

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة منتوري قسنطينة

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

السلسلة:

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الفيزياء

تخصص علوم المواد

شعبة خزفيات

العنوان

تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكاولان (DD2)  
والكالسيت

من طرف

بودايرة بوخميس

أمام لجنة المناقشة:

جامعة قسنطينة	رئيسا	أستاذ	سليمان عاشور
جامعة قسنطينة	مقرا	أستاذ	عبد الحميد حرابي
جامعة قسنطينة	ممتحنا	أستاذ	حسين مرازيق
جامعة قسنطينة	ممتحنا	أستاذ محاضر	صلاح الدين برامة
جامعة قسنطينة	ممتحنا	أستاذ محاضر	زين الدين ويلي

تاريخ المناقشة 2007 / 06 / 30

## تشكرات

أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ عبد الحميد حرايبي أستاذ بقسم الفيزياء – كلية العلوم بجامعة منتوري على اقتراحه وإشرافه على هذا البحث، وكذا مساهمته في انجازه، وكذلك إلى الأستاذ محصور سليمان أستاذ بقسم الفيزياء – كلية العلوم بجامعة منتوري على نصائحه القيمة ومتابعته لنا، كما أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى الأستاذ صلاح الدين برامة أستاذ محاضر بقسم الفيزياء – كلية العلوم بجامعة منتوري، و الأستاذ حسين مرازيق أستاذ بقسم الكيمياء بجامعة منتوري والأستاذ زين الدين ويلي أستاذ محاضر بجامعة منتوري على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتنعين في لجنة المناقشة. كما أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ فرحات بوزرارة أستاذ محاضر بجامعة جيجل على نصائحه القيمة ومتابعته لنا المستمرة.

أشكر في الأخير كل من الزملاء و الأصدقاء و خاصة الأخ رفيقي الدريج "هاروني سفيان" و "عبد الغاني بوالشحم" و كما لا أنسى الصديق الوفي "إبراهيم زغوغ" وكل من ساهم من بعيد أو قريبا في انجاز هذا البحث.

# الفهرس

1	..... المقدمة
	الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات
2	..... 1.1. تعريف الخزفيات
2	..... 2.1. خصائص عامة للخزفيات
2	..... 1.2.1. خصائص الروابط الكيميائية
3	..... 2.2.1. خصائص ميكانيكية
3	..... 3.2.1. خصائص كهربائية
3	..... 4.2.1. خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية
3	..... 5.2.1. خصائص حرارية
4	..... 3.1. أنواع المواد الخزفية
4	..... 1.3.1. الخزفيات البنيوية
4	..... 2.3.1. الخزفيات الوظيفية
4	..... 4.1. تحضير قطعة خزفيات
4	..... 1.4.1. التحضير و التشييط
5	..... 2.4.1. الإضافات العضوية
6	..... 3.4.1. التشكيل
6	..... 4.4.1. التلبيد
7	..... 5.4.1. الإتقان و التحسين
8	..... 5.1. دراسة بعض المواد الخزفية
8	..... 1.5.1. الصلصال
8	..... 2. 5.1. الكاولان
8	..... أ. تعريف
8	..... ب. بنيتها
10	..... ج. خصائصها

10	..... د. التحولات الحرارية للكاولان
12	..... 3.5.I. كاربونات الكالسيوم
12	..... أ- خصائصها الفيزيائية
13	..... ب- خصائصها الميكانيكية
13	..... ج- خصائصها الكيميائية
13	..... د- الكلسنة
15	..... 4.5.I. أكسيد الكالسيوم
15	..... أ- بنيته
15	..... ب- خواصه الميكانيكية
16	..... ج- خواصه الكيميائية
17	..... 5.5.I. الأنورثيت
17	..... أ- البنية البلورية
18	..... ب- خصائصه الأنورثيت
19	..... 6.5.I. محططات اتزان الأطوار
19	..... أ- النظام: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
20	..... ب- النظام $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
21	..... ج- النظام: $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$

## الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية والحوامل

23	..... 1.II. مقدمة
24	..... 2.II. تعريف الترشيح
24	..... 3.II. تعريف الأغشية و مميزاتها
24	..... 1.3.II. تعريف
25	..... 2.3.II. مميزاتها
25	..... 1. 2. 3.II. عتبة القص
26	..... 2.2.3.II. نسبة الانتقائية
26	..... 3. 2.3.II. الشحنة الكهروستاتية
26	..... 4. 2.3.II. المسامية و طريقة حسابها
27	..... 5. 2.3.II. النفاذية

28	..... تأثير درجة الحرارة في النفاذية. 6.2.3.II
28	..... مقاومة الغشاء. 7.2.3.II
29	..... تصنيف الأغشية. 4.II
29	..... تصنيفها حسب آلية الفصل. 1.4.II
29	..... الأغشية المسامية. 1.1.4.II
30	..... الأغشية منعدمة المسامية. 2.1.4.II
30	..... أغشية التبادل الأيوني. 3.1.4.II
30	..... تصنيفها حسب بنيتها. 2.4.II
31	..... الأغشية المتجانسة. 1.2.4.II
31	..... الأغشية غير المتناظرة. 2.2.4.II
31	..... الأغشية المركبة. 3.2.4.II
31	..... الأغشية الليفية الجوفة. 4.2.4.II
33	..... تصنيفها حسب شكلها. 3.4.II
33	..... الأغشية المستوية. 1.3.4.II
33	..... الشكل الحلزوني. 2.3.4.II
34	..... الشكل الأنبوبي. 3.3.4.II
35	..... نموذج الألياف الجوفة. 4.3.4.II
35	..... تصنيفها حسب الطبيعة الكيميائية. 4.4.II
35	..... شكل الحوامل (المساند). 5.II
35	..... الحوامل المستوية. 1.5.II
35	..... الحوامل الحلزونية. 2.5.II
36	..... الحوامل الأنبوبية. 3.5.II
36	..... الحوامل ذات الألياف الجوفة. 4.5.II
37	..... استخدام الأغشية في معالجة المياه. 6.II
37	..... استخدام أغشية التنقية الميكرونية (MF). 1.6. II
38	..... استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (UF). 2.6.II
39	..... استخدام أغشية التنقية النانومترية (NF). 3.6.II
40	..... استخدام أغشية التناضح العكسي (OI). 4.6.II

40	..... أ- التناضح المباشر
42	..... ب- التناضح العكسي
42	..... 7.II أنماط الترشيح
42	..... أ- الترشيح الجبهي
43	..... ب- الترشيح المماسي
43	..... 8.II بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية و دراستها
43	..... 1.8.II مقدمة
43	..... 2.8.II بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية
44	..... 1.2.8.II تحضير الحوامل المسامية
44	..... 1- الحوامل المستوية
44	..... 2- الحوامل الأنبوبية
45	..... أ- طريقة الاستخراج (البثق)
45	..... ب- طريقة الطرد المركزي
45	..... 2.2.8.II تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب
<b>الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة</b>	
47	..... 1.III دراسة المواد الأولية
47	..... 1.1.III الكاولان (DD2)
48	..... 1- التحليل الكيميائي للكاولان (DD2)
49	..... 2- انعراج الأشعة السينية
50	..... 3- التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)
51	..... 2.1.III كاربونات الكالسيوم (CaCO <sub>3</sub> )
51	..... 1- التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم (CaCO <sub>3</sub> )
51	..... 2- انعراج الأشعة السينية
51	..... 3- التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)
51	..... 3.1.III الإضافات
53	..... 2.III الطرق التجريبية المتبعة

53	..... 1.2.III تحضير حوامل الكاولان (DD2) + كاربونات الكالسيوم (CaCO <sub>3</sub> )
55	..... 2.2.III تحضير الأغشية خاصة بالتنقية المكرونية (MF)
55	..... 1- المادة الأولية
55	..... 2- تحضير الأغشية
55	..... 3- المعالجة الحرارية
57	..... 3.III تقنيات القياس والتحليل
57	..... 1.3.III اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط
57	..... 2.3.III دراسة بنية العينات
57	..... 3.3.III اختبار النفاذية
58	..... 4.3.III حساب المسامية
58	..... 4.III أهم الأجهزة المستعملة
58	..... 1.4.III الفرن
58	..... 2.4.III جهاز السحق
58	..... 3.4.III الميزان الحساس
58	..... 5.4.III جهاز حيود الأشعة السينية

#### الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها

60	..... 1.IV دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان (DD2) و الكالسييت (CaCO <sub>3</sub> )
60	..... 1.1.IV التحليل الحراري لعينات الكاولان وخليط الكاولان + 28% وزنا من الكالسييت...
62	..... 2.1.IV التحليل بواسطة الأشعة السينية
63	..... 3.1.IV حساب النسبة الحجمية للفراغات و متوسط قطرها
63	..... 4.1.IV دراسة خصائص الفراغات
63	..... أ- نسبها و أبعادها
65	..... ب- نمط توزيع الفراغات
69	..... 5.1.IV البنية المجهرية
71	..... 6.1.IV الخصائص الميكانيكية
74	..... 2.IV دراسة الأغشية الخاصة بالتنقية المكرونية
74	..... 1.2.IV اختيار الحامل

75	..... 2.2.IV تقدير متوسط قطر الفراغ لطبقة الغشاء
76	..... 3.2.IV البنية مجهرية
77	..... 4.2.IV اختبار النفاذية
77	..... 1- تغير التدفق بدلالة الزمن
77	..... 2- حساب معامل النفاذية $k$
79	..... 3.IV بعض التطبيقات
82	..... خلاصة عامة
84	..... المراجع



## المقدمة

لقد عرفت تقنيات الأغشية الخزفية أهمية متزايدة وهذا بسبب تطبيقاتها المتواجدة بقوة في مجالات واسعة من الصناعة. فمن بين هذه التقنيات نجد تقنية التنقية الدقيقة (من رتبة الميكرون) وما فوق التنقية واللتن تستعملان للتخلص من جزيئات الكائنات الدقيقة وكذا المواد العالقة. فاستخدام هذا النوع من الأغشية راجع لكونه يمتاز بميزات كثيرة منها: الاستقرار الحراري والكيميائي ومقاومة الضغط ومدة حياة طويلة. يزود الحامل الغشائي غشاء الطبقة السطحية بقوة ميكانيكية وذلك لمقاومة الشدة الناتجة عن الفرق في الضغط المطبق على الغشاء بأكمله والتي في نفس الوقت يجب أن يكون لديها مقاومة ضعيفة لتدفق التنقية. الحوامل التي تباع في الأسواق غالبا ما تكون مصنوعة من مركبات مثل: الأليمن ( $Al_2O_3$ )، والكوردريت ( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ) والميليت ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) والتي لها أسعار مرتفعة نسبيا. ولغرض تخفيض أسعارها وتقييم مواردنا الطبيعية، فبالإمكان تحضير حوامل للأغشية انطلاقا من مادتي الكاولان والكالسيت المتوفرين بشكل كبير في أنحاء العالم وبالأخص في بلادنا الجزائر.

تهدف دراستنا هذه إلى تحضير حوامل للأغشية و الأغشية انطلاقا من مادتي الكاولان والكالسيت المحليتين وكذا مادة أو أكسيد الزيركونيوم. كما تم التطرق أيضا إلى دراسة أهم الخصائص الميكانيكية والكيميائية والحرارية لهذه الحوامل.

تنقسم دراستنا إلى قسمين أساسيين:

القسم الأول: عبارة عن دراسة نظرية وهو يضم فصلين، حيث نتطرق في الفصل الأول إلى أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للخزفيات بشكل عام ودراسة أهم الخصائص للمواد الأولية المتمثلة في كل من الكاولان والكالسيت (كاربونات الكالسيوم)، كما أيضا تم التطرق إلى دراسة خصائص بعض المركبات خاصة منها مركب الأنورثيت وكذا تبيان أهم حمل الإتران التي يمكن أن تحوي هذا المركب. أما الفصل الثاني فقد خصصناه إلى دراسة أهم مميزات الأغشية والحوامل (المساند) وكذا مختلف أصنافها وأشكالها ومجالات استخدامها وكذا بعض طرق تحضيرها.

القسم الثاني: تمت فيه الدراسة التجريبية في فصلين. في الفصل الأول (الفصل الثالث) تم التطرق إلى دراسة وتحليل المواد الأولية بالإضافة إلى عرض الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الحوامل والأغشية وكذا معظم التقنيات والأجهزة المستعملة خلال هذا البحث. أما الفصل الثاني (الفصل الرابع) فقد تم التطرق إلى دراسة ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها خلال عملية تحضير الحوامل والأغشية وكذا بعض التطبيقات.

## عموميات حول الخزفيات

### 1.1. تعريف الخزفيات

إن كلمة خزفيات (Céramique) هي كلمة ذات أصل يوناني مشتقة من كلمة (Keramos) والتي تعني " فخار"، هذه الكلمة اليونانية نفسها ذات جذور سنسكريتية قديمة والتي تعني " يجرّق" [1]. أما من الناحية التقليدية فالخزفيات تعرف على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساسا على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. بعد ذلك يتم تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا، لتتحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة [2]. لقد تم توسيع هذا التعريف، فحسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979)، فإن الخزفيات تعرف على أنها عبارة عن مادة صلبة لا هي معدنية ولا عضوية، فهي اصطناعية يمكن الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية.

### 2.1. خصائص عامة للخزفيات

#### 1.2.1. خصائص الروابط الكيميائية

إن أهم ما يمتاز به الخزفيات عن باقي المواد الصلبة هو امتلاكها لرابطة كيميائية جد قوية بين الذرات أو العناصر المكونة للشبكة البلورية [2]. فالروابط الكيميائية هي المسؤولة عن تماسك المواد وتلعب دورا مهما في تحديد بعض خصائصها وكذا تصنيفها.

الجدول I-1 يمثل طاقة الربط لبعض المركبات [3].

الرابطة	SiC	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

### 2.2.I. خصائص ميكانيكية

تملك الخزفيات قيما عالية من معاملات المرونة مقارنة مع المعادن و ذلك بسبب قوة رابقتها الكيميائية، إذ أن قوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، وبالتالي تكون بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [4].

### 3.2.I. خصائص كهربائية

تعتبر الخزفيات نواقل كهربائية رديئة وذلك نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية-تساهمية) ذلك أن جميع الكترولونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة. لكن بالرغم من ذلك فإنه توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة و ناقلة و حتى فائقة الناقلية وذلك ضمن شروط محددة [5].

### 4.2.I. خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية

نظرا لطبيعة الرابطة، إذ أن جميع الكترولونات التكافؤ تكون مقيدة فإن الطريق الوحيد لنقل الحرارة هو اهتزاز الشبكة البلورية. أما الناقلية الكهربائية فتتم عن طريق الإنتشار الأيوني أو الفجوي، ذلك أن الخزفيات تكون عموما نواقل رديئة للحرارة والكهرباء ومع ذلك توجد خزفيات نصف ناقلة و فيرومغناطيسية وبيرومغناطيسية وفائقة النقل [5].

### 5.2.I. خصائص حرارية

نظرا لما تملكه الخزفيات من قوة استقرار للرابطة الكيميائية، فإن هذه الأخيرة تكون مقاومة لدرجات حرارة عالية جدا قد تصل إلى أكثر من  $2000^{\circ}\text{C}$ . وبالتالي يمكن استخدام هذه المواد كعوازل حرارية بالرغم من أنها لا تتحمل الصدمات الحرارية [6]. يبين (الجدول I-1) درجة انصهار بعض الخزفيات [7].

الجدول I-1: يمثل درجة انصهار بعض الخزفيات.

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	المركب
1720	1840	2600	2800	2030	درجة الانصهار (C°)

### 3.I. أنواع المواد الخزفية

يمكن تصنيف الخزفيات حسب مجالات تطبيقها إلى قسمين رئيسيين [6]:

#### 1.3.I. الخزفيات البنيوية

تبين لنا معظم الخصائص المذكورة آنفا مجالات تطبيق مفضلة كمركبات تستخدم عند درجات حرارة عالية وأدوات القص وقطع التآكل ومصفوفات ووعاء المعادن الذائبة... إلخ. ما نلاحظه في هذه التطبيقات هو اعتمادها خاصة على بنية هذه الخزفيات وبالتالي يمكن اعتبارها خزفيات بنيوية. كما يمكن أن يعتمد هذا النوع على الخصائص الميكانيكية والحرارية كذلك.

#### 2.3.I. الخزفيات الوظيفية

يمكن تمييز هذه الخزفيات عن سابقتها وذلك حسب وظيفتها كالخزفيات الناقلة للأيونات والفائقة الناقلية وأنصاف النواقل والمغناطيسية... إلخ.

### 4.I. تحضير قطعة خزفيات

تتميز الخزفيات بخصائص (كونها حرارية وصلدة وقصفة في نفس الوقت) تجعل عملية تصنيعها صعبة، حيث أنها تختلف عن تصنيع بقية المواد باستثناء الخزفيات الزجاجية، فمثلا درجات الحرارة العالية للخزفيات تستبعد تشكيلها عن طريق الصب أو القولية، كما يمكن أنه لا يمكن تشكيلها عن طريق الطرق والتصفيح لنقص لدونتها، وبالتالي تكون عملية التصنيع محدودة [5].

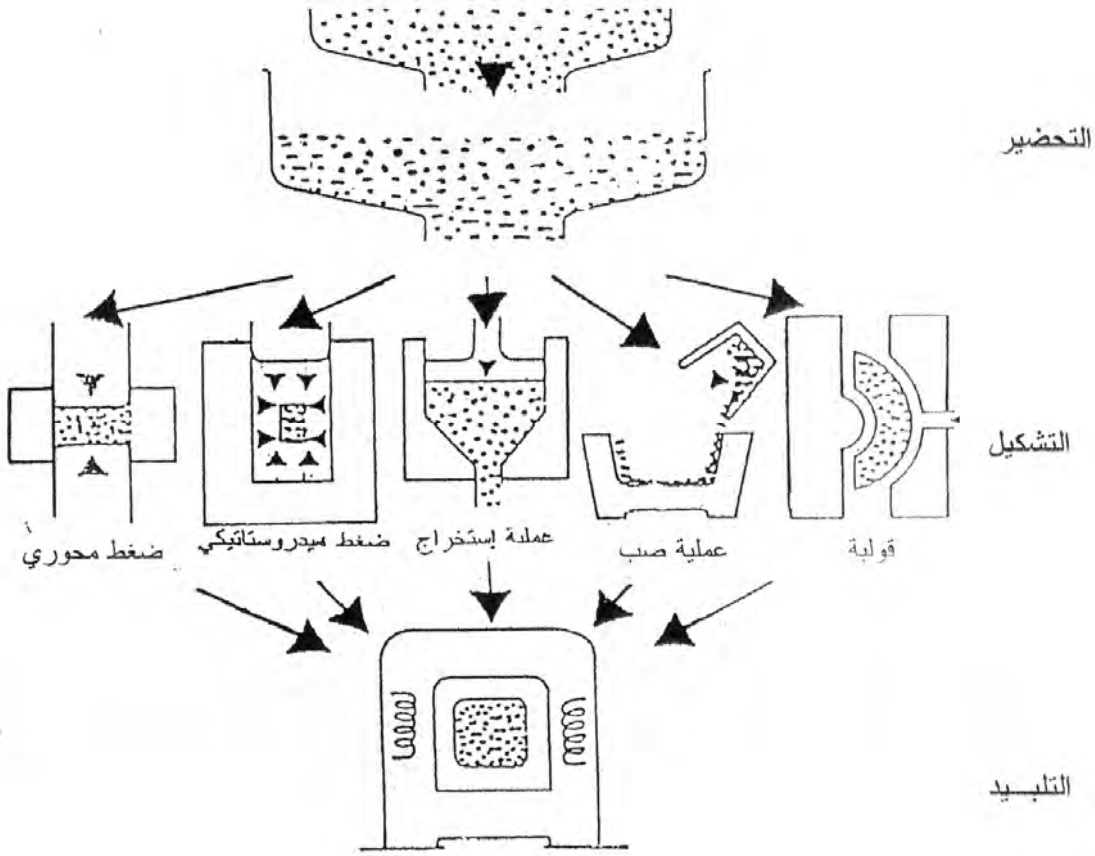
إن معظم الخزفيات تعتمد في تحضيرها على تقنية التليد حيث تكمن هذه الأخيرة في تحويل المواد الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط إلى مادة ملتحمة و صلبة بعد معالجتها عند درجات حرارة عالية نسبيا تكون أقل من درجة ذوبانها، يرافق هذا التحويل في أغلب الأحيان زيادة في كثافة القطعة الخزفية وكذا تقلص في أبعادها الخارجية [5].

يمكن تلخيص مراحل تحضير قطعة خزفية في (الشكل 1-I).

#### 1.4.I. التحضير و التنشيط

يتم سحق و مجانسة المواد الأولية خلال هذه المرحلة حتى الحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة جدا، وهذا لأجل تنشيط عملية التليد ذلك أن صغر حجم الحبيبات يؤدي إلى مساحات تلامس أكبر [5].

توجد عدة تقنيات للسحق ولكن أكثرها استعمالاً تلك المتمثلة في السحق بواسطة الكريات، حيث يمكن وضع المادة المراد سحقها داخل غرفة ذات شكل أسطواني يمكنها الدوران حول محور ثابت مع الاهتزاز، أين يتم السحق بواسطة كريات من الألمين أو الفولاذ مع وجود ماء مقطر [5]. حيث يمكن تلخيص هذه التقنية في الشكل I-2 .



الشكل I-1: أهم مراحل تحضير قطعة خزفية [8].

## I.2.4. الإضافات العضوية

يكون من الضروري في بعض الأحيان إضافة مواد عضوية، ذلك أن هناك مواد تساعد على ربط الجزيئات ببعضها وتسمى بالمواد الرابطة. كما أن هناك مواد ملدنة تعمل على حماية العينات من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [9]. فهذه الإضافات يجب التخلص منها خلال عملية التلبيد وذلك قبل انغلاق الفراغات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل الفجوات والتي تؤدي إلى حدوث بعض العيوب، كما أن لهذه الإضافات نسب محددة لا يمكن تجاوزها هذا كما أشار إليه هارف [10]. من بين هذه المواد يمكن أن نجد بوليفينيل ألكول Poly

. (vinyle alcool (PVA) ) ويعتبر كمادة رابطة، أما بالنسبة للملدن نذكر بوليثيلين غليكول (Polyéthylène glycol(PEG) وهي عبارة عن إضافات تستعمل مع الألومين [11] وكذا مواد خزفية أخرى.

### I.3.4. التشكيل

ويقصد به إعطاء المادة الأولية التي هي على شكل مسحوق شكلا خاصا بما يتناسب والأهداف منه. فمن أهم تقنيات التشكيل نجد الكبس المحوري والكبس المركزي (الشكل I-2)، حيث يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة أين يتم تطبيق ضغط مناسب على المسحوق الموجود داخل القالب. يؤدي الاحتكاك بين الحبيبات الناتج عن الضغط المطبق إلى ارتفاع محلي لدرجات الحرارة وبالتالي يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات لنتمكن في النهاية من الحصول على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بمعالجتها داخل الفرن [5].

### I.4.4. التليد

تتحول العينة المشكولة خلال هذه العملية من مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة وصلدة. حيث يمكن تمييز عدة تقنيات مختلفة للتليد نلخصها فيما يلي [5]:

#### - التليد الطبيعي

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالا، حيث تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكولة وهذا عند درجات حرارة مرتفعة، تتطلب هذه التقنية نسبة إضافات كبيرة بهدف تنشيط التليد. كما تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المتحصل عليها تكون نسبة الفجوات فيها في الغالب معتبرة وبالتالي فهي تتطلب درجات حرارة عالية [8].

#### - التليد بوجود تفاعلات

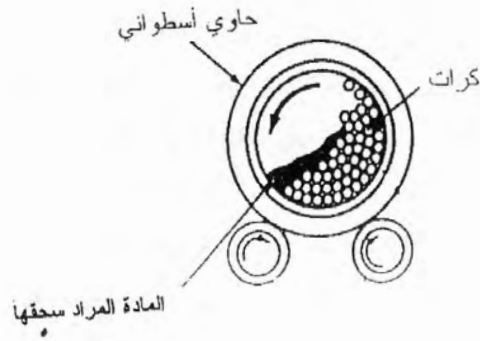
تسهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التليد. حيث يحدث التفاعل بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [5].

### - التلييد تحت تأثير ضغط خارجي

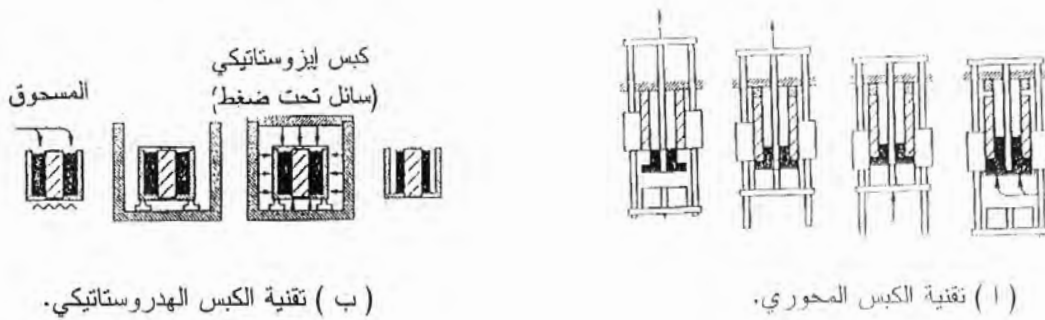
لا يمكن الحصول دوماً على نسبة تلييد عالية لمادة تم تشكيلها وضغطها عند درجات حرارة منخفضة، لذا نلجأ إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية وبالتالي يمكن الحصول على نسبة تلييد عالية، غير أن هذه الطريقة محدودة كونها تتطلب كلفة عالية وتستعمل في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيات المتقدمة [8].

### 5.4.I. الإتقان والتحسين

تكسب القطعة الخزفية بعد عملية التلييد ميزات نهائية وليس بإمكانها التغير في شكلها، بينما يمكن التحسين في سطحها وهذا باستعمال أدوات للتقرب أو الصقل [5].



الشكل-I-2 تقنية السحق بالكرات.



الشكل-I-3 : تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [5].

## 5.I. دراسة بعض المواد الخزفية

### 1.5.I. الصلصال

يستعمل لفظ الصلصال للإشارة إلى تلك المواد الترابية والتي يقل قطر حبيباتها عن 1/200 من المليمتر [12،4]. والتي تصبح سهلة التشكيل إذا ما بللت بقليل من الماء. إن المواد الصلصالية هي أحد أنواع الصخور الرسوبية [12]، والتي تتكون بصفة عامة من سيليكات مائية للألمنيوم [12،4]. ولكن في بعض الأحيان يحل المغنيز أو الحديد محل جزء من الألمنيوم. من بين المواد الصلصالية الأكثر انتشارا نجد الكاولنيت، مجموعة الإيليت التي تتميز باحتوائها على نسبة عالية من الماء ومادة الميكا... الخ.

### 5.2.I. الكاولان

#### أ- تعريف

إن أصل كلمة كاولان هو اسم مدينة صينية، أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أساس الخزف الصيني "البورسلان" [13]. وتعتبر أكثر المواد الأولية انتشارا في العالم، تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية.

الصيغة الكيميائية للكاولان كما يلي:  $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$  [13،11]. وهذا بنسب وزنية تقدر بحوالي: 39.53% من  $Al_2O_3$  و 46.50% من  $SiO_2$  و 13.95% من  $H_2O$ ، ووزن مولي يقدر بحوالي 258 g، كما تقدر نسبتها الحجمية النظرية بحوالي  $2.6 \text{ g/m}^3$ .

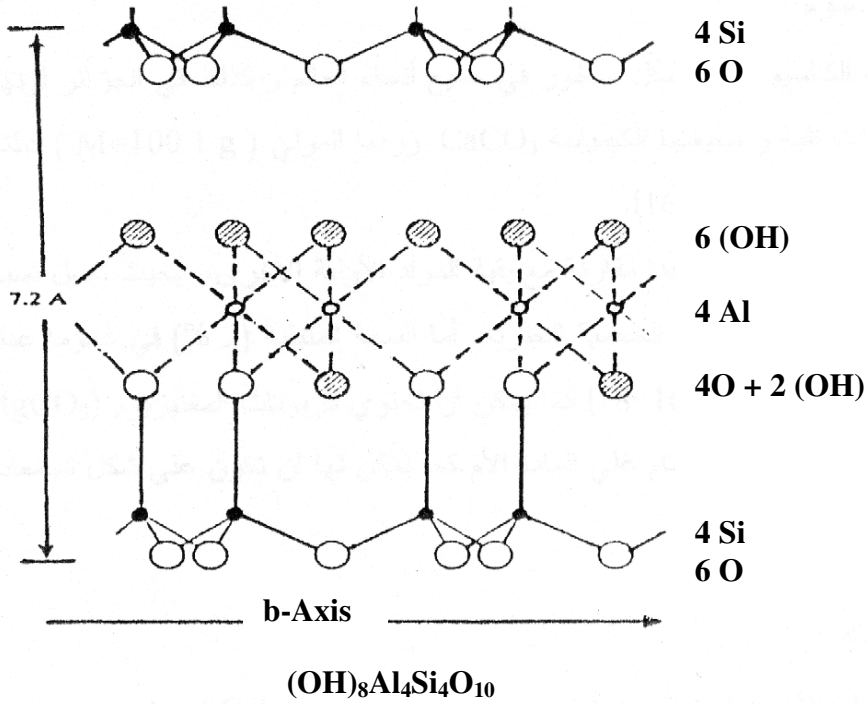
تختلف هذه النسب باختلاف درجة نقاوة الكاولان حيث نجد أن الكاولان الجيدة تحتوي على نسبة تقدر بحوالي 45.50% من  $Al_2O_3$  لكنها نادرة الوجود في الطبيعة وذلك لاحتوائها على شوائب مثل:  $MnO$  و  $K_2O$  و  $Na_2O$  و  $MgO$  و  $Fe_2O_3$  بالإضافة إلى المواد العضوية. ومن أهم العناصر التي تنتمي إلى عائلة الكاولان أو تشابهها هي الديكيت والناكرت والميتاهالوزايت والتي لها نفس الصيغة الكيميائية  $(Al_2Si_3O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O)$  والهاالوزايت صيغته الكيميائية هي  $[7] Al_2Si_3O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$ .

#### ب- بنيتها

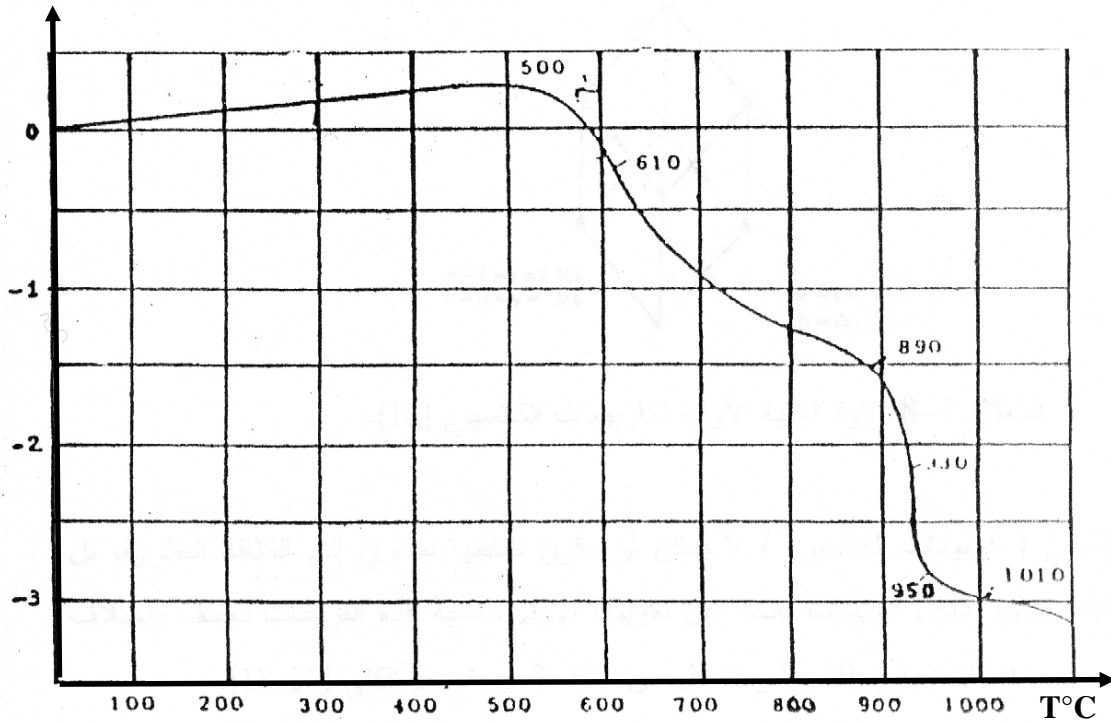
تتكون الكاولان بصفة عامة من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث تتوضع فوق بعضها البعض، أبعادها تتغير ما بين 0.3 و  $10 \mu\text{m}$  بالنسبة للقطر ومن 0.05 إلى  $2 \mu\text{m}$  بالنسبة للسماك [13،7]. تتكون الصفائح عن طريق تجمع الطبقات ثمانية الوجوه لعنصر  $Al$  الواقعة تحت الطبقة السادسة لرباعي السيليكون



[14]، حيث تحتل رؤوس الثمانية غير المرتبطة برباعي وجوه السيليكون بأيونات الهيدروكسيد (OH<sup>-</sup>)، كما يمكن أن تتبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل.



الشكل-I-4 : البنية البلورية للكاولانيت [15].



الشكل-I-5 : التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [13].

## ج- خصائصها

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من مقاومة للشد والثني، كما أن لها معامل تمدد حراري ضعيف وناقلية حرارية منخفضة، كما تمتاز أيضا بمقاومتها لدرجات الحرارة العالية، ذلك أنه يمكن استخدامها عند درجات حرارة تتجاوز  $1300^{\circ}\text{C}$ . كما أنها مقاومة جيدا للإجهاد الحراري.

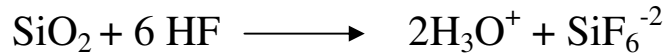
من أهم خصائص الكاولان الفيزيائية يمكن ذكر ما يلي [15]:

- معامل التمدد الخطي:  $(20^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}) (\text{K}^{-1}) = (5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-6})$ .

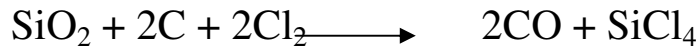
- مقاومة الثني:  $50 - 210 = (\text{kg/cm}^3)$ .

- مقاومة الانضغاط:  $1050 - 4220 = (\text{kg/cm}^2)$ .

و تعتبر الكاولان مركبا حاملا كيميائيا، ولا تؤثر عليه الأحماض عدى حمض الفلور (HF) الذي يتفاعل مع أكسيد السيليكون  $\text{SiO}_2$  وفق المعادلة التالية:



كما أن أكسيد السيليكون يتأثر بالكلور عند درجات الحرارة العالية وهذا بفضل الفعل المرافق للكربون وذلك وفق المعادلة التالية:



## د- التحولات الحرارية للكاولان

بينت معظم الدراسات التي أجريت على مادة الكاولان أثناء معالجتها حراريا، سواء كانت هذه الدراسات عن طريق انعراج الأشعة السينية (XRD) [17، 16، 18، 19] أو عن طريق التمدد الطولي التفاضلي (DTA) [7، 13، 19، 20، 21].

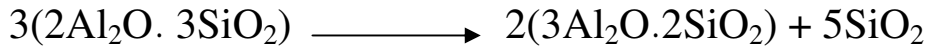
تمر الكاولان بسلسلة من التفاعلات خلال مراحل عملية التسخين، حيث نجد على العموم ثلاث تحولات ناشرة للحرارة تحدث عند حوالي  $980^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ ، وتحول ماص للحرارة في المجال المحصور بين  $450^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  [18، 22، 23، 20]. حيث أن درجات الحرارة هذه ليست دائما ثابتة فهي تختلف باختلاف التركيبة الكيميائية للكاولان خاصة بنسبة الألومين الموجودة بها [20].

يكون التحول الأول الماص للحرارة نتيجة لفقدان الكاولان للماء وبالتالي تتحول إلى ميتاكاوالان  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ . وهذا حسب التفاعل الكيميائي التالي:



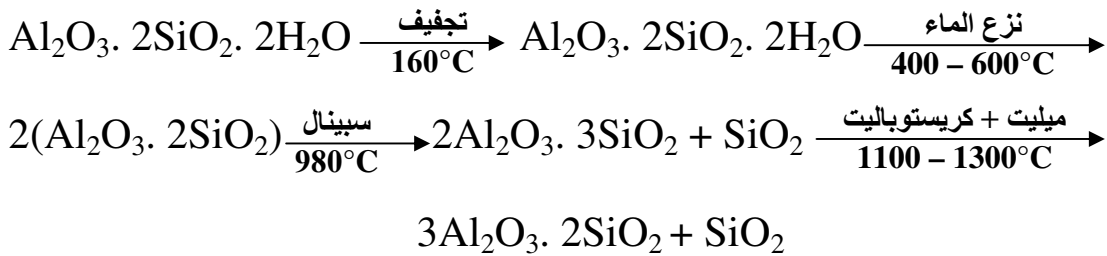
يصحب خروج الماء هذا تقلص مفاجئ وتغير في بنية الكاولان. أما إذا احتوت على مواد عضوية فاحتراقها يكون عند حوالي  $300^\circ\text{C}$  [13].

أما التحول الثاني و الذي يكون ناشر للحرارة عند حوالي  $980^\circ\text{C}$  فهي محل اختلاف للعديد من الباحثين [22، 18، 19، 20، 23]. حيث أن هناك من يرى أن عند هذه الدرجة يبدأ تشكل الميليت، وهناك من يرى تشكل طور من الألومين من النوع  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  الذي يساعد بدوره في تكوين الميليت وآخرون يرون أنه ناتج عن تشكل السبينال ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ). أما الباحث سونيبارلاك ورفقاؤه [19] بعد دراستهم لكاولان جورجيا وجدوا عند الدرجة  $980^\circ\text{C}$  طور السبينال فقط، غير أن كل من شاكر بورنتي وكوشي [18] خلال دراستهما لكاولان كل من جورجيا و إنجلترا وديتليتز وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية، بينا أنه عند الدرجة  $980^\circ\text{C}$  يظهر طوران فقط هما الميليت والسبينال بالنسبة لكل من كاولان جورجيا وإنجلترا، أما كاولان ديتليتز فيغيب فيها الميليت. أما فيما يخص التحول الذي يقع في المجال الحراري من  $1200^\circ\text{C}$  إلى  $1300^\circ\text{C}$  فهو يوافق تشكل الميليت، حيث يعتبر هذا الأخير الطور الوحيد المستقر وذلك وفق التفاعل التالي:



كما تجدر الإشارة هنا فقط إلى إمكانية تشكل الميليت قبل هذه الدرجة وذلك حسب نسبة الألومين الداخلة في تركيب الكاولان وكذا درجة نقاوته [20]. كما تتحول بنية الميليت بارتفاع درجة الحرارة من رباعية إلى معينة مستقيمة [21] وتتبلور السيليكات الحرة على شكل كريستوباليت.

يمكن تلخيص سلسلة التحولات التي تمر بها الكاولان أثناء المعالجة الحرارية في المخطط التالي:



## 3.5.I. كاربونات الكالسيوم

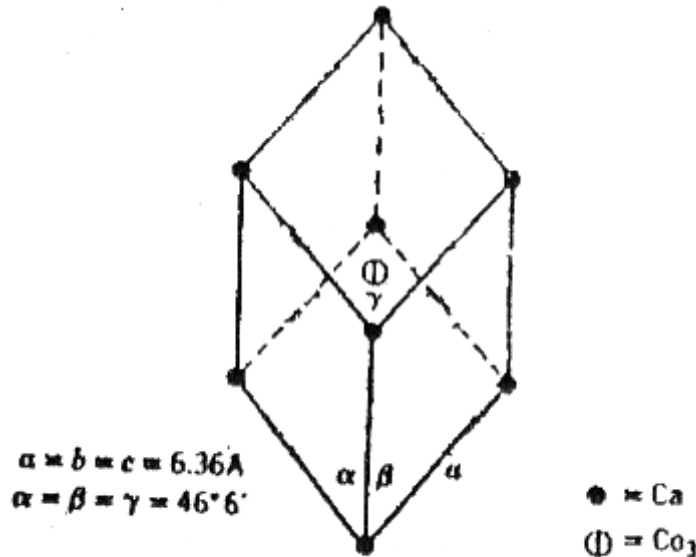
تتواجد كاربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم منها الجزائر، تتميز باللون الأبيض في حالة نقاوتها، صيغتها الكيميائية تكتب كما يلي:  $\text{CaCO}_3$  وزنها المولي يقدر بحوالي:  $M=100.1\text{g}$ ، كتلتها الحجمية النظرية حوالي  $2.71\text{g/cm}^3$  [24].

يمكن أن تصل درجة نقاوة  $\text{CaCO}_3$  الطبيعية إلى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية، فهي تعتبر عالية جدا بالمقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى. أما النسبة المتبقية أي 2% فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  [25،24]. كما يمكن أن تحتوي كذلك على شوائب ككاربونات المغنيزيوم ( $\text{MgCO}_3$ )، حيث أن هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم أو على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [25].

## أ- خصائصها الفيزيائية

يُبين الكشف بواسطة انعراج الأشعة السينية أن بنية الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) هي سداسي موشوري (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف) [25]. حيث تتوزع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح وجزيئات  $\text{CO}_3$  بمركزه كما يبينه الشكل I-6.

لا يمكن في الحالة الطبيعية أن تكون كثافة كاربونات الكالسيوم تساوي إلى الكثافة النظرية، ذلك أنه تتواجد بها فراغات بين وداخل حبيباتها ناتجة عن تكوينها الأولي. تختلف نسبة هذه الفراغات باختلاف مناطق تواجدتها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي [24،25].



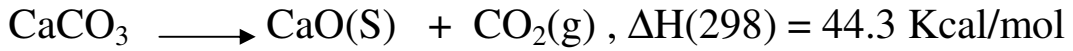
الشكل I-6 : بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [25].

## ب- خصائصها الميكانيكية

تمتاز كاربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية، حيث تقدر صلابتها ما بين 80 و  $190 \text{ MN/m}^2$  [26]. معامل تمددها ضئيل جدا إذ يقدر بحوالي  $5.10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$  [26]، أما فيما يخص معامل يونغ فيتراوح ما بين  $2.2.10^4$  و  $8.48.10^4 \text{ N/m}^2$  [27].

## ج- خصائصها الكيميائية

تعتبر كاربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا، لذا يستعمل فيزيائيا أكثر منه كيميائيا. من أهم خواصها، تفككها بارتفاع درجة الحرارة، لتعطي أو أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أو أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [28]:

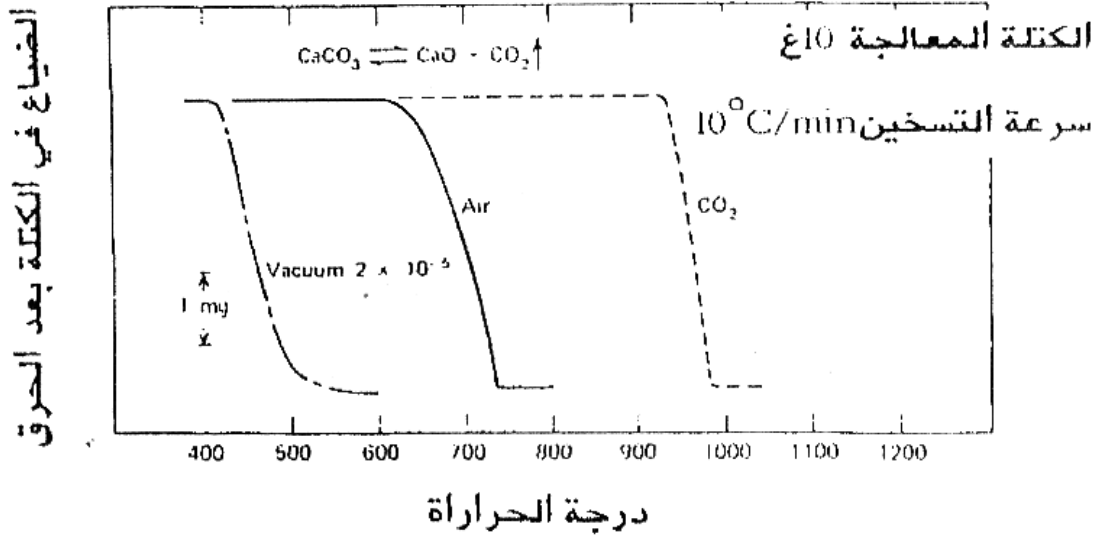


كما تتفاعل بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي غاز ثاني أو أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) و زائدا مع انتشار حرارة، و تتفاعل مع أو أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا ( $T \geq 95^\circ\text{C}$ ) فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وذلك وفق المعادلة التالية [25]:

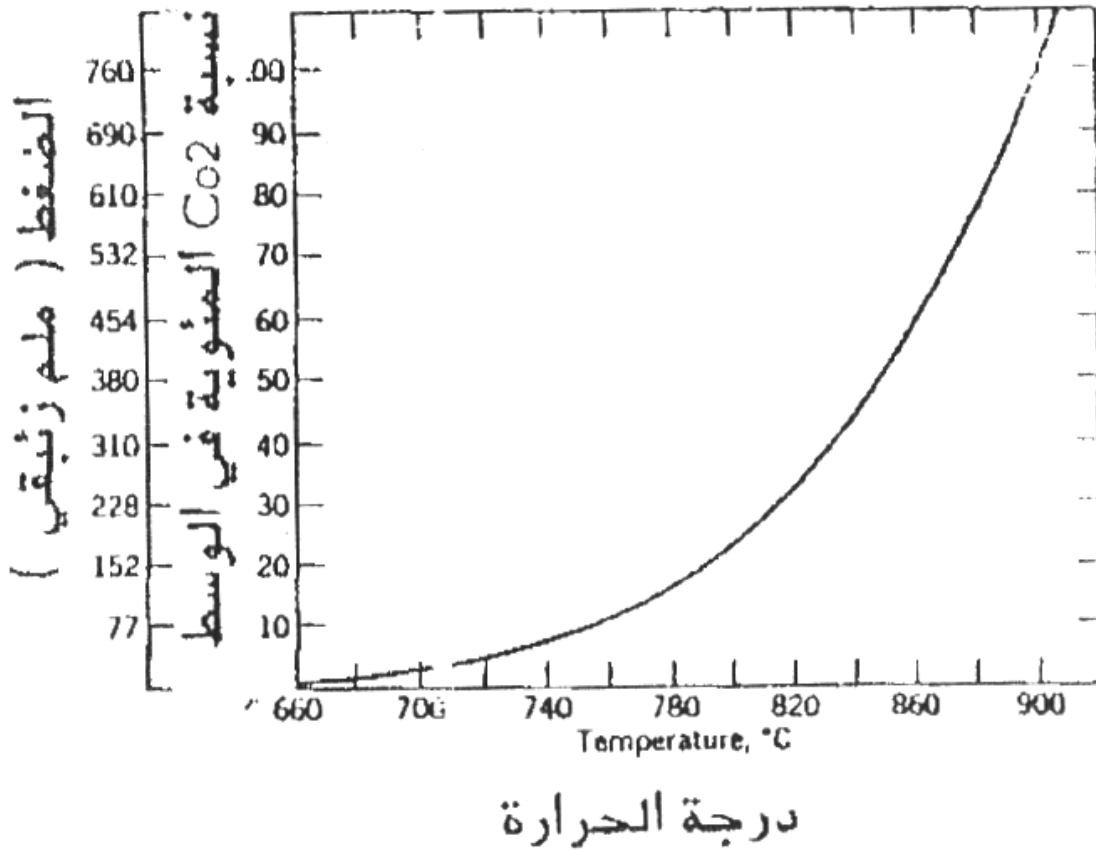


## د- الكلسنة

عند تسخين الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) إلى درجات حرارة ملائمة ولزمن كاف يتفكك إلى غاز ثاني أو أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  والكلس  $\text{CaO}$ ، فلكل  $1 \text{ Kg}$  من الكربونات نحتاج إلى طاقة قدرها  $1.7 \text{ MJ}$ ، عند درجة الحرارة  $T(c) = 900^\circ\text{C}$  [29]. إن درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك مرتبط بعدة عوامل، منها خاصة الوسط المحيط بالمادة المعالجة ( $\text{CaCO}_3$ ). حيث أنه كلما قل ضغط  $\text{CO}_2$  في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك  $T(c)$  اللازمة لذلك أقل. فالوسط الذي يحتوي على  $100\%$  من  $\text{CO}_2$  وعند ضغط يساوي إلى الضغط الجوي فإن:  $T(c) = 990^\circ\text{C}$ ، ودرجة التفكك في الهواء  $T(c) = 700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا مثلا عند  $P = 2.10^{-5} \text{ Pa}$  فإن درجة حرارة التفكك تنخفض إلى  $T(c) \leq 500^\circ\text{C}$  [30].



الشكل-I-7: تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري عند معالجته في درجة حرارة تفككه [31].



الشكل-I-8: تأثير ضغط وتركيز  $\text{CO}_2$  في درجة حرارة تفكك  $\text{CaCO}_3$  [25].

يبين الشكلان (7-I و 8-I) تغير  $T(c)$  بدلالة الوسط المحيط بالكربونات وتأثير ضغط غاز  $CO_2$  في درجة حرارة الكلسنة على الترتيب. يمكن أن نجد من بين العوامل المؤثرة في درجة حرارة الكلسنة، الكثافة الابتدائية لكربونات وأبعاد حبيباتها الأولية، حيث وجد أنه كلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم لتفكيكها عند درجة حرارة ثابتة.

#### 4.5.I. أو أكسيد الكالسيوم

هو عبارة عن مسحوق أبيض يستخلص بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم ( $CaCO_3$ ). يدخل في صناعة الإسمنت كمادة أساسية [25،32]. وكذا في صناعة الزجاج. بمختلف أنواعه [35،33،34] والنحاس والذهب [36]، كما يستعمل أيضا في تصفية الحديد، حيث يضاف إلى خام الحديد المصهور ليتفاعل مع أو أكسيد السيليسيوم [37]. إضافة إلى أنه مادة حرارية مهمة جدا في كثير من التطبيقات الصناعية [36،25،38].

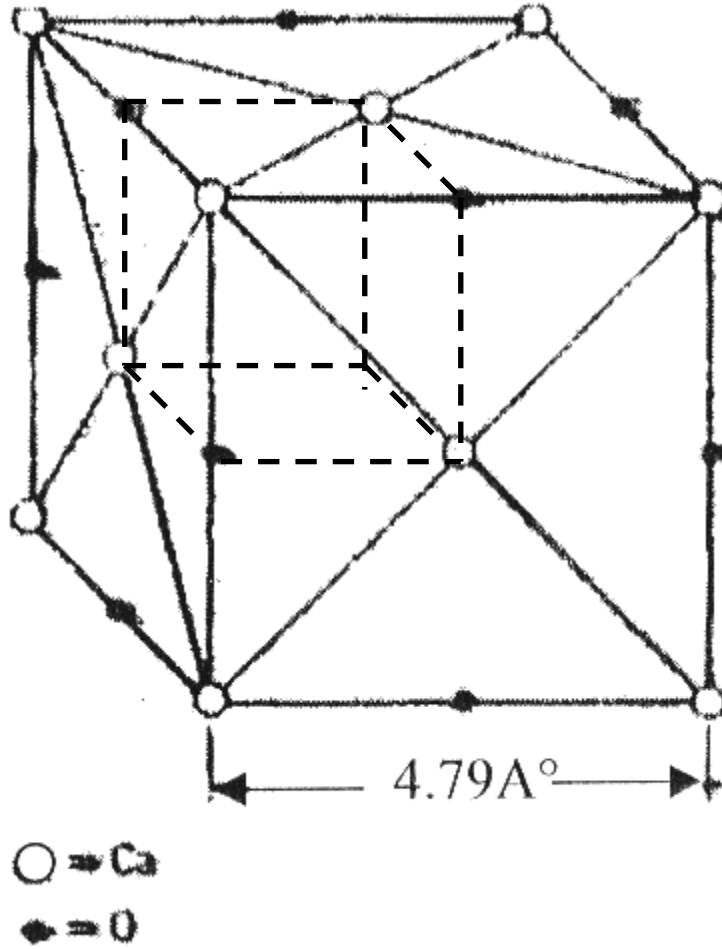
يعتبر الكلس ( $CaO$ ) مادة غير مستقرة كيميائيا، حيث أنه يتفاعل مع الماء بسهولة ليعطي ماءات الكالسيوم، حيث أن هذه الأخيرة تكون أشد بياضا من الكلس [25].

#### أ- بنيته

إن بلورة لكلس عبارة عن شبكتين مكعبتين ممركزيّتي الوجوه متداخلتين (الشكل I-9)، إحداهما للكالسيوم والأخرى للأوكسجين، يضم كل ذرة أو كسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC). البعد بين كل ذرتين من نفس النوع يساوي  $a = 4.81 \text{ \AA}$  [25].

#### ب- خواصه الميكانيكية

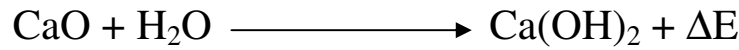
تتراوح قساوته ما بين 2 و 3 على سلم موهس، معامل تمدده ضئيل جدا بحيث يقدر بحوالي  $1.38 \cdot 10^{-7} \text{ m}^\circ\text{C}$  وهذا لدرجات الحرارة المحصورة من  $T = 0^\circ\text{C}$  إلى  $T = 1700^\circ\text{C}$  [25]. درجة ذوبانه عالية جدا  $T(f) = 2625^\circ\text{C}$  [40].



الشكل I-9: بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [39].

### ج- خواصه الكيميائية

إن أهم خاصية يمتاز بها أوكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، فعند إضافة الماء له فإنه يعطي ماءات الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة التالية:



$$\Delta E = 16 \text{ cal/mol}$$

ويكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة منه، بنيته سداسية (الشكل I-9) بالإضافة إلى تفاعله مع الأحماض قوية كانت أم ضعيفة.



## 5.5.I. الأنورثيت

يعتبر الأنورثيت مركبا فلدسباتيا، حيث أنه يتكون من سليكات الألمنيوم والكالسيوم (من سلسلة البلاجيو كلاس (Plagioclase) [41]). وهو مركب نادر، تم العثور عليه سنة 1823 من طرف العالم ROSE بضواحي مدينة نابل الإيطالية [42]. إن كلمة أنورثيت مشتقة من الكلمة اليونانية "Anorthite" [42] والتي تعني مائل (Oblique)، فنظامه البلوري ثلاثي (Triclinique). الصيغته الكيميائية للأنورثيت هي  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . لونه عادة ما يكون أبيضاً أو رمادياً، تقدر صلادته بجوالي 6 GPa إلى 6.5 GPa، كما تقدر كثافته أيضاً تقدر كثافته بجوالي  $2.74 \text{ g/cm}^3$  حتى  $2.76 \text{ g/cm}^3$  [43]. يمكن تشكيل الأنورثيت صناعياً عن طريق سحق و خلط مواد ألومينوسليكاتية ومركبات كالسيومية مثل كاربونات الكالسيوم، هيدروأكسيد الكالسيوم، وأوكسيد الكالسيوم. يمتاز الأنورثيت بمقاومة جيدة للإجهاد الحراري، أي أن معامل تمددها ضعيف كما أن ثابت عزلها الكهربائي صغير، هذا ما يؤهلها للاستعمال في ميدان الإلكترونيات. يتبلور الأنورثيت في الجملية  $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2)$  محصور في ميدان محدود بخمس نقاط تحول أوتكتيكي، أين تتغير درجة الحرارة في المجال  $(1512-1170^\circ\text{C})$  [41].

## أ- البنية البلورية

يمتاز الأنورثيت ببنية بلورية ثلاثية الميل أو سداسية [44]. كما تبين وجود نوعين فلدسباتيين من الأنورثيت، لكل منها ثابت الشبكة c يساوي  $14 \text{ \AA}$ ، الأولى ذات خلية بسيطة (P) والأخرى ذو خلية ممركرة الجسم (I) لها نفس الأبعاد تقريباً. الأنورثيت P له الثوابت الشبكية التالية [43]:

$$A = 8.177 \text{ \AA} \quad b = 12.377 \text{ \AA} \quad c = 14.476 \text{ \AA}$$

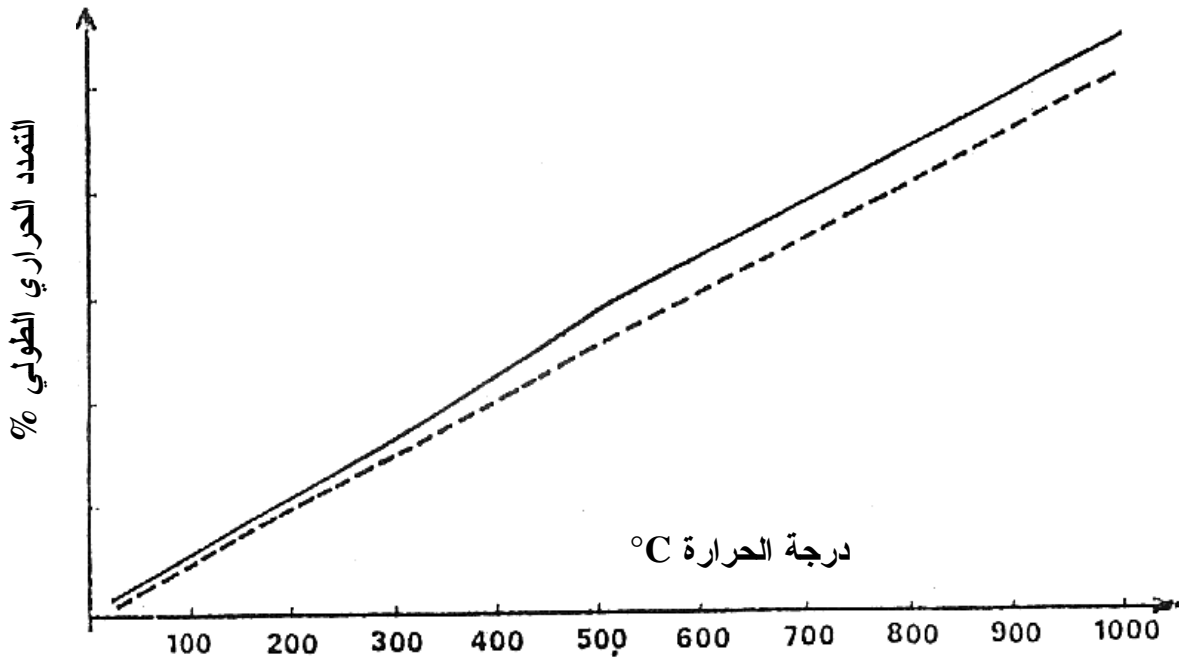
$$\gamma = 91.22^\circ \quad \beta = 115.85^\circ \quad \alpha = 93.17^\circ$$

تحتوي خلية الشبكة P على ثمان جزئيات ذات التركيبة  $\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ ، أي ست عشر مواقع رباعية الوجوه متميزة عن بعضها البعض بلورياً، يكون متوسط البعد بين مركز الجسم وذرات الأوكسجين (T-O) مساوياً تقريباً  $1.614 \text{ \AA}$  في ثمانية مواقع رباعية ومشغولة بذرات السليسيوم (Si)، أما في لثمانية المتبقية فيكون متوسط البعد (T-O) مساوياً  $1.749 \text{ \AA}$  ويكون مشغولاً بذرات الألمنيوم (Al). بينما تتوزع ذرات

الكالسيوم على فراغات غير منتظمة محصورة بين عشر ذرات من الأوكسجين، أين تتواجد السبعة الأقرب جوار على بعد  $2.5\text{\AA}$ .

### ب- خصائص الأنورثيت

يمتاز الأنورثيت بخصائص مثل مقاومة الإجهاد الحراري، ثابت عزل كهربائي ضعيف، كما يمتاز أيضا بالصلادة العالية ومقاومة التآكل الكيميائي ومعامل تمدد حراري منتظم وضعيف، حيث تتراوح قيمته ما بين  $(4.5 - 6.5 \cdot 10^{-6})$  (الشكل-I-10) [44]. له كتلة حجمية تقدر بحوالي  $2.75 \text{ g/cm}^3$  ودرجة حرارة استعمال في حدود  $1550^\circ\text{C}$ ، هذه الخصائص تجعله واحدا من بين المركبات المهمة صناعيا.



الشكل I-10: منحني التمدد الحراري للإنورثيت [44]



**ب- النظام  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$** 

يعتبر هذا المخطط من بين المخططات البالغة الأهمية وتكمن أهميته في نوعية المركبات التي يعطيها فمثلا نجد السيليس والألومين وأوكسيد المغنيزيوم والفورستريت والسينال والميليت والكورديريت، كلها مركبات تمتا بدرجة انصهار عالية فهي أساس العديد من الحرارية. من بين أهم هذه المركبات نجد:

**(1) الكورديريت**

صيغته الكيميائية كما يلي:  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_3$ . يذوب بصفة غير متوافقة في المجال  $1465^\circ\text{C}$ - $1355^\circ\text{C}$  مع إعطاء الميليت [45]، كما يمكن أن يتواجد في بنية سداسية ويعرف في هذه الحالة بالاندياليت الذي يملك مقاومة جيدة للتغيرات الحرارية المفاجئة.

**(2) السابرين**

صيغته الكيميائية كما يلي:  $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ . يذوب بصفة غير متوافقة عند درجات حرارة أعلى من  $2000^\circ\text{C}$  مع إعطاء السينال.

**(3) السينال**

وهو مركب ثنائي صيغته الكيميائية كما يلي:  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . يذوب بصفة متوافقة في حدود  $2135^\circ\text{C}$ .

**(4) الميليت**

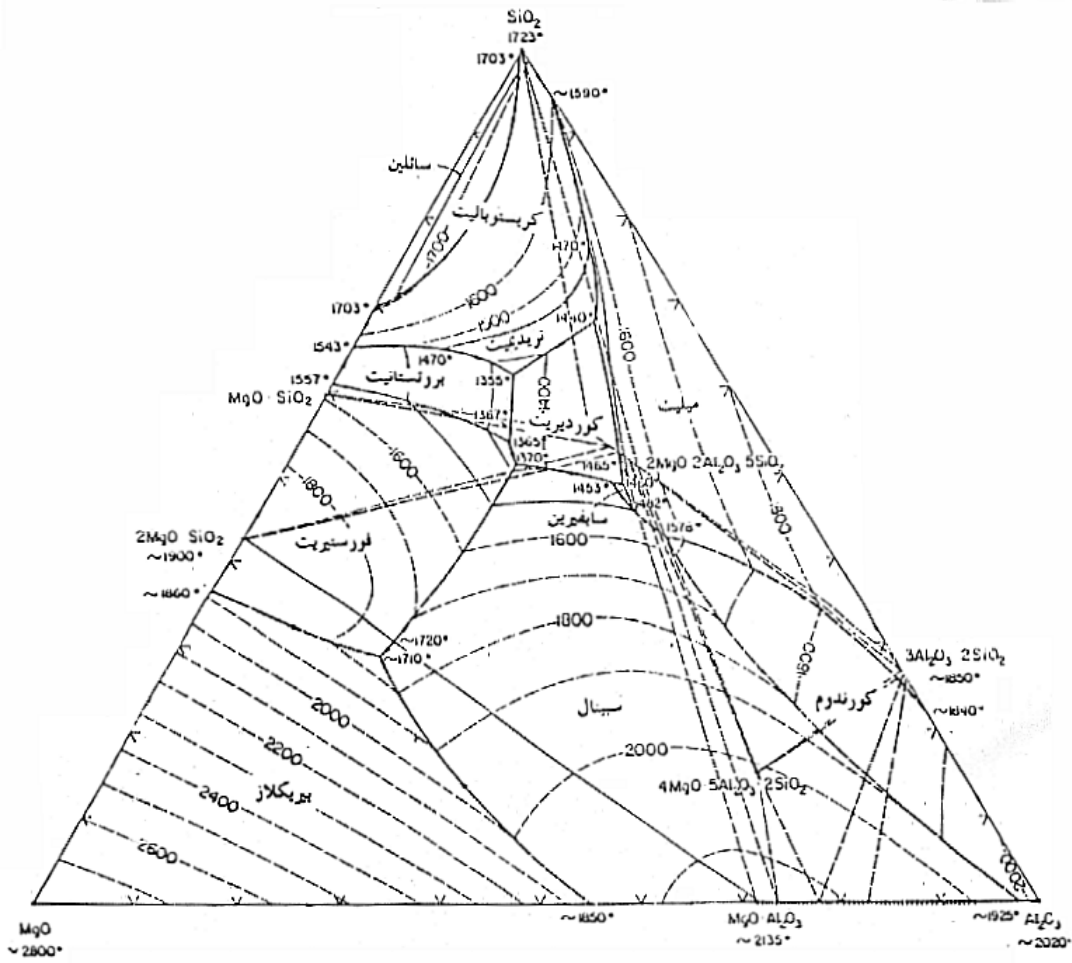
صيغته الكيميائية كما يلي:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ . يذوب بصفة غير متوافقة في حدود  $1819^\circ\text{C}$ .

**(5) الفوستيريت**

صيغته الكيميائية كما يلي:  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_3$ . يذوب بصفة غير متوافقة في حدود  $1890^\circ\text{C}$ .

**(6) ميتاسلكات المغنيزيوم  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$** 

يذوب بصفة غير متوافقة في حدود  $1557^\circ\text{C}$  مع إعطاء الفوستيريت.



الشكل I-12: الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام:  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$  [45]

ج- النظام:  $SiO_2 - CaO - MgO$

يمثل الشكل I-13 مخطط الأطوار لهذا ويحتوي على 13 مركبا كيميائيا أهم هذه المركبات هي [44]:

(1) الديويسايد

صيغته الكيميائية كما يلي:  $CaO.MgO_2.2SiO$  ، له بنية بلورية أحادية الميل، ودرجة ذوبان تقدر

بجوالي  $1490^\circ C$ .

(2) المنتسليت

صيغته الكيميائية كما يلي:  $\text{CaO.MgO}_2.\text{SiO}_2$ ، له بنية بلورية معينة.

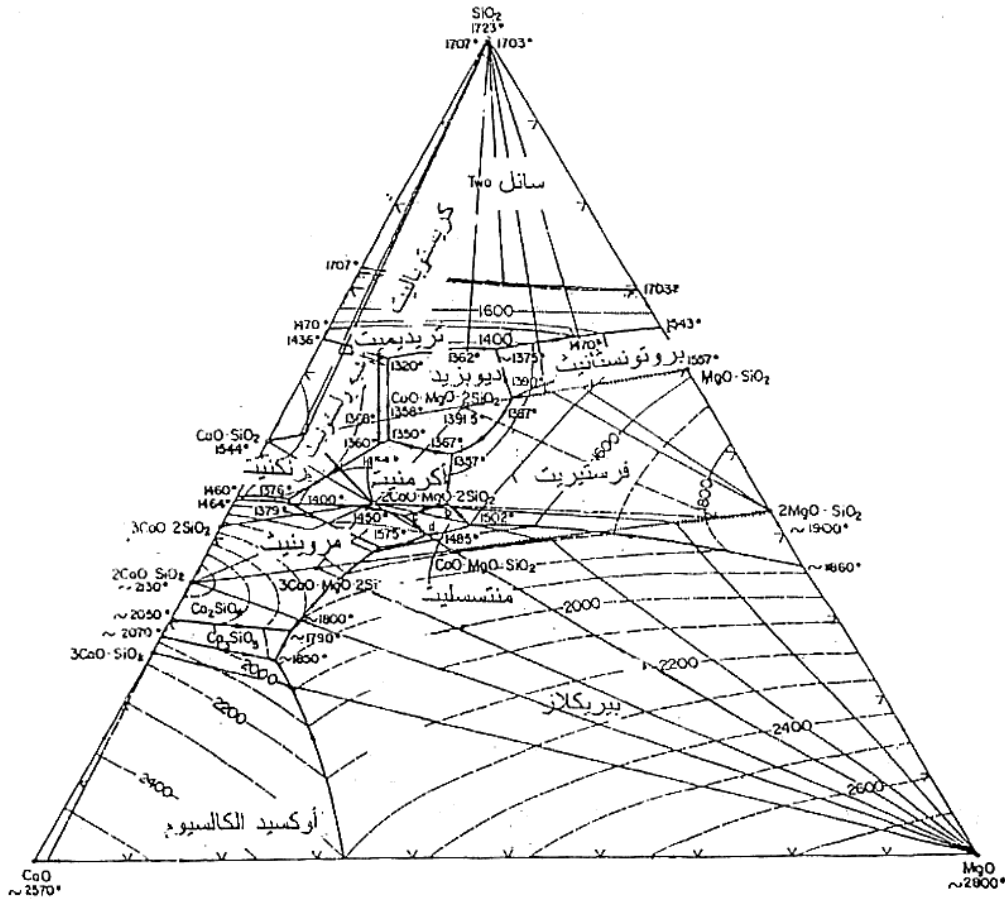
(3) اكرمنيت

صيغته الكيميائية كما يلي:  $2\text{CaO.MgO.2SiO}_2$

(4) المرونيت

صيغته الكيميائية كما يلي:  $3\text{CaO.MgO.2SiO}_2$

بالاضافة إلى مركبات أخرى لم يتم التطرق إليها.



الشكل-I-13: الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام:  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$  [44].

## II- عموميات حول الأغشية والحوامل

### 1.II. مقدمة

لقد عرف تطبيق تقنيات الأغشية في معالجة المياه الصالحة للشرب تزايدا سريعا مع تطور الأنواع الجديدة من الأغشية المركبة غير المتناظرة من طرف لوآب وسوريرجان (Loeb et Sourirajan) عام 1960 [72].

إن ازدياد استعمال هذه الأغشية في معالجة المياه ناتج من عوامل تجارية ومحيطية ذلك أن زيادة الطلب على الماء الشروب استدعت استغلال منابع المياه ذات النوع الرديء أين تكون هذه التقنيات غير كافية أو مكلفة.

تعتمد تقنيات الأغشية على الفصل الفيزيائي التي لا تتطلب إضافة المركبات الكيميائية التي تضر بالمحيط وهذا ما يؤدي إلى إضافة فائدة أخرى بالمقارنة مع التقنيات الأخرى [73].  
تغطي تقنيات الأغشية ميدانا واسعا في معالجة المياه مثل: نزع الجسيمات العالقة و الأجسام الميكرونية والمواد العضوية الطبيعية ومختلف الأيونات.

إن محدودية استعمال تقنيات الأغشية ناتج من مشكلة التناقص التدريجي للتدفق (النفاذية). هذا التناقص أثر في النتائج والمردودية الاقتصادية لهذه التقنيات [48]. حيث بينت الدراسات التجريبية أن تناقص التدفق ناتج أساسا من ظاهرتين: ظاهرة الاستقطاب التي هي عبارة عن ظاهرة ابتدائية عكسية وظاهرة الانسداد والتي هي عبارة عن ظاهرة غير عكسية. إن ظاهرة انسداد الأغشية تكمن في طبيعتين اثنتين، فالطبيعة الأولى تتمثل في الانسداد على السطح وذلك عن طريق ظاهرة تثبيت الغاز أو السائل على سطح الجسم الصلب وكذا ظاهرة تكوين طبقات الجال. أما الطبيعة الثانية فتتمثل في الانسداد في العمق وذلك عن طريق ظاهرة سد المسامات بتموضع الجسيمات داخلها. إن تناقص التدفق في التنقية النانومترية والتناضح العكسي يرجع إلى ظاهرة الاستقطاب وظاهرة الانسداد على السطح، بالمقابل فإن في التنقية الميكرونية والتنقية الميكرونية الدقيقة فيمكن إرجاعه إلى ظاهرة الانسداد في العمق [74].

ستركز الدراسة في هذا الفصل حول تصنيف الأغشية وتطبيقاتها في مجال تنقية المياه ومبدأ عملها ومختلف أشكالها وكذلك بعض خواصها.

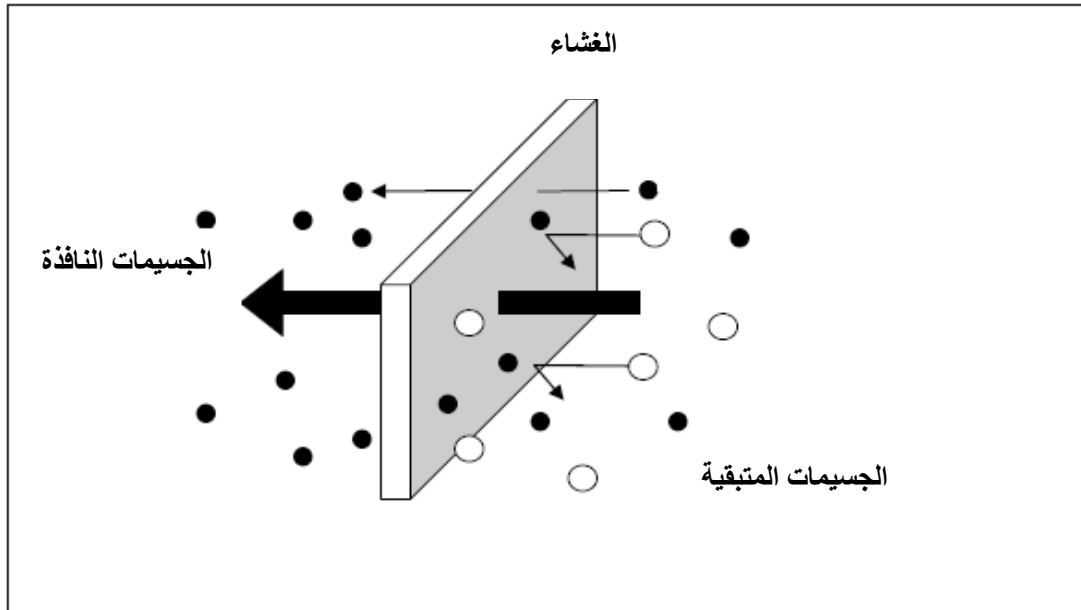
## 2.II. تعريف الترشيح

الترشيح هو عملية إزالة الجسيمات الصلبة الدقيقة أو المنحلة في السائل وذلك بتمريرها عبر غشاء نفوذ أو طبقة ذات فتحات صغيرة [46]. إنها إحدى التقنيات الأساسية في الصناعات الكيميائية. حيث أن لها تطبيقات عديدة منها معالجة المياه على وجه الخصوص.

## 3.II. تعريف الأغشية ومميزاتها

### 1.3.II. تعريف

يمكن تعريف الغشاء على أنه عبارة عن طبقة مادية ( معدنية أو خزفية ) رقيقة تسمح بإيقاف أو تمرير المواد المنحلة أو غير المنحلة تحت تأثير قوة محرّكة (الشكل II-1) [47]. كما يمكن تعريفه على أنه عبارة عن حاجز فعال أو غير فعال يفصل طورين ويعمل على نقل المادة بين هذين الطورين [58].



الشكل II-1: رسم توضيحي للغشاء.

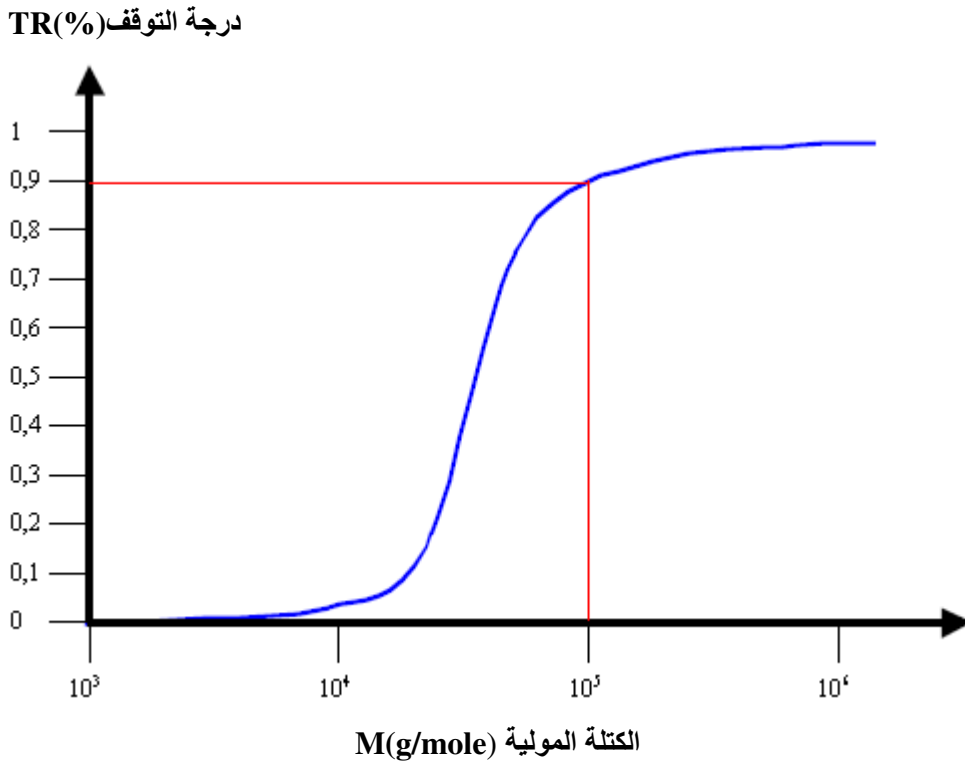


## 2.3.II. مميزات

تتميز الأغشية بخصائص ذاتية منها: عتبة القص والشحنة الكهربائية للمسام والسطح وأبعاد المسام و... الخ.

### 1.2.3.II. عتبة القص

تمثل عتبة القص (Weight Cut Off: WCO)، الكتلة المولية لأصغر الجسيمات التي تم إيقافها من قبل الغشاء [48]. تتعلق عتبة القص مباشرة بأبعاد الجسيمات وكذا أبعاد مسامات الغشاء. تقاس عتبة القص بوحددة الدالتون. ( $Da=1\text{g/mole}$ ). في الحالة التطبيقية نجد نسبة عتبة القص لا تقل عن 95 % (الشكل II-2).



الشكل II-2: تغير نسبة التوقف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجسيمات [49].

### 2.2.3.II. نسبة الانتقائية

انتقائية غشاء هي القدرة على إيقاف أو تمرير المحاليل عبره وذلك حسب كتلتها المولية. كما يمكن تعريفها بصفة عامة على أنها نسبة التوقيف للعناصر المادية ( أملاح، جزيئات ماكر ونية، جسيمات ) [49]. وتعرف بالمعامل  $TR(\%)$ .

$$= \left( \frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) \cdot 100 = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \cdot 100 \quad TR(\%) \dots\dots\dots (1-II)$$

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمحلول.

$C_p$ : تركيز العنصر في المحلول المرشح.

### 3.2.3.II. الشحنة الكهروستاتية

عند استعمال تقنيات الأغشية لتطهير المياه فإن أبعاد الفراغات للغشاء هي العامل الأساسي المسؤول في عملية فصل عناصر المحلول [50]. بالمقابل فإن عملية التوقيف الفعالة يكون فيها قطر الفراغات أكبر من أبعاد الجسيمات من 2 إلى 3 مرات. هذه الجسيمات تحمل شحنات ذات إشارة معاكسة لشحنة الفراغات [48].

### 4.2.3.II. المسامية وطريقة حسابها

يتم قياس المسامية في المرشحات بواسطة جهاز خاص يدعى جهاز قياس الفراغات الزئبقي (porosimètre à mercure)، هذه التقنية تسمح بمعرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر الفراغات المفتوحة التي يمكن أن تصل أبعادها حتى 1.5 nm [52]. مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد أساساً على خاصية مادة الزئبق كونه لا يبلل المواد التي يوضع عليها، فعند وضع عينة مسامية في وعاء به زئبق فإن هذا الأخير لا يتوغل في مساماتها إلا بتطبيق ضغط معين. وقد أعطيت العلاقة بين الضغط وبعد الفراغات من قبل Washburn

$$P r = 2\sigma \cos\theta \dots\dots\dots (2-II)$$

حيث: P:

r: يعبر عنه بالأنغستروم.

$$\sigma = 4.74 \cdot 10^{-5} \text{ N/m} \quad \sigma: \text{مقدار ثابت}$$

$$\theta: \text{زاوية التماس بين الزئبق والعينة ففي حالة الألومين مثلا } \theta = 142^\circ$$

يتم معرفة حجم الزئبق الذي توغل في فراغات العينة بقياس سعة المكثفة (عمود الزئبق في خلية القياس) [52].

$$V_p(\text{mm}^3/\text{g}) = 10.18(\sum \Delta C/m) \quad (3-II)$$

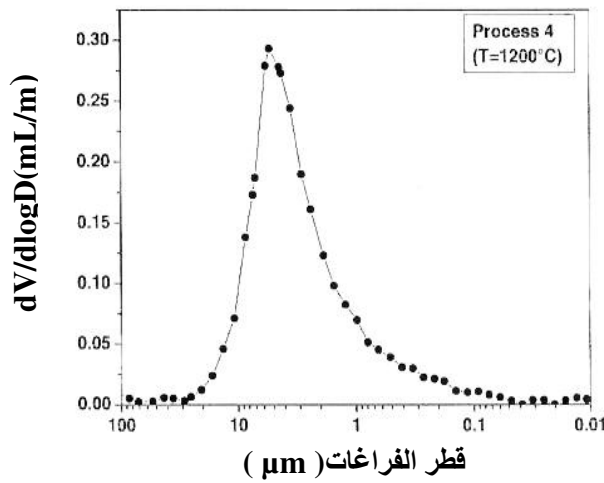
حيث:  $\Delta C$ : تمثل تغير السعة وهي مرتبطة بتغير حجم الزئبق خلال تغير الضغط.

$m$ : كتلة العينة.

الشكل 3-II يمثل نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية. كما يعطي هذا المنحنى معلومات أخرى حول العينة مثل

المسامية ومتوسط قطر الفراغات، يتم الحصول عليها بواسطة الحاسوب الموصول بجهاز قياس الفراغات

الزئبقي porosimètre.



الشكل 3-II: نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية [53].

### 5.2.3.II. النفاذية

نفاذية الغشاء (A) هي خاصية ذاتية تتعلق مباشرة بتركيبه. عمليا يمكن تعريف النفاذية بالنسبة بين

التدفق ( $J_p$ ) وفرق الضغط بين جهتي الغشاء ( $\Delta P_m$ ). [47]:

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots\dots\dots (4-II)$$

كما يعرف التدفق  $J_p$  على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح  $Q_p$  و سطح الغشاء  $S$ .

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots\dots\dots (5-II)$$

بتعويض العلاقة (II-3) في العلاقة (II-2) نجد:

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \dots\dots\dots (6-II)$$

عمليا تعين نفاذية الغشاء بميل المستقيم  $J_p$  بدلالة  $\Delta P_m$ .

### II.2.3.6. تأثير درجة الحرارة في النفاذية

يمكن اعتبار أن نفاذية الغشاء تتناسب عكسا مع لزوجة السائل وهذا إذا اعتبرنا أن درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير على بنية الغشاء [47].

$$A_{T1} \mu_{T1} = A_{T2} \mu_{T2} \dots\dots\dots (7-II)$$

### II.2.3.7. مقاومة الغشاء

يمكن تعريف المقاومة الهيدروليكية ( $R_m$ ) لغشاء على أنها مقاومة جريان السائل عبره وهي تمثل مقلوب النفاذية [47].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \Delta P_m}{Q_p} \dots\dots\dots (8-II)$$

بفرض أن مسامات الغشاء ذات أشكال أسطوانية فإن مقاومة الغشاء يمكن التعبير عنها بقانون (Poiseuille) المعطى بالعلاقة التالية:

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi r_p^4} \dots\dots\dots (9-II)$$

حيث  $\delta$  : سمك الغشاء.

$n$  : عدد الفراغات في وحدة السطح.

$r$  : نصف قطر الفراغات.

بأخذ مقلوب العلاقة (II-7) نحصل على النفاذية [47].

تبين لنا هذه العلاقة أن النفاذية تتناسب طرذاً مع نسبة وأبعاد الفراغات في الغشاء وعكساً مع سمك الغشاء.

## 4.II. تصنيف الأغشية

يمكن تصنيف الأغشية حسب معايير مختلفة منها آلية الفصل، طبيعتها الفيزيائية والكيميائية [48].

### 1.4.II. تصنيفها حسب آلية الفصل

توجد ثلاث آليات مهمة للفصل تتعلق بالخصائص النوعية للعنصر الذي تم ترشيحه أو إيقافه من قبل الغشاء:

- الفصل الذي يعتمد على الفرق في الأبعاد وتخص كل من التنقية الميكرونية (MF) والتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) والدياليز (DIA).

- الفصل الذي يعتمد على الفرق في ذوبانية وانتشار العناصر عبر الغشاء وتخص كل من نفاذية الغازات (GP) و (PV) والتناضح العكسي (OI).

- الفصل الذي يعتمد على الفرق في الشحنات لأنواع العناصر التي يتم فصلها وتخص كل من التحليل الكهربائي (ED)، ودياليز دونان (DD). فحسب هذه الآليات يمكن تمييز ثلاث أنواع من الأغشية، الأغشية المسامية، الأغشية الكثيفة، أغشية التبادل الأيوني [48].

#### 1.1.4.II. الأغشية المسامية

وتشمل كل من التنقية الميكرونية (MF)، التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)، التنقية النانومترية (NF)، أين نجد مفعول الغرلة والاحتكاك يلعبان دوراً مهماً لكن يمكن لقوى السطح أن تلعب دوراً مهماً كذلك كما في التنقية النانومترية (NF)، ويمكن تقسيم الفراغات في هذه الحالة إلى عدة أقسام [47]:

- الفراغات الماكرونية و يكون القطر فيها أكبر من 50 nm وتشمل كل من التنقية الميكرونية (MF) والتنقية الميكرونية الدقيقة (UF).

- الفراغات الميكرونية ويتراوح قطرها ما بين 2 و 50 nm وتشمل التنقية الميكرونية الدقيقة (UF).

- الفراغات الميزونية ويكون القطر فيها أصغر من 2 nm وتشمل التنقية النانومترية (NM).

### II.2.1.4. الأغشية منعدمة المسامية

هذه الأغشية عبارة عن أوساط كثيفة. حيث تتم عملية انتشار العناصر فيها من خلال الفراغات الموجودة بين السلاسل الجزيئية لمادة الغشاء وتشمل كل من التناضح العكسي (OI) ونفاذية الغاز (GP) [47].

### II.3.1.4. أغشية التبادل الأيوني

أغشية التبادل الأيوني هي نوع خاص من الأغشية غير المسامية [48]. تعمل تحت مبدأ فصل الأيونات بفضل شحناتها [51]. فهي تتكون أساسا من البوليمار ويمكن الحصول عليها ابتداء من مركبات التبادل الأيوني ذات الحبيبات الدقيقة جدا [61].

### II.2.4. تصنيفها حسب بنيتها

يمكن تصنيف هذه الأغشية حسب بنيتها إلى ثلاثة أصناف وهي: الأغشية المتجانسة والأغشية غير المتجانسة والأغشية المركبة والليفية المخوفة.

- الأغشية المتناظرة وتكون هذه الأغشية إما كثيفة أو مسامية فهي تملك نفس البنية على كامل امتداد سمك الغشاء [55،54،47].

- أغشية ذات بنية غير متناظرة حيث تتغير هنا البنية من طبقة لأخرى [55،54،47]. ويمكن تمييز نوعين آخرين.

أ- أغشية محضرة من نفس المادة.

ب- أغشية مركبة: وتتكون أساسا من طبقتين:

- طبقة فعالة على شكل قشرة أو غشاء رقيق جدا وهي التي تكون في تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه.

- طبقة حاملة يكون لها سمك ونفاذية أكبر من سابقتها.

تعد أغشية التنقية الميكرونية والنانومترية من النوع غير المتناظر لأن هذا النوع له نفاذية أعلى [52].

**1.2.4.II. الأغشية المتجانسة**

أغشية هذا النوع هي أغشية التنقية الميكرونية (MF) وتتميز بنفاذية ضعيفة نسبياً [56]. كما أن هذا النوع من الأغشية يتعرض بسهولة لظاهرة الانسداد وبالتالي يقل استعماله، بينما الأغشية المتجانسة الأكثر استعمالاً هي الأغشية الكثيفة ذلك أن مساميتها تكاد تكون منعدمة [57].

**2.2.4.II. الأغشية غير المتناظرة**

تم اكتشافها سنة 1960، فهي تتكون من طبقتين موضوعتين فوق بعضهما البعض (الشكل II-4) حيث أن:

- الطبقة السفلية ويتراوح سمكها ما بين 100 و 200  $\mu\text{m}$  [56]. دورها هو ضمان القوة الميكانيكية للأغشية [57].

- الطبقة العلوية (رقيقة جداً)، يتراوح سمكها ما بين 0.1 و 1.5  $\mu\text{m}$ ، حيث أن خصائص الترشيح لهذا النوع من المرشحات (النفاذية، الانتقائية... الخ) تتعلق فقط بقشرة الطبقة العلوية. خاصة وأن نفاذية الأغشية تتناسب عكساً مع سمكها [56].

**3.2.4.II. الأغشية المركبة**

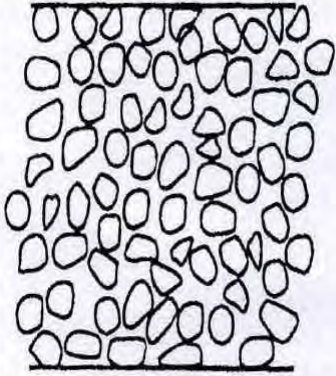
ظهرت هذه الأغشية قديماً بداية التسعينات وتتميز ببنية غير متناظرة أين تكون القشرة أو الطبقة العلوية أكثر دقة من تلك التي تملكها الأغشية الكلاسيكية غير المركبة، هذا النوع من الشرائح عبارة عن طبقات موضوعة فوق بعضها البعض حيث تحتلق فيما بينها سواء في الطبيعة الكيميائية أو الحالة الفيزيائية. كما يمكن أن تكون هذه الأغشية إما عضوية أو خزفية [51]. تم تطوير هذا النوع من الأغشية بهدف الزيادة في نفاذية الأغشية الكلاسيكية وذلك بتخفيض سمك الطبقة الفعالة (القشرة) [56].

**4.2.4.II. الأغشية الليفية المجوفة**

تتكون هذه الأغشية من أنابيب مجوفة حيث يتراوح القطر الخارجي لهذه الأنابيب ما بين 50 و 1000  $\mu\text{m}$  والقطر الداخلي ما بين 25 و 800  $\mu\text{m}$ . تكون بنيتها غير متناظرة عموماً حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب [56].

الأغشية المتجانسة

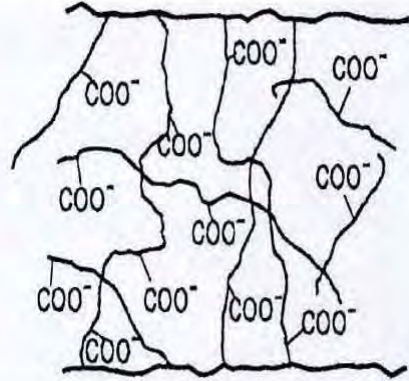
غشاء مسامي



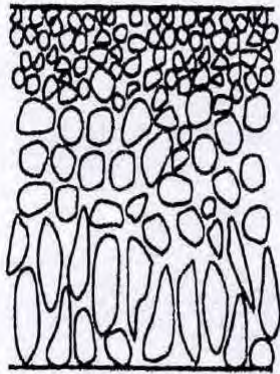
غشاء كثيف



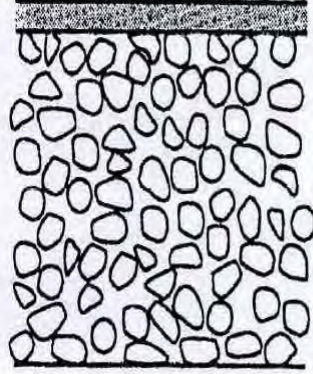
غشاء مشحون



الأغشية غير المتناظرة



غشاء غير متناظر ل  
Loeb-Sourirajan



غشاء غير متناظر ذو الطبقة  
الرقيقة

غشاء سائل معلق



الشكل II-4: مخطط يوضح بعض النماذج للأغشية [57].



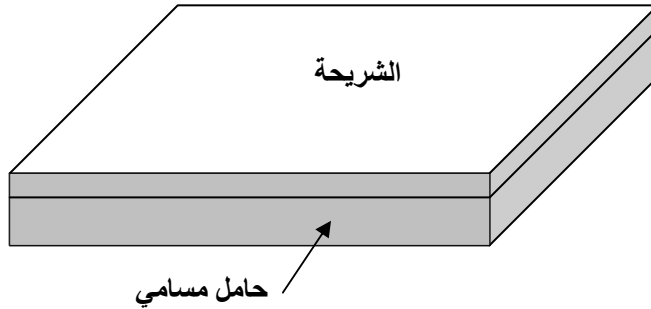
### 3.4.II. تصنيفها حسب شكلها

يمكن تصنيف الأغشية حسب الشكل الذي صنعت عليه إلى:

- أغشية مستوية.
- أغشية أنبوبية الشكل.

#### 1.3.4.II. الأغشية المستوية

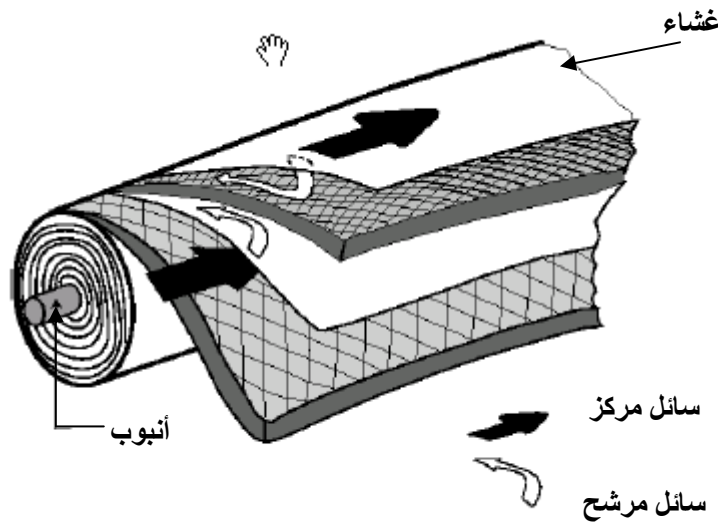
يعد هذا النوع من الطبقات (الشكل II-5) أبسط الأشكال وأقدمها، حيث نجده على شكل صفائح أحادية أو على شكل علبة مكونة من عدة صفائح [52].



الشكل II-5: شكل توضيحي لطبقة مستوية.

#### 2.3.4.II. الشكل الحلزوني

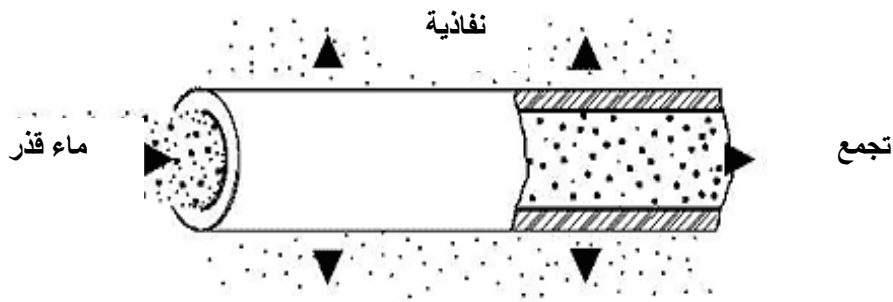
في حقيقة الأمر هذا الشكل هو عبارة عن مجموعة من الطبقات الرقيقة المستوية تم لفها حول أنبوب يحتوي على فتحات تنفذ من خلالها المادة المرشحة (الشكل II-6) [55]. حيث توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطرابات في جريان السائل [52].



الشكل II-6: شكل توضيحي للأغشية الحلزونية [55].

### II.3.3.4. الشكل الأنبوبي

يتكون هذا النوع من أنبوب (الحامل) له مسامية ونفاذية عاليتين، حيث توضع عليه طبقة أو عدة طبقات نصف نفوذة. كما يتم اختيار أبعاد هذا الأنبوب حسب الحاجة والكلفة حيث أنه كلما كان نصف قطره صغيرا كلما قلت الطاقة المستهلكة وكذا كلفته الإنتاجية. ويمكن تمييز نوعين من هذه الأنابيب، أنابيب أحادية القناة (الشكل II-7) وأنابيب متعددة القنوات [52].



الشكل II-7: شكل توضيحي للأغشية الأنبوبية.

### II.4.3.4. نموذج الألياف المجوفة

هذه الأغشية عبارة عن أنابيب يتراوح قطرها ما بين 0.5 و 2 mm أين يمكن وضع الطبقة المرشحة داخل الليف وبالتالي فإن عملية الترشيح تكون من داخل الليف نحو الخارج وفي بعض الأحيان نجد عكس ذلك تماما أي وضع الطبقة المرشحة على السطح الخارجي لليف وبالتالي فإن عملية الترشيح تكون من خارج الليف نحو الداخل [57].

### II.4.4. تصنيف الأغشية حسب الطبيعة الكيميائية

تصنع الأغشية انطلاقا من مواد عضوية أو غير عضوية أو كليهما معا وأغلبية الأغشية الضرورية التجارية تحضر انطلاقا من مادة البوليمار أو مواد غير عضوية. وتحضر لأغشية غير العضوية أساسا من المواد الخزفية (مثل الألومين  $(Al_2O_3)$ ، أو أكسيد الزركونيوم  $(ZrO_2)$ ، أو أكسيد التيتان  $(TiO_2)$ ... إلخ). تمتاز هذه الأغشية باستقرار كيميائي وميكانيكي وكذا استقرار حراري عال. وبالمقابل نجدها قصفة وأكبر كلفة من تلك المحضرة من مواد عضوية [47].

### II.5. شكل الحوامل (المساند)

بما أن الأغشية عبارة عن طبقات ذات سمك رقيق جدا فهي لا تتحمل الإجهادات الخارجية وبالتالي فهي بحاجة إلى دعائم تدعى الحوامل أو المساند. يمكن تصنيف هذه الحوامل إلى أربعة أنواع رئيسية متداولة في الأسواق [51]، وتمثل في كل من الحوامل المستوية، الحوامل الحلزونية، الحوامل الأنبوبية، الحوامل ذات الألياف المجوفة.

#### II.1.5. الحوامل المستوية

إن الحوامل ذات الشكل المستوي هي أقدم وأبسط الحوامل، حيث توضع الأغشية على شكل وريقات وتفصل عن بعضها بواسطة إطارات وسيطية تضمن جريان السائل المراد ترشيحه [51].

#### II.2.5. الحوامل الحلزونية

الحوامل ذات الشكل الحلزوني عبارة عن أغشية مستوية ملفوفة على نفسها حول أنبوب مسامي، هذا الأخير الذي يقوم بجمع المادة المرشحة. كما يمكن إيجادها أيضا على شكل أسطوانة متعددة الطبقات أين يكون

يجرى المادة النافذة فيها حسب مسلك حلزوني نحو الأنبوب المسامي أين يكون مجرى السائل محوريا في القنوات [51].

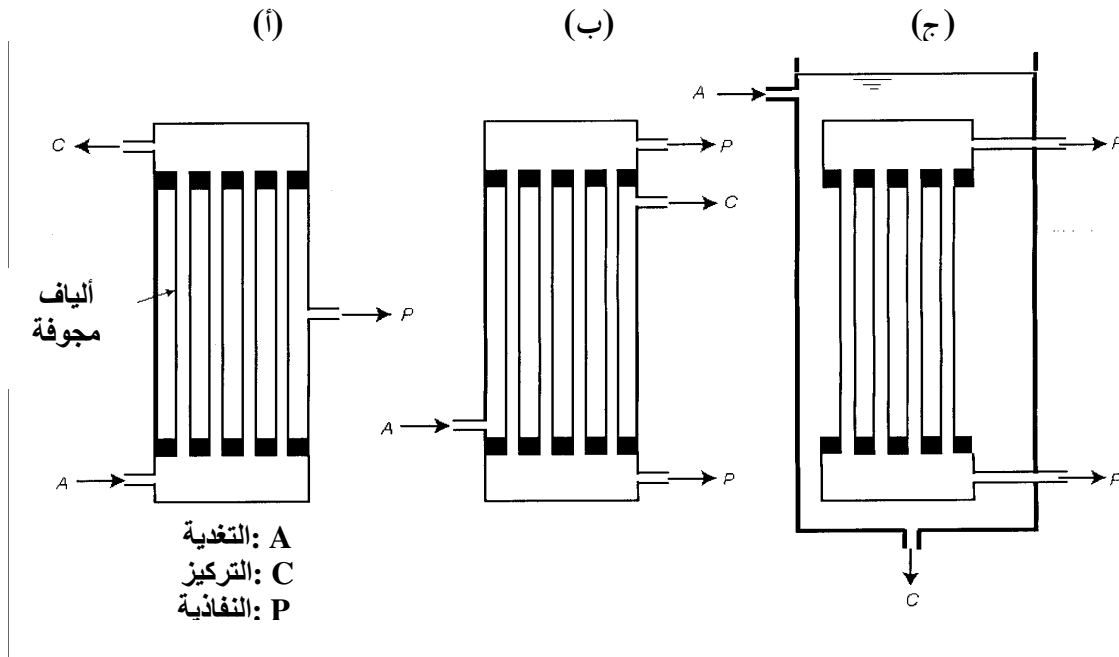
### 3.5.II. الحوامل الأنبوبية

الحوامل ذات الشكل الأنبوبي هي أبسط الأشكال حيث يتم وضع الأغشية داخل تجويف الأنبوب المسامي عن طريق عملية الصب. هذه الأنابيب لها قطر يتراوح ما بين 6 و 40 mm [48]. ويوجد هذا النوع من الحوامل على شكل أنبوب وحيد القناة أو متعدد القنوات.

### 4.5.II. الحوامل ذات الألياف المجوفة

يمكن تجميع الحوامل ذات الألياف المجوفة على التوازي حسب شكلين اثنين:

- شكل داخلي خارجي (الشكل II-8 أ): وهو يشبه حالة الحوامل الأنبوبية الشكل، أين يجري الماء المراد معالجته داخل الألياف أما النافذ فيمكن استرجاعه خارج الألياف.
- شكل خارجي داخلي (الشكل II-8 ب و ج): فالمراد معالجته يجري خارج الألياف أما النافذ فيمكن استرجاعه داخل الألياف. ففي كلا الحالتين تكون الأغشية مجمعة على شكل حزم حيث يتم وضع أطرافها داخل أغشية غير نفوذة. يتكون الحامل الصناعي الواحد من عشرات الآلاف من الألياف [51].



الشكل II-8: مخطط لحوامل ذات الألياف المجوفة.

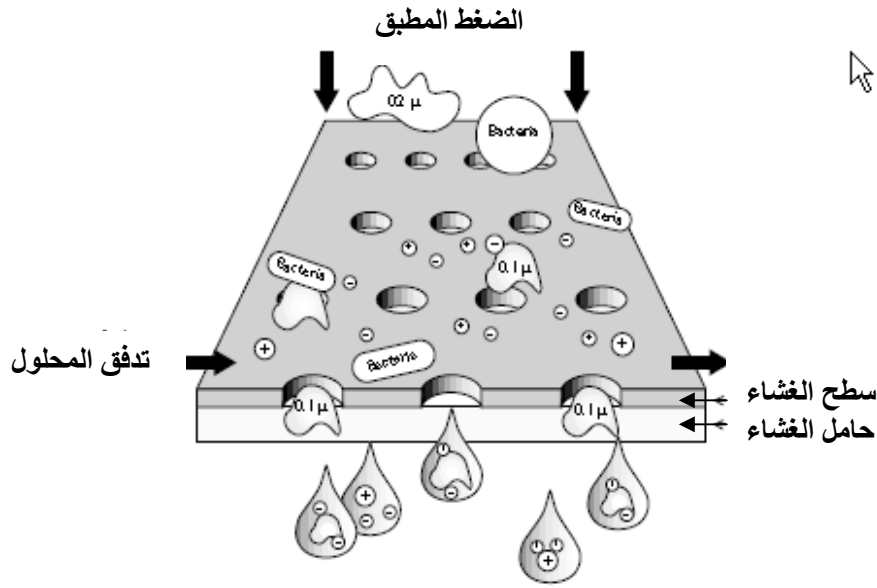
## 6.II. استخدام الأغشية في معالجة المياه

تزايدت التطبيقات الصناعية للأغشية في معالجة المياه بسرعة مع تطور الأغشية التركيبية من قبل لـوآب وسوريرجان (Loeb et Sourirajan) سنة 1960. بعدها أصبح الاهتمام مركزا على استخدام هذه الأغشية في معالجة المياه السطحية وكذا الباطنية لإنتاج المياه الصالحة للشرب. إن السبب الرئيسي لاستخدام الأغشية بشكل واسع في معالجة المياه الصالحة للشرب هو تلبية حاجيات السكان في المناطق الجافة أين يتوزع السكان على شكل تجمعات صغيرة والتي تطرح إشكالات كبيرة في توصيل المياه الصالحة للشرب في هذه المناطق. ولحل هذا الإشكال فإن الكثير من الباحثين توصلوا إلى استخدام تركيبات صغيرة من التنقية الميكرونية والتنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية النانومترية [50].

### 1.6.II. استخدام أغشية التنقية الميكرونية (MF)

إن وحدة معالجة المياه الصالحة للشرب بواسطة التنقية الميكرونية قد تم اختبارها وهذا لمقارنة نوعية الماء الناتج مع ذلك الذي تم معالجته بواسطة الطرق التقليدية الأخرى. فالتائج بينت أن الوحدة تعمل على إزالة البكتيريا وكذا الفيروسات بشكل منتظم كما تعمل على التقليل من عكر الماء إلى أقل من 0.3NTU وكذا المواد الصلبة العالقة إلى 99% و بالتالي فقد استخلص أن التنقية الميكرونية لها نتائج قياسية مقارنة بالطرق التقليدية الأخرى [50].

تستخدم في هذه التقنية أغشية يتراوح قطر المسام فيها ما بين 0.1 و  $10 \mu\text{m}$  (الشكل II-9). فهي تسمح بتوقيف الجسيمات العالقة وكذا البكتيريا بالإضافة إلى الجسيمات الغروية وكذا بعض الأيونات التي يتم تحديدها بطريقة الترسيب. فالتنقية الميكرونية هي إذن الطريقة الأكثر استعمالا في معالجة المياه في أغلب الحالات ويتم استخدامها كمعالجة أولية لبعض التقنيات الأخرى. حيث توجد العديد من وحدات معالجة المياه بواسطة التنقية الميكرونية فقط .



الشكل II-9: نموذج لمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية (MF) [60].

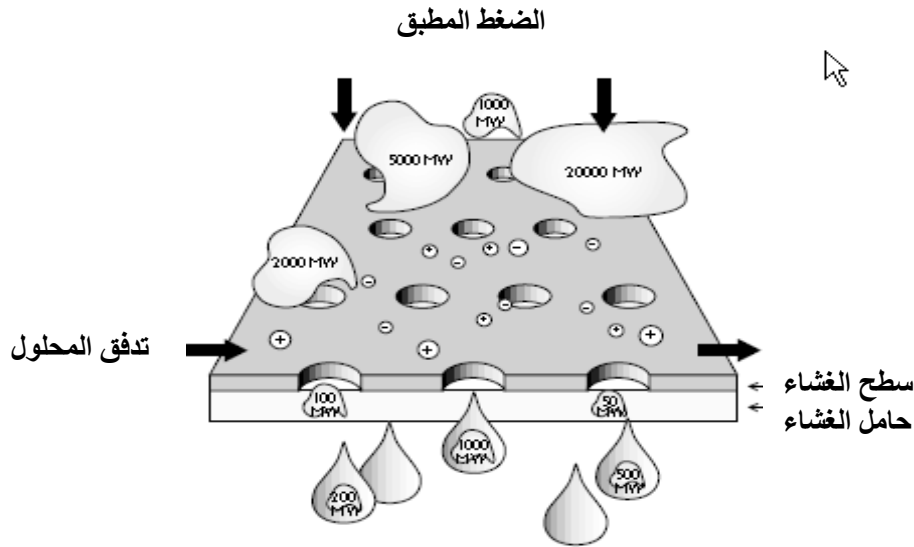
## 2.6.II. استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)

لقد اختبر كل من كنوب و فرانكلان (Knops et Franklin) نظام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة لشركة إنجليزية (Yorkshire Water Services)، حيث أن هذه الوحدة قادرة على إنتاج 90 مليون لتر في اليوم من الماء الصالح للشرب كما يستعمل قسم من الماء المعالج لعملية الغسيل. كما بين الاختبار أنه يمكن التخلص من 99.999% من الجراثيم.

أما في ميدان تصفية المياه فقد استعمل كل من فيال ورفقاؤه (Vial et al.) طريقة لمعالجة تدفق السوائل المترلية، فنتائج أعمالهم أدت إلى إيجاد وحدة إنتاج قادرة على إنتاج  $480 \text{ m}^3$  في اليوم، كما بينت النتائج أن كمية المواد الصلبة العالقة يمكن أن تصل إلى  $1 \text{ mg/l}$  والطلب الكيميائي للأوكسجين DOC يتناقص من  $60 \text{ mg/l}$  إلى  $30 \text{ mg/l}$ . كما توصل الباحثون إلى أن استعمال الحوامل المستوية ليس اقتصاديا وبالتالي فاستعمال الحوامل ذات الألياف المجوفة يكون أفضل [50].

في الجزائر فان هناك نشر جديد لكل من درويش ورفقائه (Derouiche et Coll) [59]. والذي يبين فيها أن هناك منفعة اقتصادية عند استعمال تركيبات صغيرة في التنقية الميكرونية الدقيقة ( $20 \text{ m}^3/\text{h}$ ) لتزويد القرى المعزولة في المناطق القبائلية. أجريت في عملهم هذا دراسة على عينات أخذت من مياه سد قدارة تحت شروط تجريبية مختلفة، وقد بينت النتائج أن هناك انخفاض جيد للمواد الصلبة العالقة وكذا المواد العضوية الطبيعية كما بينت أن هذا المحلول يكون أكثر استعمالا في كل مناطق شمال إفريقيا.

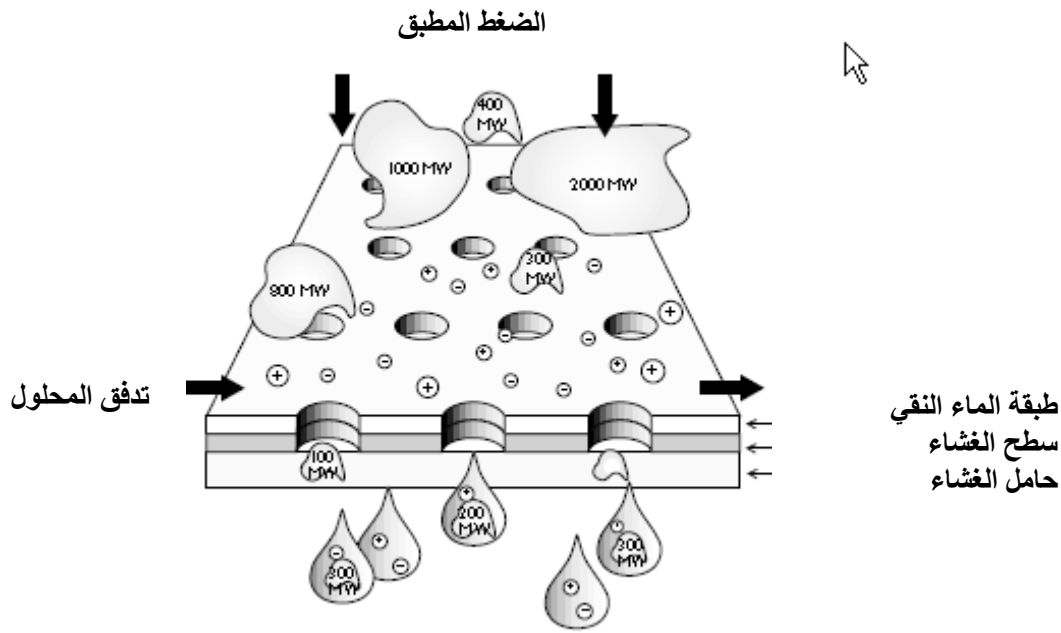
تستخدم في هذا النوع من التقنية الأغشية التي يتراوح أبعاد مساماتها بين 1 و 100 nm (الشكل II-10). فهي تسمح بمرور الجسيمات الصغيرة مثل الماء والأملاح وتعمل على توقيف الجسيمات التي لها كتلة مولية عالية مثل البوليمار، البروتينات، الغرويات... الخ. فمن بين استخداماتها الرفع من تركيز المحاليل ذات الجسيمات الماكرونية، تحضير المياه عالية النقاوة للاستخدامات الطبية وكذا الصناعات الالكترونية، فصل وزيادة تركيز البروتينات، معالجة مياه المجاري، إزالة الصبغيات، التخلص من الفيروسات [47،55].



الشكل II-10: نموذج لمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) [60].

### 3.6.II استخدام أغشية التنقية النانومترية (NF)

تستخدم أغشية التنقية النانومترية (الشكل II-11) لمعالجة المياه الصالحة للشرب وهذا لفعاليتها الكبيرة في إزالة المواد العضوية الطبيعية وكذا التقليل من نوعية الأيونات الأحادية التكافؤ وكذا إزالة كل الأيونات متعددة التكافؤ تقريبا. فعلى سبيل المثال فان غشاء التنقية النانومترية التي تكون عتبة القص فيها من رتبة 200 Da، فنسبة التوقيف تقدر ب 60% من NaCl، 80% من بكاربونات الكالسيوم و 98% من كبريتات المغنيزيوم. فالملاحظ أنه لا يوجد أي نوع من الأغشية يمكن أن تصل نسبة توقيفها إلى هذه النسبة [50]. كما أن هناك تطبيقات أخرى نذكر منها إزالة العناصر المعدنية من الماء، الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية، إزالة اللون من الماء... الخ [47-55].



الشكل II-11: نموذج لمرشحات خاصة بالتنقية النانومترية (UF) [60].

#### 4.6.II. استخدام أغشية التناضح العكسي (OI)

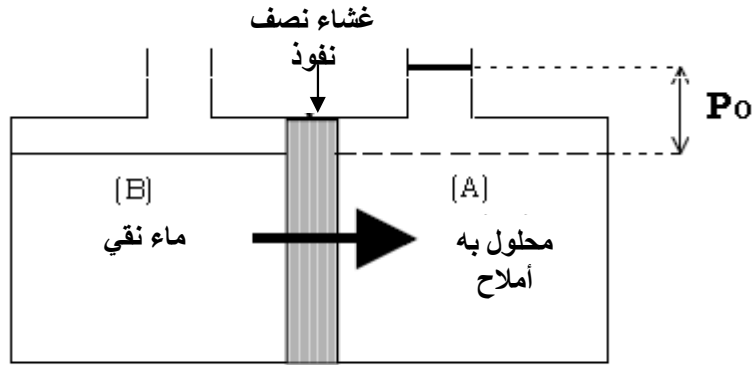
إن التناضح العكسي هو ناتج من التناضح الطبيعي وهذا في الاتجاه المعاكس [61]. يستخدم في التناضح العكسي (OI) أغشية كثيفة تسمح بمرور الماء فقط عبرها وتعمل على إيقاف كل الأملاح [51]. وتستخدم هذه التقنية فيما يلي:

- إزالة الأملاح من مياه البحر.
- إزالة الأملاح من المياه المرة التي لا يطاق شربها.
- إنتاج ماء عالي النقاوة.

##### أ- التناضح المباشر:

عند وضع نفس الكمية من ماء نقي (B) ومحلول يحتوي على أملاح (A) في وسطين مفصولين بغشاء نصف نفوذ فإن الماء النقي ينتقل من الوسط (B) نحو الوسط (A) إلى أن يعيق هذا الانتقال الضغط الناتج من السائل المتواجد في (A)، فرق المستوى بين الوسطين يمثل الضغط الأسموزي  $P_0$  (الشكل II-12) [61].





الشكل II-12: التناضح المباشر [61].

باستعمال التقريب الأول فإنه يمكن حساب الضغط الأسموزي بتطبيق قانون فانت هوف (Van't Hoff) حيث يبين أن الضغط الأسموزي  $P_0$  المطبق من طرف المذاب يساوي إلى الضغط المطبق من قبل الجسم في حالة الغاز المثالي و ذلك من أجل نفس الحجم و نفس درجة الحرارة [61].

$$P_0.V = N_j.R.T \dots\dots\dots(10-II)$$

$N_j$  : عدد مولات المذاب  $z$ .

$R$  : ثابت الغازات المثالية.

$T$  : درجة الحرارة المطلقة.

إذا تفكك المذاب إلى  $i$  أيون فإن الضغط يكون أكبر ب  $i$  مرة. وبالتالي يمكن كتابة:

$$C_j = N_j / V \dots\dots\dots(11-II)$$

إذن

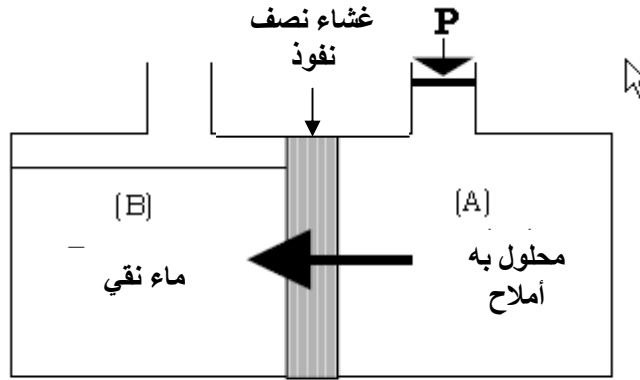
$$P_0 = i.C_j.R.T \dots\dots\dots(12-II)$$

حيث أن هذا القانون غير صالح إلا في المحاليل المذابة أين يكون الضغط الأسموزي ضعيفا (حوالي 60-70bar)

[61].

ب- التناضح العكسي:

إذا طبق على المحلول (A) ضغط  $P_0 < P$  فان الماء النقي ينتقل في الاتجاه المعاكس من (A) نحو (B) عبر الغشاء نصف النفاذ (يسمح بمرور الماء فقط) يعرف هذا بالتناضح العكسي [61] (الشكل II-13).



الشكل II-13: التناضح العكسي [61].

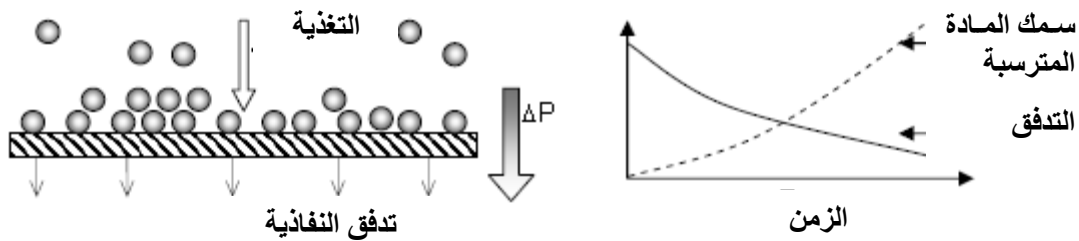
7.II. أنماط الترشيح

يمكن أن تستخدم الأغشية في عملية الترشيح حسب طريقتين رئيسيتين للاشتغال. الترشيح الجبهي

أو الترشيح المماسي [62].

أ- الترشيح الجبهي

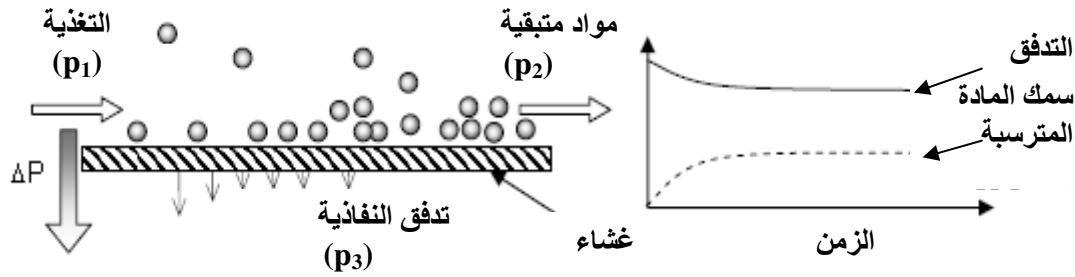
إن الترشيح الجبهي هو الأكثر سهولة في الاستخدام والأقل تكلفة، ففي هذه التقنية يرد السائل بشكل عمودي على سطح الغشاء (الشكل II-14)، حيث أن بقايا الترشيح كلها تتكدس فوق سطح الغشاء. هذا النوع من الترشيح لا يمكنه أبدا الوصول إلى الحالة المستقرة. فالترشيح الجبهي هو عبارة عن تقنية تتطلب رعاية وكلفة طاقة للاشتغال ضعيفتين بالمقارنة مع الترشيح المماسي [62].



الشكل II-14: تمثيل عمل الترشيح الجبهي [62].

## ب-الترشيح المماسي

يكون جريان السائل في الترشيح المماسي موازيا لسطح الغشاء، فتدرج الضغط المطبق على سطح الغشاء من شأنه الحد من تكدس المادة المراد ترشيحها. عند تغير الضغط فإن أصناف الترسبات التي تصل إلى سطح الغشاء تستغرق وقتا لتكوينها وبالتالي فإن التدفق يبدأ في التناقص إلى أن يصل إلى حالته المستقرة (الشكل II-15). إن الترشيح المماسي غالبا ما يستخدم في الصناعة ذلك أنه تعمل تحت نظام ذو تدفق ثابت للنفاذية [62].



الشكل II-15: تمثيل عمل الترشيح المماسي [62].

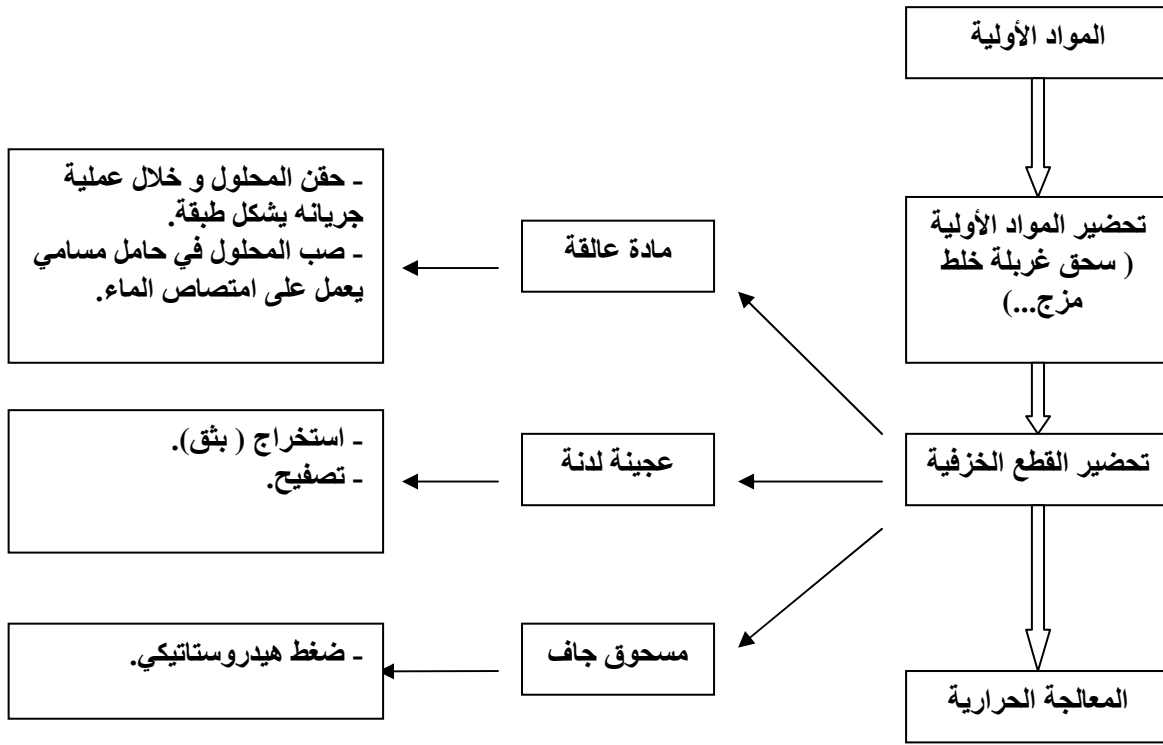
## 8.II. بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية ودراساتها

## 1.8.II. مقدمة

لقد عرفت الأغشية الخزفية التجارية تطورا سريعا خلال العشرينين الأخيرتين، حيث أنها صبحت تستخدم بكثرة في ميادين شتى خاصة منها معالجة المياه [75]. فاستخدام الأغشية الخزفية لها فوائد كثيرة منها الاستقرار الحراري والكيميائي ومقاومة الضغط ومدة حياة طويلة وكذا خصائصها المتغيرة ذاتيا [53]. كما أن هذه الأغشية والتي هي عبارة عن طبقات رقيقة لا يمكنها تحمل فرق الضغط المطبق عليها خلال عملية الترشيح فهي توضع على حامل يوفر لها الحماية الكاملة [64].

## 2.8.II. بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية

تتكون الأغشية الخزفية أساسا من حامل مسامي وشريحة أو حامل ومجموعة من الشرائح، يمكن تحضير هذه الأغشية بعدة طرق [52]. يلخص الشكل II-16 أهم مراحل وتقنيات تحضير العينات.



الشكل II-16: أهم مراحل وتقنيات تحضير قطعة خزفية [63].

## 1.2.8.II. تحضير الحوامل المسامية

### 1- الحوامل المستوية

توجد طريقتان رئيسيتان لتحضير الحوامل المستوية:

أ- الضغط الهيدروستاتيكي: في هذه الطريقة يتم تحضير مسحوق المادة الأولية ثم يكبس مباشرة تحت ضغط معين [64،65].

ب- التصفيح: هي طريقة عملية تستخدم كثيرا لتحضير حوامل مستوية الشكل. في هذه التقنية تحضر العجينة الخزفية ليتم بعد ذلك تخفيض سمكها بالتدريج حتى الحصول على السمك المطلوب وهذا باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض [66،67].

### 2- الحوامل الأنبوبية

الطريقة الأكثر استعمالا لتحضير حوامل أنبوبية الشكل هي طريقة الاستخراج (البثق) [53،68،69]. لكن هناك طريقة أخرى وتتمثل في طريقة الطرد المركزي [70،71].

**أ- طريقة الاستخراج (البثق)**

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع و في عدة ميادين صناعية وهذا راجع لبعض ميزاتها والتي نذكر منها ما يلي:

- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات كثافة منتظمة وعالية.
- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات مقطع منتظم ولها شكل هندسي معقد.
- قدرة إنتاجية كبيرة و تكلفة منخفضة [52].

**ب- طريقة الطرد المركزي**

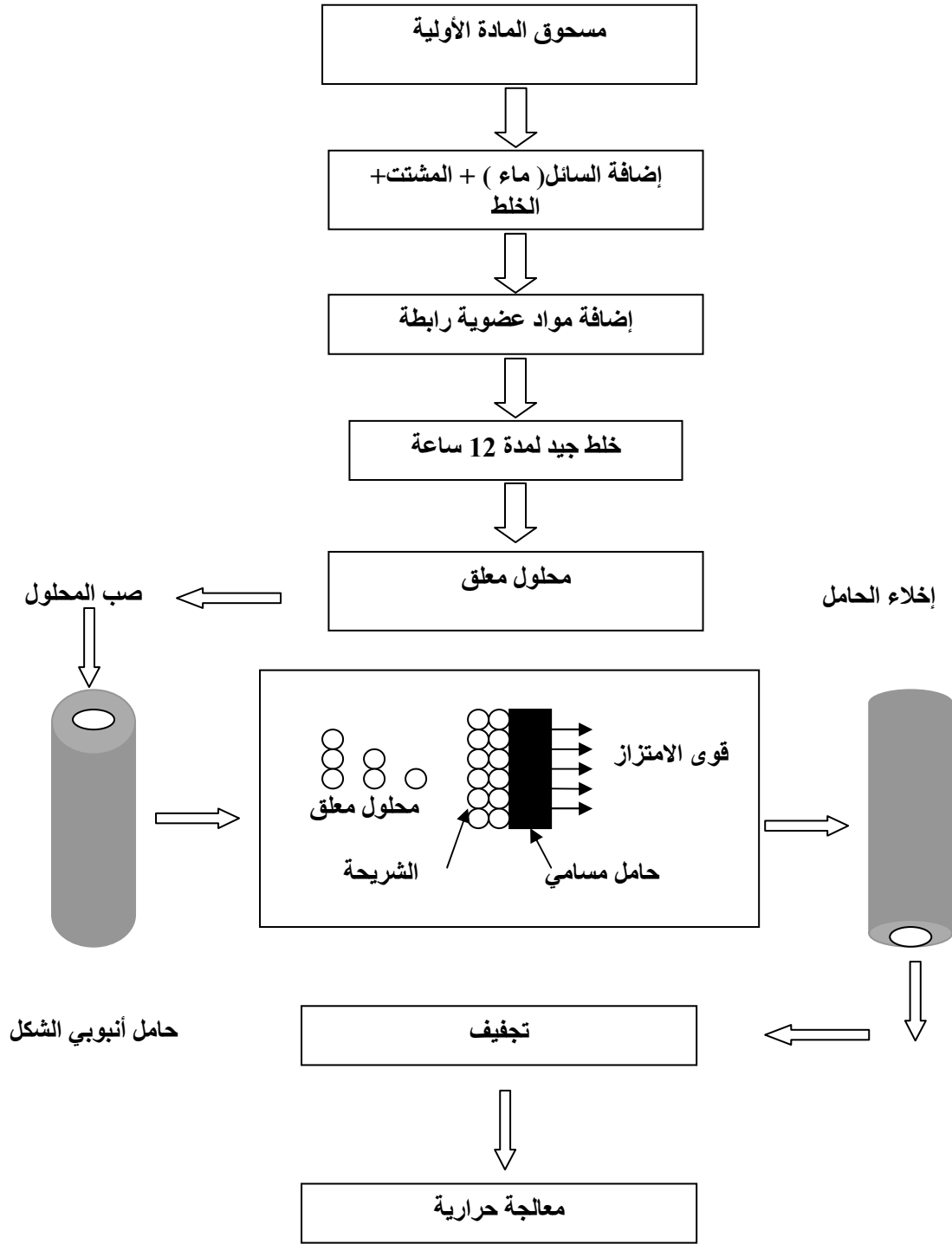
في طريقة الطرد المركزي يتم التعامل مع مسحوق للمادة الأولية تم تشتيته في الماء و تحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة مكونة بذلك شكلا أنبوبيا [52].  
تمتاز هذه الطريقة عن سابقتها في نوعية العينات المحضرة حيث نجد:

- سطح الحامل يكون أملسا وناعما جدا [71].
- مجال توزيع الفراغات ضيق جدا [71].
- هاتان الخاصيتان مهمتان جدا فنوعية سطح الحامل هي التي تتحكم في سمك الشريحة. والسمك كما هو معروف له علاقة مباشرة بالنفاذية فكلما قل السمك ازدادت النفاذية وبالتالي زاد مردود المرشح . أما مجال توزيع الفراغات فكلما كان ضيقا سمح بتحديد الجسيمات التي يمكن فصلها [52].

**II.2.2.8. تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب**

تستخدم تقنية الصب لتحضير قطع خزفية معقدة الشكل، فهي معروفة منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية [53]. أما في ميدان صناعة الأغشية فقد تم استخدام هذه التقنية لوضع طبقة أو عدة طبقات رقيقة (بضع ميكرونات) على سطح حامل مسامي [76،63]. يبين لنا الشكل II-17 أهم مراحل هذه التقنية والتي نلخصها فيما يلي:

- تحضير محلول معلق. في هذه العملية يتم تشتيت المادة الأولية في الماء ثم إضافة مواد عضوية (مادة رابطة، مادة ملدنة).
- صب المحلول في حامل مسامي هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية وهذا يؤدي إلى توزيع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الغشاء.
- عند الحصول على السمك المناسب للغشاء الذي يزداد مع الزمن يتم إخلاء الحامل من المحلول.
- يوضع المرشح (الحامل + الشريحة) . في درجة حرارة عادية ليحفظ ببطء ثم يعالج حراريا [53].



الشكل II-17: أهم مراحل تحضير شريحة [53].

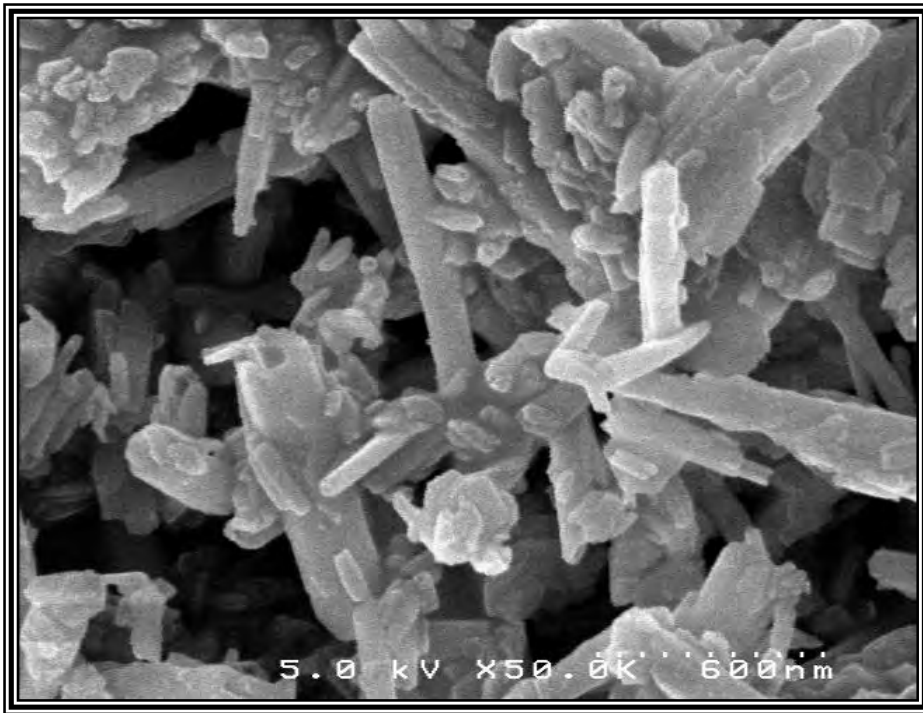
## الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

نتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث، كما نتطرق لمختلف التحاليل التي تم إجراؤها كالتحليل الكيميائي وكذا التحليل بواسطة الأشعة السينية والتحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي. تهدف هذه الدراسة وكذا مختلف هذه التحاليل لمعرفة تركيب المواد المستخدمة ومختلف الظواهر الحادثة أثناء المعالجة الحرارية. كما يتم التطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة وكذا بعض الأجهزة المستعملة.

### 1.III. دراسة المواد الأولية

#### 1.1.III. الكاولان (DD2)

تم الحصول عليها من جبال الدباغ بضواحي مدينة قالمة، تمتاز بلونها الأبيض تقريبا وكتلة حجمية تقدر بحوالي  $2.53 \text{ g/Cm}^3$ . يوضح لنا الشكل 1.III صورة بالمجهر الإلكتروني لحبيبات المادة الخام والتي تبدو على شكل عصي.



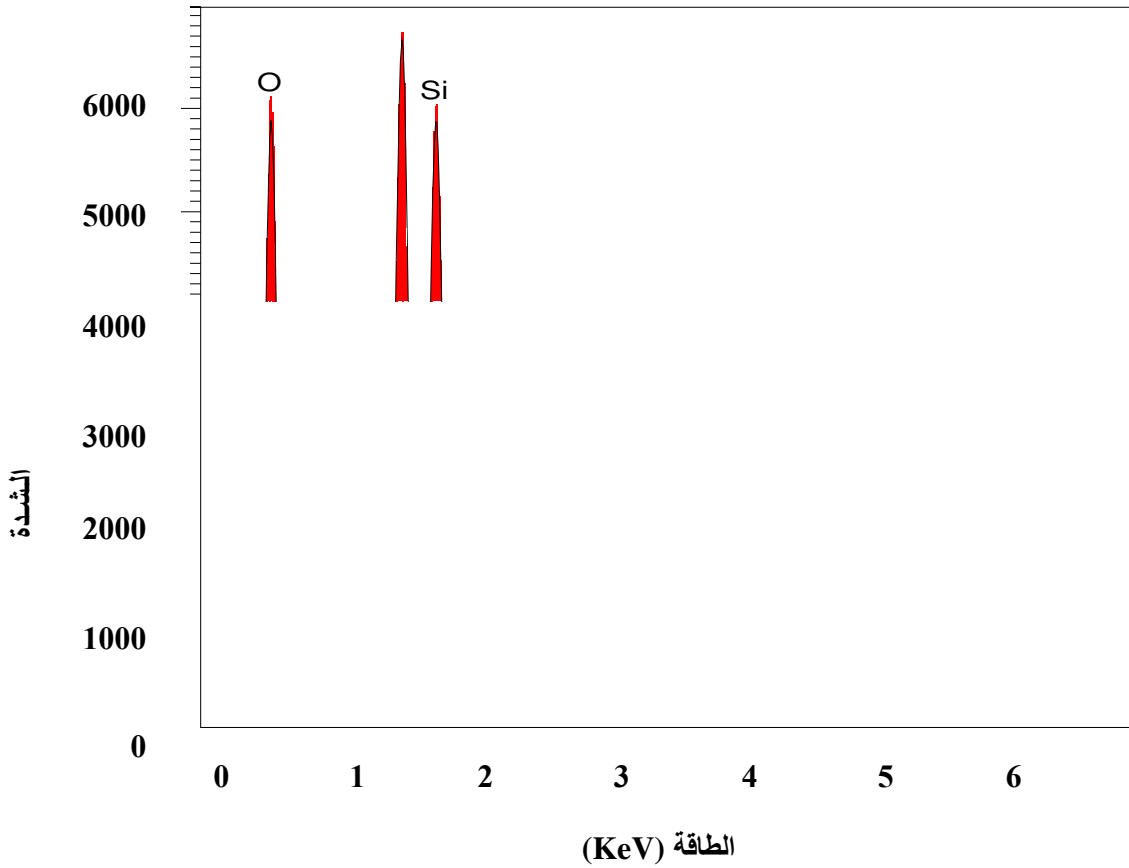
الشكل 1-III: صورة بالمجهر الإلكتروني لحبيبات مادة الكاولان الخام (DD2).

### 1- التحليل الكيميائي للكاولان (DD2)

استخدمت الأشعة السينية لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث. حيث أعطى التحليل الكيميائي للكاولان (DD2) النتائج المبينة في الجدول 1.III. فكما تبين النتائج أن الكاولان (DD2) تتكون أساساً من السيليس ( $\text{SiO}_2$ ) والألومين ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). وهذا ما تؤكدته نتائج التحليل الكيميائي للعناصر الموضحة على الشكل 2.III والجدول 2.III مع الإشارة إلى أن الخط الموافق لمادة البلاتين (Pt) ناتج عن استخدام هذه الأخيرة لتكسية سطح العينة ولا تدخل في تركيب الكاولان.

الجدول 1-III التركيب الكيميائي للكاولان (DD2).

I.L	$\text{F}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	الأوكسيد
18.73	0.23	0.22	0.32	0.95	45.00	33.43	1.12	النسبة الوزنية (%)



الشكل 2-III: التركيب الكيميائي للكاولان (DD2).

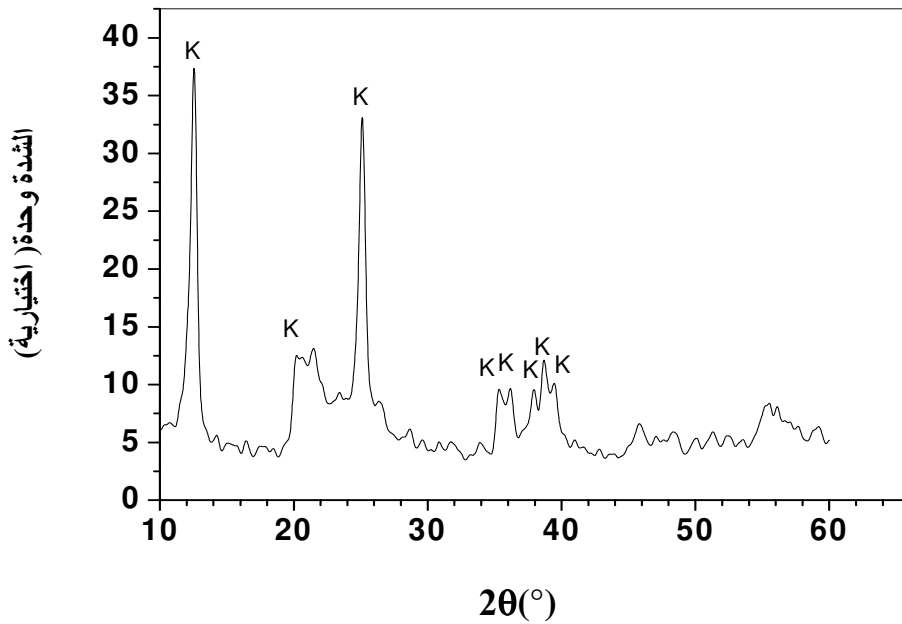


الجدول III-2 النسب الوزنية والذرية للعناصر.

العنصر	الخط	النسبة الوزنية % P	النسبة الذرية % A
O	K $\alpha$	60.25	72.29
Al	K $\alpha$	19.55	13.91
Si	K $\alpha$	20.20	13.80
		100.00	100.00

2- انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل III-3 مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان، عملية الفحص بينت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان (DD2).

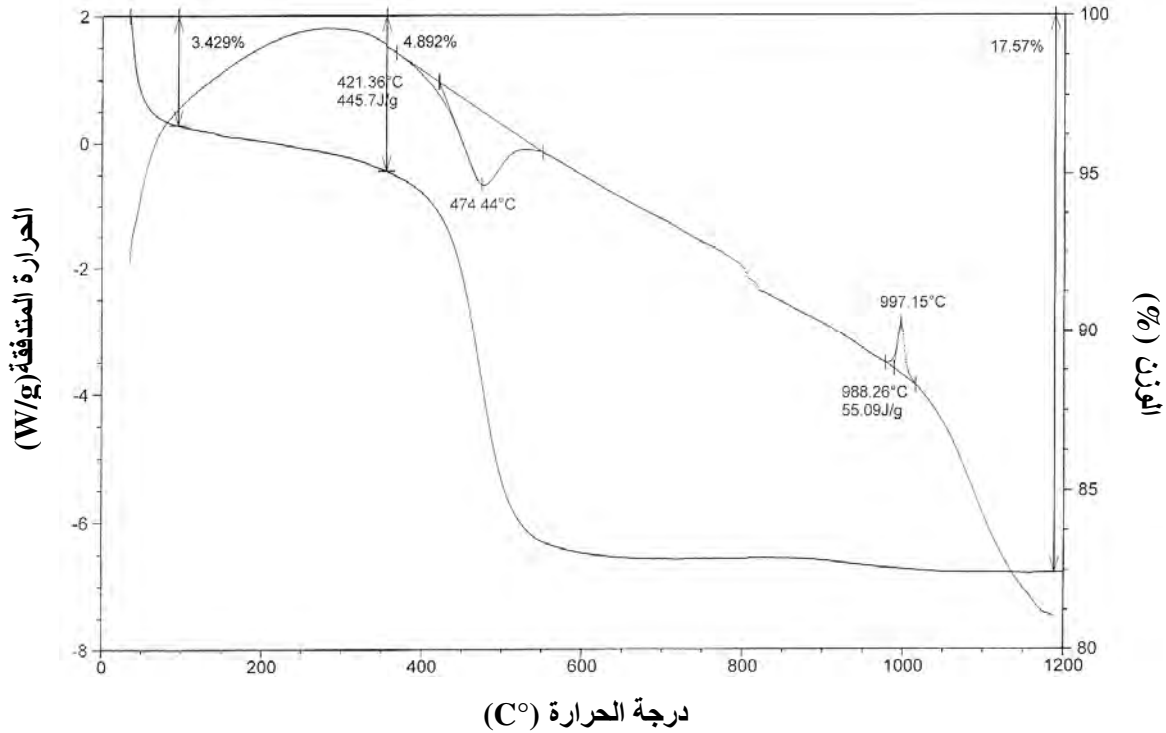


الشكل III-3: طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{K\alpha} \text{ Cu}$ ) للكاولان (DD2).

## 3- التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)

يعتمد التحليل الحراري التفاضلي (DSC) على كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة من طرف المادة و ذلك عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية، فكل تحول طوري أو عملية بلورة أو تفاعل كيميائي يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة من العينة المدروسة وبالتالي ينتج فرق في درجة الحرارة بين العينة ومحيطها الخارجي [77]. يعد التحليل الحراري التفاضلي تقنية اختبارية لتمييز الظواهر الماصة أو الناشرة للحرارة للمواد [77]. عملية تسخين بعض المواد الصلصالية يؤدي إلى احتراق المواد العضوية وكذا خروج الماء الداخل في تركيبها وتفكك بعض المركبات الكربونية... الخ، وبالتالي يمكن تتبع تأثير درجة الحرارة على عملية فقدان الكتلة للمادة المدروسة وهذا ما يعرف بمبدأ التحليل الحراري الكتلي (TGA) [77]. يسمح التحليل الحراري الكتلي بتحديد الكميات الضائعة من المادة المدروسة وذلك حسب تغير درجة الحرارة. فدرجات الحرارة الموافقة للضياع في الكتلة تحمل معلومات مكتملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي [77].

يبين الشكل III-4 منحنى التحليل الحراري للكاولان (DD2) حيث تم استخدام سرعة تسخين تقدر بـ:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



الشكل III-4: التحليل الحراري (TGA+ DSC) للكاولان (DD2).

### 2.1.III. كاربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>)

تم الحصول عليها من محجرة بونوارا بضواحي مدينة قسنطينة، وهي عبارة عن مسحوق ذو لون أبيض ناصع، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي 2.68 g/cm<sup>3</sup> وهذا ما يعادل 98.90% من الكثافة النظرية.

#### 1- التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>) المكلسنة

أعطى التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>) المكلسنة النتائج المبينة في الجدول III-3.

الجدول III-3 التركيب الكيميائي لكاربونات الكالسيوم المكلسنة (CaCO<sub>3</sub>).

الأوكسيد	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SrO	Cl	SO <sub>3</sub>
النسبة الوزنية (%)	0.006	0.088	0.145	0.007	99.692	0.013	0.037	0.011

#### 2- انعراج الأشعة السينية

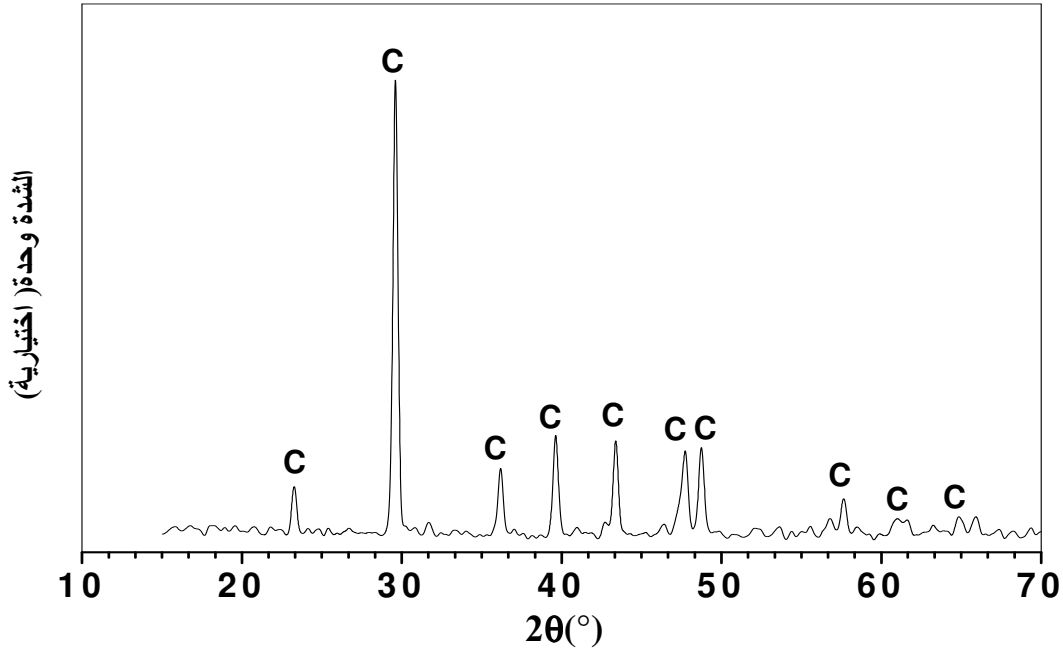
بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل III-5 بعد تحليلها بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أن كل خطوط الانعراج تابعة لكاربونات الكالسيوم، كما أنه يوجد تطابق تام مع طيف انعراج الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم المخبرية والتي تصل درجة نقاوتها إلى 99.89%.

#### 3- التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA)

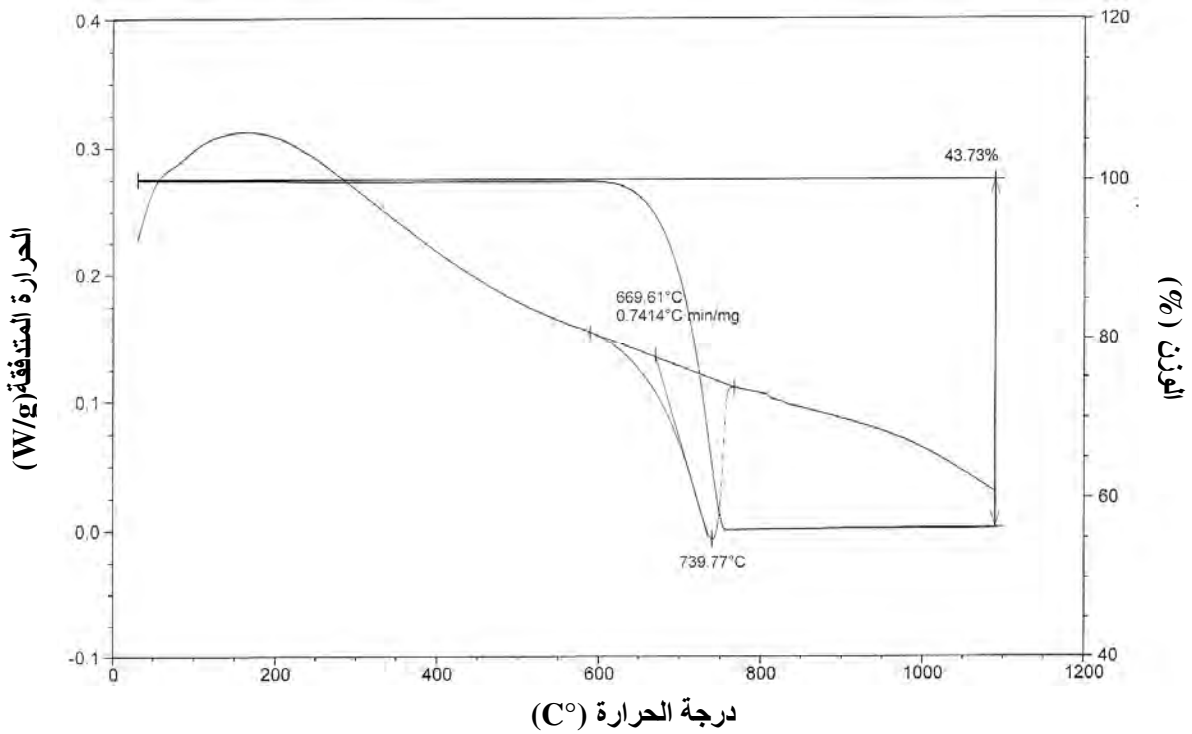
يبين الشكل III-6 منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA) لكاربونات الكالسيوم المستعملة والذي يؤكد خروج أوكسيد الكربون في المجال (700 - 800°C) .

### 3.1.III. الإضافات

لغرض تحسين الخواص المرورية وقابلية التشكيل للعجينة الخزفية نقوم بإضافة بعض المواد العضوية وتمثل في كل من: Améjel و Méthocel.



الشكل III-5: طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\alpha} \text{Cu}$ ) للكربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ ).  
حيث C: الكالسييت.



الشكل III-6: التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم المستعملة.  
( $\text{CaCO}_3$ ).

## 2.III. الطرق التجريبية المتبعة

### 1.2.III. تحضير حوامل الكاولان (DD2) + كاربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>)

يلخص لنا الشكل III-7 أهم الخطوات المتبعة خلال عملية التحضير. بالنسبة للطريقة الأولى يتم سحق مادة الكاولان (DD2) سحقاً جيداً، بعد ذلك نقوم بعملية الكلسنة عند 540°C لمدة ساعة، تليها عملية الغرلة على مستوى 150 µm. بعد ذلك تضاف إليها كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تقدر نسبتها 28% وزناً وكذا بعض المواد العضوية المتمثلة في كل من Améjel و Méthocel والتي تقدر نسبة كل منها بـ 3% وزناً وذلك لغرض تحسين خواص العجينة لتسهيل عملية التشكيل. بعدها نقوم بمزج الخليط جيداً وذلك بوجود كمية من الماء حتى يتم الحصول على عجينة قابلة للتشكيل. توضع هذه الأخيرة داخل كيس بلاستيكي وتغلق جيداً وتترك لمدة 12 ساعة أو أكثر حتى ينتشر الماء بشكل جيد. بعد تحضير العجينة الخزفية تتم عملية الاستخراج [53،78،79] لتحضير عينات على شكل أنابيب وهذا باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض. توضع العينات المحضرة بعد ذلك مباشرة على أسطوانات من الألمنيوم، هذه الأخيرة تتحرك بحركة دائرية وهذا حتى تجف الأنابيب بشكل متجانس.

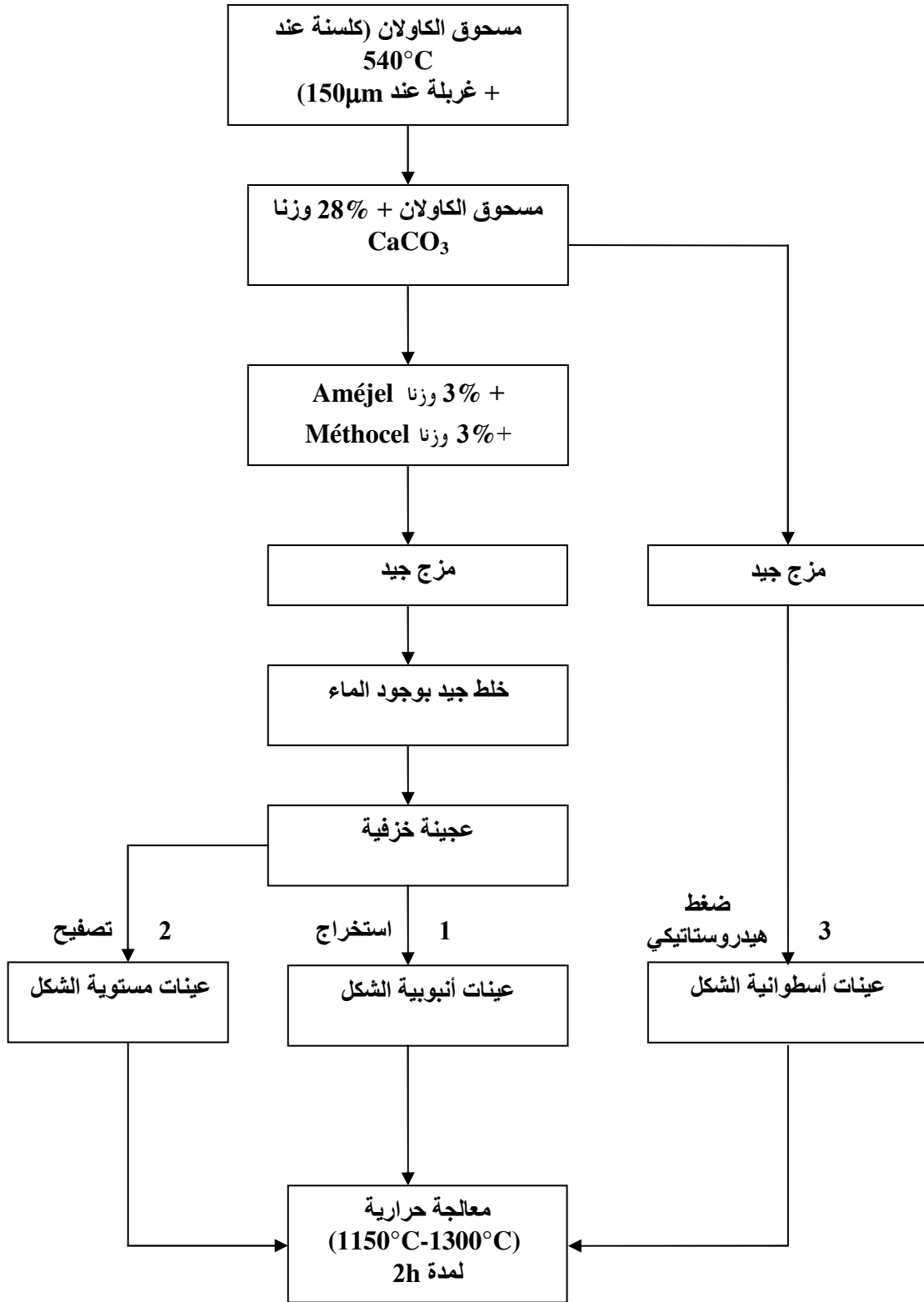
في الطريقة الثانية تم استخدام تقنية التصفيح للحصول على عينات مستوية الشكل انطلاقاً من العجينة المحصل عليها كما في الطريقة الأولى هذه العينات استخدمت لدراسة الخصائص الميكانيكية. في الطريقة الثالثة تم كبس مسحوق الكاولان + كاربونات الكالسيوم مباشرة دون إضافات أخرى وذلك تحت ضغط يقدر بحوالي 75 MPa. العينات التي تم الحصول عليها هي على شكل أقراص، قطرها 12 mm وسمكها يتراوح ما بين 0.3 و 0.5 mm، استعملت هذه العينات لدراسة انعراج الأشعة السينية.

### المعالجة الحرارية

بعد تحضير العينات حسب الطرق المشار إليها سابقاً، تمت المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة (1150-1300°C) حيث تم إتباع البرنامج التالي:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{mim}} 250^{\circ}\text{C} (10\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{mim}} T (^{\circ}\text{C})$$

لقد اخترنا سرعة التسخين الأولى 2°C/mim حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج من العينة دون إحداث تشققات في العينة.



الشكل III-7: أهم الخطوات المتبعة في تحضير الحوامل.

### 2.2.III. تحضير أغشية خاصة بالتنقية المكرونية (MF)

#### 1- المادة الأولية

استخدامات مادة أو أكسيد الزيركونيوم ( $ZrO_2$ ) والتي تستعمل غالبا لتحضير الأغشية [66،67] وهذا راجع لخصائصها الحرارية والكيميائية الجيدة، حيث أنها تقاوم الأوساط الحمضية والقاعدية. مادة أو أكسيد الزيركونيوم المستعملة هذه لها سطح نوعي يقدر ب  $43.5 \text{ m}^2/\text{g}$  ومتوسط قطر حبيباتها يقدر بحوالي  $0.22 \mu\text{m}$ . تم تحضير هذه المادة من قبل شركة Cezus Chimie.

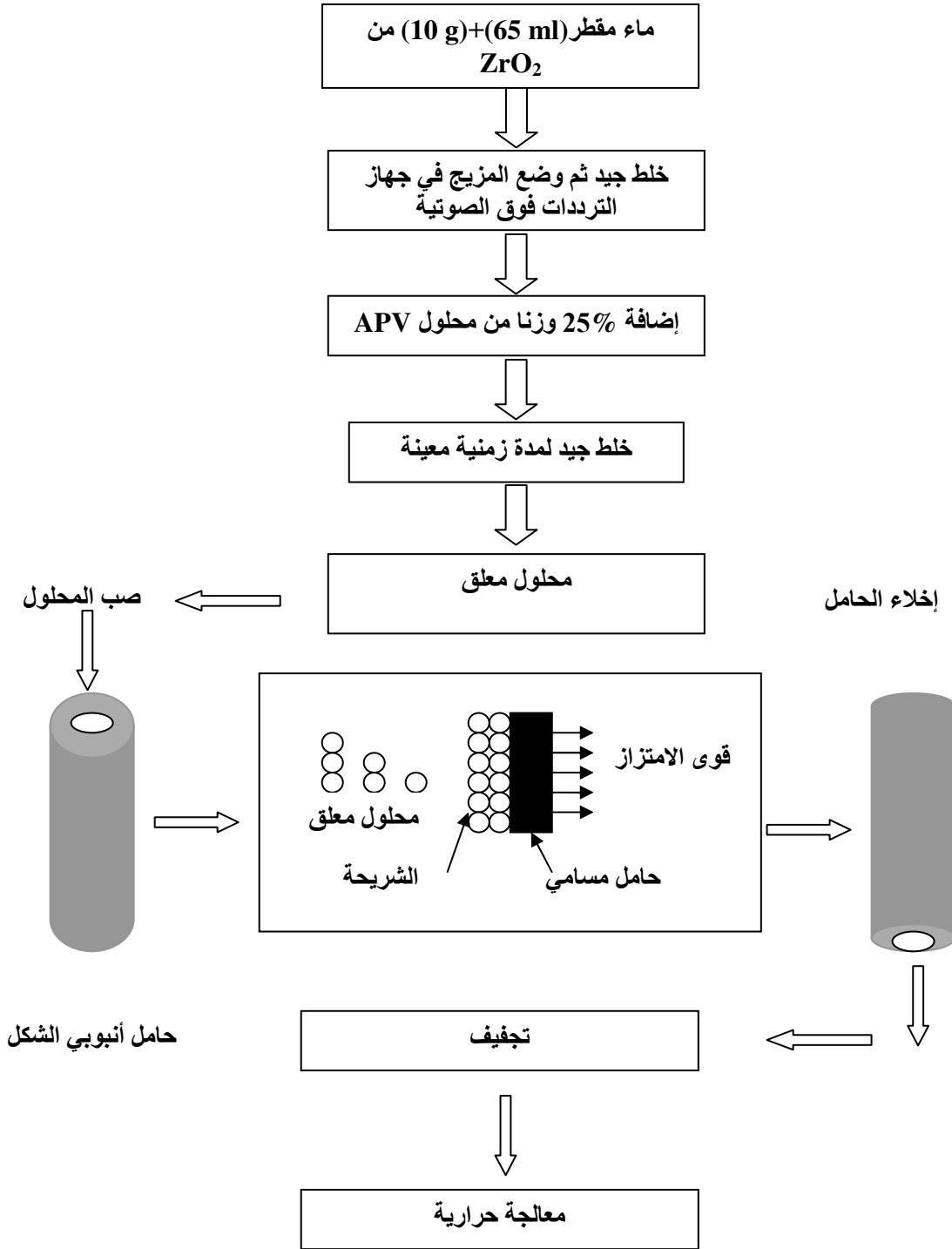
#### 2- تحضير الأغشية

يلخص لنا الشكل III-8 أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الأغشية، حيث نأخذ  $65 \text{ ml}$  من الماء المقطر ونضيف له  $10 \text{ g}$  من مسحوق مادة أو أكسيد الزيركونيوم لتتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد حتى يتم الحصول على محلول متجانس، بعدها يوضع هذا الخليط في جهاز الترددات فوق الصوتية لمدة  $10$  دقائق وهذا لغرض تشتيت حبيبات مادة ( $ZrO_2$ ) بشكل جيد وكذا تفكيك الترسبات المتشكلة. بعدها نقوم بإضافة  $25\text{g}$  من محلول APV الذي تم تحضيره مسبقا (يقدر تركيزه ب  $12\%$  وزنا)، بعدها تتم عملية الخلط لمدة  $12$  ساعة و ذلك للحصول على محلول معلق. هذا الأخير يتم صبه داخل الأنبوب (حامل الغشاء) ثم يترك لمدة زمنية تقدر بحوالي  $5$  دقائق، بعدها يتم إخلاء هذا الأنبوب و يترك حتى يجف لتتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.

#### 3- المعالجة الحرارية

بعد وضع الغشاء على الحامل وتركه حتى يجف تتم المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة التي تم معالجة الحامل عندها و هذا حتى لا تتأثر خواص هذا الأخير وقد تمت هذه المعالجة بإتباع البرنامج التالي:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C} (30\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} T^{\circ}\text{C}$$



الشكل III-8: أهم مراحل تحضير شريحة



### 3.III. تقنيات القياس والتحليل

#### 1.3.III. اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

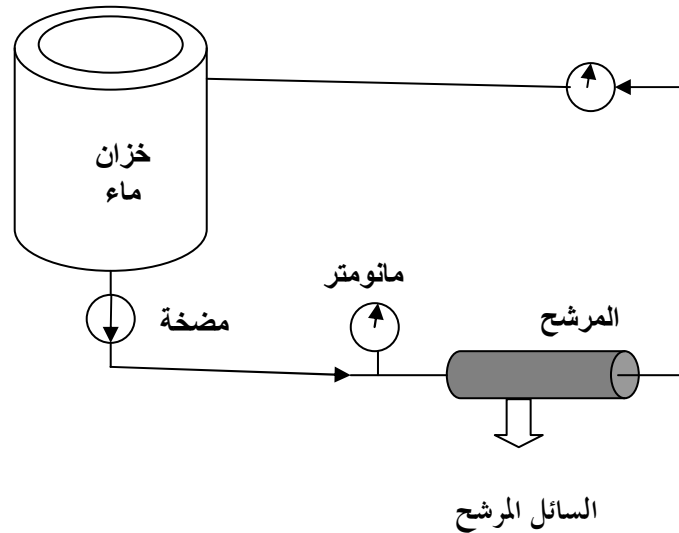
يقوم مبدأ اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط على قياس الثنائية قوة/تشوه، حيث يتم تطبيق قوة على العينة وعن طريق كاشف يتم تسجيل قيمة التشوه الناتج. العينات المستخدمة لها شكل متوازي المستطيلات وأبعادها معروفة.

#### 2.3.III. دراسة بنية العينات

من بين الأجهزة المستخدمة لدراسة بنية العينات نجد جهاز انعراج الأشعة السينية وذلك لغرض معرفة الأطوار المتشكلة في العينات بعد معالجتها، كما نجد المجهر الإلكتروني الماسح بهدف دراسة البنية المجهرية وجهاز التحليل الحراري وذلك لغرض معرفة الضياع الكتلي وكذا التغيرات البنيوية خلال المعالجة الحرارية.

#### 3.3.III. اختبار النفاذية

يوضح لنا الشكل III-9 رسم مبسط للتركيبية المستخدمة لدراسة اختبار النفاذية.



الشكل III-9: رسم تخطيطي مبسط للتركيبية المستخدمة في اختبار النفاذية.

**4.3.III. حساب المسامية**

لتقدير نسبة المسامية وكذا متوسط قطرها في العينات، استخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي وهو من نوع: (porosimètre à mercure (Micromeretics Autopore II 9220)).

**4.III. أهم الأجهزة المستعملة****1.4.III. الفرن**

استخدمنا في دراستنا فرنين كهربائيين احدهما يستعمل للكلسنة، تصل درجة حرارته القصوى إلى  $1100^{\circ}\text{C}$  وهو من نوع FIMANFREDI. أما الفرن الثاني استعمل للتليد في درجات حرارة عالية، قابل للبرمجة أيضا وهو من نوع NABERTHERM، تصل درجة حرارته القصوى إلى  $1400^{\circ}\text{C}$ .

**3.4.III. جهاز السحق**

لسحق المواد الأولية تم استخدام جهاز سحق ميكانيكي من نوع (RETSCH).

**3.4.III. الميزان الحساس**

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع (KERN ARS 220-4). والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220 g ودقته إلى 0.0001 g.

**5.4.III. جهاز حيود الأشعة السينية**

تم استخدام جهاز قياس الأشعة السينية من نوع Bruker-Siemans D8-Advanced لشركة Bruker-Siemans والذي يعمل وفق هندسة براغ ومنبع الأشعة ينتج من ضد المهبط من النحاس  $\lambda_{K\alpha Cu}$  والمغذى بمنبع توتر مستقر تحت جهد قدره 40 kV و 10 mA.

## النتائج ومناقشتها

تخضر معظم الحوامل (المساند) الخزفية المتداولة حاليا من مواد مثل الألومين ( $Al_2O_3$ ) وكربيد السيليسيوم ( $SiC$ ) والكوردريت ( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ) والسيليس ( $SiO_2$ ) والميليت ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) [52]. وهي مواد مكلفة [66،53]. وبالتالي اتجهت جل الأبحاث حاليا نحو استغلال مواد ذات وفرة وتكلفة إنتاجية منخفضة، نذكر من بينها الكاولان [53].

إذن فالهدف من هذا البحث وكمحلة أولى هو دراسة بعض خواص الحوامل (المساند) المحضرة انطلاقا من مواد أولية محلية تتواجد بكثرة خاصة في بلادنا الجزائر وتمثل في كل من الكاولان ( $DD2$ ) والكالسيت ( $CaCO_3$ ).

يتم التطرق في المرحلة الثانية إلى دراسة الأغشية الخاصة بالتنقية الميكرونية (**Microfiltration: MF**) والمحضرة انطلاقا من مادة أو أكسيد الزيركونيوم ( $ZrO_2$ ). والتي يتم وضعها على الحوامل السابقة الذكر، كما يمكن أن توضع عليها طبقات أخرى من الأغشية ذات مسامات أقل والتي تتمثل في أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (**Ultrafiltration: UF**).

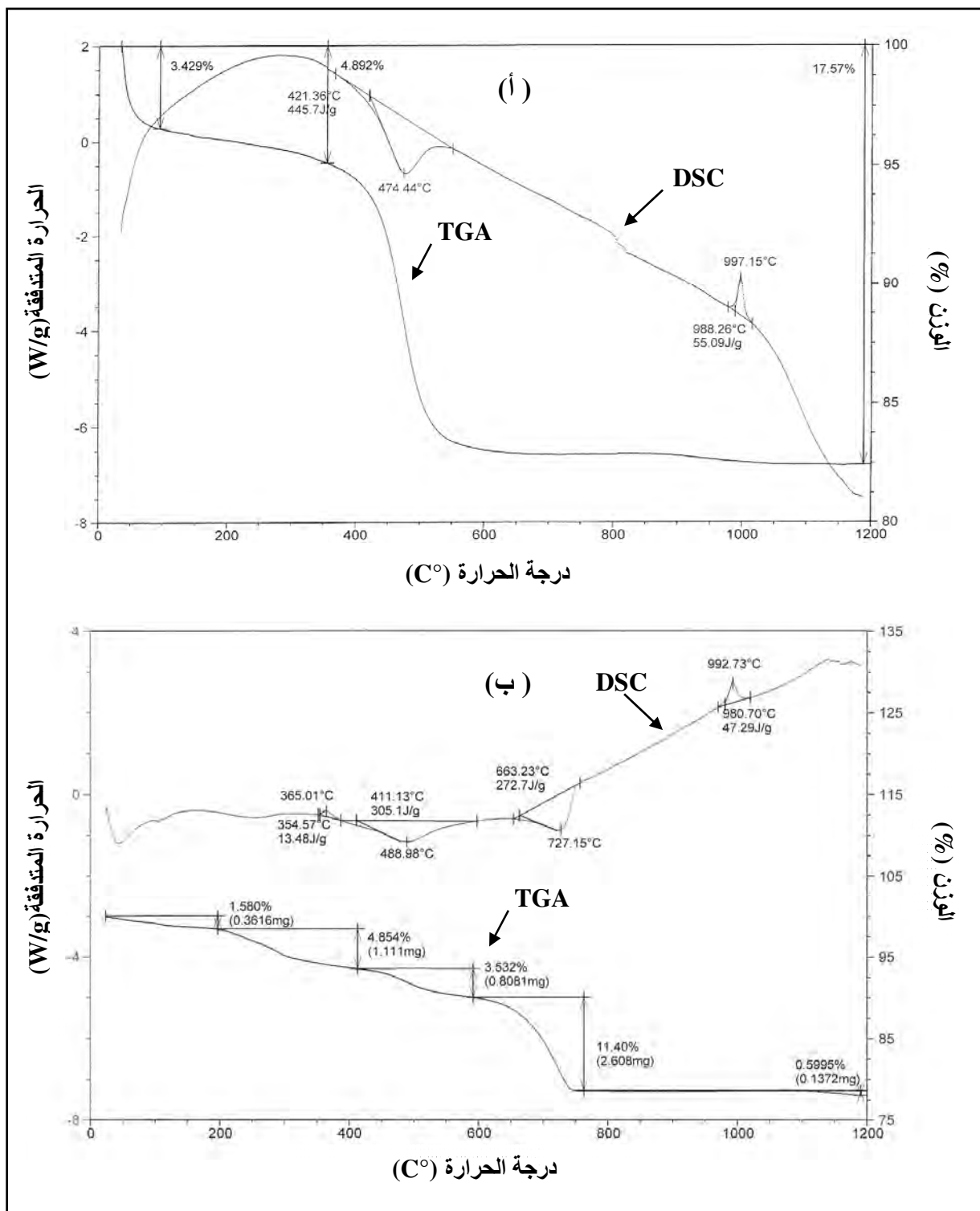
## 1.IV. دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان (DD2) والكالسيت ( $\text{CaCO}_3$ )

### 1.1.IV. التحليل الحراري لعينات الكاولان وخليط الكاولان + 28% وزنا من الكالسيت

يبين لنا الشكل 1-IV نتائج التحليل الحراري الكتلي (DSC) والتفاضلي الكالومتری (ATG) لعينة الكاولان وعينة أخرى من الكاولان المضاف لها 28% وزنا من الكالسيت. كما يبين منحنى التحليل الحراري الكتلي (الشكل 1-IV-أ) أن الضياع الكلي للكتلة في المجال  $25^\circ\text{C}$  حتى  $1200^\circ\text{C}$  يقدر بحوالي 17% وتمثل هذه النسبة مجموع نسبي ماء الرطوبة والماء الداخلى في تركيب الكاولان [53]. أما فيما يخص عينة الخليط أي كاولان مكلسنة جزئيا مضاف لها 28% وزنا كالسيت، فالضياع الكلي للكتلة (الشكل 1-IV-ب) يقدر بحوالي 21% وهذا إلى غاية الدرجة  $1200^\circ\text{C}$  حيث أن هذه الزيادة راجعة لخروج غاز ثاني أوكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) الناتج من تفكك كاربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ ). وهذا ما يؤكد منحنى التحليل الحراري التفاضلي أين نسجل في منحنى الشكل 1-IV-أ حدوث أربع تفاعلات منها تفاعلات ناشران للحرارة وتفاعلات ماصان للحرارة. حيث أن أول تفاعل نسجله في حدود  $100^\circ\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة ويعود لخروج ماء الرطوبة، يوافق ضياع في الكتلة يقدر بحوالي 3% وزنا.

أما التفاعل الثاني فنسجله عند حوالي  $300^\circ\text{C}$  وهو تفاعل ناشر للحرارة ويعود لاحتراق بعض المواد العضوية المتواجدة في الكاولان، حيث يوافق ضياع في الكتلة يقدر بحوالي 1% وزنا. بينما التفاعل الثالث فتقع قمته عند حدود  $474^\circ\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة ويمكن إرجاعه إلى خروج الماء الداخلى في تركيب الكاولان [53] والذي تقدر نسبته بحوالي 12%. أما فيما يخص التفاعل الأخير فهو تفاعل ناشر للحرارة تقع قمته عند حدود  $997^\circ\text{C}$  وهو نقطة خلاف العديد من الباحثين حيث يرجعه بعضهم إلى بداية تشكل الميليت.

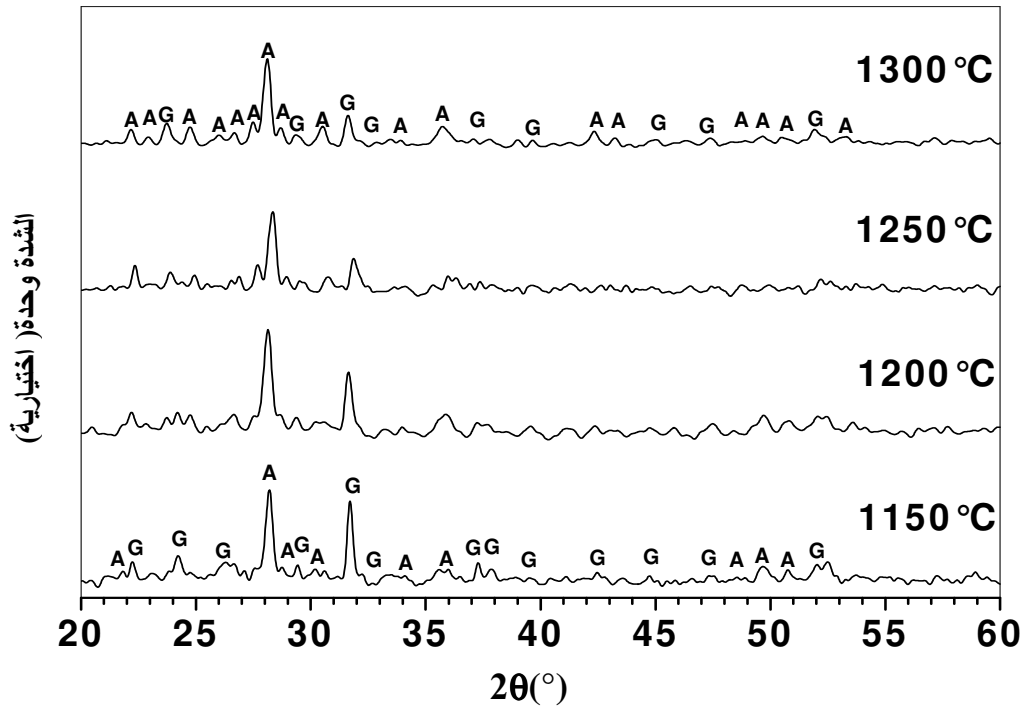
أما بالنسبة لمنحنى الشكل 1-IV-ب فنسجل ظهور تفاعلين جديدين مقارنة بالشكل 1-IV-أ حيث الأول تقع قمته عند حدود  $727^\circ\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة والذي نرجعه أساسا إلى تفكك كاربونات الكالسيوم وتحرير غاز ثاني أوكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ). أما التفاعل الثاني فتقع قمته عند حوالي  $1150^\circ\text{C}$  وهو تفاعل ناشر للحرارة والذي يمكن إرجاعه إلى بداية تشكل طورى الأنورثيت والجهلنيث.



الشكل 1-IV: التحليل الحراري الكتلتي (DSC) والتفاضلي (ATG) + لعيني أ- الكاولان (DD2)، ب- كاولان + 28% وزنا من الكالسيت .

#### 2.1.IV. التحليل بواسطة الأشعة السينية

يمثل الشكل 2-IV مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات محضرة من الكاولان والكالسيت والتي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة، كما يظهر على المخطط فالأطوار المتشكلة هي الجهلينيت  $(Ca_2Al_2SiO_7)$  والأنورثيت  $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$ ، حيث نلاحظ استقراراً في شدة خطوط الأنورثيت. كما يمكن أن نسجل زيادة طفيفة في شدة خطوط الأنورثيت يقابلها انخفاض في شدة الخطوط التابعة للجهلينيت وهذا بارتفاع درجة الحرارة.



الشكل 2-IV: أطراف انعراج الأشعة السينية لعينات الكاولان (DD2) + 28% وزنا من الكالسيت والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.  
حيث G: جهلينيت، A: أنورثيت.

### 3.1.IV. حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها

بعد المعالجة الحرارية للحوامل تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) وكذا متوسط قطرها (D) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي (porosimètre à mercure). النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 1-IV.

الجدول 1-IV نتائج تأثير درجة الحرارة في خصائص العينات.

الطريقة	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}\text{C}$ )	النسبة الحجمية للفراغات $V_p(\%)$	متوسط قطر الفراغات $D(\mu\text{m})$	نمط توزيع الفراغات	مقاومة الشد $\sigma_t(\text{MPa})$
طريقة الاستخراج	1150	50.5	4.00	ت.ث	18.1
	1200	51.0	3.60	ت.ث	16.9
	1250	52.9	6.90	ت.أ	23.9
	1300	55.5	19.40	ت.أ	16.2

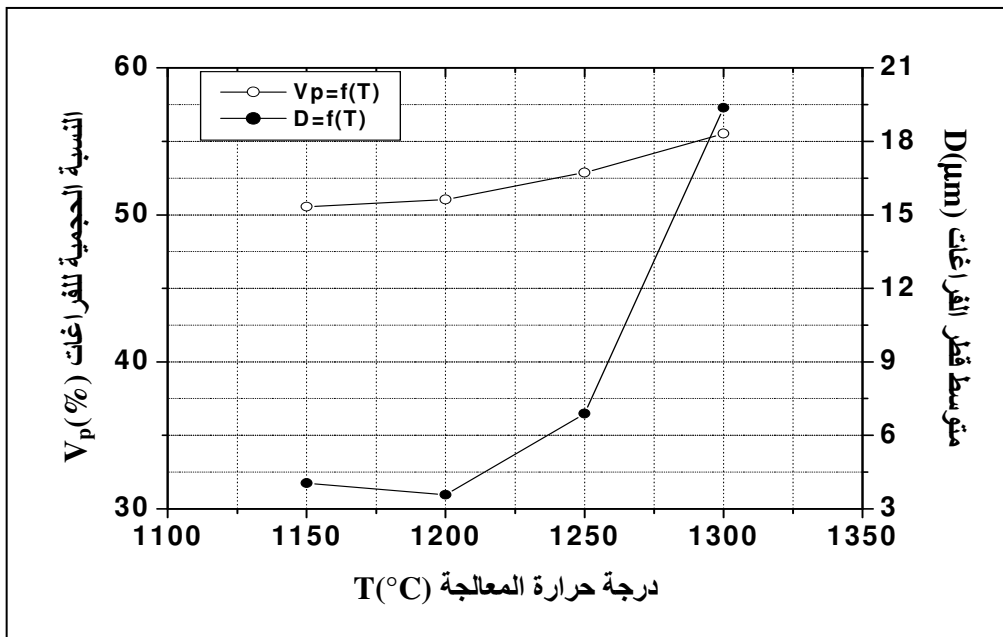
ت.أ: توزيع أحادي، ت.ث: توزيع ثنائي.

### 4.1.IV. دراسة خصائص الفراغات

أ- نسبها و أبعادها

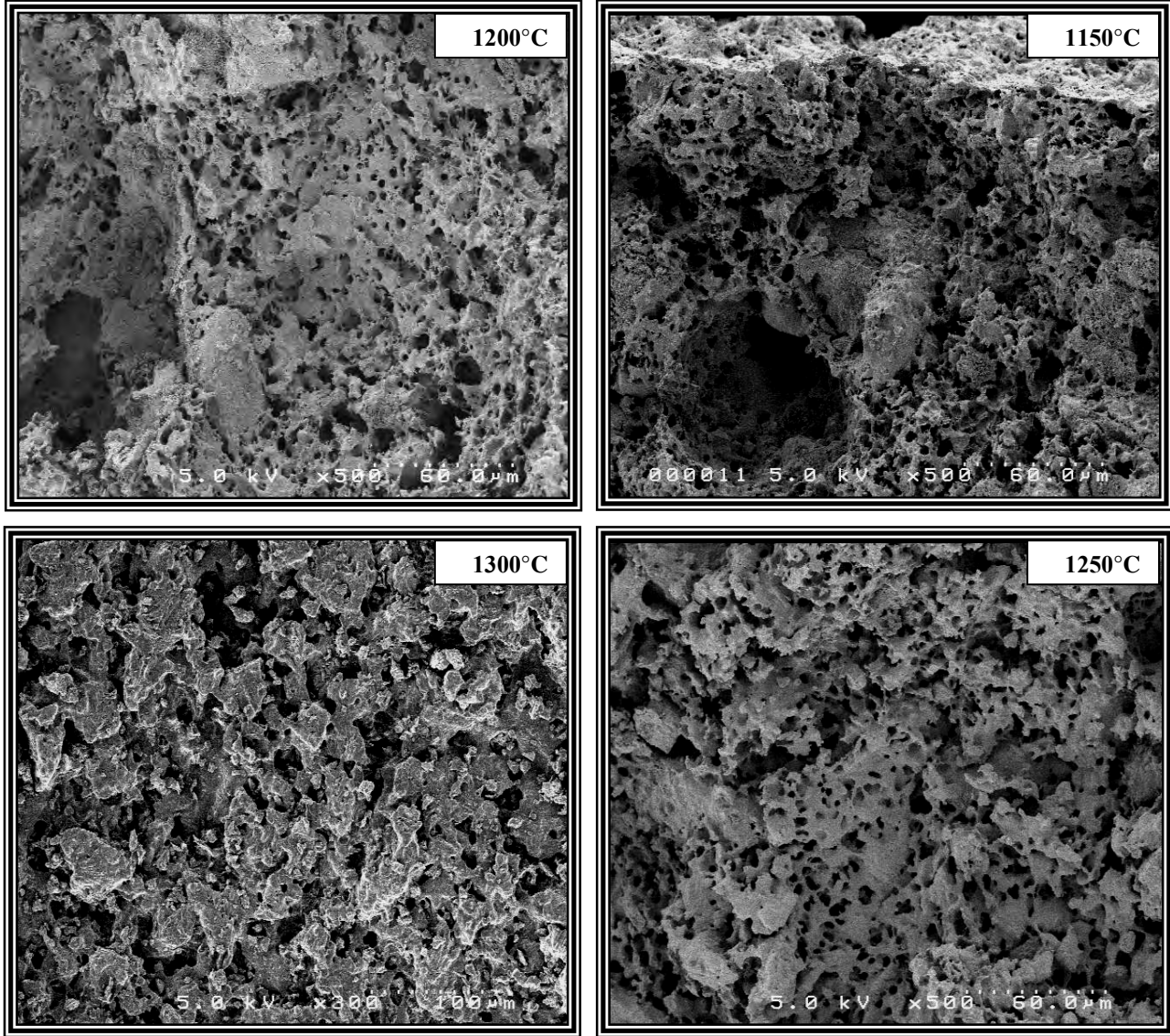
نتائج قياس نسبة الفراغات  $V_p(\%)$  وأبعادها  $D(\mu\text{m})$  مدونة في الجدول 1-IV وممثلة في الشكل-3-IV. ما يمكن ملاحظته هو شبه استقرار للنسبة الحجمية للفراغات مع ارتفاع درجات الحرارة وذلك من  $1150^{\circ}\text{C}$  حتى  $1250^{\circ}\text{C}$ ، بينما نسجل زيادة طفيفة في هذه النسبة عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$ . كما يمكن أن نسجل كذلك زيادة في متوسط قطر الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة، ويرجع هذا إلى تجمع الفراغات صغيرة الحجم لتشكيل فراغات ذات حجم أكبر. هذه الزيادة في أبعاد الفراغات تبينه لنا بوضوح صور المجهر الإلكتروني الموضحة في الشكل 4-IV. بالنظر للجدول 1-IV نسجل في مجال درجات الحرارة ( $1150-1250^{\circ}\text{C}$ ) نسبة فراغات وأبعاد مقبولة.

أما عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  فتقدر نسبة الفراغات بحوالي  $55\%$  فهي نسبة جيدة. بينما متوسط قطر الفراغات فيقدر بحوالي  $19.40\ \mu\text{m}$ . فالحوامل التي لها فراغات بمثل هذا البعد تطرح إشكالات عند وضع الغشاء عليها كون أن حبيبات المادة الأولية للغشاء صغيرة في الغالب وبالتالي يمكنها أن تتوغل داخل فراغات الحوامل فتسدها وهذا أمر غير مرغوب فيه. بناء على هذه النتائج يمكن القول أن إضافة كربونات الكالسيوم إلى الكاولان عمل على تحسين نسبة الفراغات في الحوامل حيث لم تنزل هذه الأخيرة على  $50\%$ .



الشكل 3-IV: تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات وأبعادها في عينات من حوامل أنبوبية.





الشكل IV-4: صور مجهرية لمقاطع في مجموعة من العينات لحوامل أنبوية معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

#### ب- نمط توزيع الفراغات

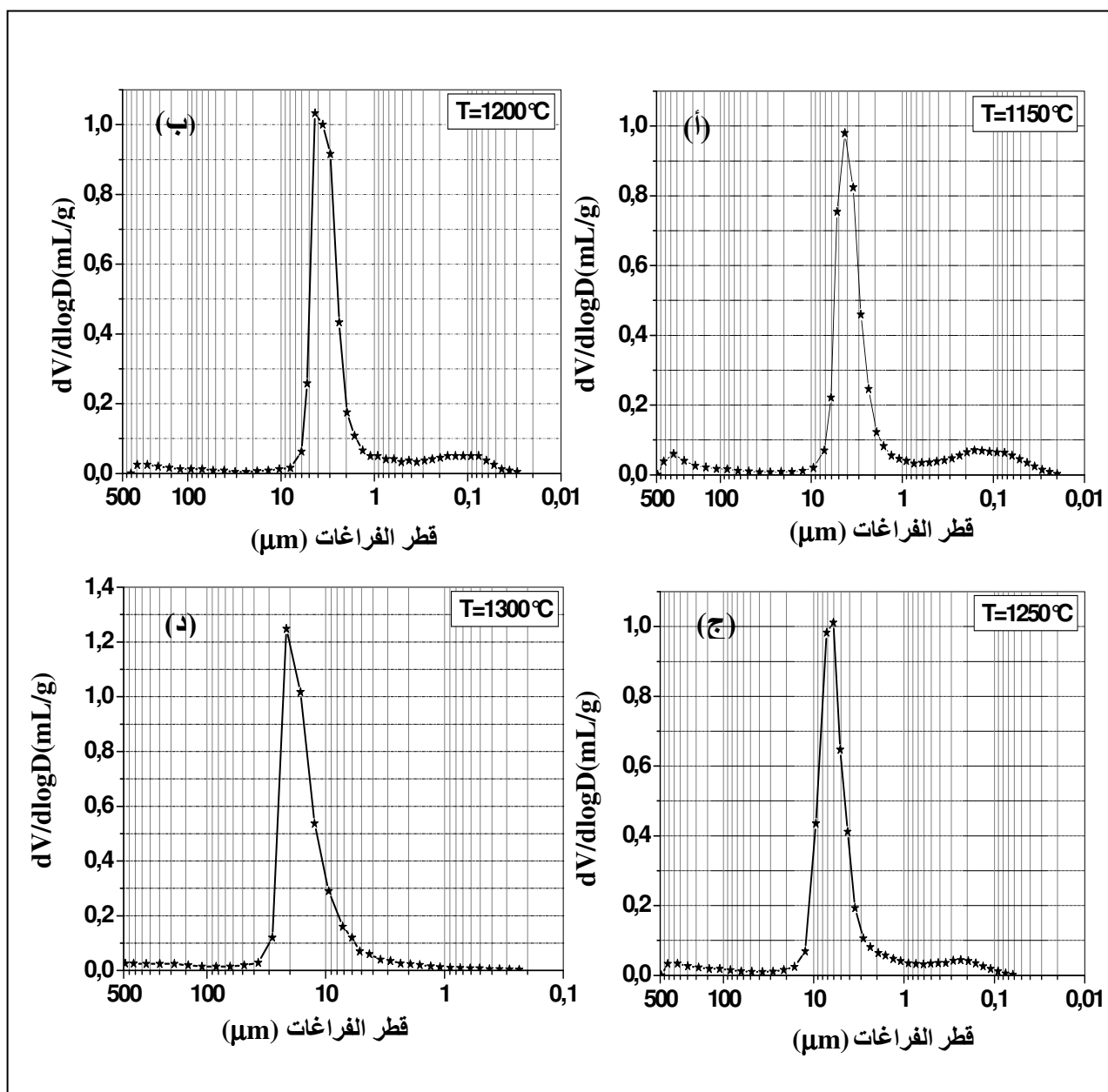
لقد تم تلخيص نمط توزيع الفراغات للعينات في الجدول IV-1 و هذا كما يبينه لنا بدقة الشكل IV-5. يمكن تصنيف نمط توزيع الفراغات في الحالة العامة إلى ثلاث أصناف، توزيع أحادي (ت.أ) أو توزيع ثنائي (ت.ث) أو توزيع متعدد (ت.م) [53]. في التوزيع الأحادي يكون التمثيل البياني عبارة عن منحني غوصي

واحد، حيث أن نمط توزيع الفراغات مثلاً عند درجة حرارة  $1150^{\circ}\text{C}$  هو نمط توزيع ثنائي (ت.ث)، حيث تتوزع الفراغات صغيرة الحجم في مجال تمتد حدوده تقريباً من  $0.02$  إلى  $1\ \mu\text{m}$  و بنسب ضئيلة. أما الفراغات متوسطة الحجم فيمتد مجالها من  $1$  إلى  $10\ \mu\text{m}$  وتمتاز بمتوسط قطر يقدر بحوالي  $4.00\ \mu\text{m}$  فهي تمثل أكبر نسبة من الفراغات.

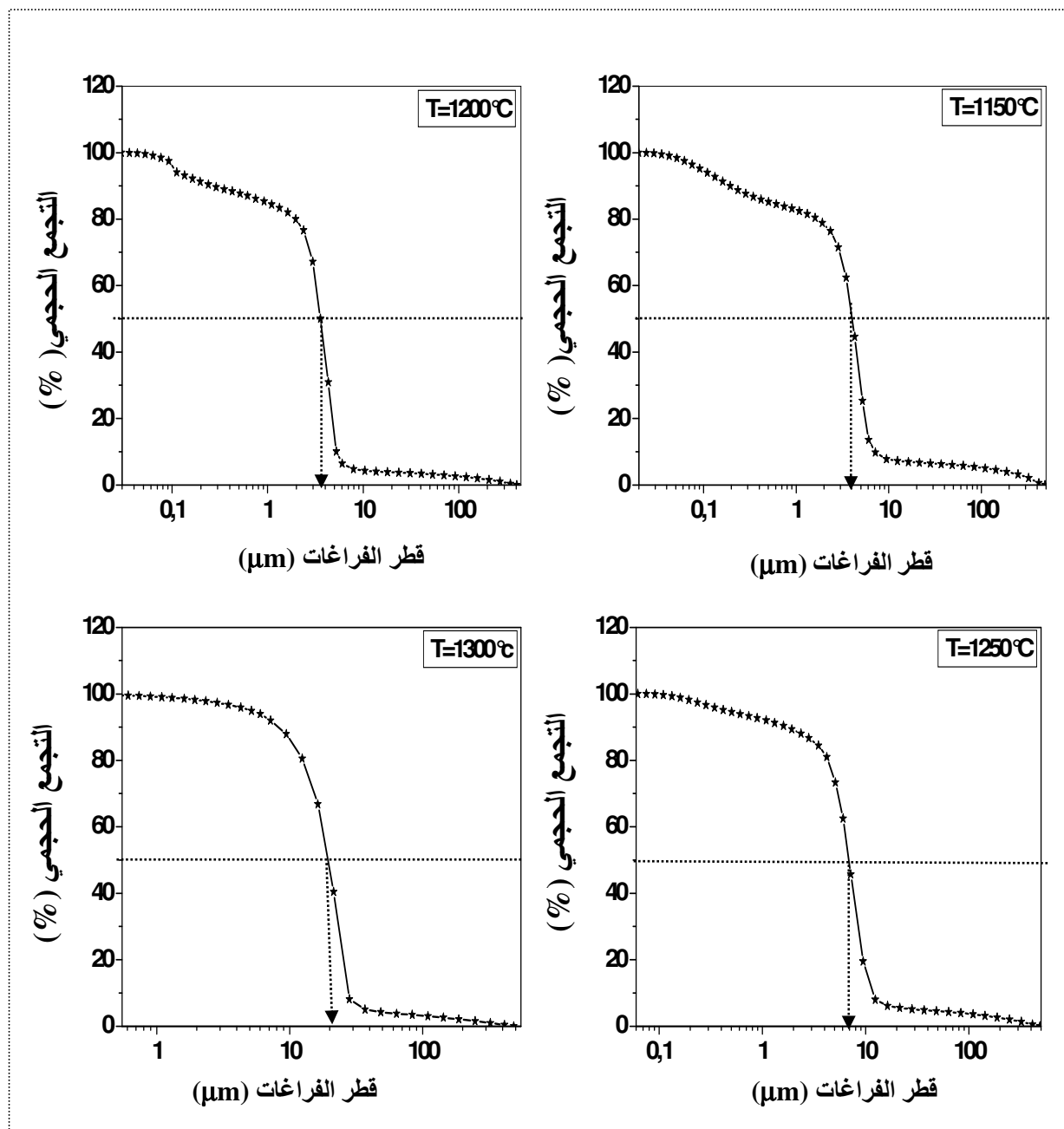
أما عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  فنمط توزيع الفراغات هو توزيع ثنائي (ت.ث)، حيث نلاحظ إزاحة لمجال الفراغات صغيرة الحجم نحو اليسار ليصبح امتداده من  $0.03$  نحو  $1\ \mu\text{m}$  وبالتالي أصبح المجال ضيقاً وهذا يعني زوال نسبة من هذه الفراغات خلال عملية التليد. يمكن كذلك ملاحظة نفس الشيء بالنسبة للفراغات متوسطة الحجم، حيث نسجل إزاحة لمجال الفراغات أيضاً من  $1$  إلى  $8\ \mu\text{m}$  وتمتاز بمتوسط قطر يقدر بحوالي  $3.6\ \mu\text{m}$ . أما عند درجة حرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  فنمط توزيع الفراغات هو تقريباً توزيعاً أحادياً (ت.أ) لكن ما نسجله هو استمرار زوال الفراغات صغيرة الحجم والتي تكاد تنعدم، حيث أصبح المجال ضيقاً جداً ليصبح امتداده من  $0.1$  نحو  $1\ \mu\text{m}$  كما نسجل أيضاً زيادة في عرض المجال للفراغات متوسطة الحجم ليصبح امتدادها من  $1\ \mu\text{m}$  نحو  $20\ \mu\text{m}$ . بمتوسط قطر يقدر بحوالي  $6.9\ \mu\text{m}$ . وبالتالي يحدث في هذه الحالة ما يسمى بتلاحم الفراغات صغيرة الحجم لتصبح ذات حجم أكبر و زوال القمة الثانية للمنحنى أي الحصول على نموذج توزيع أحادي (ت.أ) [53]. وهذا ما يؤكد لنا الشكل IV-5-5(د)، حيث عند ارتفاع درجة الحرارة إلى  $1300^{\circ}\text{C}$  أصبح التوزيع أحادياً يمتد بمجاله من  $1$  إلى  $40\ \mu\text{m}$  ويمتاز بمتوسط قطر قيمته  $19.40\ \mu\text{m}$ . ففي هذه الحالة تكون أبعاد الفراغات متجانسة لكنها كبيرة نوعاً ما وبالتالي فالحوامل التي تكون أبعادها من هذا الشكل لا تصلح لأن تكون مساندة لطبقات الأغشية ذلك أن حبيبات هذه الأخير يمكنها أن تتوغل داخلها كما يمكن لهذه المساندة أن تفقد خصائصها الميكانيكية نتيجة كبر حجم فراغاتها.

الملاحظة العامة التي يمكن أن نسجلها هي الحصول على النسب الجيدة لحجم الفراغات والتي تتراوح في حدود  $50\%$  و  $55\%$  عند مختلف درجات حرارة المعالجة انطلاقاً من  $1150$  إلى  $1300^{\circ}\text{C}$  وكذلك الحصول على قيم مقبولة لمتوسط أقطار الفراغات والتي تتراوح ما بين  $3.6$  و  $6.9\ \mu\text{m}$  عند كل درجات حرارة المعالجة عدا درجة حرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  وذلك للأسباب سابقة الذكر.

إن قيمة متوسط قطر الفراغات لكل توزيع وفي كل عينة والتي أدرجت في الجدول IV-1 يمكن استنتاجها من المنحنيات السابقة بشكل تقريبي إذا كان التوزيع أحادياً كما في الشكل IV-5-5(د). أما إذا كان التوزيع متعددًا فيصعب تقدير متوسط قطر الفراغات. لذلك تم تمثيل تغير التجمع الحجمي مع تغير القطر عند مختلف درجات الحرارة وهذا ما يوضحه لنا الشكل IV-6. فمن هذه المنحنيات يمكن استنتاج قيمة متوسط قطر الفراغات بدقة حيث أن قيمة هذا الأخير تمثل فاصلة نقطة تقاطع الخط المستقيم الأفقي الموافق لـ  $V=50\%$  والمنحني البياني.



الشكل IV-5: تغير نمط توزيع الفراغات مع تغير درجات الحرارة لعينات من الحوامل الأنبوية الشكل.



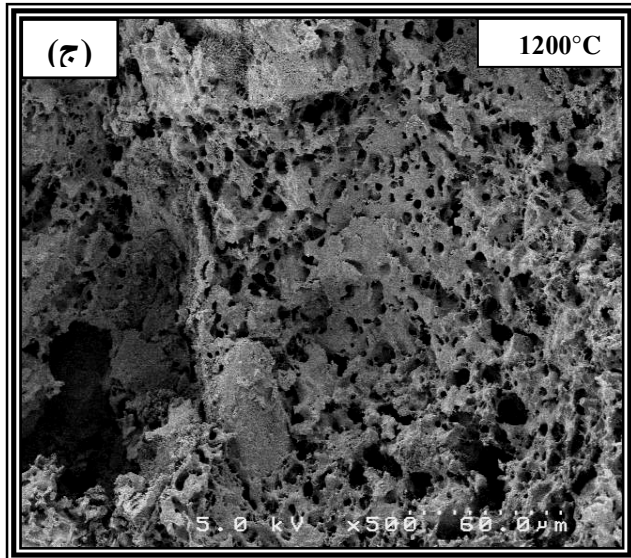
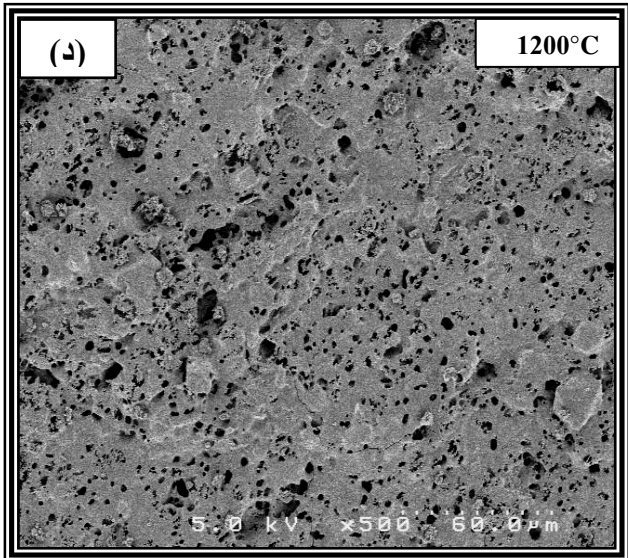
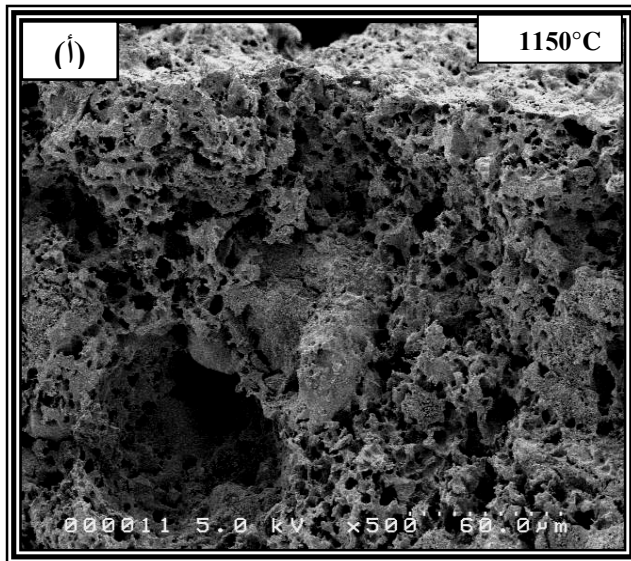
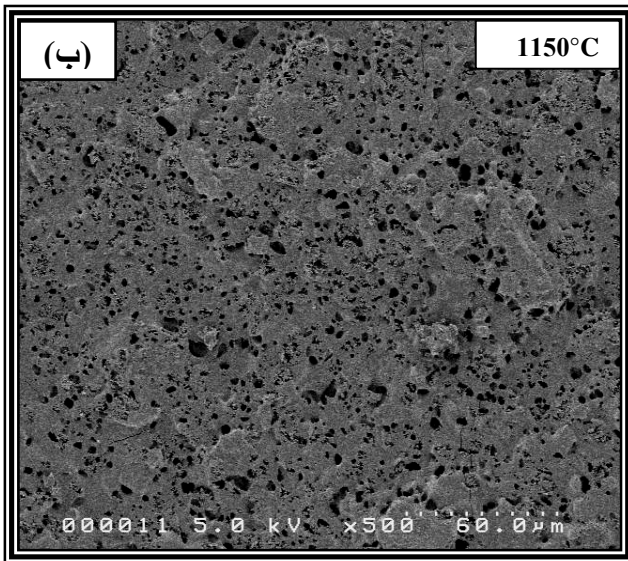
الشكل IV-6: تغير نسبة التجمع الحجمي للزئبق من قبل العينات المعالجة عند مختلف درجات الحرارة بدلالة قطر الفراغات.

## 5.1.IV. البنية المجهرية

أظهرت دراسة البنية المجهرية (الشكل IV-4) وجود تشابه كبير بين مختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة عدا عند  $1300^{\circ}\text{C}$  أين نسجل فراغات ذات أبعاد كبيرة. وكما هو موضح على الشكل IV-7، فسطح ومقطع مختلف العينات يبدو متجانسا وخاليا من كل العيوب المجهرية.

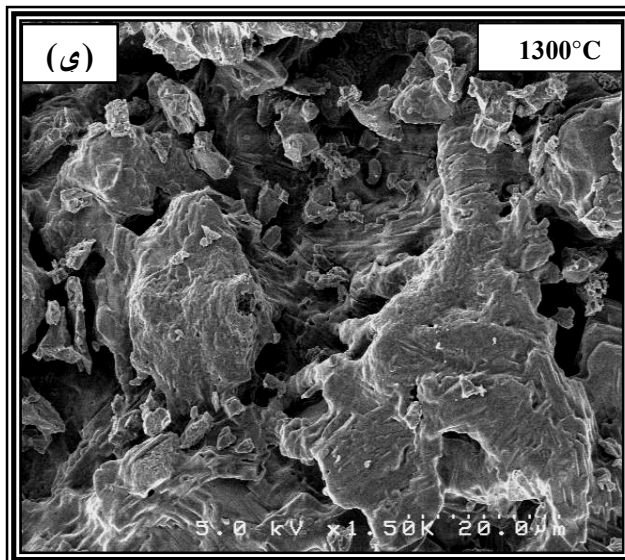
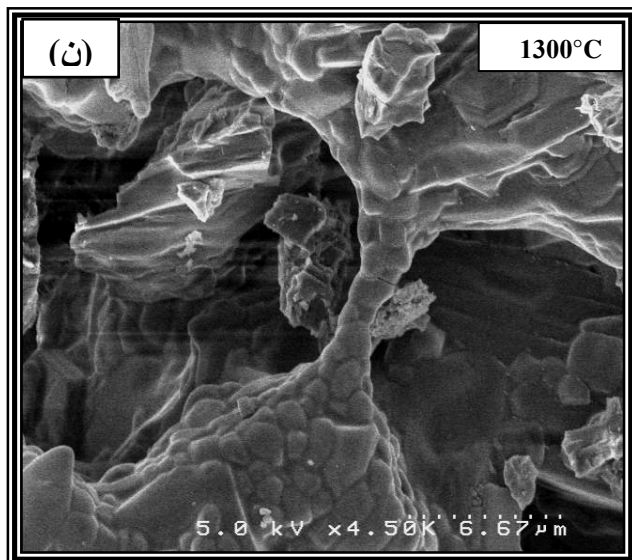
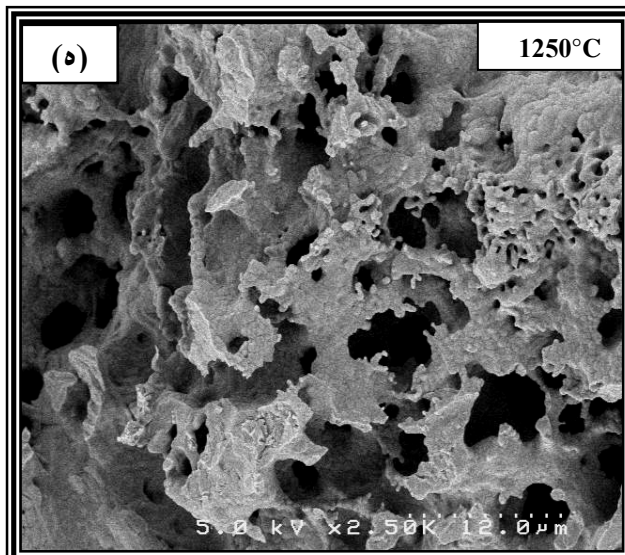
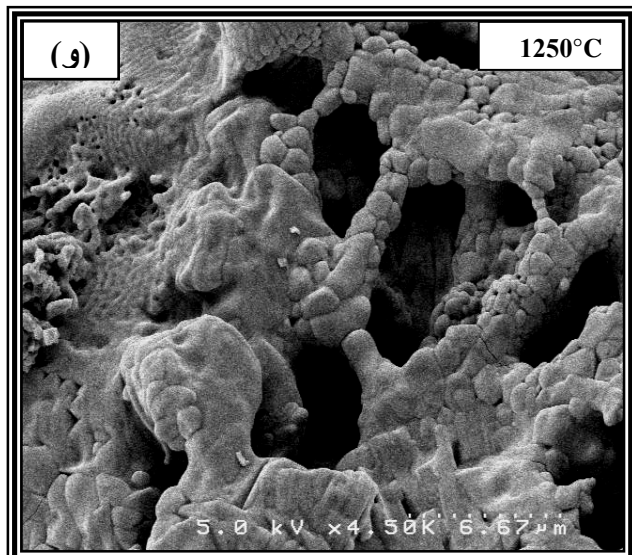
منظر عام للسطح

منظر عام للمقطع



منظر عام للسطح

منظر عام للمقطع



الشكل IV-7: صور مجهرية لأسطح ومقاطع لعينات من الحوامل الأنبوية الشكل والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

**6.1.IV. الخصائص الميكانيكية**

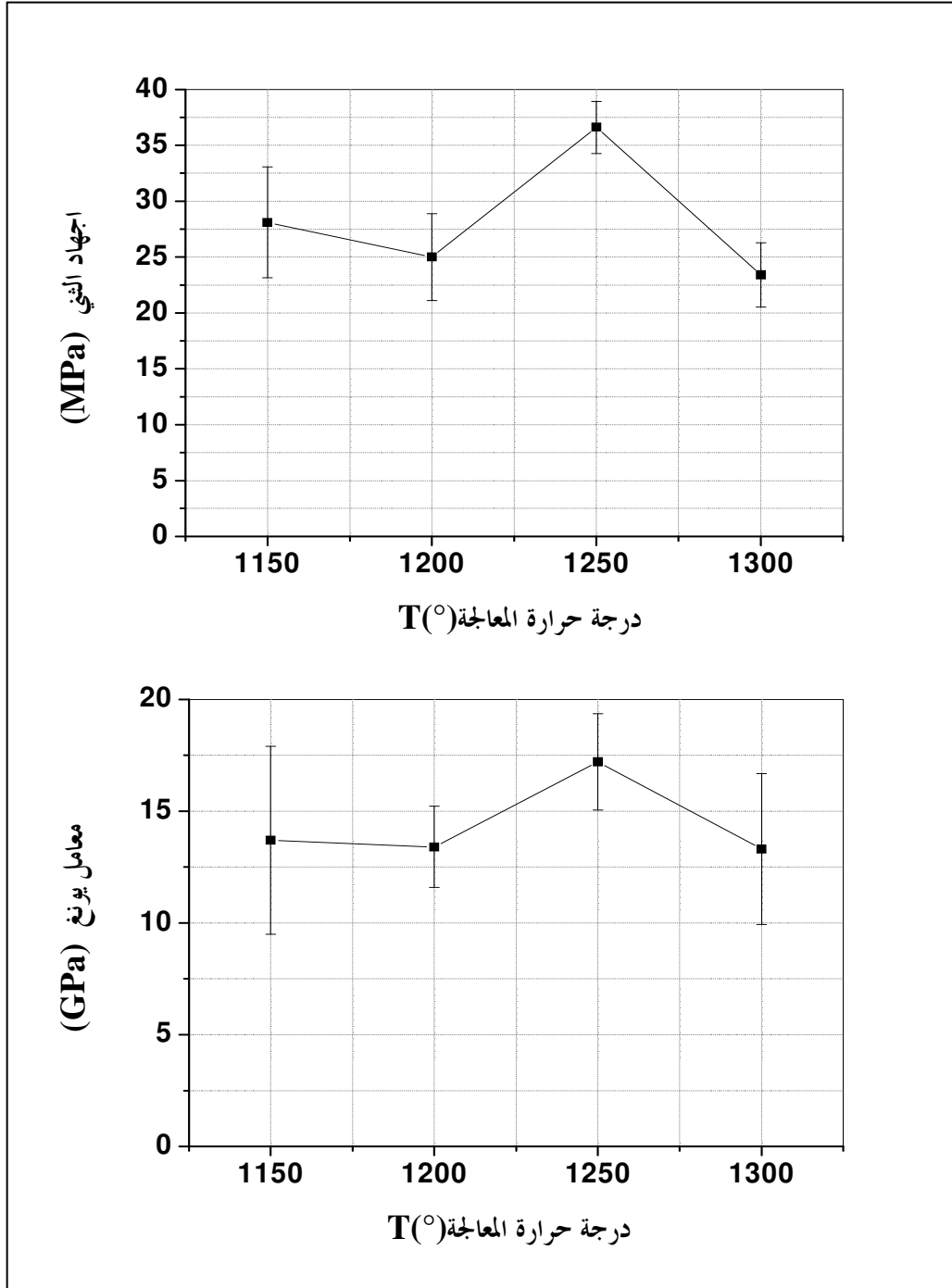
تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الشني ذو ثلاث نقاط حيث استخدمت عينات لها شكل متوازي المستطيلات. وقد تم قياس إجهاد الشني ومعامل يونغ. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 2-IV-8 و 9. وممثلة في الأشكال 8-IV و 9-IV. الجدول 2-IV نتائج تأثير درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية للعينات.

معامل يونغ (GPa)	إجهاد لثني (MPa)	نسبة حجم الفراغات $V_p$ (%)	درجة حرارة المعالجة (C°)	التركيب
13.70	28.10	50.5	1150	كاولان (DD2) 28%+ كالمسيت
13.40	25.00	51.0	1200	
17.20	36.60	52.9	1250	
13.30	23.40	55.5	1300	

إن ما يمكن ملاحظته من خلال الجدول 2-IV وكذا الشكل 8-IV هو تسجيل شبه استقرار في قيمة كل من قيمتي كل من إجهاد الشني ومعامل يونغ في المجال (1150 – 1200°C) من درجات الحرارة وهذا يمكن إرجاعه إلى استقرار نسبة الفراغات وكذا أبعادها، كما يمكن أن نعتبر هذه الخصائص ضعيفة نوعاً ما وهذا راجع لكون العينات لم تلبد بعد و هذا ما تؤكد صور المجهر الإلكتروني الماسح (الشكل 7-IV-أ و ج) أين نجد غياب بعض التجمعات الحبيبية نتيجة إحداث مقاطع فيها عدم تلاحم وتماسك الحبيبات بعد . بينما نسجل تحسن في الخصائص الميكانيكية، أي زيادة في قيمتي كل من إجهاد الشني ومعامل يونغ في المجال (1200 – 1250°C) من درجات الحرارة ويمكن إرجاع هذا التحسن إلى تأثير عملية التليد في العينات المعالجة، حيث تبدأ حبيبات المادة في التكاثف وذلك بتشكيل الأعناق والإلتحام فيما بينها مع ارتفاع درجات الحرارة وهذا كما توضحه صور المجهر الإلكتروني (الشكل 7-IV-و).

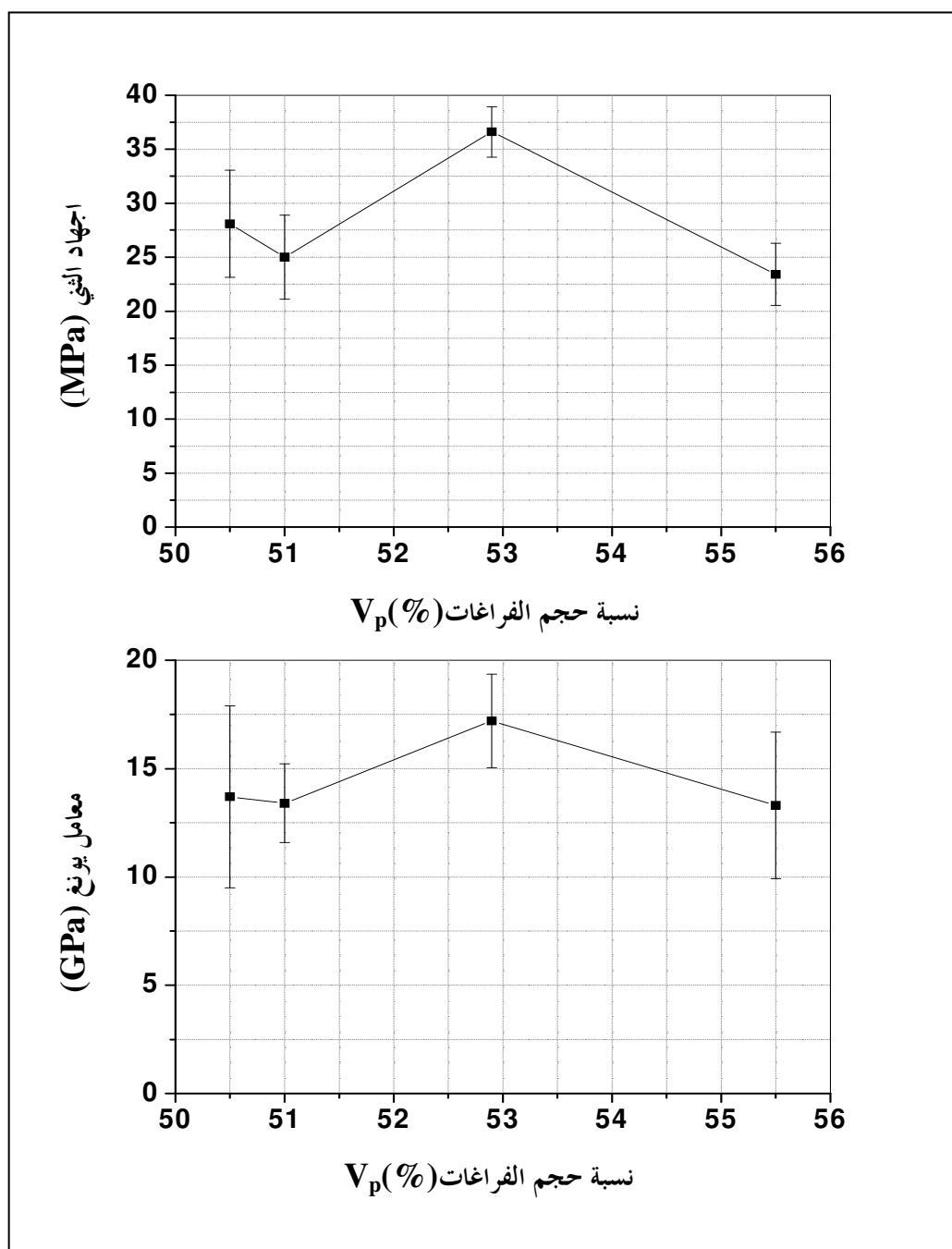
أما بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة الحرارة (1300°C) فنسجل انخفاضاً محسوساً في قيمة كل من إجهاد الشني ومعامل يونغ، هذا الانخفاض يمكن إرجاعه إلى الزيادة المعتبرة في حجم الفراغات (نمو الفراغات كبيرة

الحجم على حساب الفراغات صغيرة الحجم أثناء عملية التليد)، كما يمكن إرجاعه أيضا إلى الزيادة المحسوسة في نسبة الفراغات (الشكل IV-7-ن)، كل هذه العوامل من شأنها أن تؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية للحوامل، هذه الملاحظات يؤكد لها لنا الشكل IV-9 والذي يمثل تغير الخصائص الميكانيكية بدلالة تغير نسبة حجم الفراغات.



الشكل IV-8: تغير إجهاد الشبي ومعامل يونغ مع تغير درجة الحرارة.





الشكل 9-IV: تأثير النسبة الحجمية للفراغات في قيم كل من اجهاد الشبي ومعامل الانكسار ومعامل يونغ.

## 2.IV. دراسة الأغشية الخاصة بالتنقية الميكرونية

تم تحضير الأغشية حسب الطريقة الموصوفة في الفصل الثالث (الشكل III-8) وذلك باستخدام تقنية الصب، حيث تعد قوى الامتزاز السطحي هي القوى المؤثرة في عملية وضع المادة على سطح الحامل. أما ونشير إلى أن سمك الشريحة يتوقف على عدة عوامل منها نسبة وأبعاد فراغات الحامل وكمية المادة التي حضرت منها الشريحة في المحلول المعلق وكذا المدة الزمنية التي تتم خلالها عملية وضع الشريحة على الحامل... الخ.

### 1.2.IV. اختيار الحامل

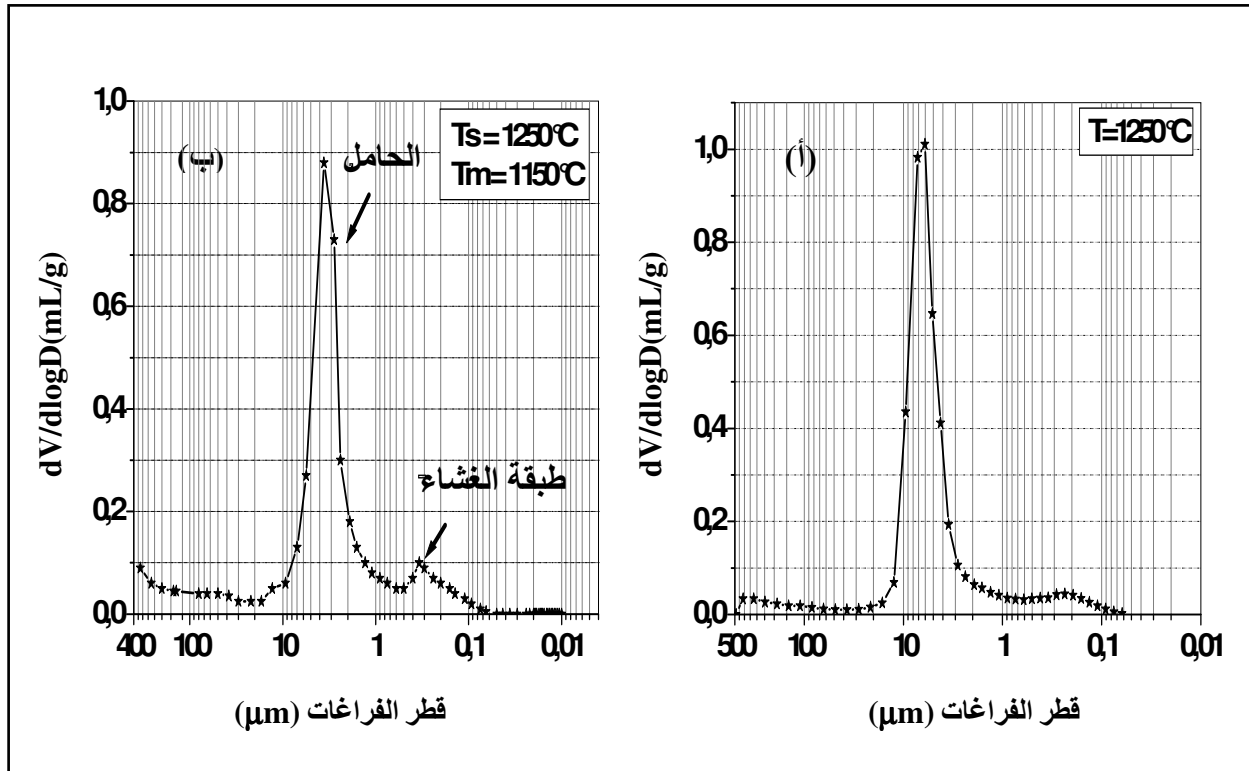
لا يتحمل الغشاء لوحده فرق الضغط المطبق عليه خلال عملية الترشيح وهذا راجع لسمكه الضعيف الذي هو من رتبة الميكرونات لذا يجب وضعه على دعامة توفر له القوة الميكانيكية اللازمة هذه الدعامة هي الحامل. تتوقف عملية اختيار الحامل على خواصه المتمثلة في كل من نسبة وأبعاد الفراغات وخواصه الميكانيكية. وعلى هذا الأساس فقد وقع اختيارنا على الحامل المعالج عند  $1250^{\circ}\text{C}$  ذو الخواص المدونة في الجدول 3-IV.

الجدول 3-IV خصائص الحامل الذي تم اختياره.

الطريقة	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}\text{C}$ )	نسبة الفراغات $V_p(\%)$	متوسط قطر الفراغات $D(\mu\text{m})$	نمط توزيع الفراغات	مقاومة الشد $\sigma_t(\text{MPa})$
طريقة الاستخراج	1250	52.9	6.90	ت.أ	23

## 2.2.IV. تقدير متوسط قطر الفراغ للشريحة

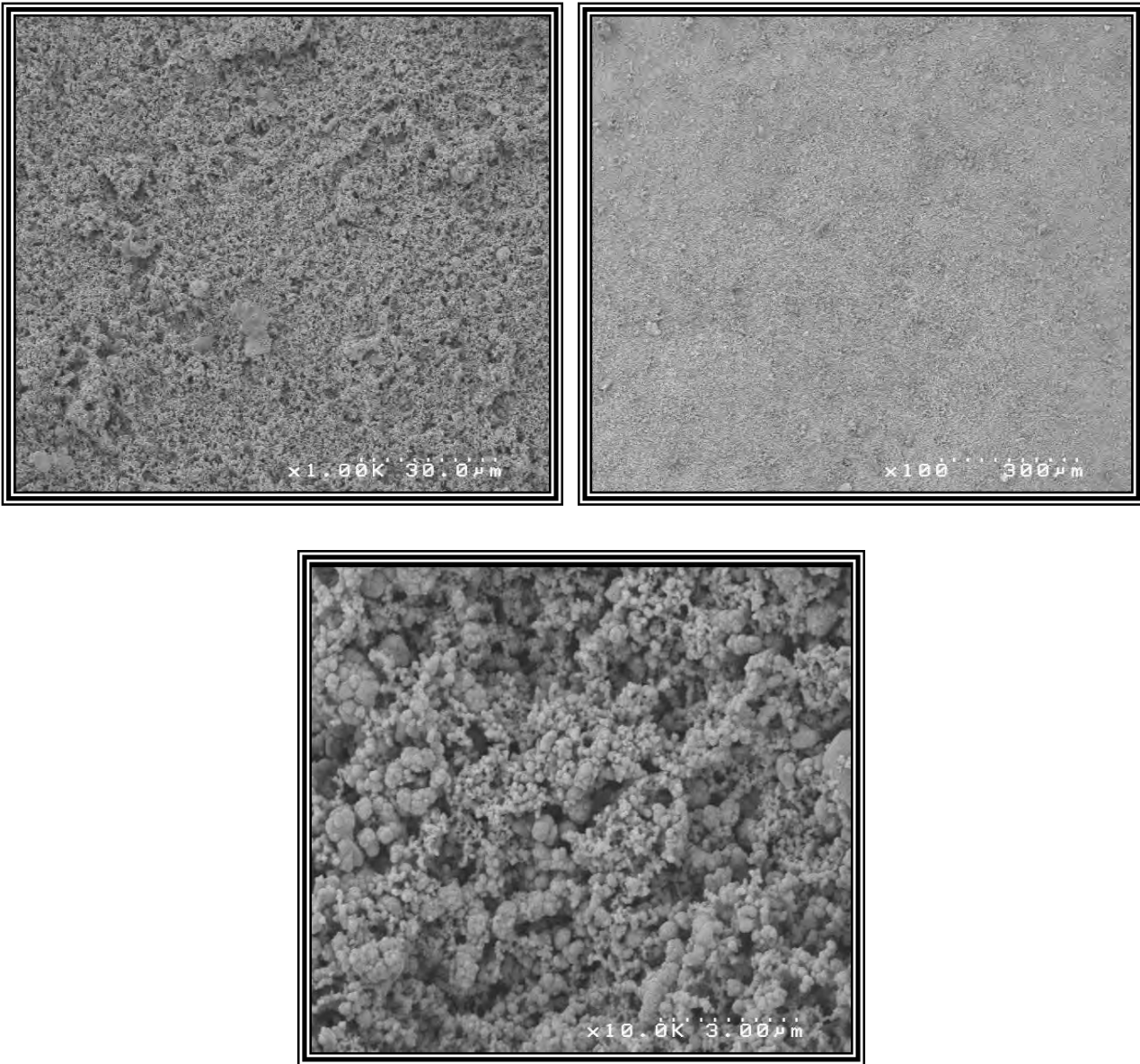
بعد تحضير الغشاء ومعالجته حراريا تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها (D) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز قياس الفراغات الزئبقي (porosimètre à mercure). يوضح لنا الشكل IV-10-أ منحنى توزيع الفراغات لحامل محضر بطريقة الاستخراج ومعالج عند الدرجة  $1250^{\circ}\text{C}$ ، أما الشكل IV-10-ب يمثل منحنى توزيع الفراغات للحامل بعدما وضعت عليه الشريحة وتمت معالجتها عند الدرجة  $1150^{\circ}\text{C}$ . فمن الشكل IV-10 يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة بحوالي  $0.35\mu\text{m}$ .



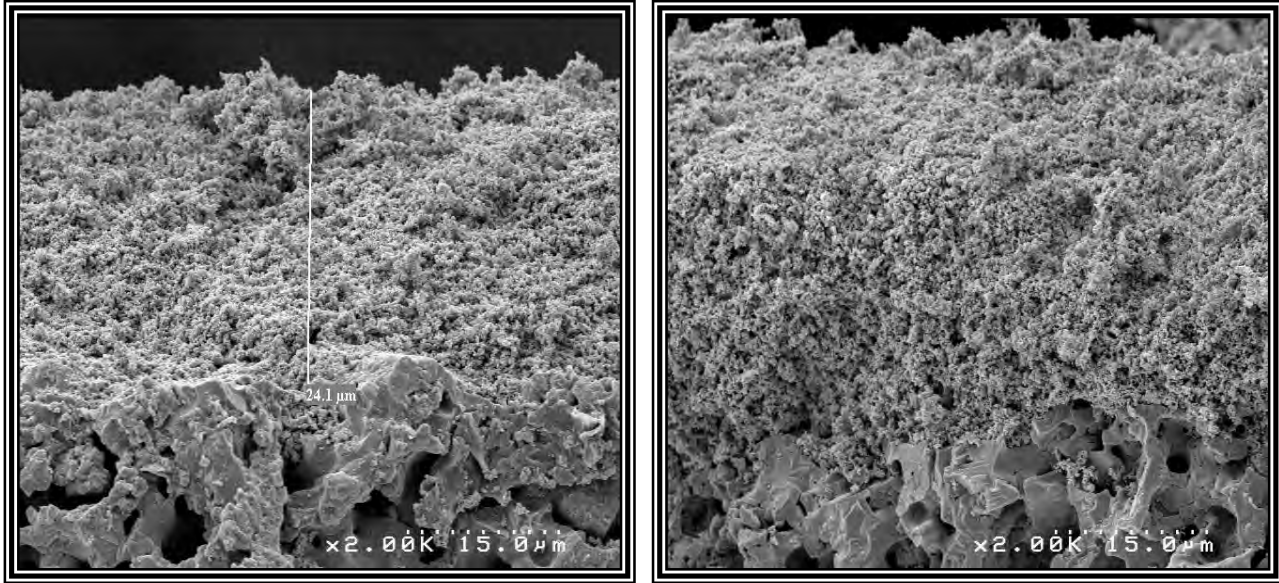
الشكل IV-10: نمط توزيع الفراغات أ: الحامل ب: الحامل + طبقة الغشاء.

### 3.2.IV. البنية المجهرية

تم ملاحظة الأغشية (الشرائح) المحضرة تحت المجهر الالكتروني الماسح . حيث يمثل الشكلان **11-IV** و **12-IV** مجموعة من الصور، بعضها عبارة عن سطح للشريحة والبعض عبارة عن مقاطع للشريحة وحاملها معا. يبين الشكل **11-IV** صور بالمجهر الالكتروني لسطح الشريحة والتي تبين وجود تجانس كبير في السطح وخلوه من العيوب المجهرية وكذا خلوه من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة. أما الشكل **12-IV** فيبين مقاطع للعينات والتي تبين كذلك وجود تجانس كبير في سمك الطبقة كما تمكنا من تقدير سمك الطبقة المحضر والذي يتراوح في حدود  $24\mu\text{m}$ .



الشكل **11-IV**: صور تمثل سطح في الطبقة باستخدام تكبيرات مختلفة.



الشكل IV-12: صورتين تمثل مقطوع في الطبقة والحامل معا مع توضيح سمك الطبقة.

#### 4.2.IV. اختبار النفاذية

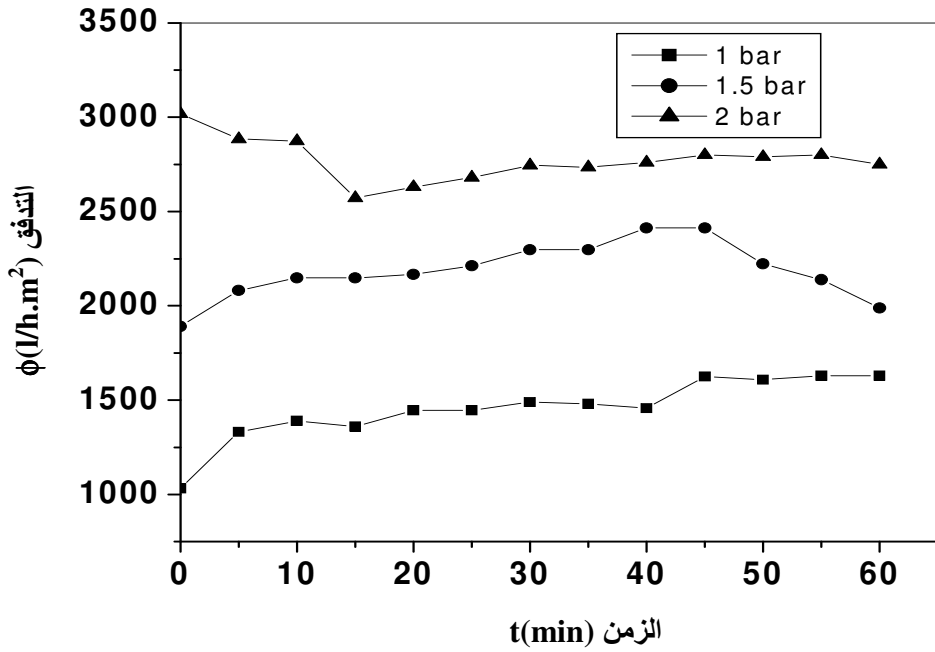
قبل إجراء اختبار النفاذية يتم وضع العينات داخل الماء المقطر لمدة 24 ساعة و هذا للوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر.

##### 1- تغير التدفق بدلالة الزمن

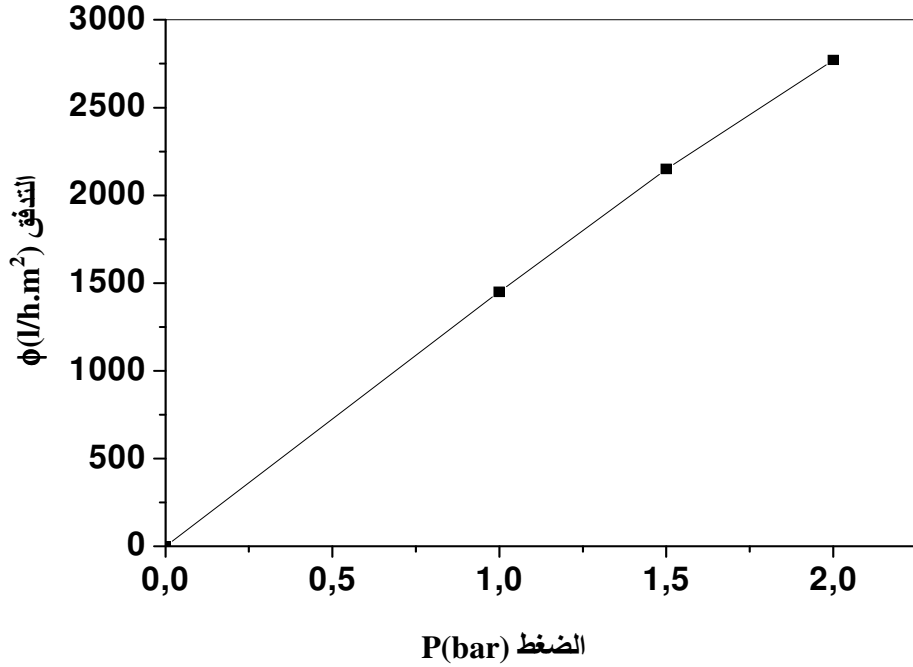
يبين الشكل IV-13 تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط و التي تقدر ب 1 و 1.5 و 2 bar، ما نسجله من خلال المنحنى التغير المألوف للتدفق مع الزمن حيث يتناقص خلال الفترات الأولى من الاختبار ثم يستقر في حدود قيم معينة كما نسجل تزايد في قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط، فمن أجل قيمة ضغط تقدر ب  $P=1\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $1440 \text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة ضغط تقدر ب  $P=1.5\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $2150 \text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة ضغط تقدر ب  $2\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $2770 \text{ l/h.m}^2$ .

##### 2- حساب معامل النفاذية k

لحساب معامل النفاذية k تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق (الشكل IV-14). المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية حيث يقدر ب  $k=1440 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ . قيمة النفاذية تعتبر جيدة للغاية مقارنة مع بعض المراجع.



الشكل IV-13: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق.



الشكل IV-14: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

### 3.IV. بعض التطبيقات

تشكل المياه العذبة الجارية في الوديان، مصدر حياة الإنسان والنبات والحيوان فكل تغير يطرأ عليها من جراء السلوكات السيئة للإنسان (صب المصانع لنفاياتها السامة في مجاري الأنهار استعمال المواد الكيميائية في الزراعة...) يحدث اضطرابا في الحياة البيئية وهكذا يحصل التلوث. ونظرا لأهمية هذه المياه في حياة الإنسان، ولضمان حسن استغلالها والحفاظ عليها، ينبغي استرجاع مياه الصرف ومعالجتها قبل إعادتها للمحيط الطبيعي. تجمع مياه الأمطار ومياه الصرف في قنوات مختلفة لتفادي التكاليف الباهظة في استغلالها. تشكل المياه القذرة من جزء سائل وآخر صلب وبعض المواد العالقة وتسبب في تلوث البيئة. يمكن تخليص المياه القذرة من المواد الملوثة لها بمعالجة خاصة تمر بعدة مراحل، منها الإبانة، الترشيح وعمليات أخرى.

#### تلوث المياه: أنواعه ومصادره

تعرض المياه بجميع مصادرها الجوفية والسطحية إلى عدة أنواع من التلوث وأهمها:

##### - التلوث الكيميائي

صوره متعددة ويؤدي إلى زيادة الملوحة والعسر والحمضية والقاعدية وأخطره أن يصل هذا التلوث إلى مصادر المياه مما يعمم الخطر ويعقده ويزيد كلفة المعالجة.

- التلوث الفيزيائي: يتمثل في الحطام و المواد الصلبة التي ترمى في مجاري المياه والأنهار وشواطئ البحار كما يدخل في هذا الإطار زيادة الزبد وعكارة المياه وتغييرات في الطعم واللون والرائحة.

- التلوث البيولوجي: تسبب نمو أنواع من البكتيريا والفيروسات في مصادر المياه أضرارا لصحة الإنسان وفي حال شيوعها تصبح أوبئة يلزم الكثير من المال والجهد لمكافحتها.

- التلوث الحراري: تنتج من المياه المستخدمة في التبريد في المصانع والممرية إلى مصادر المياه الطبيعية، حيث يوجد الكثير من الكائنات المائية لا تتحمل هذا الارتفاع في درجة الحرارة مما يؤدي إلى موتها.

- تلوث المواد المشعة: يحصل هذا في البلاد المتطورة صناعيا والتي تعتمد في إنتاج الطاقة على المفاعلات النووية وفي حال حصول تسرب طارئ منها أو من مختبرات الأبحاث ورغم ضررها الكبير إلا أن هذا النوع من التلوث يبقى محدودا نظرا لإجراءات المراقبة والسلامة المتبعة بشدة.

تعرض مصادر المياه للتلوث من عدة مصادر وأهمها:

- المخلفات التي تنقلها المجاري من البيوت والمؤسسات وتكون غالبية الشوائب فيها عضوية وتحللها بالأكسدة يؤدي إلى استنزاف كميات كبيرة من الأوكسجين الذائب في المياه.
- مخلفات المصانع ويغلب عليها الشوائب الكيميائية.

- المبيدات الحشرية التي تستخدم في الزراعة وتنتقل مع هطول الأمطار إلى التربة وطبقات الأرض الجوفية لاحقاً.
- الفضلات والنفايات الصلبة والتي لا تتحلل مثل الزجاج وإطارات السيارات والمنتجات البلاستيكية والمعدنية وبقايا المنشآت العمرانية ومخلفات الورش الإسمنتية.
- المشتقات النفطية التي تتسرب إلى البحار من ناقلات النفط لدى تعرضها لحوادث اصطدام أو غرق مفاجئ مما يؤدي إلى تلوث مساحات شاسعة من الشواطئ والقضاء على جزء من الحياة البحرية.

## النتائج

تم حديثاً إجراء تحاليل جديدة ولكن بالتقنية الميكرونية (نظراً لضيق الوقت) لعينتين الأولى أخذت من مياه الصرف الصحي الكائنة بوادي شعبة الرصاص (عينة 1)، أما الثانية فأخذت من مياه شرب منطقة العالية ببسكرة (عينة 3). أما العينتين 2 و 4 فتمثلان المياه المرشحة للعينتين 1 و 3 على الترتيب.

الجدول 4-IV يمثل نتائج التحليل للعينات. حيث تم إجراء هذه التحاليل بتاريخ: 2007/04/24.

عينة 4	عينة 3	عينة 2	عينة 1	
7.8	6.6	5.6	5.1	T °c
3.90 (m S / cm)	4.15 (m S / cm)	2.10 (m S / cm)	1957 (µ S / cm)	Conductivité
1.9	2.1	0.9	0.8	Salinité (%)
9.07 (12°C)	8.07 (12°C)	9.39 (12°C)	8.48 (12°C)	pH
12.1	13.3	15.6	7.5	Oxygène dissous (mg/l)
2	9	3	50	MES (mg/l)
6.5	8	9.3	45	Turbidité (NTU)
210.24	207.84	221.36	241.44	DCO (mg/l)
0.20 10 <sup>-2</sup>	0.28 10 <sup>-2</sup>	0.39 10 <sup>-2</sup>	1.83 10 <sup>-2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/l)
0	0	6.3	7.2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)



تبين نتائج هذه التحاليل بوضوح التأثير الواضح في عملية الترشيح. حيث نجد بعضها معتبرا نوعا ما، فعلى سبيل المثال نلاحظ التغير الجذري لكل من نسبة الأوكسجين (Oxygène dissous) من 7.5 قبل الترشيح (العينة 1) إلى 15.6 mg/l بعد الترشيح (العينة 2) وكذا نسبة عكر الماء (Turbidité) قبل الترشيح من 45 إلى 9.3 (NTU) بعد الترشيح (العينة 2).

بينما نلاحظ بعض التغير الطفيف لكل أيضا من نسبة الأوكسجين (Oxygène dissous) من 13.3 قبل الترشيح (العينة 3) إلى 12.1 mg/l بعد الترشيح (العينة 4) وكذا نسبة عكر الماء (Turbidité) قبل الترشيح من 8 إلى 6.5 (NTU) بعد الترشيح (العينة 4). يمكن تحسين هذه النتائج وذلك باستخدام تقنية التصفية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration) التي بصدد تطبيقها في المستقبل القريب.

### النتيجة

تبين هذه النتائج أن استخدام تقنيات أغشية الترشيح الدقيق فعالة في عمليات معالجة مياه الصرف الصحي لتوسيع دائرة إعادة استخدام مياه الصرف الصحي للأغراض الزراعية، أثبت هذا البحث أن نوعية المياه الناتجة تتيح استعمالها لأغراض الري، كما توصل البحث إلى نتائج جديدة بينت أن تقنية الأغشية ذات كفاءة أعلى في معالجة مياه الصرف الصحي بغض النظر عن نوعيتها مقارنة عن المعالجة التقليدية وهذه النتائج هامة حيث أنها تفتح آفاقا جديدة لمعالجة مياه الصرف الصحي وتنقيتها.

كما أثبت هذا البحث انه يمكن استخدام الأغشية في:

- إزالة الطعم والرائحة من الماء وإزالة اللون.
- إزالة الحديد من الماء.
- إزالة العديد من الشوائب والعناصر والتخلص من العكارة (الشكل IV-15).

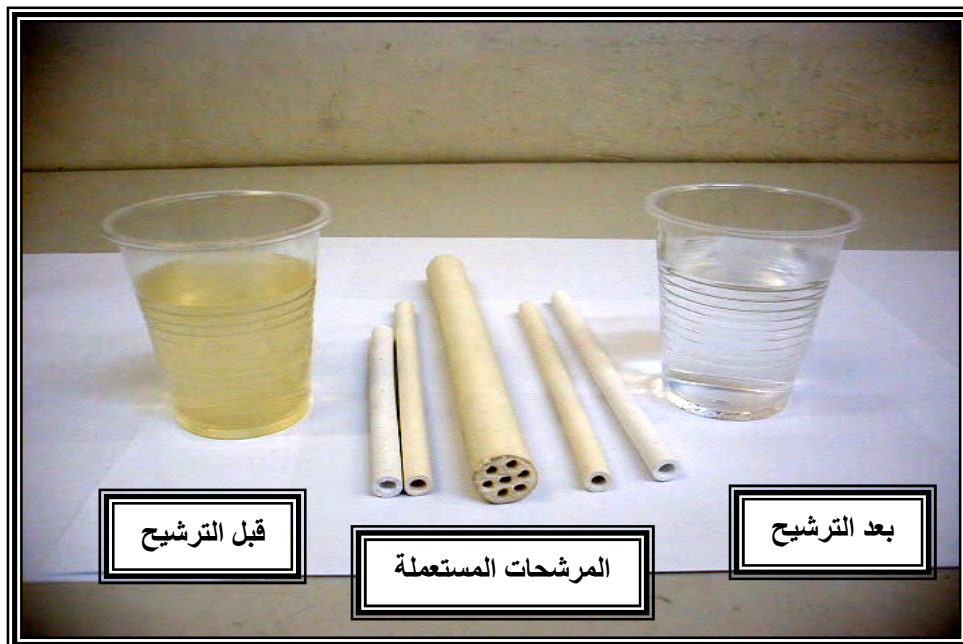
## خلاصة عامة

ما يمكن أن نخلص إليه في هذا البحث هو تمكننا من تحضير الأغشية وحواملها المكونة أساسا من مادتي الكاولان (DD2) والكالسيت المحليين، وبالتالي يمكن تقسيم هذا البحث إلى ثلاث مراحل رئيسية.

ففي المرحلة الأولى تم تحضير الحوامل انطلاقا من الخليط كاولان (DD2) + 28% كالسيت وذلك باستخدام تقنية الاستخراج أين تم الحصول على حوامل ذات أشكال أنبوبية والتي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة ( $1150-1300^{\circ}\text{C}$ ) ليتم بعدها دراسة معظم خصائصها المتمثلة في نسبة أبعاد الفراغات (المسامية)، متوسط قطر الفراغات، نمط توزيع الفراغات بالإضافة إلى البنية المجهرية وكذا الخصائص الميكانيكية حيث تم الحصول على مساند ذات خصائص ميكانيكية جيدة وذلك عند درجة حرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  أين قدر متوسط قطر الفراغات بحوالي  $6.9 \mu\text{m}$  و نسبة حجم الفراغات بحوالي 52% ونمط توزيع ثنائي ومقاومة شد تقدر بحوالي **23 MPa**. هذه الحوامل تم اختيارها لأن تكون مساند للأغشية الخاصة بالتنقية الميكرونية.

أما في المرحلة الثانية فقد تم فيها تحضير طبقات الأغشية انطلاقا من مادة أو أكسيد الزركونيوم وهذا باستخدام تقنية الصب أين تم الحصول على شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية. هذه الشرائح لها سمك يقدر بحوالي  $24 \mu\text{m}$  ومتوسط قطر فراغ يقدر بحوالي  $0.35 \mu\text{m}$  كما تمت دراسة خصائصها الأساسية.

أما فيما المرحلة الثالثة فقد تم فيها معالجة بعض المياه العسرة وكذا الصرف منها، حيث تمكننا خلال هذا البحث من التوصل إلى نتائج هامة تفتح آفاقا جديدة لمعالجة مياه الصرف الصحي وتنقيتها، كما أثبت هذا البحث انه يمكن استخدام الأغشية في إزالة الطعم والرائحة من الماء وإزالة اللون وكذا إزالة الحديد من الماء وأيضا إزالة العديد من الشوائب والعناصر والتخلص من العكارة.



الشكل IV-15: صور توضح فعالية المرشحات المحضرة في التخلص من العكارة واللون.

## ملخص

### تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكاولان (DD2) والكالسيت

مع التطور الشامل للعلوم والتقنية منذ بداية هذا القرن واكتشاف العلاقة بين مياه الشرب وبعض الأمراض السائدة فقد حدث تطور سريع في مجال تقنيات المعالجة، حيث أضيفت العديد من العمليات التي تهدف بشكل عام إلى الوصول بالمياه إلى درجة عالية من النقاوة، بحيث تكون خالية من العكر وعديمة اللون والطعم والرائحة ومأمونة من النواحي الكيميائية والحيوية. فمن بين هذه التقنيات نجد تقنية الأغشية هذه الأخيرة التي عرفت تزايدا مستمرا في طلبها نظرا لما تكتسبه من أهمية في معالجة المياه من التلوث وغيرها من الأمراض.

فقد تمكنا خلال هذا البحث من تحضير حوامل للأغشية وهذا انطلاقا من مواد خزفية محلية تتمثل في كل من الكاولان (DD2) والكالسيت ( $\text{CaCO}_3$ ) وذلك باستخدام تقنية الاستخراج، هذه الأخيرة مكنتنا من الحصول على حوامل أنبوبية الشكل ليتم بعد ذلك معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة أين تمكنا من الحصول على خصائص جيدة للحوامل والتي عولجت عند الدرجة  $1250^\circ\text{C}$  أين قدر متوسط قطر الفراغات بحوالي  $6.9 \mu\text{m}$  وكذا نسبة المسامية للفراغات والتي قدرت بحوالي  $52\%$  ومقاومة شد تقدر بحوالي  $23\text{MPa}$ ، كما تمتاز بنمط توزيع أحادي أي متجانس تقريبا. هذه الحوامل تم اختيارها لأن تكون مساندة لطبقات أغشية خاصة بالتنقية الميكرونية (Microfiltration).

تم تحضير هذه الأغشية انطلاقا من مادة أو أكسيد الزيركونيوم ( $\text{ZrO}_2$ ) وذلك باستخدام تقنية الصب. أين تم معالجة العينات حراريا عند الدرجة  $1150^\circ\text{C}$  وكذا دراسة بعض خصائصها منها البنية المجهرية والنفاذية والمسامية، حيث قدر متوسط قطر المسامات بحوالي  $0.35 \mu\text{m}$  وسمك الغشاء بحوالي  $24 \mu\text{m}$ . هذه الأغشية يمكنها أيضا أن تكون دعائم لأغشية أخرى أدق منها والمتمثلة في أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration).

كما توصلنا من خلال هذا البحث إلى نتائج هامة تفتح آفاقا جديدة لمعالجة مياه الصرف الصحي وتنقيتها، حيث أثبت هذا البحث انه يمكن استخدام هذه الأغشية في إزالة الطعم والرائحة من الماء وإزالة اللون وكذا إزالة الحديد من الماء وأيضا إزالة العديد من الشوائب والعناصر والتخلص من العكارة.

الكلمات المفتاحية: كاولان (DD2) ، كالسيت، حوامل، أغشية، تنقية ميكرونية.

## Résumé

# Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin (DD2) et $\text{CaCO}_3$

Dans ce travail, nous avons élaboré et étudié des supports pour membranes à partir des matériaux céramiques locaux tels que le kaolin DD2 et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Ces supports ont été réalisés par extrusion, cette technique nous a permis d'obtenir des supports tubulaires qui ont été frittés à différentes températures.

Les supports qui ont été traités à  $1250^\circ\text{C}$  ont de bonnes caractéristiques, ou le diamètre de pore est de l'ordre de  $6\ \mu\text{m}$  avec une porosité de 52%, la résistance de traction est égale 23 MPa. La distribution des pores est de type mono modèle.

Ces supports ont été choisis pour être des substrats des couches membranaires pour la microfiltration.

Les couches membranaires ont été élaborées à partir d'oxyde de zirconium, en utilisant la technique de coulage. Les échantillons sont traités à une température de  $1150^\circ\text{C}$ , nous avons fait une étude microstructurale, la porosité ainsi que la perméabilité. La taille moyenne des pores est de l'ordre de  $0.35\ \mu\text{m}$  et l'épaisseur de la couche membranaire est environ  $24\ \mu\text{m}$ . Ces membranes peuvent être utilisées comme des substrats pour l'ultrafiltration.

A partir de ce travail, on peut inspirer des résultats très importants dans le domaine de traitements des eaux usées. Car cette technique a prouvé sa efficacité dans le rafraîchissement et la purification des eaux à travers les membranes, tel que l'élimination des impuretés et les composés nocifs.

Mots clés: kaolin DD2, calcite, supports, membranes, microfiltration.

## **Abstract**

### **Preparation and study of membranes and their supports using kaolin (DD2) and CaCO<sub>3</sub>**

In this work, both supports for ceramics membranes and membranes have been prepared from local raw materials such as kaolin DD2 and calcium carbonates. These supports were made by extrusion technique in order to obtain tubular supports which were afterwards sintered at different temperatures.

It has been found that supports sintered at 1250°C for 2 hours had interesting characteristics; an average pore size of about 6.9 μm, a porosity ratio around 52% and a tensile strength ≈ 23 MPa. Moreover, the pore size distribution is almost homogeneous (mono-modal type). These supports were selected to be substrates for the membrane layers used in micro-filtration (MF).

The membrane layers were elaborated from zirconium oxide, using slip casting technique. The specimens were subsequently sintered at 1150°C. The microstructure and porosity as well as the permeability have been also studied. It has been found that the average pore size is about 0.35 μm and a layer thickness ≈ 24 μm. These membranes may be used as supports for ultra-filtration (UF).

A further important application in this work is waste and hard waters purification using membranes technique.

**Key Words:** kaolin DD2, calcite, supports, membranes, micro-filtration.