AKSAY, J. Am. Ceram. Soc., 70 [11] pp. 837-42 (1987).
[15] C. S. ROSS and P. F. KERR, " The kaolin Mineral ", U.S. Geological survery Progress, Nº.165.E (1930).
[16] H. J. PERCIVL, J. F. DUNCAN and P. K. FOSTER, J. Am. Ceram. Soc., 57 [1-2] 37-43 (1977).
[17] A. K. CHAKRABORTY and D. K. GHOSH, J. Am. Céram. Soc., 61 [3-4] 171-173 (1978).
[18] R. M. ORYENSTEIN and D. J. GREEN, J. Am. Céram. Soc., 75 [7] 1899-1905 (1992).

[19] H. ABDIZADEH, " Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation des composites duplex " Institut National Des Sciences Applique De Lyon, France (1997).
[20] E. DORRE, and H. HUBNER., "Alumina Processing, Properties and Applications", Springer-Verlag, 329 Pages, Michigan, (1984).
[20] L. GION, " Aspect Théorique et pratique du Frittage des Oxydes Pures", Extrait de L'industrie céramique ", France, pp. 159-163 (1969).
[22] Jean- Pier BRUN. " Procédés de séparation par membranes. (Transport, Techniques membranaires, Application) ". MASSON, , pp. 1-241, Paris (1989).
[23] Tomas. Adrian Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface". Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).
[24] Jean Louis branlt.," Mémento Technique De L'eau ", Edition du Cinquantenaire, P. 176-220 (1989).
[25] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
[26] Joell Bertrand et all ." Génie De Procédés ". TEC. DOC. Lavoisier, (pp 137-200), Paris (1993).
[27] Alain Maurel, Technique de l'ingénieur , "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application"., J2796, pp. 1-16, (1988).
[28] Alain maurel et al , Technique de l'ingénieur, " Techniques séparatives a` membranes, Considérations théoriques", J 2790, pp. 1-24,(1988).
[29] K. Massoudi Thèse, doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben ali, Maroc (1996).
[30] S. Rakib, M. Sghyar, M. Rafiq, D.Cot, A. Larbot, and L Cot., "Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse 'a base d'arène granitique ". Ann Chins, Sci. Mat, 25, pp.567-576 **(2000).**
[31] A. Belouotek., N. Benderdouche., A. Addou. " Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment" Microporous and Mesoporons Material 85 (2005) 163-168.
[32] J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, Ed Wiley (1974).
[33] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Willey (2004).
[34] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi and A. Gheid. " Kaolin from Djebel Debbagh Mine, Guelma, Algeria". Research Journal of Applied Sciences 2 (4): 435-440, (2007).

[35] Peter A. Ciullo, "Industrial Minerals and Their Uses", Ed Noyes Publications, New Jersey, United States, pp.18-41 (1996).
[36] A. Cuneyt Tas, "Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 701C in Prerefrigerated CaCl2–Gelatin–Urea Solutions", Int. J. Appl. Ceram. Technol., 6 [1] 53–59 (2009).
[37] M. Lopez Granados et all, " Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide", Applied Catalysis B: Environmental 73- 317–326 (2007).
[38] Zishou Zhang et all, " Preparation and characteristics of nano-$CaCO_3$ supported b-nucleating agent of polypropylene", European Polymer Journal 44- 1955–1961(2008).
[39] F. Bouzerara , A. Harabi , S. Achour, A. Larbot., Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures., Journal of the European Ceramic Society- (2005).
[40] Biesheuvel, P.M., A. Nijmeijer and H. Verweij, "Theory of batchwise centrifugal casting". AICHE J., 44, 1914-22 (1998).
[41] P. Maarten Biesheuvel and Henk Verweij, Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and slress. J. of Membrane Science., 1999, 156,141-152.
[42] A.Larbot. " Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology ". Elsevier, pp 119-139 (1996).
[43] B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom.," Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD_2) and calcite mixtures ". Algerian Journal of Advanced Materials 4, 233 (2008).
[44] S. Khemakhem, R.Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot. M. Medhioub, A. Ben Salah, L cot, "New ceramic membranes for tangential waste-water filtration". Desalination, 19-22,167 (2004).
[45] T.Tsuru, S. Wada, S. Izumi, M. Asaeda, "Silica-zirconia membranes for nanofiltration", J of membrane Science. 149, 127-135 (1998).

Résumé :

Ce travail avait pour objectif la réalisation de membranes céramiques. Ces membranes sont constituées d'un support macro poreux revêtu d'une couche destinée à la micro filtration avec un seuil de coupure à 0.2 µm. Le caractère innovant de ce travail réside dans le choix des matériaux céramiques utilisés.

Le support macroporeux a été élaboré par extrusion d'une pate céramique à caractère plastique et le traitement thermique a conditionné à la fois sa résistance mécanique et sa texture poreuse. Le choix de ce matériau naturel est basé sur plusieurs critères : un coût de revient minimal (très abondant), température de frittage inférieure à 1300°C.

Les nouveaux supports de membrane en Kaolin ont été réalisés par extrusion, grâce à une optimisation de la pate céramique et une adaptation du traitement thermique. L'évolution de la morphologie, de la porosité et de la résistance mécanique des pièces façonnés a été suivie en fonction des cycles thermiques imposés, afin de cerner leurs caractéristiques physiques.

Une membrane de microfiltration (0.2 µm) en ZrO2 a été ensuite mise au point et déposée sur des support en Kaolin par la technique de coulage de barbotine.

Les résultats obtenus montrent que ce matériau peut être utilisé comme matière de base pour fabrication d'éléments filtrants de microfiltration ou en tant que support pour des couches fines d'ultra ou de nanofiltration.

Mot clé : filtres, membranes, microfiltration, pores.

ملخــص

خلال هذا البحث قمنا بتحضير مرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية للمياه وهذا انطلاقا من مواد خزفية محلية متوفرة بكثرة في بلدنا.. هذه المرشحات تتكون من حامل(مسند) وضعت علية شريحة أولى خاصة بالتنقية الميكرونية قدر متوسط قطر مساماتها بحوالي 0.2µm.

تم استخدام تقنية الاستخراج لتحضير مساند الشرائح هذه التقنية مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل. بالنسبة لتحضير الشرائح فقد تم استخدام تقنية الصب. العينات المحضرة تمت دراسة بعض خصائصها منها البنية المجهرية والنفاذية والخصائص الميكانيكية والمسامية فمعرفة متوسط قطر مسامات الشريحة مثلا يسمح وبشكل تقريبي بتحديد أبعاد الجزيئات التي يمكن إيقافها وهذا قبل القيام بعملية الترشيح.

كما توصل البحث إلى نتائج مقبولة بينت أن تقنية الأغشية ذات كفاءة في معالجة المياه والتخلص من العكارة.

الكلمات المفتاحية: مرشحات، شرائح، تنقية ميكرونية، مسامات.