

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
شعبة الفيزياء
تخصص فيزياء طاقوية وطاقات متجددة
رقم:

إعداد الطالب:

بن بريكة يوسف بوزكوط محمد

يوم: 22/06/2019

تحضير ودراسة حوامل لأغشية خزفية انطلاقا من مواد أولية محلية

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	ساعد رحمان
مقرر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح ب	بودايرة بوخميس
مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح ب	لخضر يوسف

إهداء

نهدي هذا العمل المتواضع للوالدين الكريمين اللذين كانا مدرسة للتربية وواحة للأخلاق .
للأساتذة الذين علمونا حب العلم وشغف المطالعة ، وكذلك لكل الأقارب والأصحاب ولا نستثني منهم أحد .
لكل من ساهم في هذا البحث من قريب أو بعيد.

تشكرات

الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ بودايرة بوخميس أستاذ بجامعة محمد خيضر بسكرة على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث ، والذي لم ييخل علينا بالنصح والارشاد والمتابعة ، وكذا الشكر لكل من الاستاذين بكلية علوم المادة بجامعة محمد خيضر بسكرة الأستاذ الفاضل رحمان ساعد على رئاسته لجنة المناقشة والأستاذ المحترم لخضر يوسف على مشاركته في اللجنة كمتحن ، كما يسرنا تقديم الشكر لكل الاساتذة الذين قدموا لنا يد المساعدة سواء كان من بعيد أو قريب في جميع أطوار دراستنا ونخص بالذكر الأستاذ بوزرارة فرحات أستاذ بجامعة محمد الصديق بن يحيى بجامعة جيجل الذي كان متابعا للعمل الذي قمنا به ناصحا لنا ، وكذا الأستاذ شالة عبد الواحد أستاذ بكلية علوم المادة بجامعة محمد خيضر بسكرة الذي كان ناصحا ومرشدا ، كما لا ننسى شكر مخبر مصنع البسكرية للإسمنت وكل العاملين فيه على مساعدتهم على إتمام هذا العمل .

وفي الأخير نتقدم بالشكر لكل من الأقارب والأصحاب الذين كانوا لنا سندا وعونا على انجاز هذا العمل ، وكل من قدم لنا يد المساعدة من قريب أو بعيد .

الفهرس

1	مدخل عام	
الفصل الأول : عموميات حول الخزفيات وحوامل أغشيتها		
2	تعريف الخزفيات	1-1
2	أنواع الخزفيات	2-1
2	الخزفيات التقليدية	1 -2-1
2	الخزفيات الحديثة	2 -2-1
2	بنية الخزفيات	3-1
2	البنية البلورية للخزفيات	1 -3-1
3	الخزف الأيوني	1 -1-3-1
3	الخزف التكافوي	2 -1-3-1
3	البنية المجهرية	2 -3-1
4	الطبيعة الكيميائية	3 -3-1
5	بعض المواد الخزفية	4-1
5	الصلصال	1 -4-1
5	الكاولان	2 -4-1
6	كربونات الكالسيوم	3 -4-1
6	مراحل تحضير قطعة خزفية	5-1
6	اختيار المسحوق	1 -5-1
6	تحضير المسحوق	2 -5-1
7	السحق بواسطة الكريات	1- 2 -5-1
7	الإضافات العضوية	3 -5-1
7	التشكيل	4 -5-1
8	تقنية الكبس المحوري	1 -4 -5-1
8	طريقة الصب	2 -4 -5-1
8	طريقة الكبس الهيدروستاتيكي	3-4 -5-1
8	طريقة الاستخراج (البثق)	4-4 -5-1
9	التلييد	5 -5-1
9	المرحلة الأولى	1 -5 -5-1

9	المرحلة المتوسطة	2 - 5 - 5-1
9	المرحلة النهائية	3 - 5 - 5-1
10	التحسين والاتقان	6 - 5-1
11	خصائص الخزفيات	6-1
11	الخصائص الكيميائية	1 - 6-1
11	مقاومة الخزفيات للتآكل الكيميائي	1- 1 - 6-1
11	الخصائص الحرارية	2 - 6-1
12	التمدد الحراري	1-2 - 6-1
12	مقاومة الصدم الحراري	2-2 - 6-1
13	الخصائص الكهربائية	3 - 6-1
13	الخصائص الميكانيكية	4 - 6-1
13	الخصائص الضوئية	5 - 6-1
14	عموميات حول المساند والأغشية	7-1
14	مقدمة	1 - 7-1
14	المساند الخزفية	2 - 7-1
14	المساند المستوية	1-2 - 7-1
15	المساند الحلزونية	2-2 - 7-1
15	المساند الأنبوبية	3-2 - 7-1
16	المساند الليفة المجوفة	4-2 - 7-1
18	تعريف الأغشية الخزفية	3 - 7-1
18	شكل الأغشية الخزفية	4 - 7-1
19	بعض مميزات الأغشية الخزفية	5 - 7-1
19	عتبة القص	1-5 - 7-1
19	النسبة الانتقائية	2-5 - 7-1
20	الشحنة الكهروستاتيكية	3-5 - 7-1
20	المسامية وطريقة حسابها	4-5 - 7-1
20	النفاذية	5-5 - 7-1
21	تأثير درجة الحرارة في النفاذية	6-5 - 7-1
21	مقاومة الغشاء	7-5 - 7-1

21	تحضير الحوامل الخزفية	6-7-1
21	الحوامل المستوية	1-6-7-1
22	الحوامل الأنبوبية	2-6-7-1
24	بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية	8-1
24	تحضير الأغشية باستعمال طريقة الصب	1-8-1
26	تعريف الترشيح	9-1
26	أنماط الترشيح	1-9-1
26	الترشيح المباشر (الجبهي)	2-9-1
27	الترشيح المماسي (العرضي)	3-9-1
28	استخدام الأغشية في ترشيح المياه	4-9-1
28	استخدام أغشية التنقية الميكرونية	1-4-9-1
28	استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة	2-4-9-1
28	استخدام أغشية التنقية النانومترية	3-4-9-1
28	استخدام أغشية التناضح العكسي	4-4-9-1

الفصل الثاني : دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

30	مقدمة	1-II
30	الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية	2-II
30	انعراج الأشعة السينية	1-2-II
31	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)	2-2-II
31	التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الكتلي (ATG)	3-2-II
31	دراسة البنية المرفولوجية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)	4-2-II
32	دراسة المواد الأولية	3-II
32	الصلصال	1-3-II
32	التحليل الكيميائي للصلصال	1-1-3-II
32	تحليل الصلصال بواسطة انعراج الأشعة السينية	2-1-3-II
33	تحليل الصلصال بواسطة الأشعة تحت الحمراء	3-1-3-II
35	البنية المجهرية للصلصال	4-1-3-II
35	الكاولان	2-3-II

35	التحليل الكيميائي للكاولان	1-2-3-II
36	التحليل بواسطة الأشعة السينية	2-2-3-II
37	التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD3)	3-2-3-II
38	البنية المجهرية للكاولان	4-2-3-II
39	التحليل التفاضلي الحراري (ATD) والكتلي (ATG)	5-2-3-II
40	كربونات الكالسيوم	3-3-II
40	التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم	1-3-3-II
40	التحليل بواسطة الأشعة السينية	2-3-3-II
41	التحليل الحراري التفاضلي والكتلي لكربونات الكالسيوم	3-3-3-II
42	البنية المجهرية لكربونات الكالسيوم	4-3-3-II
43	تقنيات القياس والتحليل	4-II
43	دراسة بنية العينات	1-4-II
43	اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط	2-4-II
44	اختبار النفاذية	3-4-II
45	الطرق التجريبية المتبعة	5-II
45	تحضير حوامل من الصلصال و كربونات الكالسيوم	1-5-II
50	تحضير حوامل من الكاولان وكربونات الكالسيوم والصلصال	2-5-II
52	أهم الأجهزة المستعملة	6-II
52	جهاز fluorescence -x	1-6-II
53	الفرن الكهربائي	2-6-II
53	الميزان الحساس	3-6-II
53	الخلاط الكهربائي	4-6-II
53	عملية السحق	5-6-II
54	جهاز الأشعة تحت الحمراء	6-6-II
54	جهاز المجهر الالكتروني الماسح	7-6-II
الفصل الثالث : النتائج ومناقشتها		
55	مقدمة	1-III
55	دراسة الحوامل المحضرة من الصلصال و كربونات الكالسيوم	2-III

55	دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان والكالسيت والصلصال	3-III
55	التحليل بواسطة الاشعة السينية	1-3-III
57	البنية المجهرية	2-3-III
59	الخصائص الميكانيكية	3-4-III
61	اختبار النفاذية	5-III
61	تغير التدفق بدلالة الزمن	1-5-III
64	حساب معامل النفاذية	2-5-III
66	اختبار الترشيح	6-III
68	خلاصة عامة	
69	قائمة المراجع	

المقدمة

مدخل عام

أدى التطور التكنولوجي الذي شهدته الحياة البشرية ولا زالت تشهده خاصة في المجال الصناعي إلى ظهور آثار سلبية على البيئة وخاصة الموارد الطبيعية، وأكثر الموارد المتضررة من هذا التطور هي المياه بسبب التلوث البيئي الناجم عن الآلات والمنشآت الصناعية، فكان لزاما إيجاد حلول تقضي على هذه المشكلة بطريقة أو بأخرى ومن بين هذه الحلول تم السعي لمعالجة المياه الملوثة باستخدام مواد خزفية وذلك نظرا لسهولة تصنيعها وانخفاض تكلفتها مقارنة بالمواد الأخرى كاستخدام الوسائل المعدنية، وبهذا التوجه لتطهير المياه من الملوثات والشوائب والجسيمات الدقيقة ظهرت عدة أنواع من المرشحات الخزفية المسامية والتي تتميز بخصائص ميكانيكية وحرارية قوية ومن جهة أخرى تختلف هذه المرشحات إذا ما كانت تحتوي على أغشية خزفية أم لا والتي تساعدها على الترشيح بنقاوة عالية .

يهدف هذا البحث إلى تحضير و دراسة حوامل لأغشية خزفية انطلاقا من مواد أولية كمادة الكاولان التي تم الحصول عليها من جبال الدباغ بضواحي مدينة قالمة وكذا مادة الكالسيت من محجرة بونوارا بضواحي مدينة قسنطينة إضافة إلى مادة الصلصال من ضواحي مدينة بسكرة.

وتم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاثة فصول ، حيث سيتم التطرق في الفصل الأول إلى دراسة عموميات حول الخزفيات ودراسة أهم الخصائص التي تتميز بها هذه الخزفيات كالخصائص الميكانيكية والحرارية والكيميائية... وكذلك دراسة عموميات حول المرشحات وتخصيص دراسة الحوامل والأغشية الخزفية والاشارة إلى طرق تحضيرها، أما الفصل الثاني فسيتم تخصيصه لدراسة المواد المستعملة في التجربة والطرق التجريبية المتبعة إضافة إلى الوسائل المستعملة في تحضير مساند الأغشية الخزفية ، أما الفصل الثالث فهو متعلق بتحليل ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها من هذه الدراسة.

الفصل الأول

عموميات حول الحرفيات

وحوامل أغشيتها

1-1 تعريف الخزفيات

تعرف الخزفيات على أنها مواد صلبة لا معدنية ولا عضوية، تتشكل بواسطة المعالجة الحرارية للمادة الأولية [1]، ولقد عرفها كينجري تعريفا موسعا "هي علم وفن صنع واستخدام المادة الصلبة التي تكون لا عضوية ولا معدنية" [2]. وتتم بثلاثة مراحل أساسية لتحضيرها وهي [3] :

- أ- سحق المواد الأولية بشكل مناسب ومتجانس .
- ب- التشكيل (بإعطاء المادة الأولية شكل مناسب) .
- ج- المعالجة الحرارية للمادة المتشكلة .

1-2 أنواع الخزفيات

1-2-1 الخزفيات التقليدية

يتشكل هذا النوع من الخزفيات عن طريق مزج المادة الأولية بكمية من الماء، ثم تعريضها لدرجة حرارة عالية نسبيا لتتصل على مادة صلبة في النهاية [4]. حيث تتميز هذه المادة بالبنية المجهرية الغير منتظمة ومتعددة الأطوار [1].

1-2-2 الخزفيات الحديثة

أما من الناحية الحديثة فحسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) "تعرف الخزفيات على أنها مواد صلبة مصنعة وهي لا معدنية ولا عضوية ، يتحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية للمادة الأولية" ، حيث أن هذه المادة تتميز بالبنية المجهرية المتجانسة والمنتظمة وأقل مسامية من تلك التقليدية [1] .

1-3 بنية وطبيعة الخزفيات

تعتبر بنية المادة الخزفية من المبادئ الأساسية في إعطاء وتحديد خصائص منتجاتها ، وذلك حسب البنية المجهرية وتوزيع الأطوار [5] ، فقد تحتوي المادة الخزفية على طور واحد صلب (بلوري أو زجاجي) أو قد تكون مركبة من عدة أطوار تشكلت في درجات الحرارة العالية [6].

1-3-1 البنية البلورية للخزفيات

يمكن تحديد البنية البلورية للخزفيات عن طريق تحديد طبيعة الروابط البلورية السائدة إذا ما كانت أيونية أو تكافؤية (تساهمية) [7,1]. ومنه تنقسم الخزفيات حسب بنيتها إلى نوعين [8]:

1-1-3-1 الخزف الأيوني

يتميز هذا النوع بوجود روابط أيونية والتي تسمح للبنية البلورية أن تأخذ تعبئة متراسة بأكبر كثافة ممكنة ، حيث يتشكل هذا النوع عموما من عنصر معدني وآخر غير معدني .

1-1-3-2 الخزف التكافوي

يتميز هذا النوع بوجود روابط تكافؤية (تساهمية) والتي تسمح للبنية البلورية أن تأخذ بنية مماثلة لبنية الألماس ، حيث يتشكل هذا النوع عادة من عنصرين غير معدنيين .

تتميز بنية مختلف المركبات الخزفية بنسبة الروابط الأيونية والتكافؤية كما يبينه الجدول (1-1).

الجدول (1-1) : نسبة الروابط الأيونية والتكافؤية لبعض المركبات الخزفية [9].

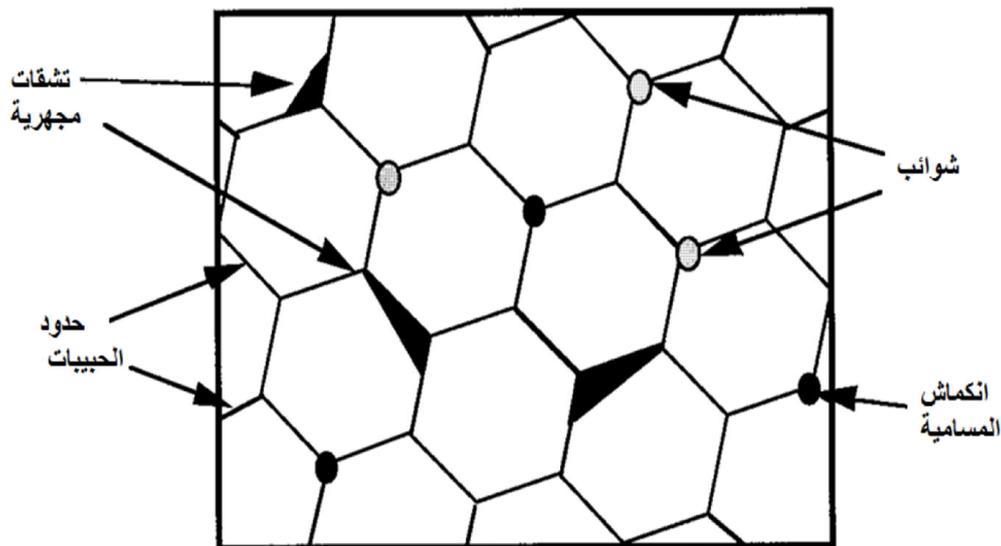
المركب	SiC	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	LiF
النسبة الأيونية	0.30	0.63	0.64	0.72	0.73	0.73	0.89
النسبة التكافؤية	0.70	0.37	0.36	0.28	0.27	0.27	0.11

1-3-2 البنية المجهرية

توجد المادة الخزفية في صورة بلورات أحادية أو متعددة البلورات حيث تتميز البلورات الأحادية بالترتيب الدوري المنتظم في جميع أنحاء العينة ، في حين أن المادة متعددة البلورات تتكون من مجموعة من بلورات أحادية (عبارة عن حبيبات صغيرة) تفصل بينها حدود تسمى حدود الحبيبات [1]، كما أن البنية المجهرية تتعلق بنقاوة المادة الأولية المستخدمة وبطريقة التحضير [7]، إضافة إلى ذلك فالخزفيات عموما لا تخلو من

عيوب تتمثل في تشققات وفراغات متوزعة في كامل حجم المادة كما هو موضح في الشكل (1- 1)

[10].

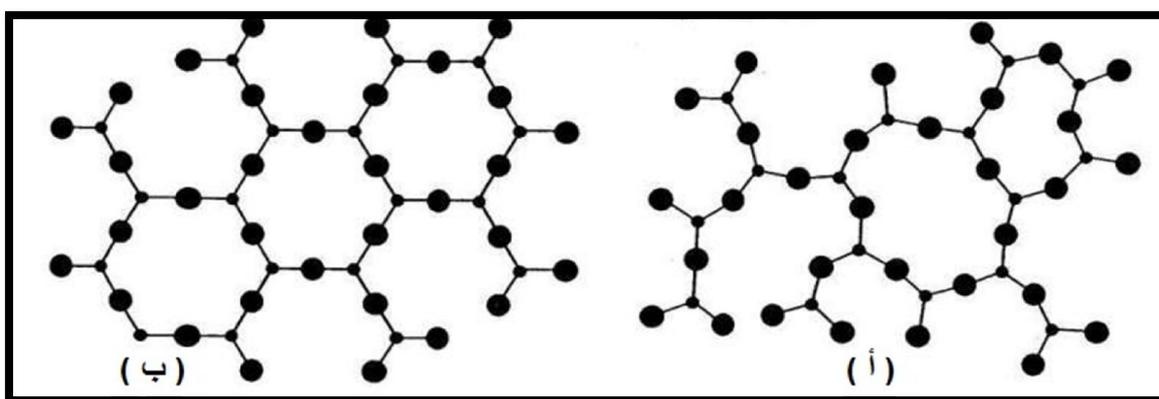


الشكل (1-1): البنية المجهرية: تشكل حدود الحبيبات والتشققات وانكماش المسامات مع وجود الشوائب [11]

3-3-1 الطبيعة الكيميائية

إن المادة الخزفية هي مادة صلبة ذات بنية بلورية ولا بلورية وذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [6]، أي أنه لا يمكن أن تتكون هذه المادة إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباتها، فالروابط المتشكلة بين ذراتها ذات طبيعة أيونية أو تكافؤية [12].

كما أن بنيتها تتميز بترتيب قصير المدى وترتيب بعيد المدى كما هو موضح في الشكل (1-2).

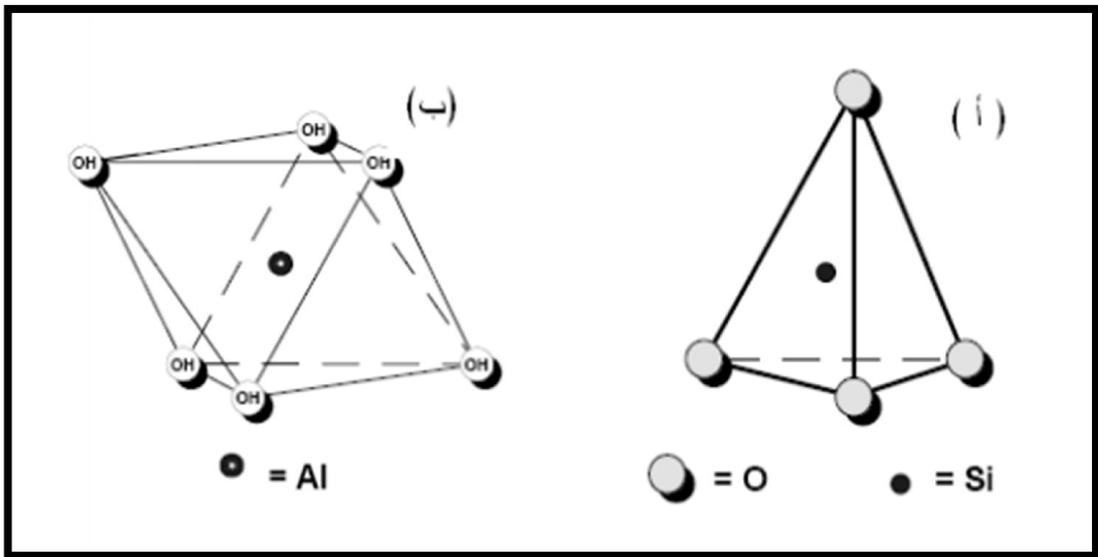


الشكل (1-2): (أ) ترتيب قصير المدى؛ (ب) ترتيب بعيد المدى [1]

4-1 دراسة بعض المواد الخزفية

1-4-1 الصلصال

تعتبر المادة الصلصالية إحدى أنواع الصخور الرسوبية والتي تتميز حبيباتها بقطر أقل من 5 ميكرومتر حيث تصبح سهلة التشكيل إذا ما أضيف إليها قليل من الماء ، وهي عموماً تتكون من سيليكات الألومينا و تكون غالباً مميهة ، كما أنها تتميز بأنها مكونة من وحدات بلورية رباعية وثمانية مبربوطة مع بعضها البعض بالرؤوس كما هو موضح في الشكل (3-1) [13] .



الشكل (3-1): (أ) يمثل البنية الرباعية (ب) يمثل البنية الثمانية [14]

2-4-1 الكاولان

وهي مادة طبيعية تستخدم كمادة أولية في صناعة الخزفيات المنزلية تتميز باللون الأبيض ، وأحياناً تكون ذات لون رمادي بسبب تواجد بعض الشوائب والمواد العضوية فيها كما أنها تحتوي على نسبة كبيرة من مادة الألومين (Al_2O_3) مما يجعلها ذات جودة عالية [14] ، حيث تتراوح قطر حبيبات هذه المادة بين 0.3-10 ميكرومتر [15] كما يمكن كتابة صيغتها الكيميائية كمايلي $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ وتختلف نسب العناصر المكونة لها باختلاف نقاوة الكاولان [16].

يمكن تلخيص تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية في المخطط التالي [17]:

550°C

980°C

T ≥ 1000°C



(كاولينت) (ميتاكاولان) (سيليكات + سبينال) (كريستوباليت + ميليت)

1-4-3 كربونات الكالسيوم (الكالسييت)

تعتبر كربونات الكالسيوم مادة صخرية تتميز بلونها الابيض في حالتها النقية والتي قد تصل نسبتها إلى 98 % مقارنة مع النسبة النظرية [18]، لأنها تحتوي على بعض الشوائب والتي قد تكون موزعة بانتظام أو تكون على شكل تشققات صخرية [19]. تكتب صيغتها الكيميائية على هذا الشكل (CaCO₃)، والتي تعطي عند تفككها بدرجة حرارة عالية أكسيد الكالسيوم و غازي ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية [20]:



1-5-5 مراحل تحضير قطعة خزفية

تمر عملية تحضير وانتاج قطعة خزفية قابلة للاستعمال بعدة مراحل ضرورية ، وتعتمد في ذلك على تقنيات معينة نظرا لما تتميز بها من خصائص ميكانيكية و حرارية قوية ، ومن أهم مراحل هذه العملية :

1-5-1 اختيار المسحوق

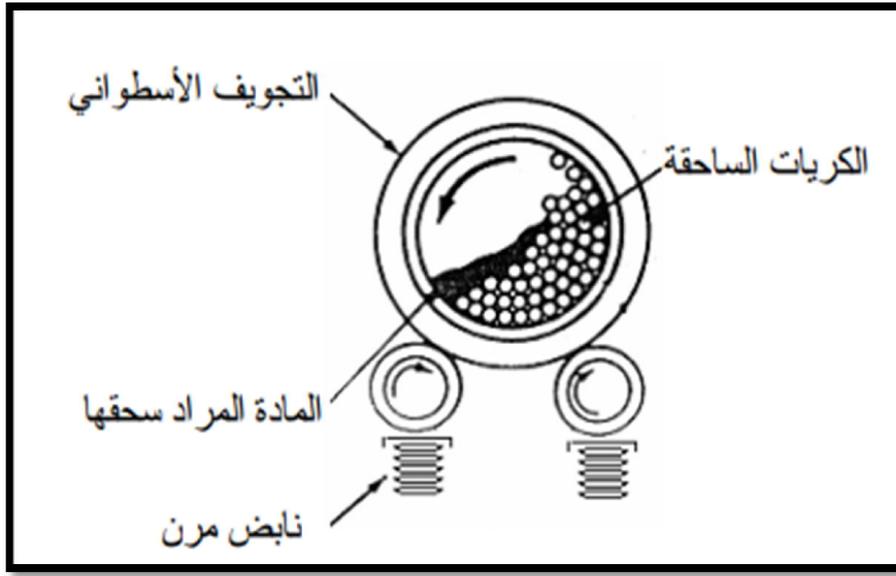
نظرا لخصائص الخزفيات الحرارية والميكانيكية القوية فإنه يتم استعمال المادة الأولية على شكل مسحوق لسهولة التعامل معها وذلك في درجة حرارة منخفضة نسبيا [21].

1-5-2 تحضير المسحوق

يتم في هذه المرحلة سحق المادة الأولية إلى حبيبات صغيرة جدا ومجانستها مما يؤدي إلى مساحات تلامس أكبر بين الحبيبات ، والتي تؤثر على خصائص المنتج النهائي [12] ، وتتم هذه العملية بواسطة عدة تقنيات سواء التقليدية أو الحديثة كاستخدام السحق اليدوي أو السحق الميكانيكي ولكن التقنية الأكثر استعمالا هي عملية السحق بواسطة الكريات [12,22].

1-2-5-1 السحق بواسطة الكريات

يتم وضع المادة المراد سحقها في غرفة ذات شكل اسطواني يمكنها الدوران حول محور ثابت مع الاهتزاز في حين يتم السحق بواسطة كريات من الألمين أو الفولاذ مع إضافة الماء المقطر كما هو موضح في الشكل (5-1) وهذا ما يعرف بالسحق الرطب [12].



الشكل (5-1): يمثّل طريقة السحق بواسطة الكريات [23]

1-5-3 الإضافات العضوية

نظرا لحدوث تشققات في العينة المراد تحضيرها أثناء المعالجة الحرارية فإنه يتم اللجوء إلى إضافة مواد عضوية ، والتي تعمل على ربط جزيئات المادة بعضها ببعض حيث يتم التخلص من هذه الإضافات في المرحلة الاخيرة من التحضير (التلييد) وذلك لتفادي ظهور بعض العيوب البلورية ، كما أنه يجب إضافة هذه المواد بنسب محددة لا ينبغي تجاوزها [21,24].

1-5-4 التشكيل

في هذه المرحلة يتم اعطاء المادة الأولية شكلا خاصا ومناسبا بحيث يكون متعلق بالمنتج النهائي المراد الحصول عليه [25]، ولإجراء هذه العملية يتم الاعتماد على طرق و تقنيات معينة (حسب الاهداف المرجوة) كما هي موضحة في الشكل (1-6) أهمها:

1-4-5-1 تقنية الكبس المحوري

يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة وذلك بتطبيق ضغط مناسب على المسحوق الموجود داخل القالب الذي يعطينا الشكل النهائي ، حيث يسمح هذا الضغط بإنتاج احتكاكات بين الحبيبات التي تؤدي إلى ارتفاع درجة الحرارة محليا وبالتالي حدوث إلتحامات التي تساهم تماسك الشكل النهائي[12].

1-4-5-2 طريقة الصب

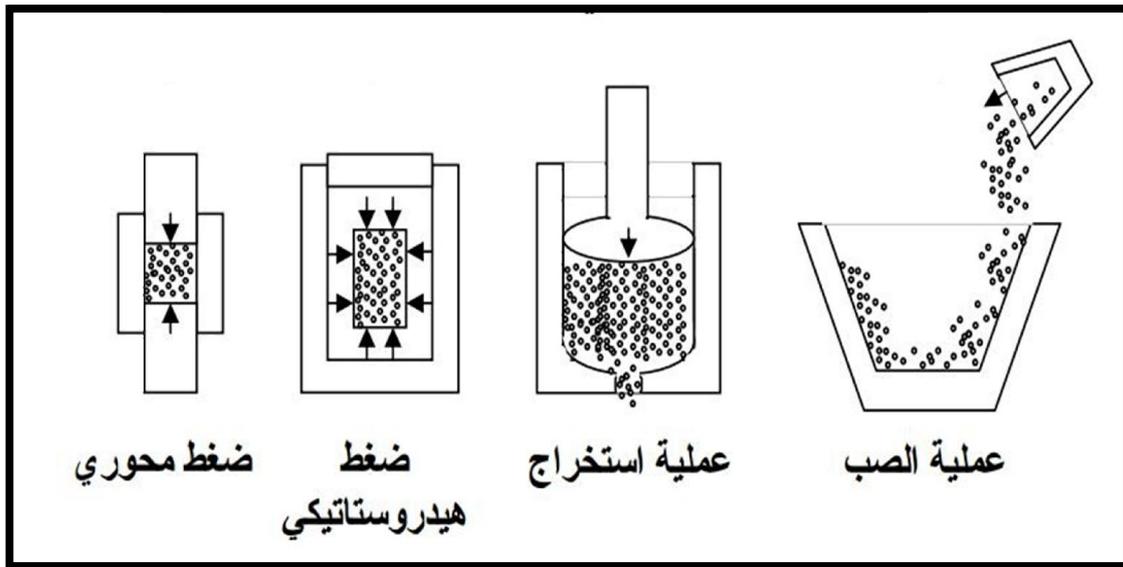
يتم التشكيل في هذه الطريقة بصب خليط (مسحوق، مواد عضوية، ماء) في قالب مسامي له شكل القطعة المراد تحضيرها ثم يترك الخليط في هذا القالب حتي يجف ليتم استخراج بعد ذلك في شكله النهائي[22].

1-4-5-3 طريقة الكبس الهيدروستاتيكي

يتم وضع الخليط في قوالب كتومة للحصول على أشكال معقدة في بعدين أو ثلاثة أبعاد[25].

1-4-5-4 طريقة الاستخراج(البثق)

تعتبر هذه الطريقة هي الأكثر استعمالا حيث يتم فيها كبس العجينة الخزفية واستخراجها من القالب على شكلها النهائي[25].



الشكل (1-6): أهم الطرق والتقنيات المتبعة في تشكيل الخزفيات[26]

1-5-5-1 التلييد

هذه العملية هي آخر مراحل تحضير قطعة خزفية ، وهي تقنية تعريض المادة المتشكلة (المنتج النهائي) إلى درجة حرارة عالية أقل من درجة انصهارها ، مما يسمح بالتحام حبيبات المادة التحاما جيدا وزيادة قوة الروابط الكيميائية[27]. وهذه العملية تتم عبر مراحل وهي[28] :

1-5-5-1 المرحلة الأولى

يتم في هذه المرحلة إلتحامات جزئية بين الحبيبات المتلامسة تزامنا مع تشكل الأعناق ونموها مما يسمح بتقلص المادة بنسبة معينة من حجمها الكلي في حين أن الحبيبات الغير متلامسة تتشكل بينها حدود الحبيبات ، وفي هذه المرحلة لا يحدث نمو حبيبي.

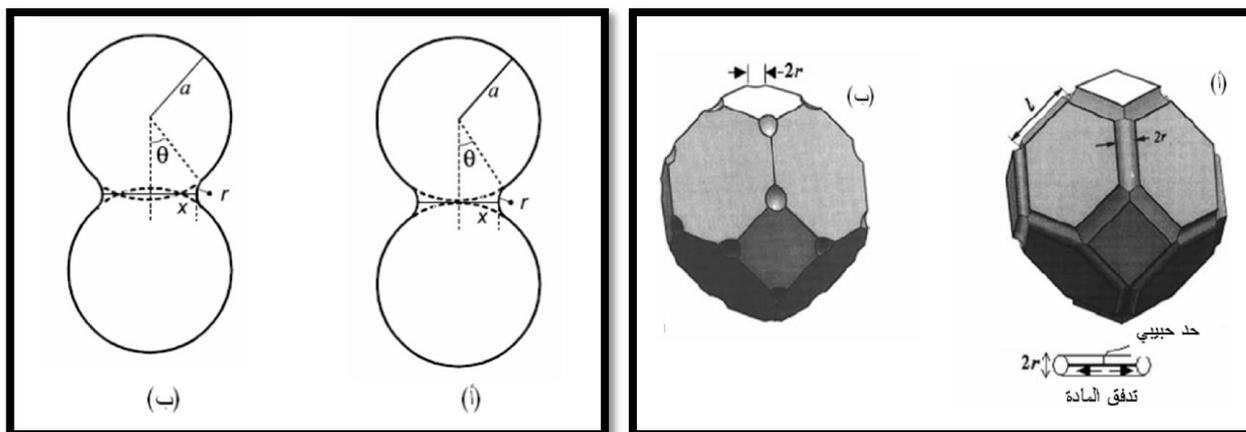
1-5-5-2 المرحلة المتوسطة

في هذه المرحلة يحدث تقلص في المادة بسبب الالتحام الداخلي لشبكة الجسيمات و الفراغات كما أنها تتميز بظهور بنية جديدة مكونة من حبيبات وفراغات مفتوحة ، وإضافة إلى ذلك فإن هذه المرحلة تسمح بمراقبة البنى الدقيقة للخزفيات ففيها تكون نسبة التكتيف أعلى ما يكون أي قريبة من النسبة النظرية وهذا ما يجعلها مهمة في عملية التلييد.

1-5-5-3 المرحلة النهائية

في آخر مرحلة من التلييد تزداد نسبة الفراغات المغلقة مقارنة مع نسبة الفراغات المفتوحة وذلك لأن نسبة التكتيف عالية جدا (قريبة من الكثافة النظرية) حيث تأخذ الفراغات المغلقة شكلا كرويا تقريبا، ونتيجة لنمو الحبيبات فإن الفراغات تبقى معزولة داخل هذه الأخيرة وهذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة وبذلك يكون التلييد قد وصل إلى نهايته.

و الشكل (1-7) يوضح مراحل هذه العملية ، كما أن الجدول (1-2) يمثل كيفية انتقال المادة أثناء تلييدها والطرق المتبعة في ذلك.



الشكل (1-7): على اليمين : (أ) النموذج الهندسي للمرحلة المتوسطة (ب) النموذج الهندسي للمرحلة النهائية

على اليسار : (أ) نموذج الحبيبتين في المرحلة الأولى من التليد بدون تقلص و(ب) بتقلص

[26]

الجدول (1-2): كيفية انتقال المادة أثناء تليدها والطرق المتبعة في ذلك [29]

رقم الآلية	كيفية انتقال المادة	منبع المادة	فخ المادة
1	الانتشار السطحي	السطح	العنق
2	الانتشار الحجمي (الشبكي)	السطح	العنق
3	الانتقال بالتبخر	السطح	العنق
4	الانتشار عبر حدود الحبيبات	حدود الحبيبات	العنق
5	الانتشار الشبكي	حدود الحبيبات	العنق
6	الانتشار الشبكي	الانخلاعات	العنق

1-5-6 التحسين والاتقان

يتم تحسين المنتج بعد التليد باستعمال أدوات مناسبة للثقب والصقل وليتشكل في النهاية منتج على شكل غير قابل للتغيير [30].

1-6- خصائص الخزفيات

1-6-1 الخصائص الكيميائية

تلعب الروابط الكيميائية دوراً أساسياً في تحديد بعض الخصائص الفيزيائية للخزفيات وتصنيفها [16]، فقد تكون طبيعة الروابط تساهمية أو أيونية وقد تكون مختلطة، حيث تضمن هذه الروابط تماسك المواد الخزفية [31]، و الجدول (1-3) يمثل طاقة ربط بعض المركبات الخزفية.

الجدول (1-3) : يمثل طاقة ربط بعض المركبات الخزفية [32]

الرابطة	Si-O	B-N	C-C	Si-C	Si-Si
الطاقة (eV)	4.60	4.55	3.60	3.80	2.30

1-1-6-1 مقاومة الخزفيات للتآكل الكيميائي

تتعرض معظم المواد إلى تدهور خصائصها الميكانيكية والفيزيائية مع مرور الزمن بسبب التآكل الكيميائي، مما يؤدي إلى تشوه السطح أو تشوه كامل للمنتج و عدم أداء مهامه المرجوة بكفاءة جيدة [4]. في حين أن بعض المواد تتميز بمقاومة كبيرة نسبياً لهذا التآكل كالمواد الخزفية رغم وجود بعض الاستثناءات فيها كالزجاجيات المعدنية و مواد البناء (الاسمنت - الحجر الجيري - الطوب ...) [33].

1-6-2 الخصائص الحرارية

يمكن اعتبار الخزفيات كعوازل حرارية نظراً لطبيعة روابطها الكيميائية القوية (تساهمية-أيونية)، إضافة إلى عدم وجود إلكترونات حرة فهي عموماً تتميز بخاصية مقاومة لدرجات الحرارة العالية [8]. في حين أنها تمتلك درجة انصهار عالية جداً بسبب قوة الروابط الكيميائية والتي قد تصل إلى أكثر من 2000°C [34]، كما هو موضح في الجدول (1-4).

الجدول (1-4) : درجة الانصهار لبعض المركبات الخزفية [22,35].

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار (°C)
أكسيد الكالسيوم	CaO	2600
كروميت الكالسيوم	CaO-CrO ₃	2160
أكسيد الألومين	Al ₂ O ₃	2070
ألومين الباريوم	BaO-Al ₂ O ₃	2000
أكسيد التيتان	TiO ₂	1840
السيليس	SiO ₂	1710

إضافة إلى درجة الانصهار والمقاومة الحرارية فإن المواد الخزفية تتميز بمعاملات أخرى كما هو موضح في الجدول (1-5) منها :

1-2-6-1 التمدد الحراري

والذي يعرف بزيادة حجم معين لمادة معينة مع زيادة درجة الحرارة كما يمكن تعريفه بأنه زيادة سعة الاهتزاز الذري للعينة عند زيادة درجة الحرارة [25].

1-6-2-2 مقاومة الصدم الحراري

يتولد الاجهاد الحراري في المادة عند حدوث اختلاف في درجة الحرارة بين سطح العينة وداخلها، فيكون المنتج الخزفي قادر على تحمل الصدم الحراري كلما امتلك معامل تمدد حراري ضعيف [25].

الجدول (1-5) : الخصائص الحرارية لبعض المركبات الخزفية [36].

المركب	Al ₂ O ₃	SiC	AlN
التمدد الحراري α ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	7.6	4.4	3.6
مقاومة الصدم الحراري Tc(°C)	220	340	225

1-6-3 الخصائص الكهربائية

تنقسم الخزفيات إلى ثلاث فئات من المواد مواد عازلة ومواد شبه ناقلة ومواد ناقلة [25]. ولكن عموماً الخزفيات مواد عازلة كهربائياً وناقليتها منخفضة جداً مقارنة مع المعادن وذلك بسبب طبيعة الروابط الكيميائية القوية وغياب الإلكترونات الحرة [37]، والجدول (1-6) يمثل ثابت العزل لبعض المركبات الخزفية .

الجدول (1-6) : ثابت العزل لبعض المركبات الخزفية [36].

المركب	NaCl	LiF	Mica	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
ثابت العزل	5.9	9.0	2.5-7.3	9.6	8.6-10.6	8.8

1-6-4 الخصائص الميكانيكية

تمتلك الخزفيات قيمة كبيرة لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن لامتلاكها روابط كيميائية قوية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما أنها تتميز بمعامل الصلابة واجهاد الشبي ومقاومة الضغط [25, 38]، حيث يمثل الجدول (1-7) الخصائص الميكانيكية لبعض المركبات الخزفية.

الجدول (1-7) : الخصائص الميكانيكية لبعض المركبات الخزفية [39].

المركب	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	اجهاد الشبي σ_t (MPa)	معامل الصلابة (MPa.m ^{1/2})
الماس	1050	5000	-	-
الألومين	380	3000	400-300	3.5
كربور السيليسيوم	410	2000	500-200	-
نيترو السيليسيوم	310	1200	850-300	4

1-6-5 الخصائص الضوئية

فالألوان من أهم الخصائص البصرية التي تميز مختلف منتجات المواد الخزفية حيث تنتج عن امتصاص أطوال موجية معينة حسب البنية الذرية والايونات المتواجدة في المادة [40].

7-1 عموميات حول المساند والأغشية

1-7-1 مقدمة

شهدت تقنية الأغشية الخزفية المستخدمة في معالجة المياه المستعملة انتشارا واسعا في الآونة الأخيرة ، ويعود هذا الانتشار إلى عوامل وظروف ساهمت على طلب هذه النوع من التقنيات منها العوامل التجارية وذلك لانخفاض تكلفتها كما أن حاجة الإنسان إلى شرب الماء النظيف وحاجته لاستغلال منابع المياه الرديئة ساعد على ذلك أيضا.

كما أن هذه التقنية تعتمد على الفصل الفيزيائي للشوائب دون تدخل المركبات الكيميائية التي قد تضر بصحة الانسان ، مما يعطي لهذه التقنية ميزة مختلفة عن باقي التقنيات الأخرى .

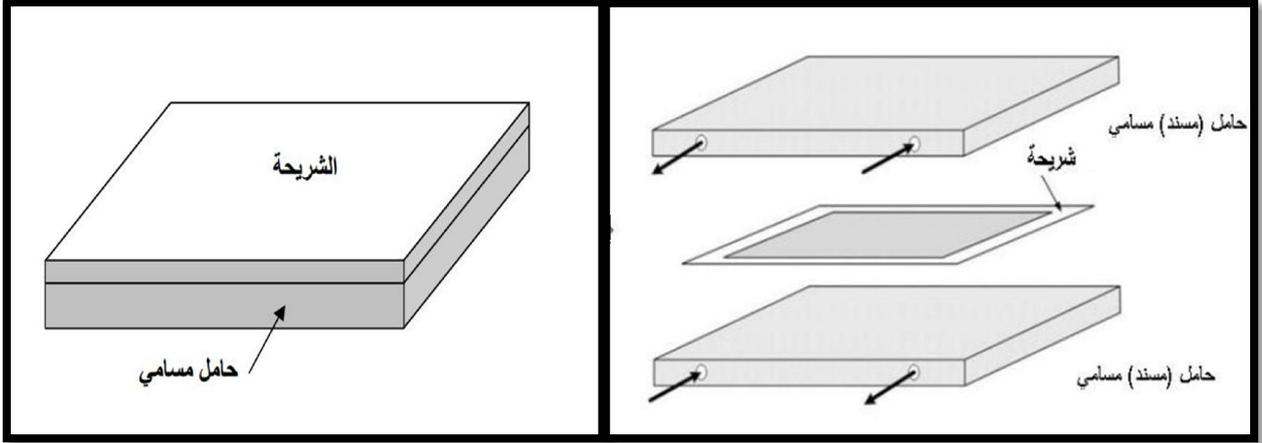
رغم قدرة هذه التقنية على ترشيح المياه وفصل الجسيمات العالقة والأجسام الميكرونية...فإنها تعاني من مشكلة تناقص النفاذية ويعود هذا التناقص غالبا بسبب انسداد مسامات الأغشية مما يؤثر على المردودية الاقتصادية .

1-7-2 المساند الخزفية

وهي عبارة عن حوامل لأغشية خزفية وتكون مسامية تعمل كمرشحات للسوائل حيث تتميز بخصائص ميكانيكية قوية تستطيع تحمل الاجهادات الخارجية [16] ، كما يمكن تصنيفها إلى أربعة أنواع رئيسية مشهورة ومتداولة [41]. وهي :

1-7-2-1 المساند المستوية

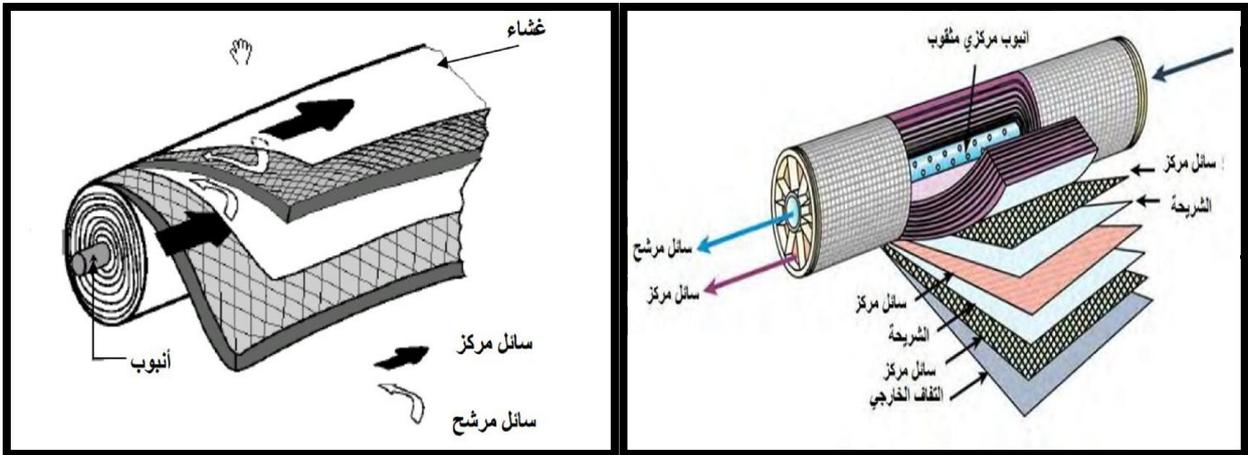
فهذا النوع من الحوامل يأخذ الشكل المستوي حيث يتم وضع الأغشية الخزفية على شكل وريقات تفصل بعضها البعض بواسطة إطارات وسيطية تضمن جريان السوائل المراد ترشيحها [41] ، كما هو موضح في الشكل (1-8).



الشكل (1-8) : شكل توضيحي للمسند المستوي [16.42]

1-2-7-1 المساند الحلزونية

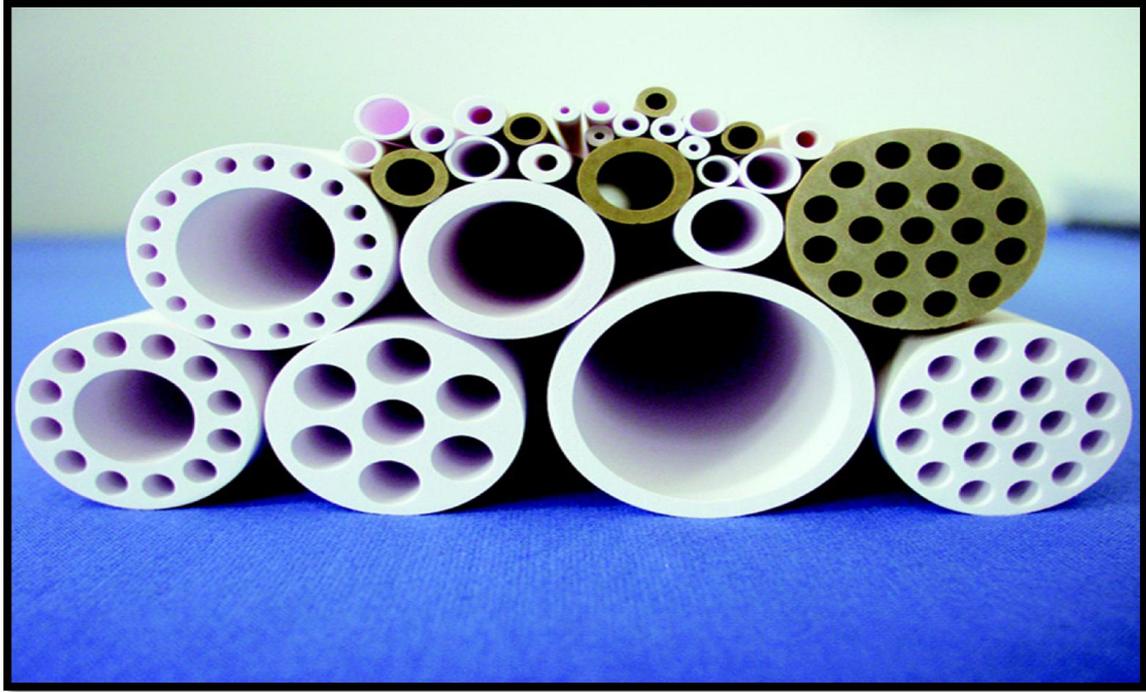
وهي عبارة عن أنبوب مسامي والذي يقوم بجمع المادة المرشحة حيث يكون هذا الأنبوب عبارة عن طبقات ملفوفة على شكل حلزوني [43] يتم وضع أغشية ملفوفة داخل تجويف الأنبوب لتأخذ بذلك الشكل الحلزوني أيضا [26] ، و الشكل (1-9) يوضح هذا النوع من المساند.



الشكل (1-9) : شكل توضيحي للمسند الحلزوني [16.43]

1-2-7-3 المساند الأنبوبية

يعتبر هذا النوع من الحوامل من أبسط الأشكال التي يتم وضع الاغشية داخل تجويفها حيث تأخذ شكل أنبوب مسامي يتراوح قطره عادة بين 6-40 ملليمتر [44] ، ويوجد هذا النوع من الحوامل على شكل أنبوب يحتوي على قناة واحد أو أنه متعدد القنوات [44,34]، كما هو موضح في الشكل (1-10).



الشكل (1-10): شكل المساند الأنبوبية [45]

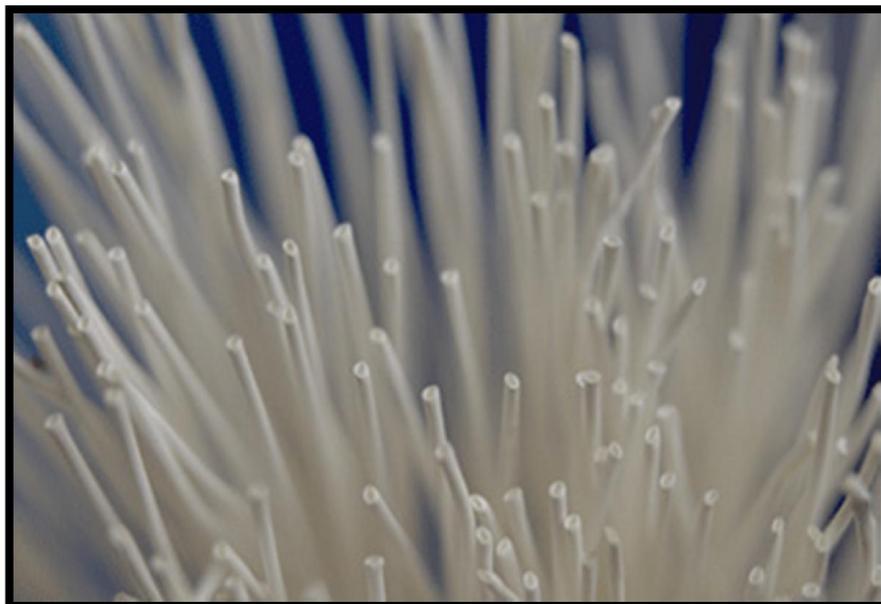
1-7-2-4 المساند الليفية المجوفة

تأخذ هذه الحوامل شكل أنابيب يتراوح قطرها بين 0.5-2 نانومتر ، حيث يمكن وضع الأغشية داخل الليف أو خارجه [46] ، وبالتالي فإن هذا النوع من المساند يأخذ شكلين حسب عملية الترشيح [47]:

1- شكل داخلي خارجي : وهو له نفس شكل وحالة الحوامل ذات الشكل الأنبوبي حيث يجري السائل المراد معالجته داخل الليف لتتم عملية الترشيح من داخل الليف نحو الخارج.

2- شكل خارجي داخلي: ففي هذه الحالة يتم جريان السائل المراد معالجته خارج الليف حيث تتم عملية الترشيح من خارج الليف نحو الداخل.

رغم تنوع أشكال المرشحات الخزفية إلا أن لكل منها مميزات ومساوئ كما هو موضح في الجدول (1-8).



الشكل (1-11): شكل مساند ليفية [45]

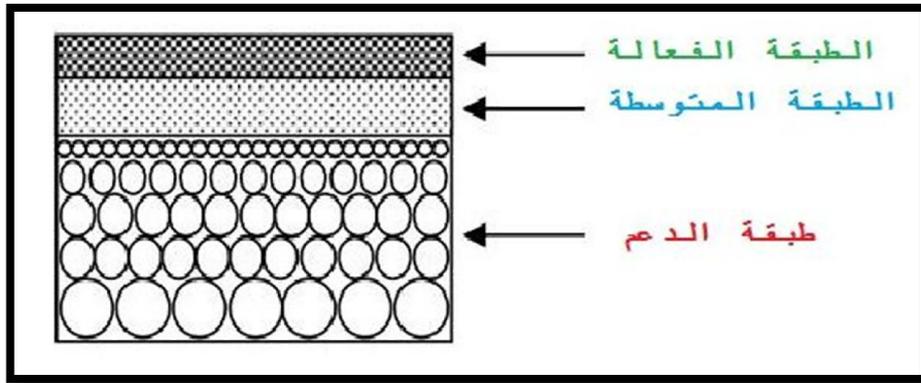
الجدول (1-8) : بعض مميزات ومساوئ أشكال المرشحات الخزفية [48].

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

1-7-3 تعريف الأغشية الخزفية

هي عبارة عن طبقة رقيقة أو مكونة من عدة طبقات رقيقة محضرة من مواد خزفية مختلفة ، والتي تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلّة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة [49] ، حيث تنقسم هذه الطبقات عادة إلى ثلاث [50] :

طبقة سفلى والتي توفر الدعم الميكانيكي و طبقة متوسطة تربط وتجمع المسامات بين الطبقة الأولى و الطبقة الثالثة والطبقة الفعالة (الانتقائية) والتي تعمل على تنقية السوائل من الشوائب والجزيئات العالقة و الشكل (1-12) يوضح طبقات غشاء خزفي.



الشكل (1-12) : طبقات الأغشية الخزفية [32.50]

1-7-4 شكل الأغشية الخزفية

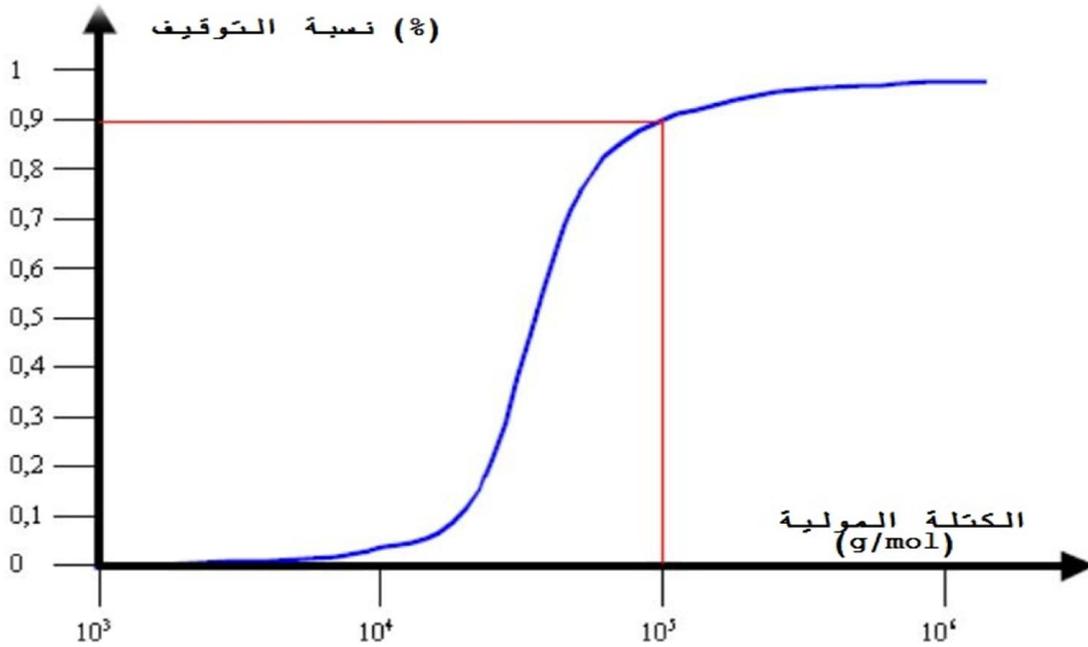
تأخذ الأغشية الخزفية شكل الحوامل (المساند) التي وضعت عليها وقد تكون عبارة عن صفائح أحادية أو قد تكون مكونة من عدة صفائح ، وذلك حسب الشكل الذي تأخذه ومنه يمكن أن نميز أربعة أشكال تأخذه هذه الاغشية بالتوازي مع شكل الحوامل [25]:

- أغشية مستوية
- أغشية حلزونية
- أغشية أنبوبية
- أغشية ليفية

5-7-1 بعض مميزات الأغشية الخزفية

1-5-7-1 عتبة القص

وهي تمثل الكتلة المولية لأصغر الجسيمات التي يتم إيقافها من قبل الغشاء [44]، وهي تتعلق بأبعاد الجسيمات من جهة ومن جهة أخرى بأبعاد مسامات الغشاء حيث تقاس عتبة القص بوحدة الدالتون (Da=1g/mol)، والشكل (13-1) يبين تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجسيمات.



الشكل (13-1):تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجسيمات[51]

2-5-7-1 النسبة الانتقائية

وهي عبارة عن قدرة الغشاء على إيقاف أو تمرير السوائل عبره وذلك حسب كتلتها المولية ويتم التعبير عنها بنسبة إيقاف العناصر الدقيقة والجسيمات الماكرونية. [34] حيث تعرف بمعامل TR (%) :

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

C₀ : التركيز الابتدائي للمحلول.

C_p : تركيز العنصر في المحلول المرشح.

1-7-5-3 الشحنة الكهروستاتية

تعتبر المسامات الموجودة في الأغشية الخزفية هي العامل الأساسي المسؤول في عملية فصل عناصر السائل المراد تنقيته وتطهيره [51]، ومن جهة أخرى فإن عملية التوقيف الفعالة يكون فيها قطر الفراغات أكبر من أبعاد الجسيمات ضعفين إلى ثلاثة أضعاف ففي هذه الحالة تكون الجسيمات تحمل شحنات ذات إشارة معاكسة لشحنة الفراغات [44].

1-7-5-4 المسامية وطريقة حسابها

يتم قياس المسامية في المرشحات بواسطة جهاز خاص يدعى جهاز قياس الفراغات الزيتي حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة متوسط قطر الفراغات المفتوحة التي تكون أبعادها في حدود 1.5 nm [22] ، وبالتالي تسمح بمعرفة المسامية ، فمبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد أساساً على خاصية مادة الزيت وذلك كونه لا يبيلل المواد التي يوضع عليها ، فعند وضع عينة مسامية في وعاء به زيت فإن هذا الأخير لا يتوغل في مساماتها إلا بتطبيق ضغط معين ، والذي يمكن تلخيصه في العلاقة التي تربطه ببعد الفراغات وهي كما وضعها Washburn [7] :

$$P \cdot r = 2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta \dots \dots \dots (2-1)$$

P : الضغط

r : بعد الفراغات

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

θ : زاوية التماس بين الزيت والعينة [7]

1-7-5-5 النفاذية

تتعلق نفاذية الغشاء $A(l/h \cdot m^2 \cdot bar)$ مباشرة بتركيبه فهي خاصية ذاتية يمكن تعريفها على أنها النسبة بين التدفق $J_p(l/h \cdot m^2)$ وفرق الضغط بين جهتي الغشاء $\Delta P_m (bar)$ وفق العلاقة التالية [49]:

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots \dots \dots (3-1)$$

6-5-7-1 تأثير درجة الحرارة في النفاذية

إذا اعتبرنا أن درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير في بنية الغشاء فإن يمكن اعتبار ان نفاذية الغشاء $A(l/h.m^2.bar)$ تتناسب عكسا مع لزوجة السائل μ (Pa.s) [52].

$$A_{T1}\mu_{T1} = A_{T2}\mu_{T2} \dots \dots \dots (4-1)$$

7-5-7-1 مقاومة الغشاء

فالمقاومة الهيدروليكية $Rm(h.m^2.bar/l)$ للغشاء تعرف على أنها مقاومة جريان السائل عبره وهي عبارة عن مقلوب النفاذية [52].

$$Rm = \frac{1}{A} = \frac{\Delta Pm}{Jp} \dots \dots \dots (5-1)$$

6-7-1 تحضير الحوامل الخزفية

يتم تحضير الحوامل الخزفية المسامية حسب نوع المسند المراد الحصول عليه .

1-6-7-1 الحوامل المستوية

يعتمد هذا النوع من الحوامل على طريقتين لتحضيره وهما :

الضغط الهيدروستاتيكي : وتعتمد هذه الطريقة على الكبس المباشر لمسحوق المادة الأولية الذي تم تحضيره مسبقا وذلك تحت ضغط معين [53 ; 54].

التصفيح : يتم في هذه التقنية تحضير العجينة الخزفية ليتم بعد ذلك تخفيض سمكها بالتدرج حتى يصل في النهاية للسمك المطلوب باستخدام جهاز خاص بهذه العملية [55 ; 56].

1-7-6-2 الحوامل الأنبوبية

يستخدم في تحضير هذا النوع من الحوامل أيضا طريقتين وهما :

1- طريقة الاستخراج (البثق) : تمر عملية تحضير الحوامل الأنبوبية بهذه الطريقة عبر عدة مراحل

[22; 25] ، كما هي ملخصة في الشكل (1-14):

تحضير المسحوق الجاف : بعد سحق المادة الأولية يتم إضافة بعض الاضافات العضوية إليها بنسب محدودة وذلك للحصول على توزيع متجانس للعناصر المكون للمسحوق.

الخليط: يتم إضافة الماء إلى المسحوق المحضر تدريجيا حتى نحصل تبليل متجانس للمسحوق .

العجن : في العملية يتم عجن الخليط (مسحوق + إضافة عضوية + ماء) ، حيث تستغرق هذه العملية مدة زمنية حتى تتشكل عجينة متماسكة ومتجانسة .

استقرار العجينة : تترك العجينة بعد تشكيلها في هواء رطب حتى ينتشر الماء والاضافات العضوية فيها مما يسمح بتجانسها.

عملية الاستخراج : بعد الحصول على عجينة متماسكة ومتجانسة يتم وضعها في جهاز يعمل على دفع العجينة في الاتجاه الذي يسمح على الحصول على قطعة الخزفية المرغوب فيها وذلك بتطبيق ضغط معين .

التجفيف :تكون القطعة المتحصل عليها رخوة لذلك تترك لتجف تدريجيا في درجة الحرارة العادية مما يسمح بخروج الماء منها حتى يتم الحصول على القطعة النهائية والتي تكون صلبة ومتماسكة .

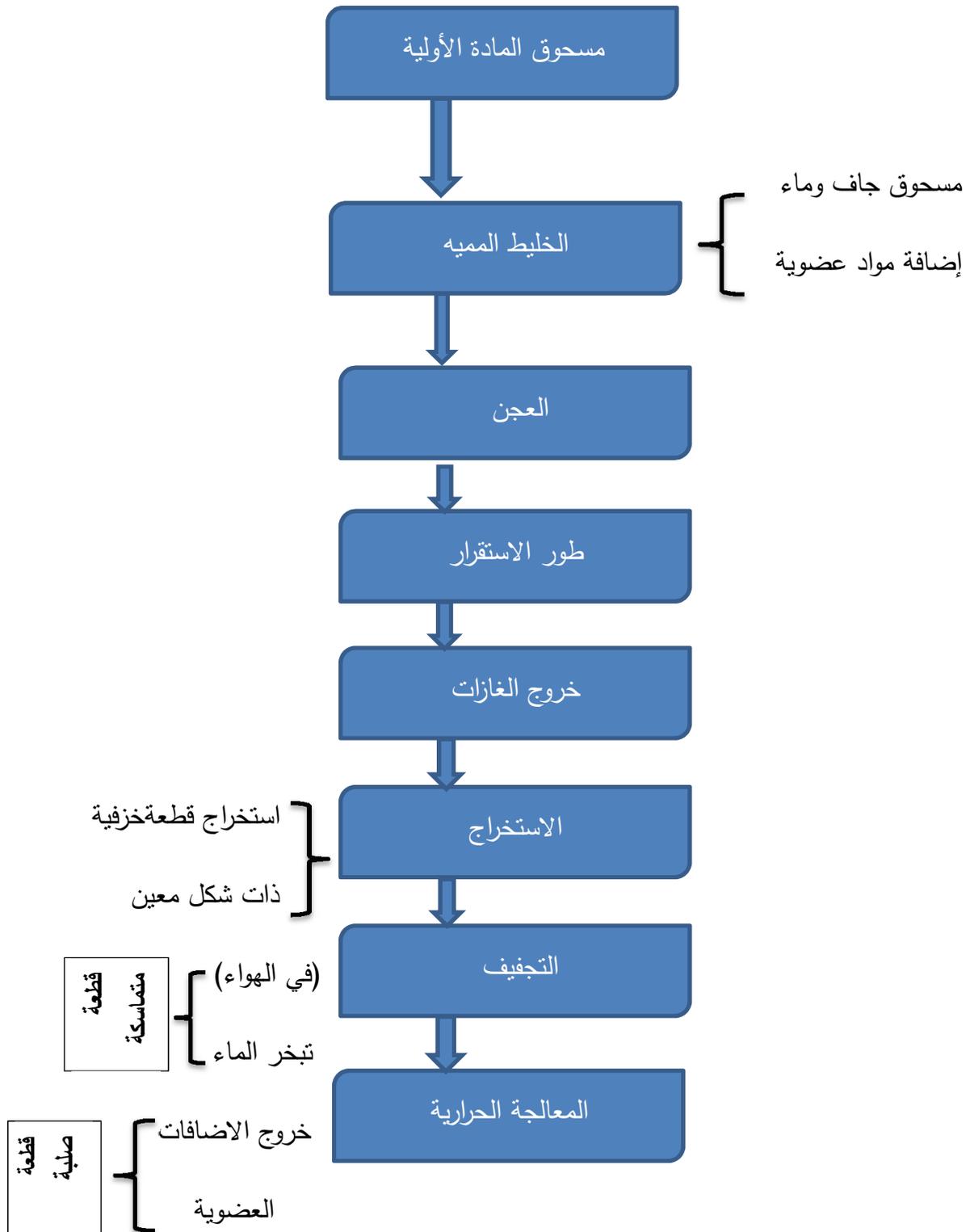
المعالجة الحرارية :

وهذه هي الطريقة الأكثر استعمال في تحضير الحوامل الانبوبية وذلك لما لها من مميزات :

امكانية الحصول على قطع خزفية ذات كثافة منتظمة وعالية

امكانية الحصول على قطع ذات مقطع منتظم وذات شكل هندسي معقد

قدرة انتاجية كبيرة وتكلفة منخفضة[22].



الشكل (14-1) : مراحل تحضير مساند خزفية باستخدام طريقة الاستخراج [25].

2- طريقة الطرد المركزي

في هذه الطريقة يتم تشتيت المادة الأولية في الماء ليتم فصل المادة الصلبة عن السائل تحت فعل قوة الطرد المركزي ثم ترسيبه على جدار الأسطوانة مشكلة في النهاية شكل أنبوبي [22].
حيث تتميز هذه الطريقة مقارنة مع الطريقة السابقة بخاصيتين أساسيتين [57]:

- سطح الحامل يكون أملسا وناعما جدا
- مجال توزيع الفراغات ضيق جدا

1-8 بعض طرق تحضير الأغشية الخزفية

تتكون المرشحات الخزفية من مسند (حامل) مسامي و شريحة أو غشاء يتم وضعة على المسند وذلك حسب النوع المراد الحصول ،يتم تحضير هذه المرشحات بعدة طرق والشكل (1-15) يوضح بعض هذه الطرق وأهم المراحل المتبعة في ذلك :

1-8-1 تحضير الأغشية باستعمال طريقة الصب

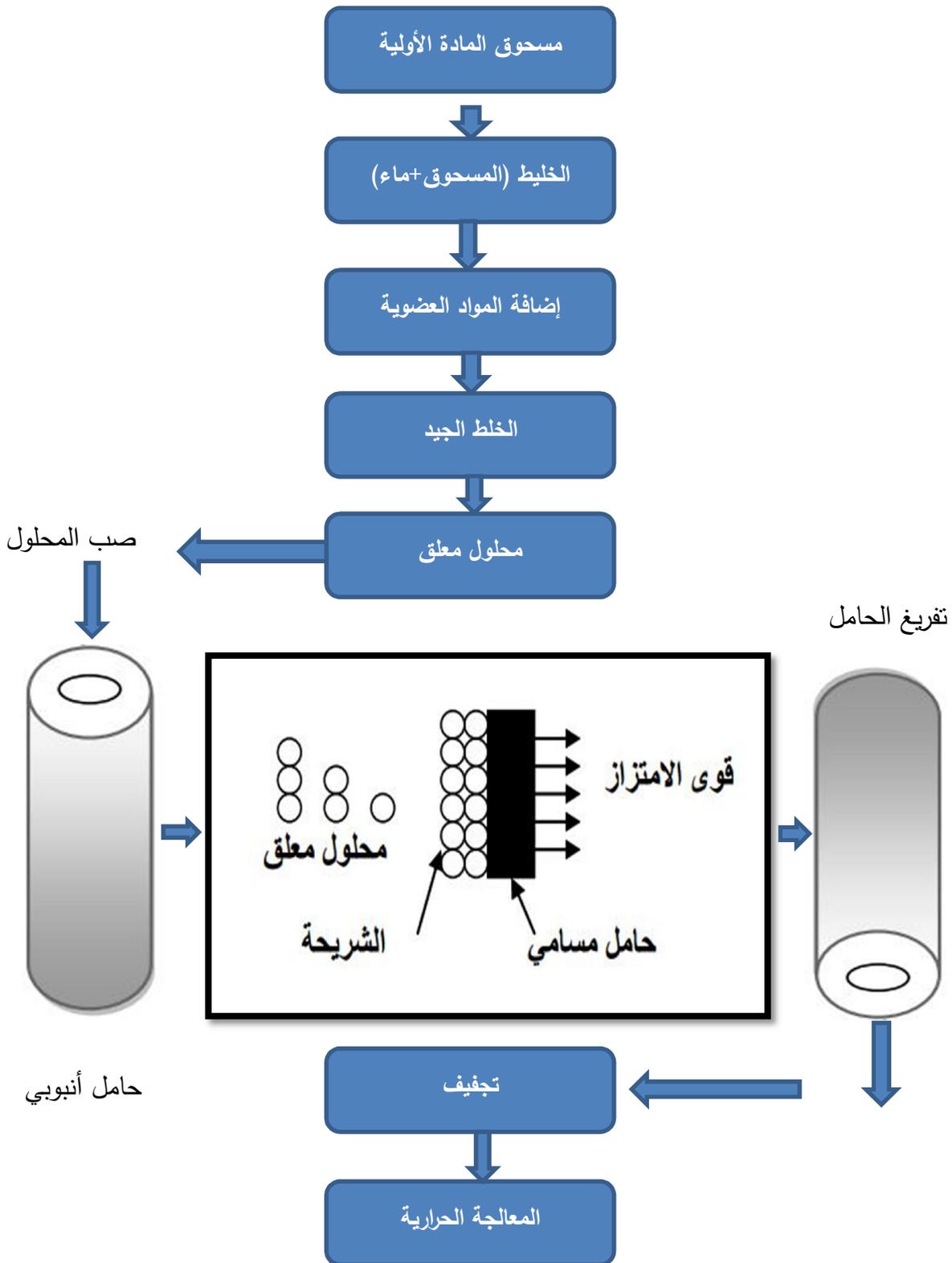
يتم تحضير أغشية خزفية باستعمال هذه الطريقة بوضع طبقة أو عدة طبقات رقيقة على مسند مسامي [46] ويتم استخدام هذه التقنية في تحضير قطع معقدة الشكل [44] وذلك وفق المراحل التالية والتي يلخصها الشكل (1-15) :

تحضير محلول معلق : يتم تشتيت المادة الأولية في الماء مع إضافة مواد عضوية لها.

عملية الصب : يصب المحلول المتحصل عليه في حامل مسامي والذي يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية مما يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الغشاء

عند الحصول على السمك المطلوب للغشاء والذي يتشكل تدريجيا مع مرور الزمن يتم إخلاء الحامل من المحلول.

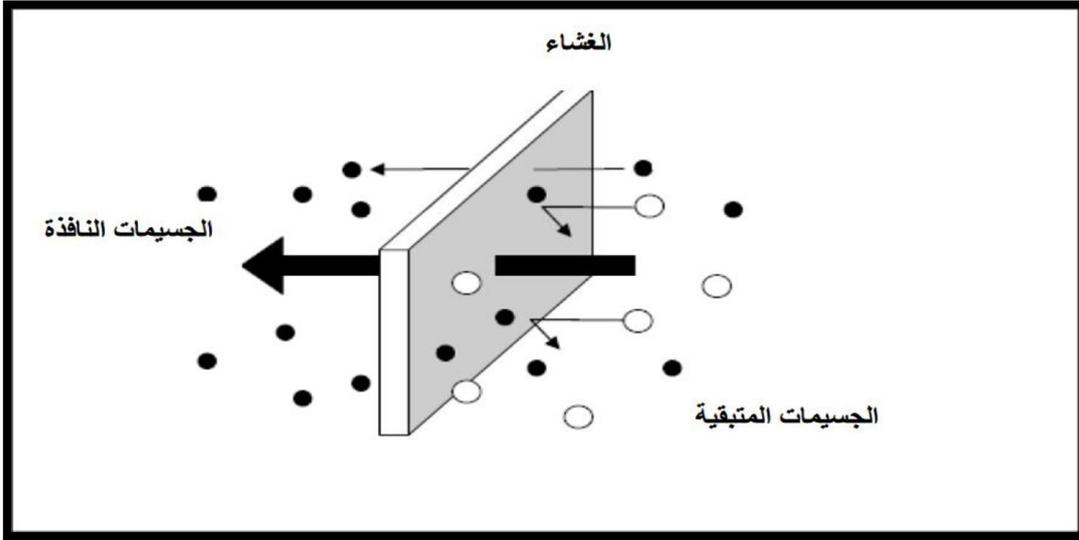
يوضع المرشح المتحصل عليه في درجة الحرارة العادية لكي يجف تدريجيا ليتم معالجته حراريا بعد ذلك [58].



الشكل (1-15): أهم مراحل تحضير الأغشية [58]

9-1 تعريف الترشيح

هو عملية إزالة وفصل الجسيمات الصلبة و الشوائب الموجودة في السوائل عبر أغشية وشرائح تكون على شكل طبقات رقيقة تحتوي على مسامات تسمح بمرور السوائل خلالها ، حيث تسمح هذه العملية بالحصول على سائل نقي خال من الشوائب [60 ; 59]، كما هو موضح في الشكل (16-1).



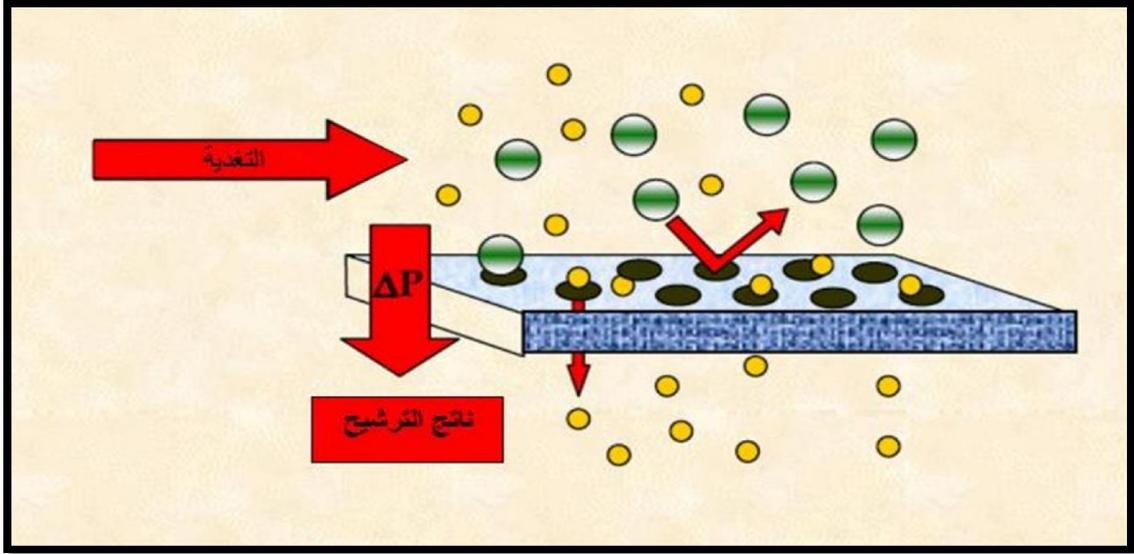
الشكل (16-1) : رسم توضيحي لعملية الترشيح [47]

1-9-1 أنماط الترشيح

تتم عملية الترشيح ضمن نمطين أساسيين وهما الترشيح الجبهي (المباشر) والترشيح المماسي:

1-9-2 الترشيح المباشر (الجبهي)

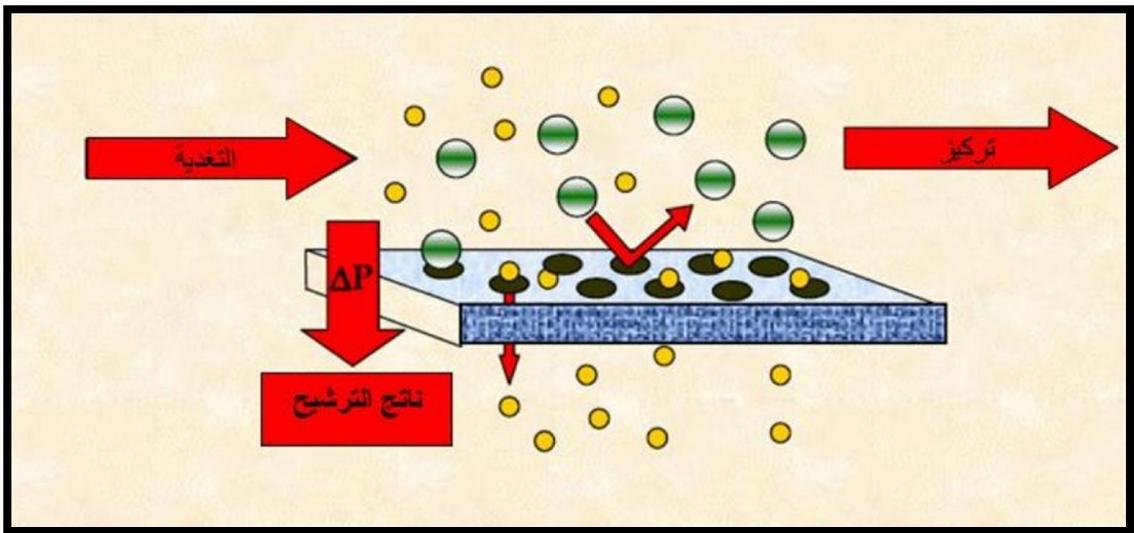
يرد السائل في هذا النمط من الترشيح عموديا على سطح الغشاء وتحت تأثير الضغط المطبق يمر السائل عبر المرشح حيث تتجمع بقايا الترشيح فوق سطح الغشاء مما يتسبب إعاقة مرور السائل وبالتالي تخفيض من نسبة النفاذية كما هو موضح في الشكل (17-1)، وهذا ما يجعله يعاني من انسداد مسامات الأغشية بسرعة لذلك يستلزم رعاية كبيرة لتفادي هذا المشكل [61] .



الشكل (17-1) : تمثيل مبدأ الترشيح المباشر [62]

1-9-3 الترشيح المماسي (العرضي)

ففي هذا النمط يكون تدفق السائل موازي لسطح الغشاء وتحت تأثير الضغط المطبق عليه يمر جزء من السائل عبر الغشاء حيث يتميز هذا النوع من الترشيح أن الجريان المماسي للسائل مما يحد من تراكم الجزيئات والشوائب على سطح الغشاء وبالتالي التقليل من انسداد مساماته [61]، كما هو موضح في الشكل (18-1).



الشكل (18-1) : تمثيل مبدأ الترشيح العرضي [62]

1-9-4 استخدام الأغشية في ترشيح المياه

يتم استخدام الأغشية الخزفية في ترشيح المياه حسب نمط التنقية المرجوة حيث نميز أربعة أنماط للترشيح والتي تتعلق بالمواد التي يمكن إيقافها حسب قطر المسامات كما يبينه الجدول (1-9) :

1-4-9-1 استخدام أغشية التنقية الميكرونية

تتميز هذه التقنية بقدرتها على إيقاف الاجسام الصلبة الدقيقة المتواجدة في السوائل بصفة عامة وفي المياه بصفة خاصة والتي تكون من رتبة الميكرومتر ($0.1-10\mu\text{m}$) [52] ، حيث تعمل على إزالة البكتيريا والفيروسات بشكل منتظم إضافة إلى توقيف المواد الصلبة العالقة مما يؤدي إلى التقليل من تعكر المياه ورغم هذا فإن هذه التقنية تعتبر الأقل استخداما في الوقت الحاضر [52,63].

1-4-9-2 استخدام أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة

يتم في هذه التقنية استخدام الأغشية التي يتراوح أبعاد مساماتها بين 1 nm إلى 100 nm حيث لا تسمح بمرور إلا الجسيمات الصغيرة كالماء وبعض الأملاح مما يؤدي إلى تحضير مياه عالية النقاوة وذلك لقدرتها على التخلص من حوالي 99% من الجراثيم [43,52] .

1-4-9-3 استخدام أغشية التنقية النانومترية

وهذا النوع من الأغشية يستعمل لمعالجة المياه الصالحة للشرب وذلك لفعاليتها الكبيرة على إزالة الأملاح الأيونية و الجراثيم والجسيمات الدقيقة حيث لا تتجاوز أبعاد مساماتها بعض النانومترات [43,52].

1-4-9-4 استخدام أغشية التناضح العكسي

في التناضح العكسي تسمح الأغشية الكثيفة بمرور الماء فقط وتعمل على إيقاف الأملاح حيث تستخدم في معالجة مياه البحر مما يؤدي إلى إنتاج مياه عالية النقاوة.

كما يمكن تمييز نوعين من التناضح [64]: التناضح المباشر والتناضح العكسي .

الجدول (1-9): أنماط الترشيح مع بعض المواد التي يمكن إيقافها حسب قطر المسامات [61]

نمط الترشيح	المواد	قطر المسامات
التنقية الميكرونية	الزيوت البكتيريا بعض الدهون والفيروسات	$(0.1-10) \mu m$
التنقية الميكرونية الدقيقة	الفيروسات والدهون الغرويات و البروتينات وبعض المضادات الحيوية	$(1-10) nm$
التنقية النانومترية	الغرويات و البروتينات وبعض المضادات الحيوية	تقريبا 1 نانومتر
التناضح العكسي	المضادات الحيوية والأيونات المعدنية	-----

الفصل الثاني

دراسة المواد الأولية والطرق

التجريبية المتبعة

1-11 مقدمة

سيتم في هذا الفصل دراسة المواد المستخدمة في تحضير الحوامل الخزفية وعلى رأسها مادة الكاولان و كربونات الكالسيوم إضافة إلى مادة الصلصال ، حيث سيتم الاعتماد على عدة قياسات وأجهزة تحليل التي تساعد على دراسة العينات الخزفية يستخدم فيها مجموعة من الأجهزة كجهاز الأشعة السينية والذي يهدف إلى معرفة الأطوار المتشكلة في العينات بعد معالجتها ، كما أنه سيعتمد على جهاز التحليل الحراري وذلك لمعرفة الضياع الكتلي ومعرفة التغيرات البنيوية خلال المعالجة الحرارية ، إضافة إلى الاعتماد على المجهر الالكتروني الماسح لدراسة البنية المجهرية للعينة ، كما سيتم التطرق في هذا الفصل لمختلف الطرق التجريبية المتبعة في دراسة الخزفيات.

11-2 الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية

11-2-1 انعراج الأشعة السينية

توجد عدة طرق لتسجيل انعراج الأشعة السينية حيث تعتمد على الشكل الذي تتواجد عليه العينة ، ولا يتم انعراج هذه الأشعة إلا إذا تحقق فيها توافق القيم θ و λ وكذلك يجب أن يتحقق فيها قانون براغ :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots (1-11)$$

ومن بين الطرق المشهورة خاصة في دراسة الخزفيات طريقة المسحوق أو ما يعرف بطريقة ديبياي شرر والتي تعتمد على اشعاع ضوئي احادي اللون ولا يشترط أن تكون البلورة أحادية حيث يتم تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة ديبياي شرر ، كما أنه توجد طريقة أخرى والتي تعرف بطريقة المسحوق باستعمال العداد حيث يعمل وفق طريقة ديبياي شرر باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم ، فعند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة لتنعكس بعد ذلك مكونة أشعة منعرجة لتلتقي عند فتحة خاصة لتجميع الاشعة حيث يقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها.

وبواسطة برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات ASTM للمركبات ، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة [65].

II-2-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تستعمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتعرف على الأطوار البلورية واللابلورية بإعطاء معلومات عن الجسيمات الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في العينة كما أنها تمكننا من التعرف على بنية هذه العينة دون التأثير على خصائصها حيث ينحصر مجال الأشعة بين $0.7\mu\text{m}-50\mu\text{m}$ وهو ما يعرف بالمجال المتوسط [66].

يعتمد عمل هذه المطيافية على ارسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط بعد ذلك على الكاشف والذي يحولها إلى إشارة كهربائية والتي يتم تحويلها بواسطة عملية رياضية فنحصل على طيف انعراج يمثل عدد الأمواج بدلالة الامتصاص ،وقد تم وضع جداول خاصة لمعرفة الماهية الكيميائية للمادة [66].

II-2-3 التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الكتلي (ATG)

يعتمد مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة وذلك عند حدوث أي تحول فزيائي أو كيميائي أثناء المعالجة الحرارية ، فأى تغير يحدث في العينة المدروسة يكون مصدر لانبعثات أو امتصاص الحرارة ،حيث يتم تسجيل الفرق بين درجة حرارة هذه العينة و عينة أخرى خاملة تستخدم كمرجع [67].

ومن جهة أخرى فإن التحليل الحراري الكتلي يسمح لنا بتحديد النقصان في كتلة العينة خلال المعالجة الحرارية ، مما يسمح بتحديد قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلي حيث تكون المعلومات المتحصل عليها مكتملة لتلك المتحصل عليها من التحليل الحراري التفاضلي.

II-2-4 دراسة البنية المرفولوجية بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB)

تقوم هذه التقنية على مبدأ التفاعل بين الالكترن والمادة والتي يمكن من خلالها الحصول على صورة بتحليل عالي الدقة لسطح العينة ،فعند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية ينتج عن ذلك انبعثات مجموعة من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة ،مما يسمح بتكوين صورة ثلاثية الابعاد للسطح [65]، فإذا كانت العينة المدروسة عازلة كهربائياً فإنه يتم بتغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب أو الفضة وذلك لإكسابها ناقلية تسمح بالحصول على الصورة المطلوبة.

II-3 دراسة المواد الأولية

II-3-1 الصلصال

تم الاعتماد على الصلصال كمادة أساسية وثنائية لتحضير المساند الخزفية والتي تكون على شكل مسحوق لما لها من أهمية على التأثير على جودة هذه المساند ، حيث تم الحصول على هذه المادة الأولية من منطقة بضواحي مدينة بسكرة .

II-3-1-1 التحليل الكيميائي للصلصال

تمكنا من الحصول على النسب الوزنية للعناصر المكونة للصلصال المستعمل في هذه الدراسة وذلك باستخدام جهاز أشعة الفلورة السينية ، والتي سمحت أيضا بمعرفة التركيب الكيميائي للعينة المدروسة ، حيث يبين الجدول (II-1) نتائج التحليل الكيميائي ومن خلال هذه النتائج يظهر أن الصلصال يتكون أساسا من $58.885\% \text{SiO}_2$ و $16.663\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ، إضافة إلى بعض الشوائب ، في حين أن نسبة الضياع الكتلي أثناء التسخين يقدر بـ 1.32% فقط.

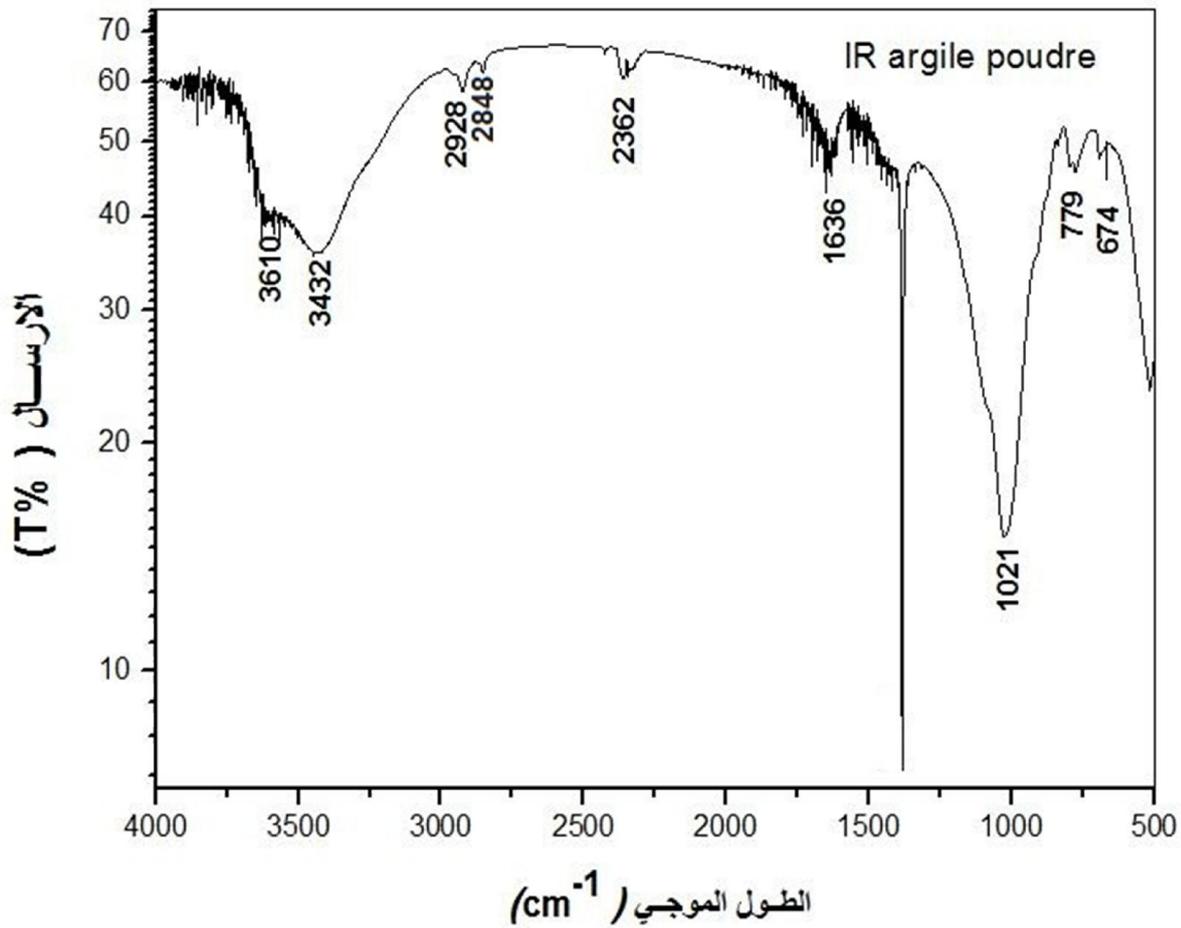
الجدول (II-1) : التحليل الكيميائي للصلصال

العناصر	CO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	SO_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
النسب الوزنية	6.39	0.02	1.20	6.23	0.07	3.08	0.49	5.65	16.66	58.89

II-3-1-2 تحليل الصلصال بواسطة انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل (II-1) مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الصلصال ، والذي تم فيه استخدام الطول الموجي $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1.54\text{\AA}$ ، وبمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (ASTM) تبين أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكوارتز إضافة إلى وجود بعض خطوط الانعراج التابعة للكالسيت والألومين .

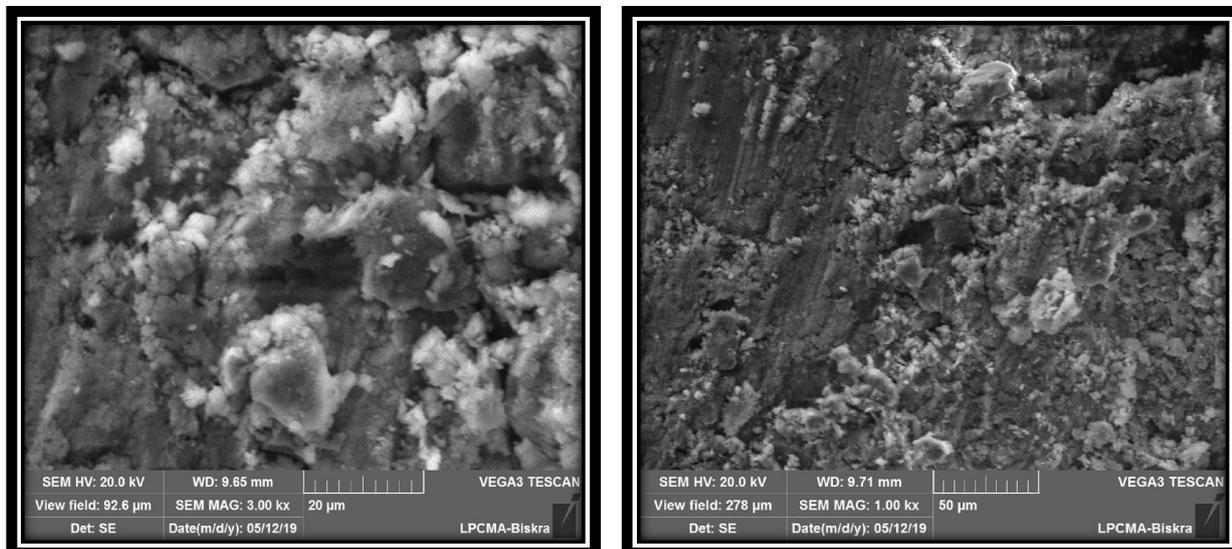
- العصابة الواقعة في حدود 2362 Cm^{-1} تدل على وجود رابطة جزئ الماء [68].
- العصابة الواقعة في حدود 2848 Cm^{-1} و 2928 Cm^{-1} تدل على وجود شوائب ناجمة أثناء عملية التحضير كما تدل أيضا على وجود غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 [72;73]
- العصابة الواقعة في حدود 3432 Cm^{-1} تدل على وجود الرابطة O-H [74].
- العصابة الواقعة في حدود 3610 Cm^{-1} تدل على وجود الرابطة O-H [75].



الشكل (II-2) : تحليل الصلصال بواسطة الأشعة تحت الحمراء .

II-3-1-4 البنية المجهرية للصلصال

يوضح الشكل (II-3) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لمادة الصلصال والذي يكون على شكل حبيبات.



الشكل (II-3) : صورتان بالمجهر الالكتروني الماسح لحبيبات مادة الصلصال .

II-3-2 الكاولان

تم الحصول على هذه المادة من جبال الدباغ بضواحي مدينة قالمة ،حيث تتميز باللون الرمادي ولقد استخدمت كمادة أساسية في هذه الدراسة .

II-3-2-1 التحليل الكيميائي للكاولان

تم تعريض عينة من مادة الكاولان للأشعة السينية باستخدام جهاز الفلورة السينية مما سمح لنا بمعرفة النسب الوزنية لمختلف العناصر المكونة لها كما هو موضح في الجدول (II-2) .

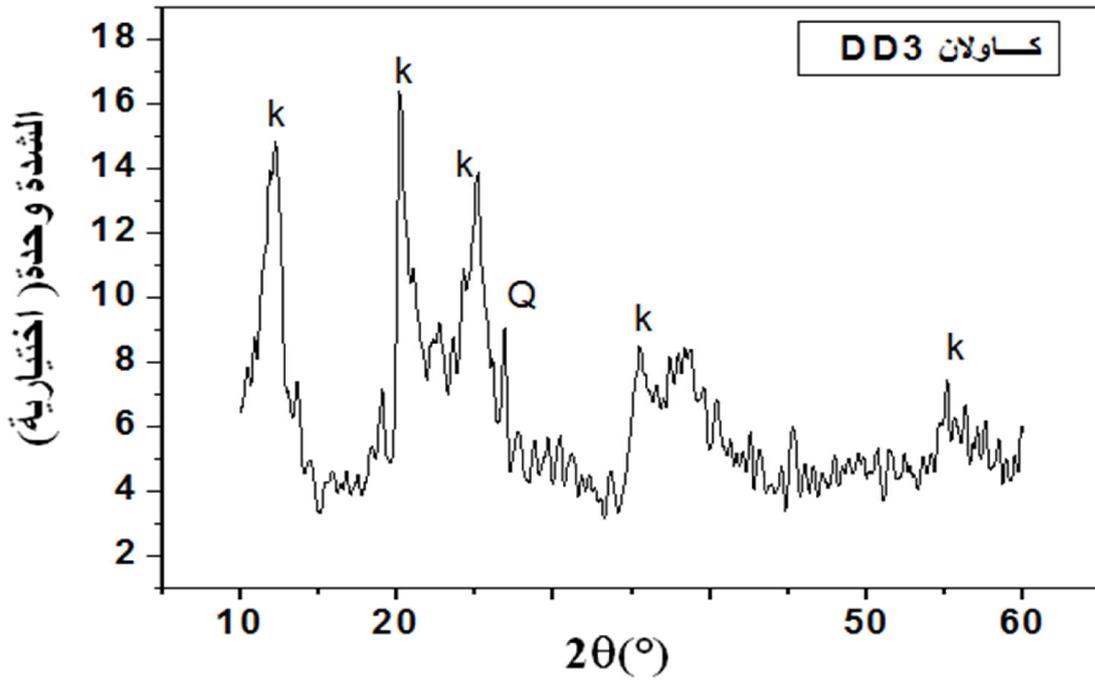
الجدول (II-2) : التحليل الكيميائي للكاولان (DD3) .

MgO	TiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	I. L	Al ₂ O ₃	SiO ₂	العناصر
00.06	00.09	00.38	00.41	00.64	17.46	37.27	43.69	النسب
								الوزنية

من خلال نتائج الجدول (II - 2) يظهر أن الكاولان مكون أساسا من السيليس SiO_2 43.69% و الألويمين Al_2O_3 37.27% إضافة إلى بعض العناصر الأخرى ك MgO و TiO_2 .

II-3-2-2 التحليل بواسطة الاشعة السينية

باستخدام الطول الموجي $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1.54\text{\AA}$ تم الحصول على مخطط الانعراج، وبمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات ASTM تبين أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود بعض شوائب الكوارتز.



الشكل (II - 4) : التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية للكاولان (DD3).

II-3-2-3 - التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD3)

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذو تحليل فورييه (FTIR) على المادة الخام وهذا باستخدام جهاز من نوع 5zdx-NICOLET حيث تم مسح مجال الترددات (450- 4000) cm^{-1} المادة المشتتة المستعملة هي برومور البوتاسيوم (KBr). الطيف المحصل عليه موضح في الشكل (

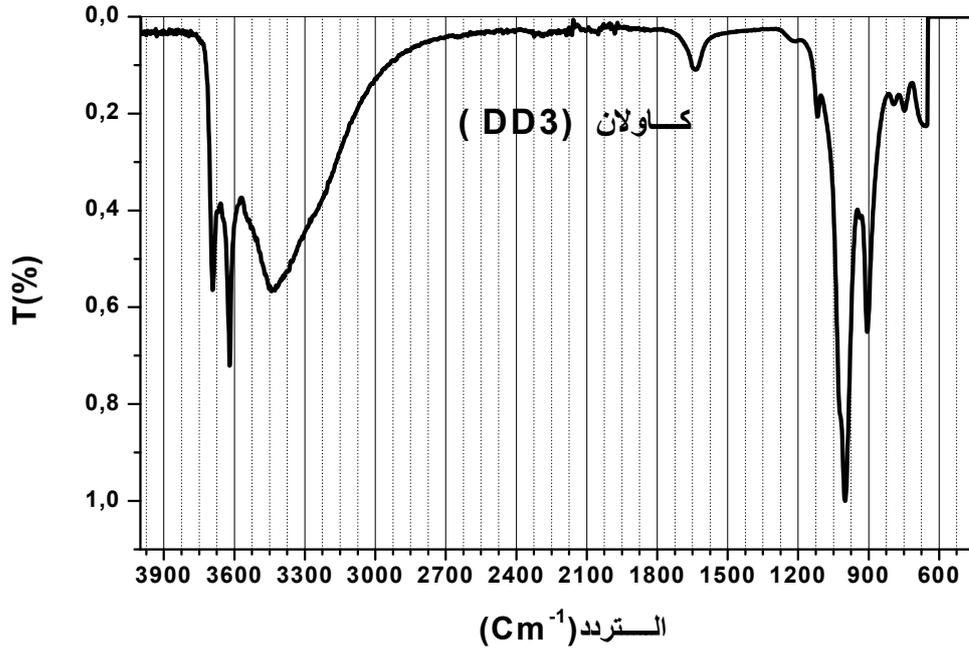
II-5) أين نلاحظ عصابات الامتصاص التالية:

- من 3570 cm^{-1} إلى 3695 cm^{-1} مردها اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل حيث تتوقف الشدة والموقع بالضبط على نوع الارتباط وموقعه في المادة [76]. هذه العصابات مردها مجموعة الهيدروكسيل التابعة للكاولان وكذلك الماء المرتبط.

- عصابات الامتصاص الواقعة في حدود 3620 cm^{-1} و 3695 cm^{-1} يمكن أن تعود للهيدروكسيل حسب موقعه في الشبكة البلورية OH الأقل ارتباط [76].

- عصابة الامتصاص 1630 cm^{-1} ترجع للاهتزازات التوافقية لجزيئات H_2O [71].

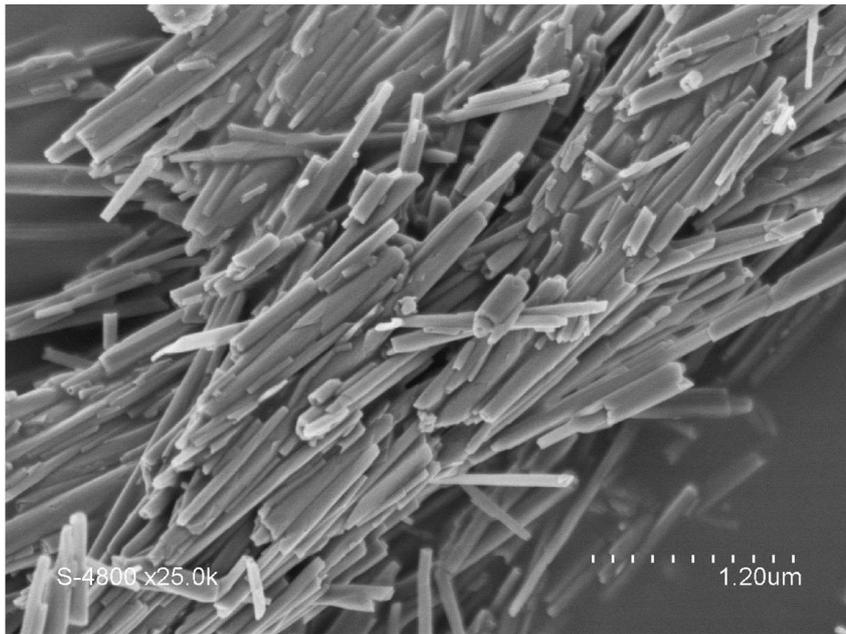
- عصابة الواقعة في حدود 800 cm^{-1} تدل على وجود السيليس. [77]



الشكل (5-II) : التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD3).

II-3-2-4 البنية المجهرية للكاولان

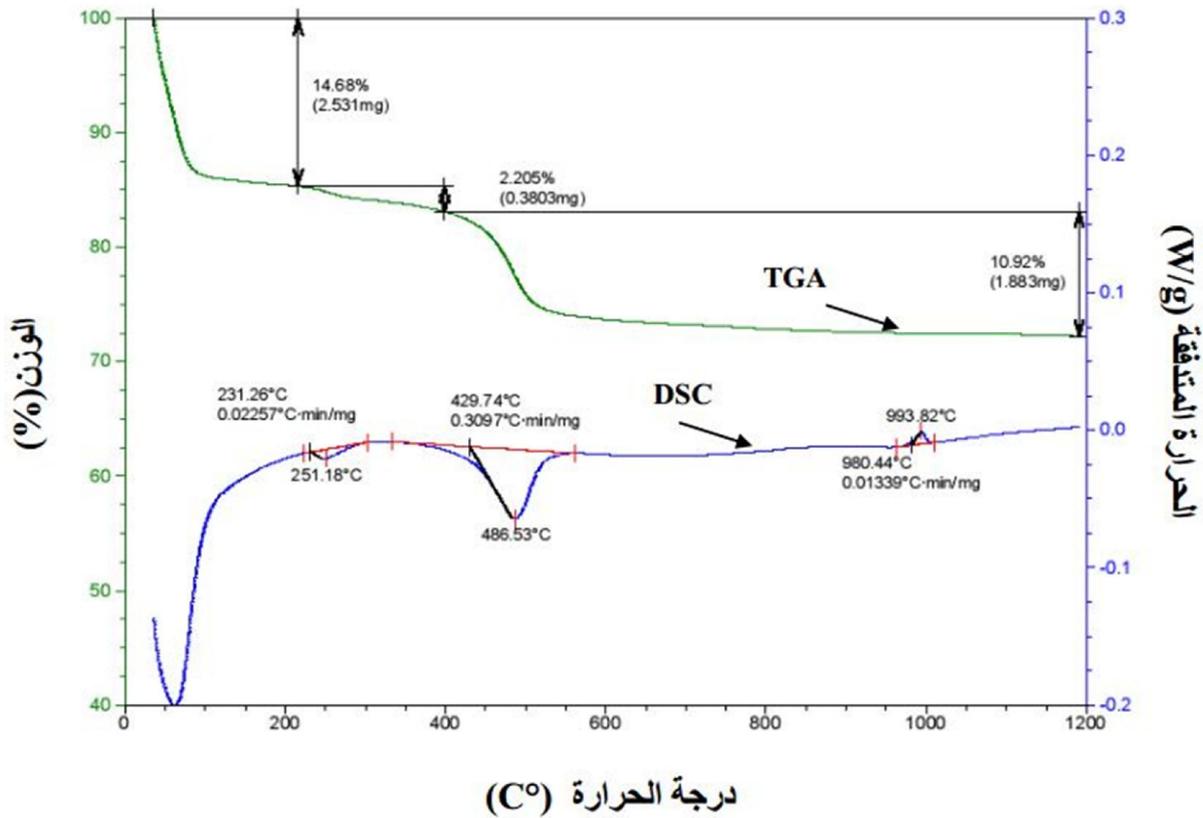
يوضح الشكل (6-II) صورة بالمجهر الالكتروني للماسح لمسحوق مادة الكاولان الخام والتي تبدو على شكل عصي.



الشكل (6-II) : صورة بالمجهر الالكتروني للماسح لحبيبات مادة الكاولان DD3

II-3-2-5 التحليل التفاضلي الحراري (ATD) والكتلي (ATG)

يوضح الشكل (II-7) منحني التحليل الحراري التفاضلي والكتلي للكلولان ، حيث تم استخدام سرعة تسخين تقدر ب $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، أما بالنسبة للضياع الكتلي الكلي بدءا من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1200°C فيقدر بحوالي 28% ، يعود هذا الضياع في الكتلة إلى خروج ماء الرطوبة والماء الداخل في التركيب ، كما نلاحظ من خلال المنحنى حدوث أربعة تفاعلات منها ثلاث تفاعلات ماصة للحرارة وآخر ناشر لها ، فالتفاعل الأول في حدود 60°C هو ماص للحرارة ويعود إلى خروج ماء الرطوبة حيث يوافق ضياع في الكتلة والذي تقدر بحوالي 14% ، في حين أن التفاعل الثاني عند 251°C فهو ماص للحرارة أيضا وقد يكون نتيجة احتراق بعض المواد العضوية الداخلة في التركيب حيث يوافق ضياع في الكتلة ويقدر بحوالي 2.2% ، أما التفاعل الثالث فهو كذلك ماص للحرارة ويكون عند 486°C ويمكن ارجاعه إلى خروج الماء الداخل في التركيب والذي يقدر نسبة الضياع ب 11% ، أما فيما يخص التفاعل الرابع والآخر عند 993°C فهو تفاعل ناشر للحرارة وهو يتعلق ببداية تشكل طور الميليت كما يرجحه بعض الباحثين [31,25].



الشكل (II-7) : التحليل الحراري التفاضلي DSC والكتلي TGA للكلولان DD3.

II-3-3 كربونات الكالسيوم

تلعب كربونات الكالسيوم دورا أساسيا في تحضير المساند الخزفية ،حيث تمتاز بلونها الأبيض ولقد تم الحصول على هذه المادة من بونوارة بضواحي قسنطينة .

II-3-3-1 التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم

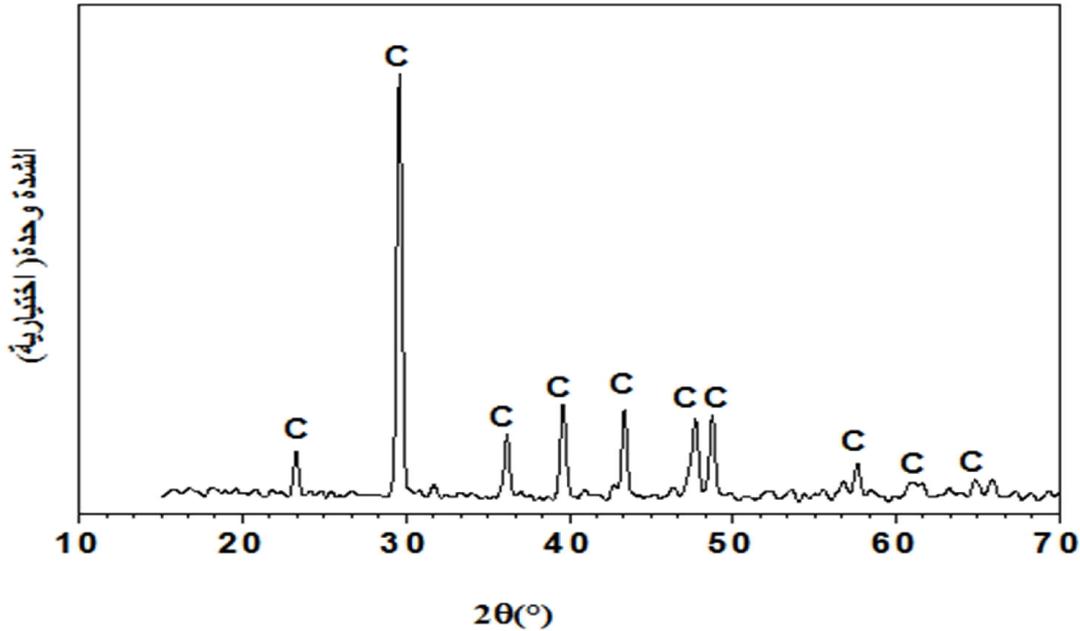
تحصلنا بواسطة التحليل الكيميائي على النسب الوزنية لمختلف العناصر المكونة لمادة الكالسيت كما هو موضح في الجدول (II-3) .

الجدول (II-3) : التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

العناصر	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl	SrO	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅
النسب الوزنية	99.692	0.145	0.088	0.037	0.013	0.011	0.007	0.006

II-3-3-2 التحليل بواسطة الاشعة السينية

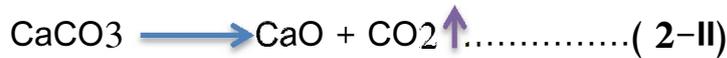
من خلال نتائج انعراج الاشعة السينية الموضحة في الشكل (II-8) و وبمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (ASTM) تبين أن معظم خطوط الانعراج تابعة لكربونات الكالسيوم.

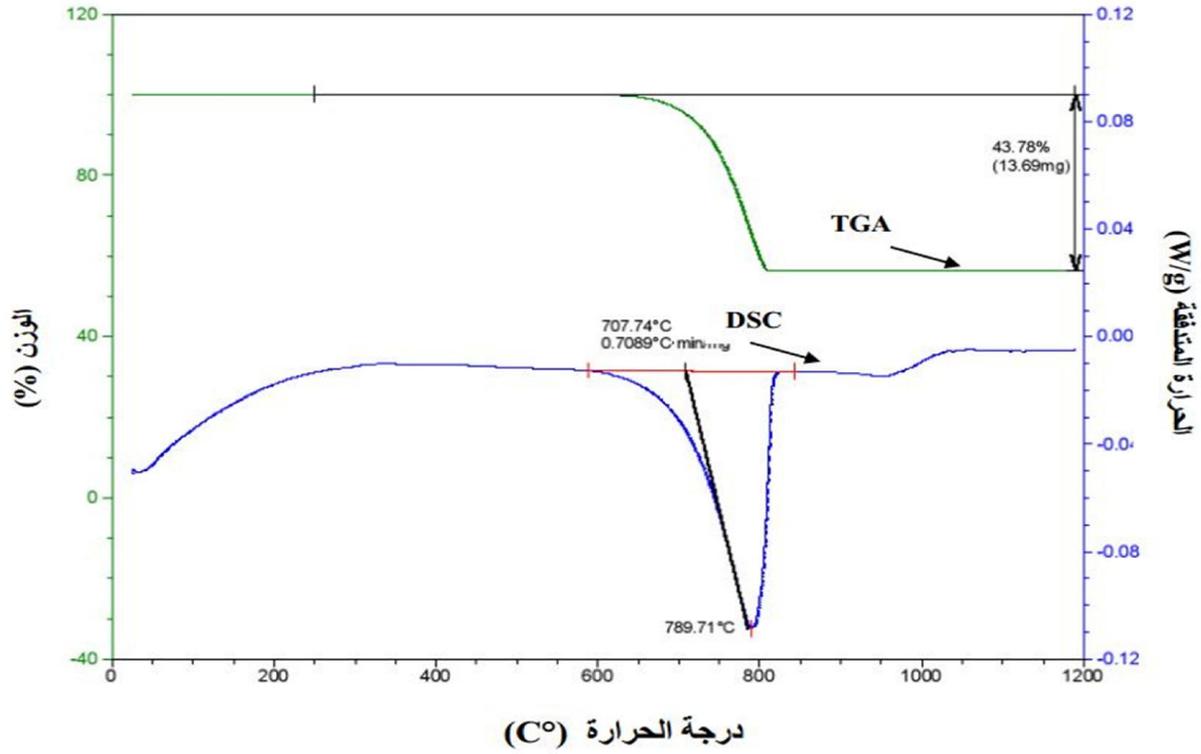


الشكل (8-II) : طيف انعراج الأشعة السينية لكريونات الكالسيوم CaCO_3 .

3-3-3-II التحليل الحراري التفاضلي والكتلي لكريونات الكالسيوم

يبين الشكل (9-II) منحنيًا التحليل الحراري (TGA-DSC) لكريونات الكالسيوم والذي يؤكد خروج أكسيد الكربون في المجال $700-800^\circ\text{C}$ ، حيث نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي أثناء المعالجة الحرارية تقدر بحوالي 44%، ويعود هذا الضياع إلى انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون، ومن جهة أخرى نلاحظ حدوث تفاعل عند 790°C وهو ماص للحرارة نتيجة تفكك كريونات الكالسيوم وتحولها إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية [25,31]:

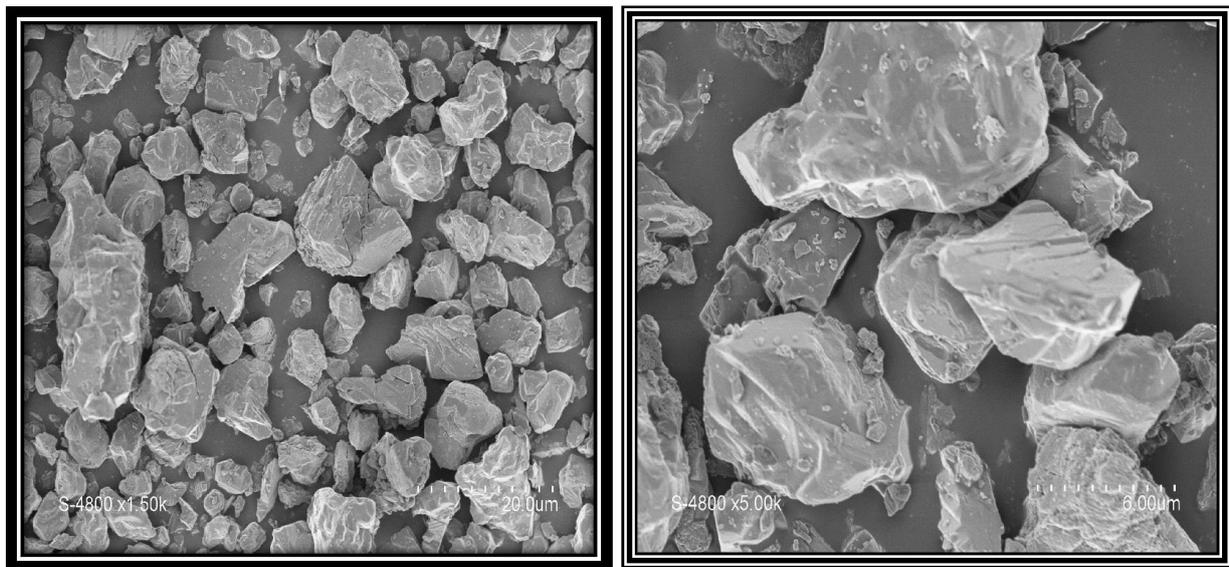




الشكل (9-II) : التحليل الحراري (DSC) و (TGA) لكريونات الكالسيوم CaCO_3

II-3-3-4 البنية المجهرية لكربونات الكالسيوم

يوضح الشكل (10-II) صورتان بالمجهر الالكتروني الماسح مادة كربونات الكالسيوم والتي تبدو على شكل حبيبات.



الشكل (10-II) : صورتان بالمجهر الالكتروني الماسح لحبيبات كربونات الكالسيوم CaCO_3 .

4-4-4-1 تقنيات القياس والتحليل

1-4-4-1 دراسة بنية العينات

لغرض دراسة بنية العينات تم استخدام مجموعة من الأجهزة كجهاز الأشعة السينية والذي يهدف إلى معرفة الأطوار المتشكلة في العينات بعد معالجتها ، كما تم استخدام جهاز التحليل الحراري وذلك لمعرفة الضياع الكتلي ومعرفة التغيرات البنيوية خلال المعالجة الحرارية ، إضافة إلى الاعتماد على المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة البنية المجهرية للعينات .

2-4-4-2 اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

تتميز المواد الخزفية بخصائص ميكانيكية قوية مما يسمح لها بتحديد نوعية هذه المواد وجودتها ، ولمعرفة مدى قوة هذه الخصائص نلجأ إلى اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط حيث يعتمد على قياس الثنائية قوة/تشوه ، وذلك بتطبيق قوة على العينة وبواسطة كاشف يتم تسجيل قيمة التشوه الناتج ، ويستخدم في هذا الاختبار عينات خزفية على شكل متوازي المستطيلات وذات أبعاد معروفة كما هو موضح في الشكل (11-4-4-2) ، كما أنه يمكن استخلاص بعض المقادير الميكانيكية والتي نميز منها ما يلي :

- اجهاد الثني عند حد الانكسار
- معامل يونغ
- التشوه النسبي الأعظمي

يعطى الاجهاد أو ما يعرف بالقوة المطبقة على السطح بالعلاقة التالية [32]:

$$\sigma = \frac{3DF}{2bh^2} \dots \dots \dots (3-4-4-2)$$

يتم تحديد معامل المرونة أو معامل يونغ اعتمادا على قيمة ميل المنحنى إجهاد - تشوه $\sigma=f(\gamma)$

ويعطى بالعلاقة التالية [32]:

$$E = \frac{FD^3}{4b\gamma h^3} \dots \dots \dots (4-4-4-2)$$

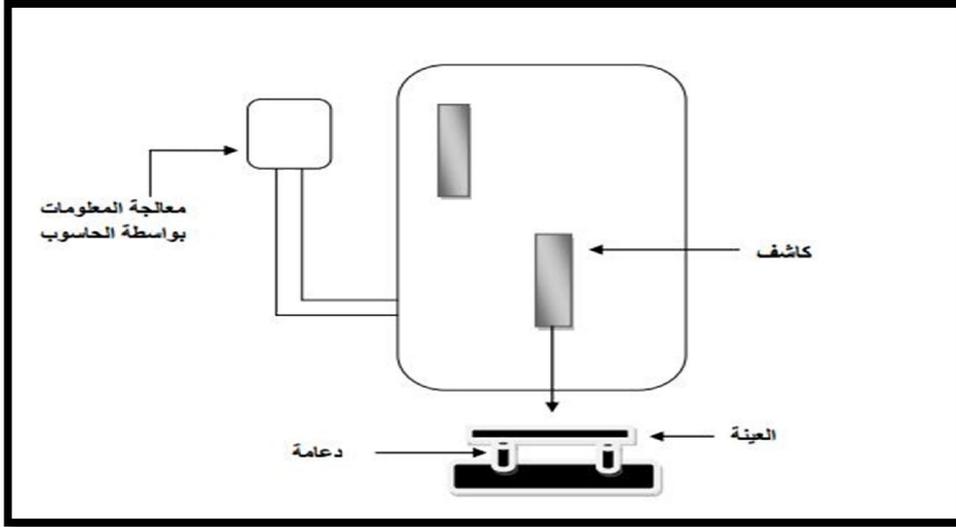
حيث :

- سمك العينة : $h(\text{mm})$

- القوة المطبقة : $F(\text{N})$

- التشوه الموافق للعينة : γ

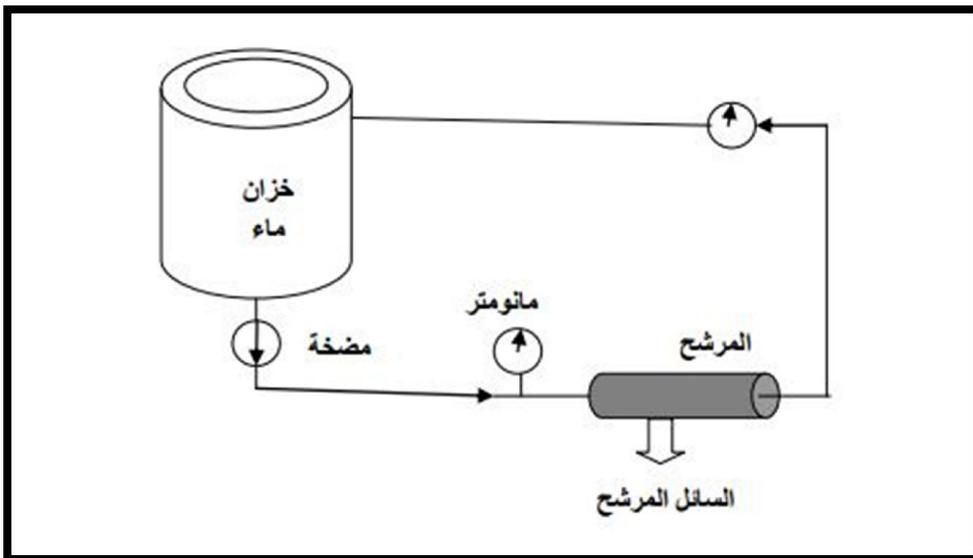
- عرض العينة : $b(\text{mm})$



الشكل (11-11) : رسم تخطيطي لجهاز اختبار الشتي .

3-4-11 اختبار النفاذية

يوضح الشكل (12-11) رسم مبسط للتركيبية المستخدمة لدراسة اختبار النفاذية.



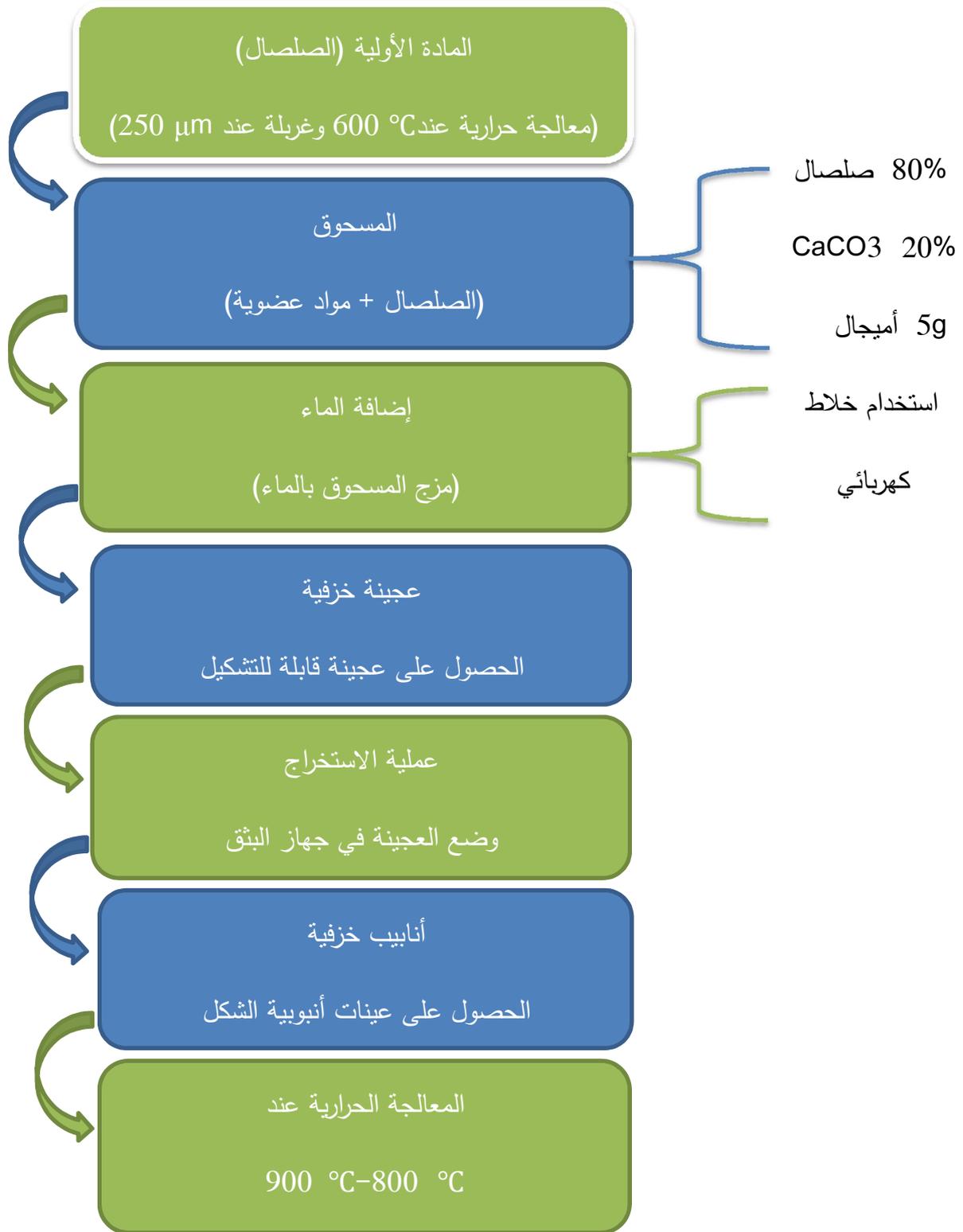
الشكل (12-11) : رسم تخطيطي للتركيبية المستخدمة في اختبار النفاذية .

II-5 الطرق التجريبية المتبعة

II-5-1 تحضير حوامل من الصلصال و كربونات الكالسيوم

لتحضير حوامل خزفية من الصلصال تم اتباع خطوات ومراحل مهمة أثناء عملية التحضير كما هي موضحة في الشكل (II-13) ، حيث تم سحق المادة الأولية (الصلصال) جيدا ثم تم معالجة المسحوق الناتج حراريا عند 600°C لتليها بعد ذلك عملية الغريلة بواسطة غربال قطره $250\ \mu\text{m}$ لنتحصل على مسحوق متجانس حيث يقدر وزنه ب 80% يضاف إليه مواد عضوية متمثلة في الأميغال و يقدر وزنه ب 5g وكذلك تم إضافة 20% من مادة CaCO_3 ، وذلك لتحسين خصائص العجينة وتسهيل عملية التشكيل ، ليتم بعد ذلك مزج المسحوق المتشكل بكمية من الماء المقطر بواسطة خلاط كهربائي لتتشكل في النهاية عجينة متماسكة قابلة للتشكيل والتي توضع داخل كيس بلاستيكي وتترك لمدة معتبرة لينتشر الماء داخلها بشكل جيد.

بعد تحضير العجينة يتم وضعها في جهاز خاص والذي يسمى بجهاز البثق لتحضير عينات على شكل أنابيب وتسمى هذه العملية بعملية الاستخراج، وبعد تشكل الأنابيب الخزفية يتم وضعها مباشرة على أسطوانات من الألمنيوم والتي تتحرك بحركة دائرية حتى تجف هذه الانابيب بشكل متجانس مع المحافظة على شكلها السليم.



الشكل (II-13) : أهم الخطوات المتبعة في تحضير حوامل خزفية من الصلصال.



الشكل (14-11) : صورة لعملية السحق يدويا.



الشكل (15-11) : صورة لعملية الغربلة .



الشكل (II-16) : صورة للخلاط الكهربائي .



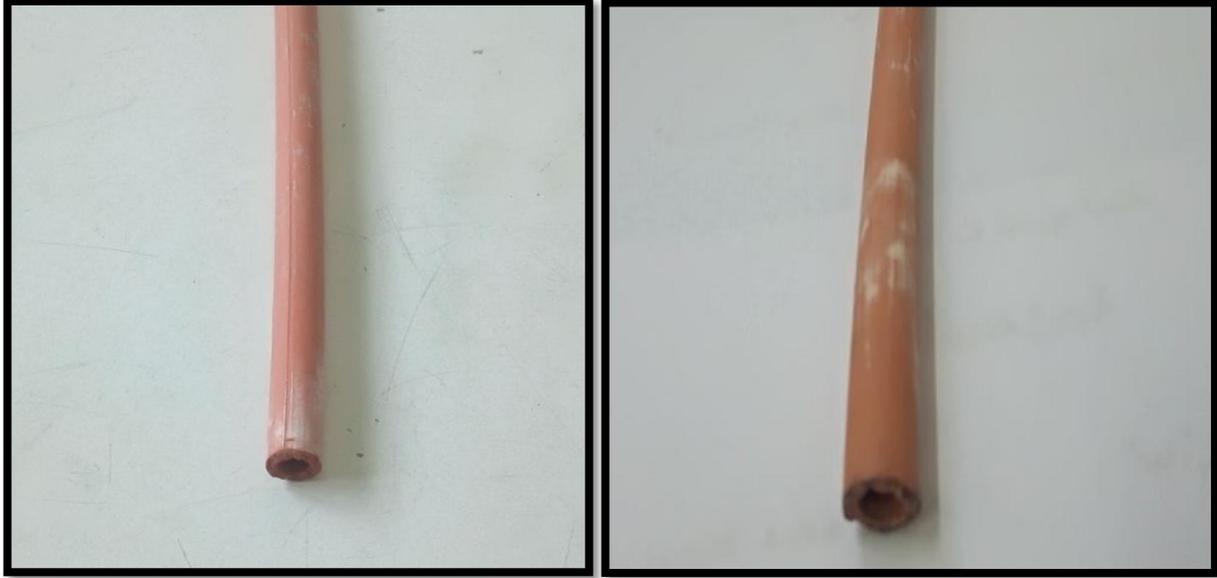
الشكل (II-17) : صورة لجهاز الاستخراج (البثق) .



الشكل (18-11) : صورة لأسطوانات التجفيف .



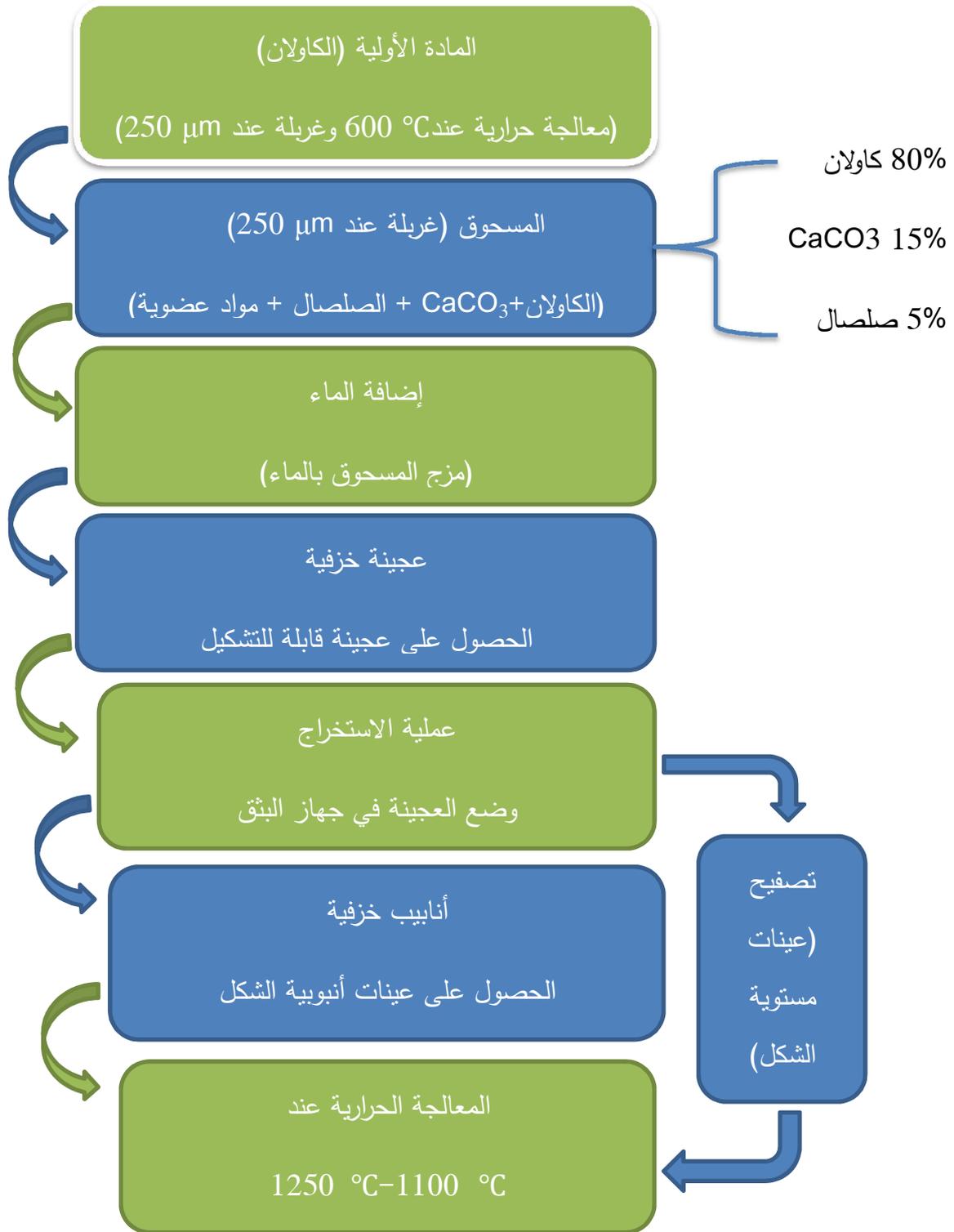
الشكل (19-11) : صورة للفرن الكهربائي .



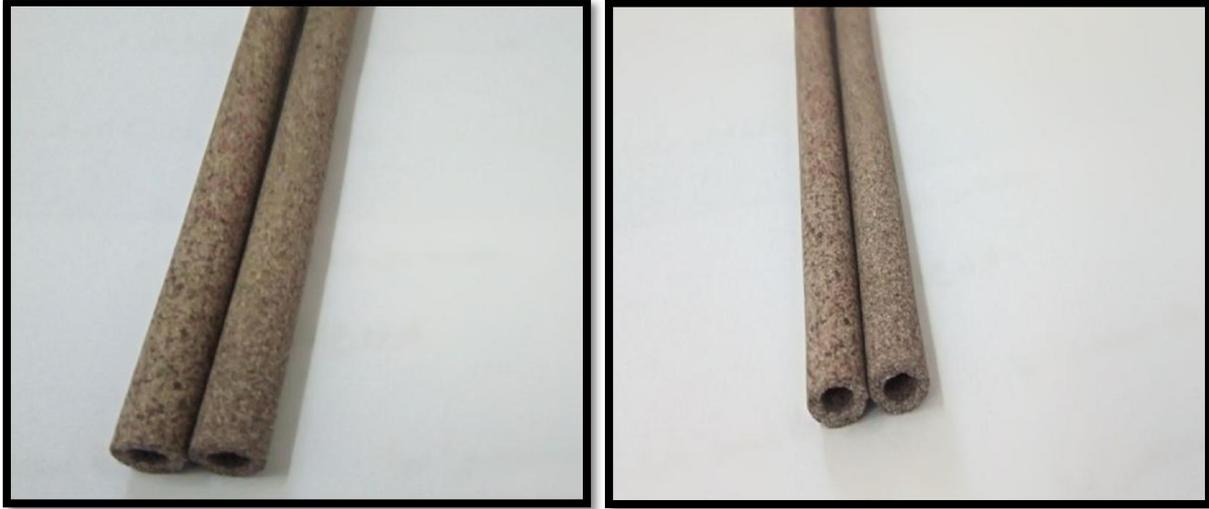
الشكل (II-20) : صور لبعض العينات من الحوامل بعد المعالجة الحرارية بين $800-900^{\circ}\text{C}$.

II-5-2 تحضير حوامل من الكاولان وكربونات الكالسيوم والصلصال

قمنا باتباع نفس الخطوات المتبعة في الطريقة السابقة خلال عملية تحضير حوامل من الصلصال وكربونات الكالسيوم ، غير أن كمية كربونات الكالسيوم المضافة تقدر ب 15% وتم إضافة كمية من الصلصال المستخدم في العملية السابقة والتي تقدر ب 5% ، و الشكل (II-21) يوضح لنا أهم هذه الخطوات .



الشكل (II-21) : أهم الخطوات المتبعة لتحضير حوامل من الكاولان و الكالسييت والصلصال .



الشكل (22-II) : صور لبعض العينات من الحوامل بعد المعالجة الحرارية بين $1150-1250^{\circ}\text{C}$.

6-II أهم الأجهزة المستعملة

6-II-1 جهاز fluorescence -x

تم استعمال جهاز الفلورة السينية نوع Zetium Malvern Panalytical وذلك لمعرفة مكونات المادة الخزفية.



II-6-2 الفرن الكهربائي

تم استعمال فرن كهربائي من نوع Nabertherm more than heat 30-3000 °C وذلك للمعالجة الحرارية للعينات والتي تصل درجة حرارته القصوى إلى 3000°C .

II-6-3 الميزان الحساس

تم استعمال ميزان KERN ALJ 220-4NM ذو دقة قياس تصل إلى $d=0.0001g$.

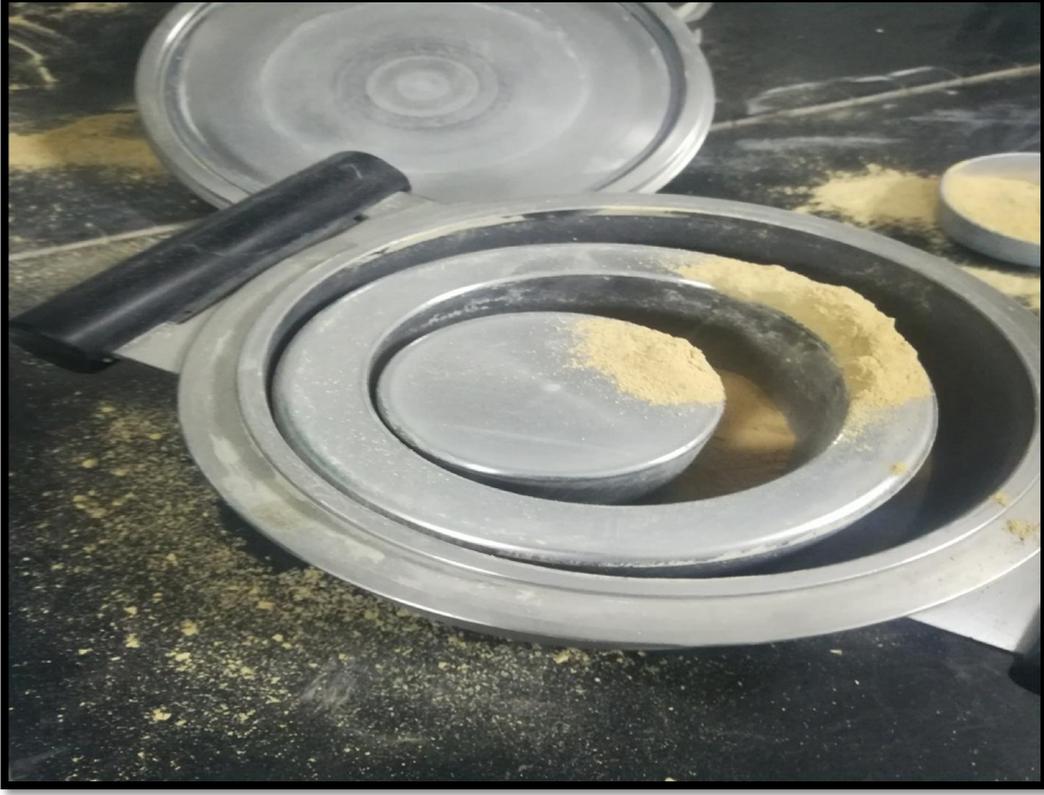


II-6-4 الخلاط الكهربائي

تم استخدام الخلاط الكهربائي SINMAG لمزج المسحوق مع الماء بشكل متجانس.

II-6-5 عملية السحق

تمت عملية السحق باستخدام جهاز سحق ميكانيكي نوع Pulverisette 9 و تم الاعتماد أيضا على السحق اليدوي.



II-6-6 جهاز الأشعة تحت الحمراء

لتحليل بنية المسحوق استعملنا جهاز من نوع shimadzu ftir-8400s

II-6-7 جهاز المجهر الالكتروني الماسح

استعملنا جهاز من نوع TESCAN VEGA3 .

الفصل الثالث

النتائج ومناقشتها

III-1 مقدمة

يشمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها إضافة إلى محاولة مناقشتها ، والهدف من هذا البحث هو دراسة بعض خصائص الحوامل الخزفية المحضرة انطلاقا من مواد أولية والتي تتواجد بكثرة في بلادنا الجزائر والمتمثلة في الصلصال ومادة الكاولان إضافة إلى مادة الكالسيت .

III-2 دراسة الحوامل المحضرة من الصلصال و كربونات الكالسيوم

بعد تحضير حوامل خزفية انطلاقا من مادة الصلصال والتي تقدر بنسبة 80% ومادة الكالسيت بنسبة 20% كما وضحنا ذلك في الفصل السابق فقد تحصلنا على حوامل ذات لون أحمر آجري ،غير أنه عند القيام بدراسة هذه الحوامل وذلك بإجراء تجربة اختبار النفاذية لاحظنا أن هذه الأخيرة منعدمة وقد يعود هذا لانسداد المسامات بسبب تواجد نسبة كبيرة لأكسيد الحديد ،وهذا يدل على أن هذا النوع من الصلصال غير صالح لاستعماله كمادة أولية في تحضير حامل خزفي .

وبذلك تعذر علينا مواصلة هذه الدراسة لأن أهم خاصية في هذه الحوامل غير متوفرة .

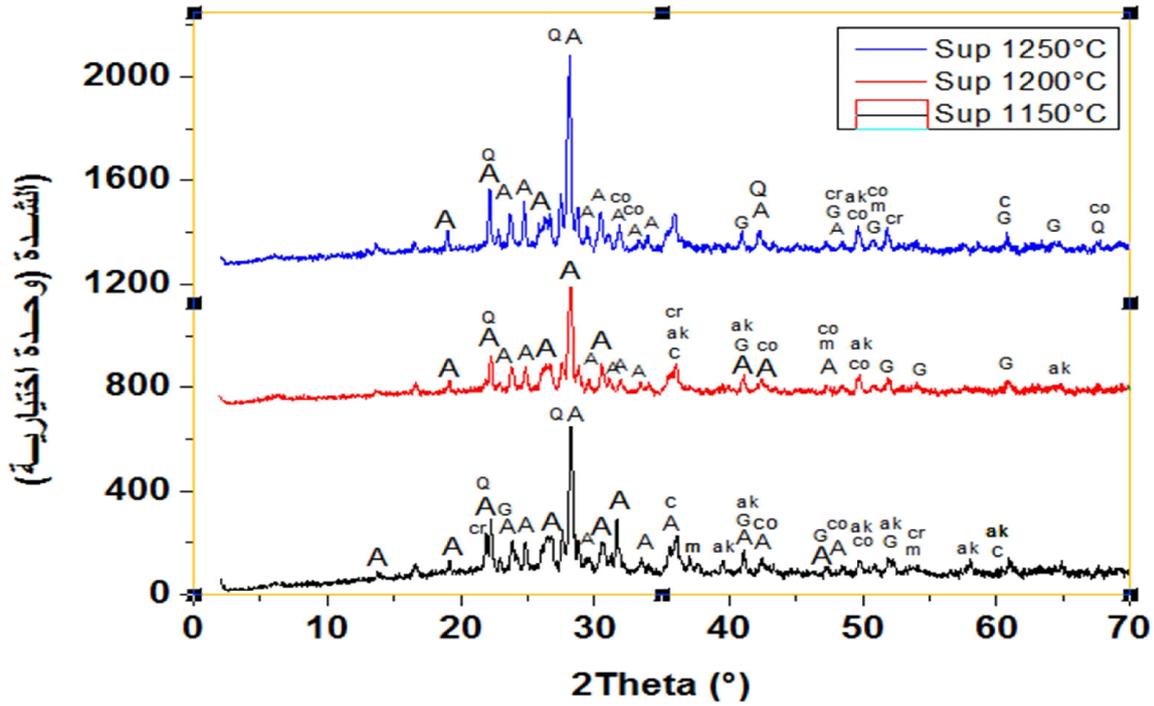
III-3 دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان والكالسيت والصلصال

III-3-1 التحليل بواسطة الاشعة السينية

يوضح الشكل (III-1) مخططات انعراج الاشعة السينية لعينات محضرة من الكاولان وكربونات الكالسيوم إضافة إلى الصلصال والتي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة ،حيث نلاحظ وجود طور الأنورثيت $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$ إضافة إلى وجود أطوار أخرى كالجيهلينيت $(2CaO.Al_2O_3.SiO_2)$ والكوارتز (SiO_2) والميليت $(3Al_2O_3.2SiO_2)$ والكالسيت $(CaCO_3)$ والأكرمنيت والكريستوباليت والكورديريت ، حيث يعتبر طور الأنورثيت هو الغالب في جميع العينات المعالجة في درجات حرارة مختلفة غير أن شدته تزداد بزيادة درجة الحرارة أما باقي الأطوار فتتواجد بنسب متباينة .

الجدول (III-1): الأطوار المتشكلة مع رقم البطاقة (ASTM) لكل طور.

الرمز	اسم الطور	الصيغة الكيميائية	رقم البطاقة (ASTM)
A	الأنورثيت	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	98-020 - 2711
			98-020 - 2712
			98-000 - 9330
G	الجيهاينيت	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	98-008 - 6348
			98-016 - 0332
			98-004 - 0303
Q	الكوارتز	SiO_2	98-015 - 6196
			98-007 - 9635
			98-007 - 9637
C	الكالسيت	CaCO_3	98-004 - 0548
			98-017 - 2232
			98-003 - 7241
m	الميليت	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	98-005 - 1554
			98-005 - 1568
			98-005 - 1557
ak	الأكرومينيت	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	98-005 - 0068
			98-005 - 0071
			98-016 - 3286
Co	الكورديريت	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	98-003 - 6248
Cr	الكريستوباليت	SiO_2	98-015 - 3886

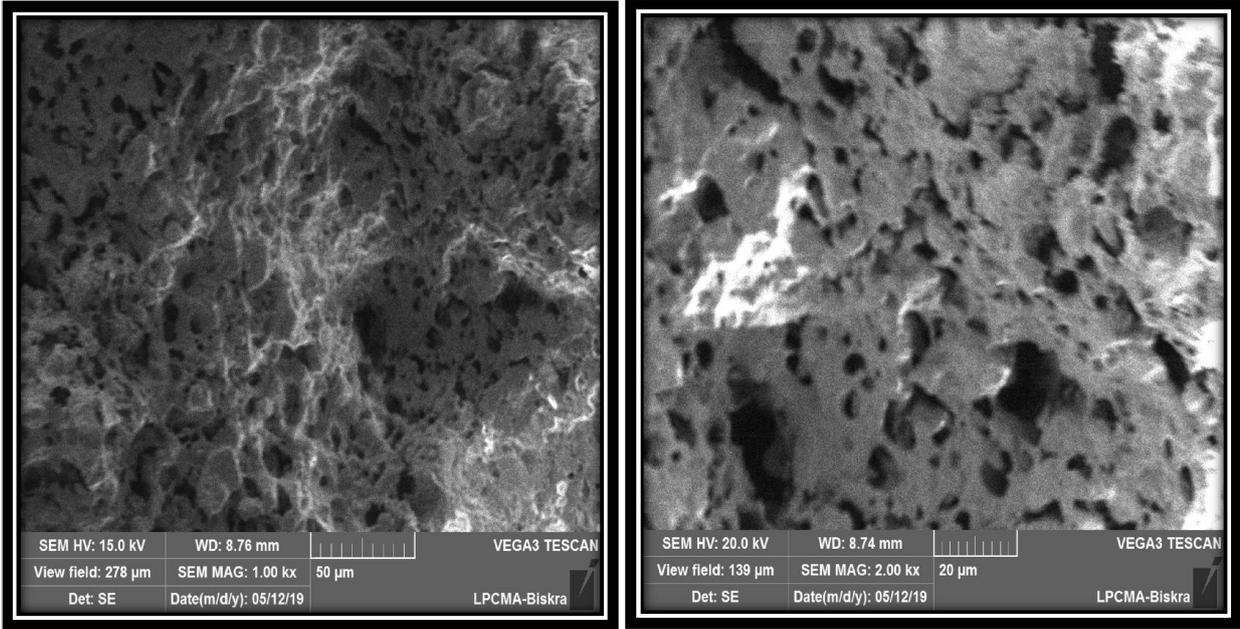


الشكل (1-III) :أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الكاولان المضافة إليها نسبة من الكالسيت والصلصال والمعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

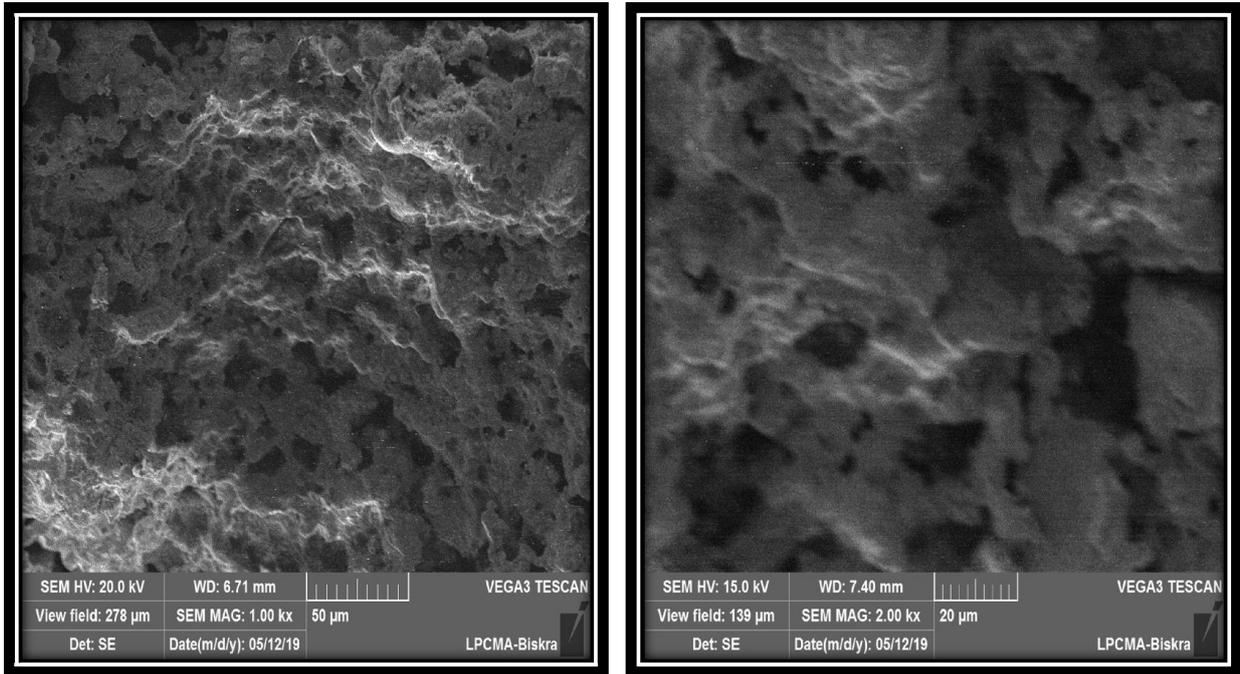
III-3-2 البنية المجهرية

توضح الأشكال (2-III) و (3-III) و (4-III) صور بالمجهر الالكتروني الماسح لأسطح عينات من الحوامل الخزفية ذات الشكل الأنبوبي بتكبيرات مختلفة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة ، حيث تبين هذه الصور أن هذه العينات خالية من العيوب المجهرية كالتشققات ولكنها تحتوي على مسامات معتبرة ومختلفة الأحجام وذلك باختلاف درجة الحرارة أثناء المعالجة الحرارية .

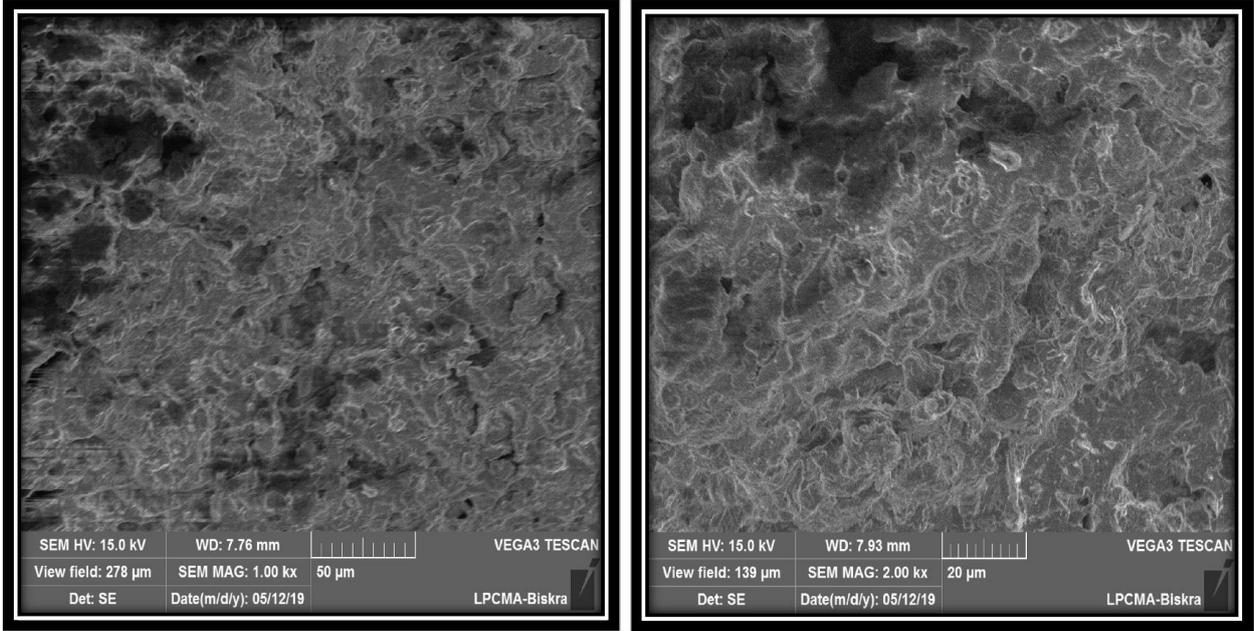
يظهر سطح العينة المعالجة عند درجة الحرارة 1150 °C خاليا من العيوب المجهرية ويحتوي على مسامات مختلفة أغلبها لا يتجاوز قطرها 10 μm ، أما بالنسبة للعينة المعالجة عند درجة الحرارة 1200°C فقطر المسامات فيها أكبر من العينة الأولى فهي في حدود 20 μm وهذا لحدوث التحام أكبر للحبيبات واندماج الحبيبات الصغيرة مع بعضها البعض مشكلة حبيبات كبيرة ، كما أنها أصبحت أكثر تجانس ، في حين أن العينة المعالجة عند 1250°C يظهر سطحها أكثر تجانس وذات نسبة فراغات وأبعاد أقل من العينة السابقة نظرا لحدوث التحامات وانصهار بعض العناصر عند درجة الحرارة المرتفعة مؤدية إلى انسداد المسامات.



الشكل (III-2): صور لسطح عينة من الحوامل الخزفية أنبوبية الشكل بتكبير مختلف والمعالجة عند درجة حرارة 1150°C .



الشكل (III-3): صورة مجهرية لسطح عينة من الحوامل الخزفية أنبوبية الشكل بتكبير مختلف والمعالجة عند درجة حرارة 1200°C .



الشكل (III-4): صورة مجهرية لسطح عينة من الحوامل الخزفية أنبوبية الشكل بتكبير مختلف والمعالجة عند درجة حرارة 1250°C.

III-4-3 الخصائص الميكانيكية

تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الثني ذو ثلاثة نقاط حيث تم استخدام عينات ذات شكل متوازي المستطيلات ، وقد تم قياس مقاومة الشد σ_t وإجهاد الثني σ_f لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة ، وتم الحصول على النتائج المدونة في الجدول (III-2).

و تم حساب إجهاد الثني σ_f باستخدام العلاقة التالية :

$$\sigma_f = 2.7 * \sigma_t \dots \dots \dots (III-1)$$

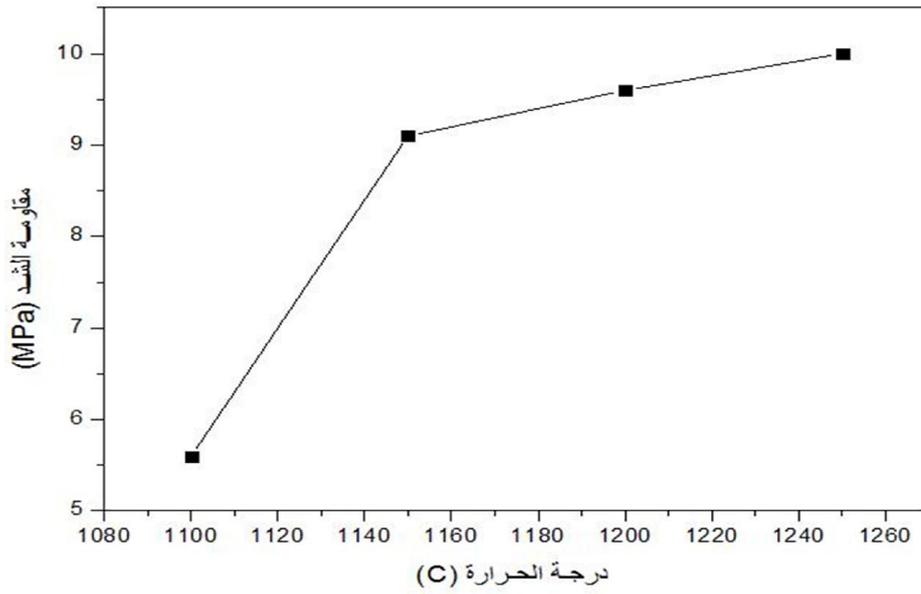
حيث :

σ_f : إجهاد الثني وحدته (MPa)

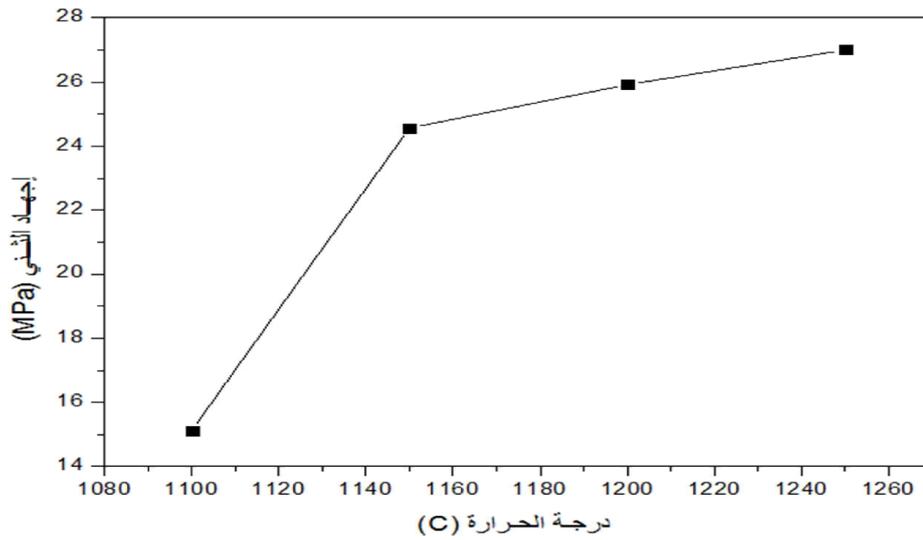
σ_t : مقاومة الشد وحدته (MPa)

الجدول (III-2): الخصائص الميكانيكية للعينات الخزفية المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	مقاومة الشد σ_t (MPa)	إجهاد الشني σ_f (MPa)
1100	5.6	15.12
1150	9.1	24.57
1200	9.6	25.92
1250	10	27



الشكل (III-5): تغير مقاومة الشد بتغير درجة الحرارة.



الشكل (III-6): تغير إجهاد الشني بتغير درجة الحرارة.

انطلاقاً من النتائج السابقة نلاحظ تزايد كل من مقاومة الشد و إجهاد الشني وذلك تزامناً مع ارتفاع درجة الحرارة ، مما يدل أن القطعة الخزفية اكتسبت صلابة نتيجة التكاثر أثناء المعالجة الحرارية وهذا يعني أن هناك زيادة في المقاومة الميكانيكية لهذه المادة ، غير أن هذه القيم تعتبر صغيرة مقارنة مع بعض المراجع .

III-5 اختبار النفاذية

قمنا بإجراء اختبار نفاذية الحوامل الخزفية وذلك لمعرفة مدى فعاليتها وكما أنه يمكننا من حساب معامل نفاذيتها .ولكن قبل هذا الاختبار قمنا بوضع العينات داخل الماء المقطر وذلك لمدة 24 ساعة وهذا من أجل الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن .

III-5-1 تغير التدفق بدلالة الزمن

يبين الشكل (III-7) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط والتي تقدر ب(0.3bar و 0.6bar و 1bar) حيث قمنا بتسجيل النتائج وفق منحنى تغير التدفق بدلالة الزمن وذلك حسب العينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة . فالمنحنى الأول يمثل تغير التدفق مع مرور الزمن للعينات المعالجة عند درجة حرارة 1150°C حيث نلاحظ أن المنحنى يتناقص في البداية بشكل كبير ثم يحاول الاستقرار بعد مدة من الزمن ومن جهة أخرى نلاحظ أن قيم التدفق تتزايد مع ارتفاع قيم الضغط حيث أن النتائج موضحة في الجدول (III-3):

الجدول (III-3): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعينات المعالجة عند 1150°C

الضغط المطبق (bar)	0.3	0.6	1
التدفق (l/h.m ²)	878	1627	3034

ونفس الملاحظة بالنسبة لمنحنى العينة الثانية والثالثة كما يبينه الشكلين (III-8) و (III-7) والذي يمثل كل منهما تغير التدفق مع مرور الزمن وذلك في المعالجة الحرارية عند 1200°C و 1250°C على التوالي غير أننا نلاحظ أن التدفق المتعلق بالحوامل الخزفية المعالج عند 1250°C منخفض قليلاً مقارنة مع التدفق المتعلق بالحوامل الخزفية المعالج عند 1150°C ، ونرجح هذا الانخفاض بسبب التحام المسامات مما أدى إلى انخفاض نسبة المسامات ذات الحجم الكبير وهذا ما توضحه البنية المجهرية كما أشرنا سابقاً.

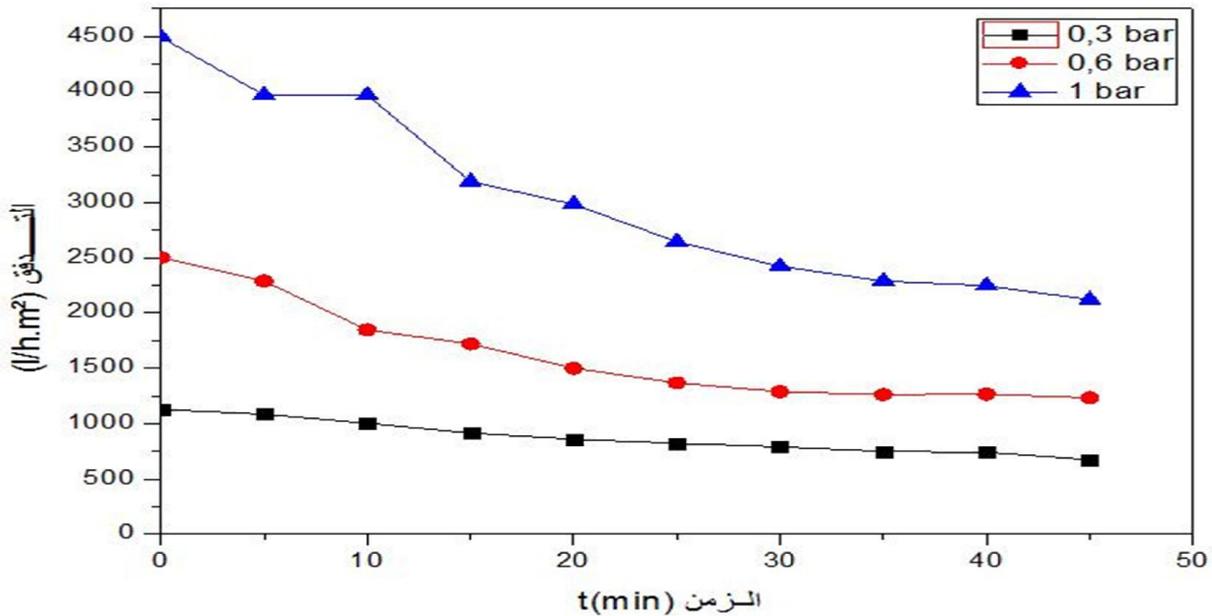
والنتائج موضحة في الجدول (4-III) و الجدول (5-III):

الجدول (4-III):تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعيينة المعالجة عند 1200°C

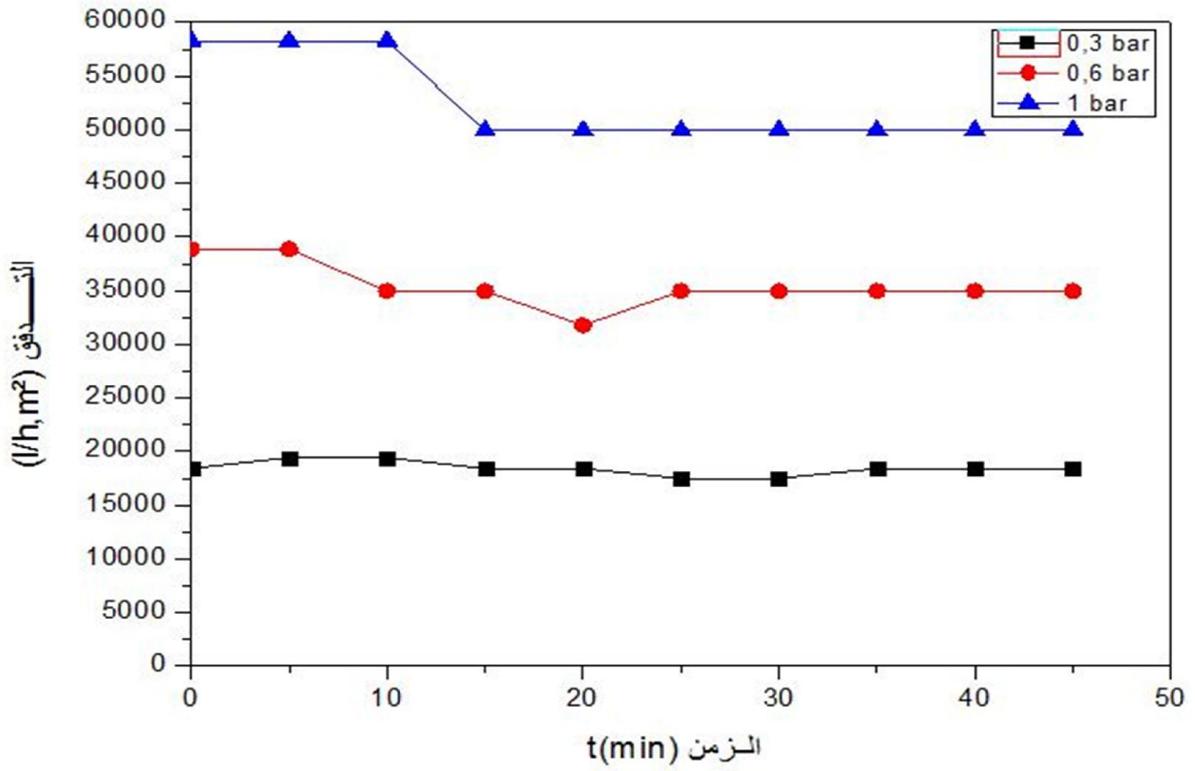
الضغط المطبق (bar)	0.3	0.6	1
التدفق (l/h.m ²)	18396	34954	49935

الجدول (5-III):تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعيينة المعالجة عند 1250°C

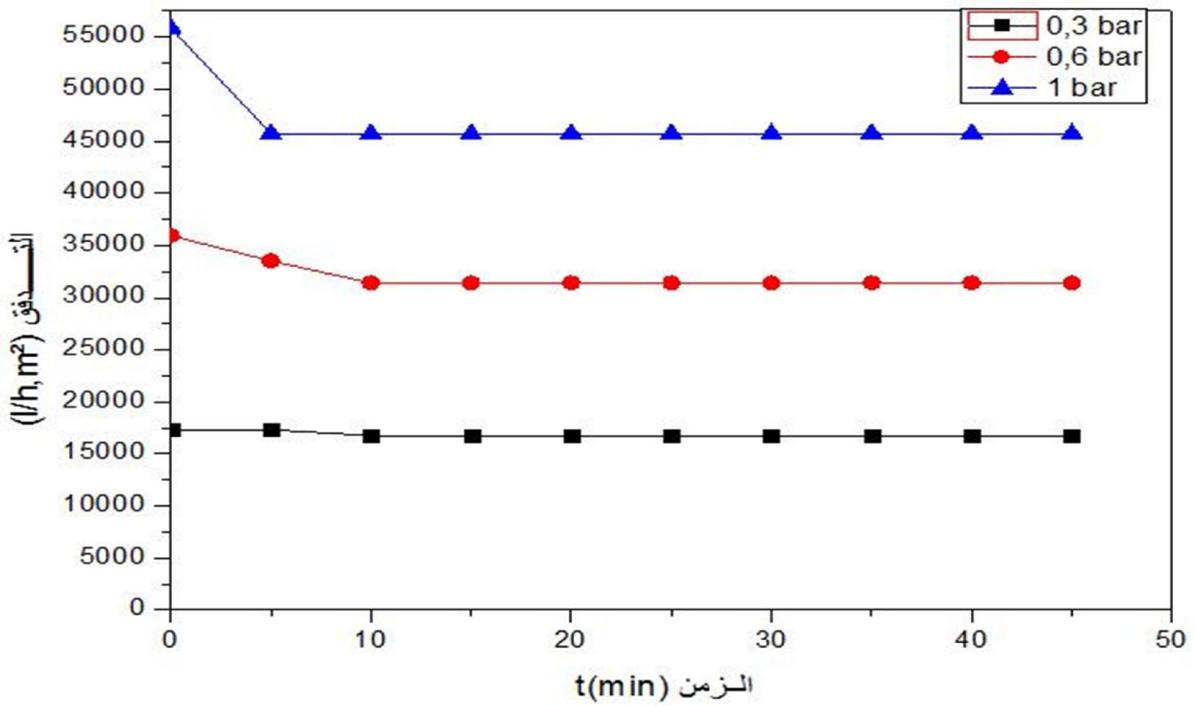
الضغط المطبق (bar)	0.3	0.6	1
التدفق (l/h.m ²)	16762	31428	45714



الشكل (7-III):تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق بالنسبة للعيينة المعالجة عند 1150°C



الشكل (III-8): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق بالنسبة للعينة المعالجة عند 1200°C



الشكل (III-9): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق بالنسبة للعينة المعالجة عند 1250°C

انطلاقاً من الأشكال السابقة نلاحظ أن التدفق ينخفض قليلاً في الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في النهاية ، كما أننا نلاحظ تزايد التدفق وذلك بزيادة الضغط المطبق ، غير أن كمية التدفق تعتبر كبيرة مقارنة بنفاذية بعض الحوامل وذلك نسبة لبعض المراجع والتي لا تتجاوز 2770 l/h.m^2 [31].

III-5-2 حساب معامل النفاذية k

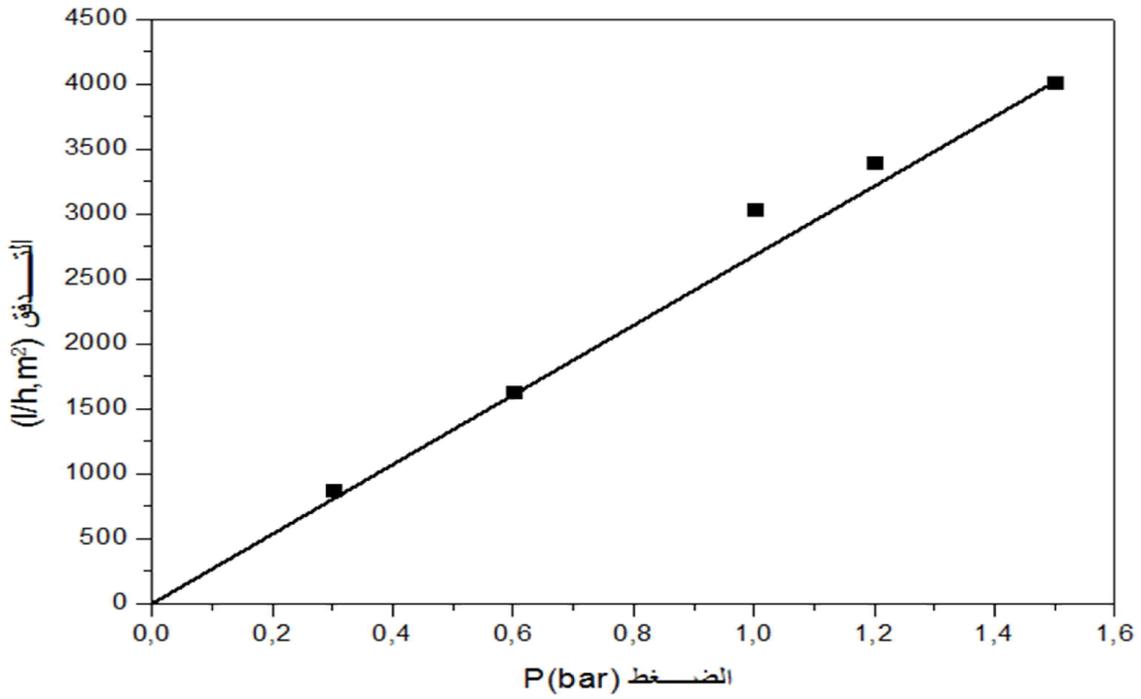
تمت دراسة تأثير الضغط على قيمة التدفق وذلك من أجل حساب معامل النفاذية K ، فلقد قمنا بإجراء عدة قياسات لمعرفة هذا التأثير ، ونتائج هذه القياسات موضحة في الجدول (III-6) والجدول (III-7) والأشكال (III-10) و (III-11) و (III-12) ، فالمنحنيات المتحصل عليه عبارة عن خطوط مستقيمة تمر من المبدأ حيث يمثل ميلها معامل النفاذية k حيث :

الجدول (III-6): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

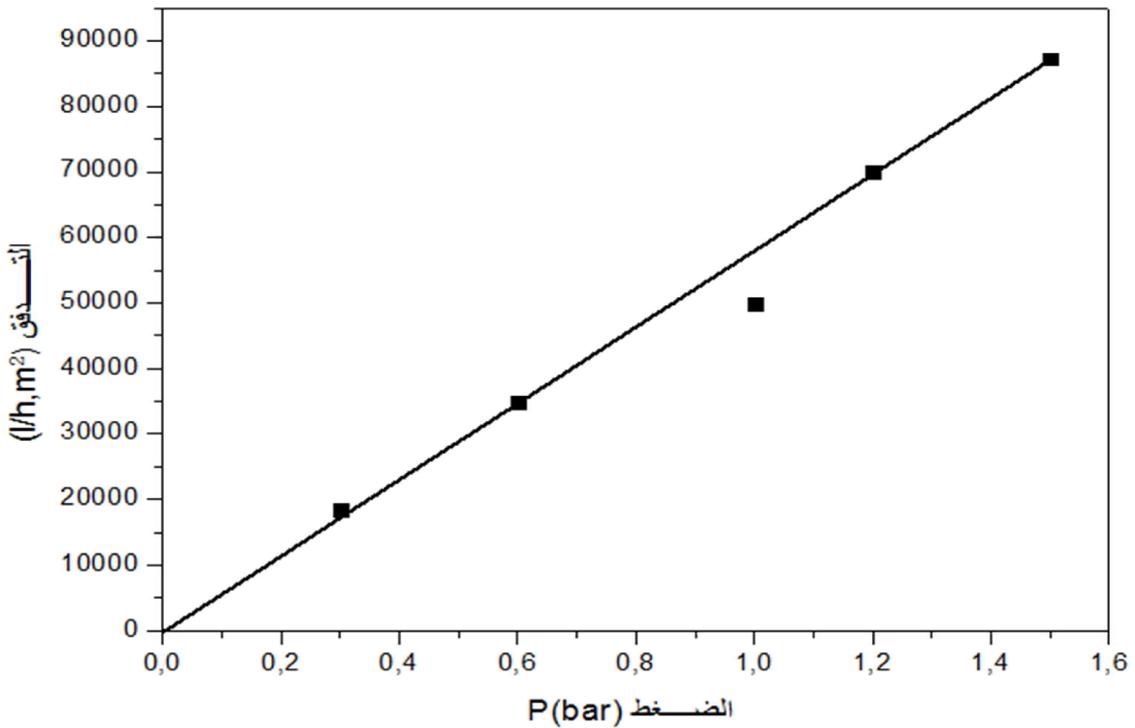
العينة المعالجة عند 1250°C		العينة المعالجة عند 1200°C		العينة المعالجة عند 1150°C	
التدفق (l/h.m^2)	الضغط المطبق (bar)	التدفق (l/h.m^2)	الضغط المطبق (bar)	التدفق (l/h.m^2)	الضغط المطبق (bar)
16762	0.3	18396	0.3	878	0.3
31428	0.6	34954	0.6	1627	0.6
45714	1	49935	1	3034	1
55872	1.2	69908	1.2	3393	1.2
71836	1.5	87285	1.5	4013	1.5

الجدول (III-7): قيمة معامل النفاذية K بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

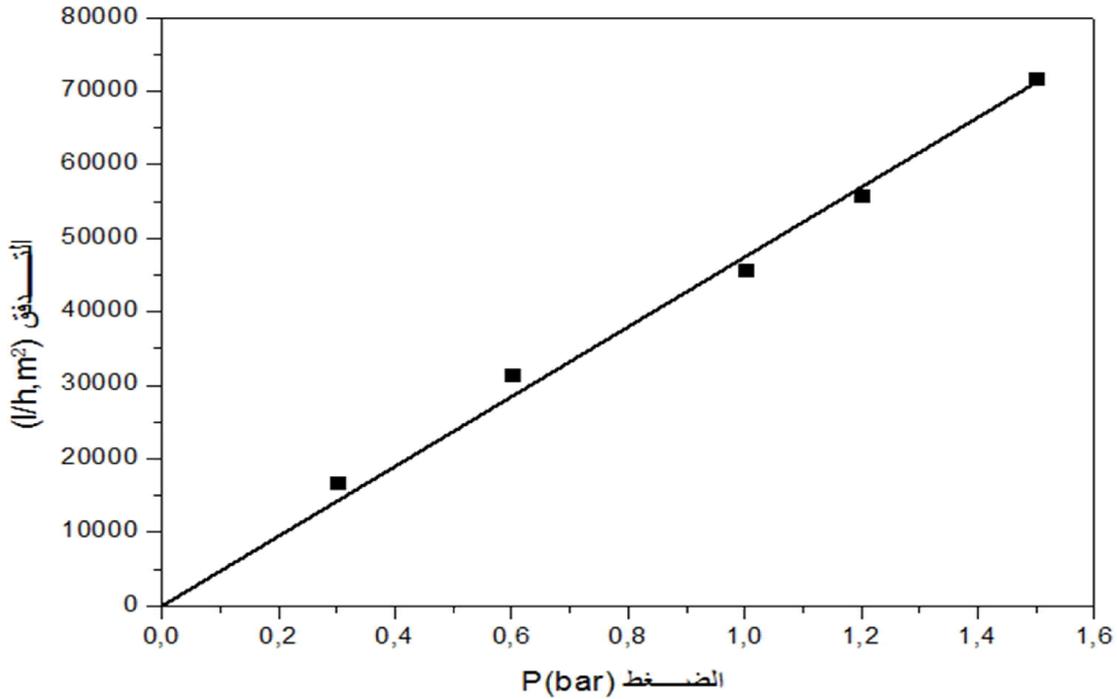
درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$)	1250°C	1200°C	1150°C
معامل النفاذية k ($\text{l/h.m}^2.\text{bar}$)	50790	58257	2651



الشكل (III-10):تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعينة المعالجة عند 1150°C



الشكل (III-11):تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعينة المعالجة عند 1200°C.



الشكل (III-12): تغيير التدفق بدلالة الضغط المطبق بالنسبة للعينة المعالجة عند 1250°C

انطلاقاً من الجدول السابق نلاحظ أن معامل النفاذية k للعينة المعالجة عند 1150°C والذي تقدر قيمته بـ $k=2651 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهي قيمة مقبولة ، في حين أن قيمة معامل النفاذية k للعينة المعالجة عند 1200°C و 1250°C تقدر على التوالي بـ $k=58257 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ و $k=50790 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ مرتفعة نوعاً ما مقارنة ببعض المراجع والتي تقدر بـ $k=1450 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ [7] وقد يعود ذلك لكبر مسامات هذه الحوامل.

III-6 اختبار الترشيح

من أجل التأكد من مدى فاعلية الحوامل الخزفية المحضرة قمنا بتجربة هذه الأخيرة وذلك بإجراء عملية الترشيح حيث قمنا بوضع ماء معكر و له لون معين في اناء ثم قمنا بضخه من بواسطة مضخة المياه عبر أنبوب يكون موصول بأحد الحوامل المحضر سابقاً وبفعل الضغط المطبق بالمضخة تتدفق المياه عبر الأنبوب حيث تتم عملية الترشيح على مستوى هذا الحامل لتتحصل في النهاية على ماء نظيف خال من العكارة وعديم اللون كما هو موضح في الشكل (III-13).



الشكل (III-13): صور توضح مدى فعالية الحوامل أثناء عملية الترشيح .

الخطوة

خلاصة عامة

إن الخطر الذي تتعرض له البيئة بصفة عامة وخاصة خطر التلوث كان له الأثر السلبي على المياه ، مما ووجب على الباحثين إيجاد حلول لهذا المشكل وذلك بمعالجة المياه الملوثة ، وذلك باستخدام المواد الخزفية كمواد أولية في تحضير مرشحات مكونة أساسا من حوامل لأغشية خزفية ذات أشكال مختلفة وذات خصائص ميكانيكية قوية ، وهذا ما تطرقنا إليه في بحثنا هذا بالتفصيل.

ولقد قمنا في البداية بدراسة الخزفيات بصفة عامة والاشارة لبعض خصائصها كما قمنا بدراسة بعض المواد الأولية المستخدمة في هذا العمل كمادة الكاولان وكربونات الكالسيوم ومادة الصلصال . ثم تطرقنا إلى دراسة مختلف الحوامل الخزفية إضافة إلى الأغشية المستخدمة في الترشيح والتعرف على بعض مميزاتا كما ذكرنا بعض الطرق المتبعة لتحضير هذه الحوامل والأغشية .

لنقوم في نهاية هذا العمل بتحضير ودراسة مساند لأغشية خزفية باستخدام طريقة الاستخراج للحصول على مساند ذات شكل أنبوبي وهذا انطلاقا من مواد أولية والمتمثلة في الكاولان و مادتي الكالسيوم والصلصال ، لنقوم بعد ذلك بمعالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة (1150°C - 1200°C - 1250°C) والتي تتميز بخصائص ميكانيكية جيدة كلما ارتفعت درجة الحرارة لتصل مقاومة الشد إلى $\sigma_t = 10\text{MPa}$ و كذلك بالنسبة لاجهاد الثني الذي يصل إلى $\sigma_f = 27\text{MPa}$ ، كما تحصلنا على معامل نفاذية كبير مقارنة ببعض المراجع وذلك عند درجات الحرارة المرتفعة والذي يصل إلى $k=58257$ ورغم هذا الارتفاع فإن هذه المساند يمكن استخدامها كمرشحات مقبولة الفعالية، وهذا ما تحصلنا عليه باختبار مدى فعالية الترشيح حيث تحصلنا على مياه نظيفة خالية من الشوائب وعديمة اللون بعدما كانت ملوثة .

ومن خلال الخصائص المتحصل يمكن استخدام هذه المساند كحوامل لأغشية خزفية وذلك للتقليل من التدفق وللحصول على ترشيح ذو نقاوة أعلى وذلك باستخدام أغشية ميكرونية أو أغشية ميكرونية دقيقة وكذلك يمكن استخدام الاغشية النانومترية .

- [1] M.W. Barsoum , "fundamental of ceramics" , Department of Materials Engineering, Drexel University, USA,p1-8,(1997).
- [2]] W. D. Kingery , H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed,Wiley, New York,p3, (1976).
- [3] R.J.Brook,Ed., "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", Pergamon ,New York,(1991).
- [4] قرفة فتيحة ,تحضير الخزفيات لمختلف التطبيقات : البورسلان و/ أو الخزفيات الحيوية, أطروحة دكتوراه ,جامعة باتنة (2017) .
- [5] W. D. Kingery , H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed,Wiley, New York,p516, (1976).
- [6]] L. Ecraivain, "Technique de l'Ingénieur", A 7290, p 1-23 (1986).
- [7] قشي عبد الكريم , تحضير ودراسة الخزفيات الكثيفة والمسامية المكونة من الأثورثيت إنطلاقا من الكاولان والكالسيت, أطروحة دكتوراه , جامعة قسنطينة (2012) .
- [8] O. Elamri , Mémoire de Master, Université de Ouaragla, Algérie, (2015).
- [9] زنيخري فهيمة تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من مواد أولية محلية, مذكرة الماجستير ,جامعة قسنطينة (2008) .
- [10] بودين بويكر, لوصيف كمال , دراسة وتحضير الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الولسطنائيت, أطروحة دكتوراه ,جامعة قسنطينة (2012) .
- [11] P.A .Dearnley. A Review of metallic , Ceramic and surface-treated metals. Proc Instn Mech Engrs Vol 213 Part H.pp107-135 (1999).
- [12] M. Chaupai, "Technique de l'Ingénieur", A. 2010, p 10-17.5 (1996).
- [13] C. Chaussin et G. Hilly, "Métallurgie", Ed. Dunod, universite du WisconsinMadison, pp. 100-300 (1973).
- [14] حرايز مناد , تحضير وتلييد الخزفيات ذات الأساس كاولان-ألومينا ودراسة خصائصها الفيزيائية والميكانيكية, أطروحة دكتوراه , جامعة باتنة (2010) .
- [15] N. J. Show, R. J. Brook, Structure of grain Coarsening during the sintering of alumina, J.Am. Ceram. Soc. 69 (2) 107-110,(1986).
- [16] B. Boudaira , "Preparation and study of membranes and their supports from ceramic Materials" ,Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2007).

- [17] J. A. Pask and A.P.Tomsia, J. Am. Ceram. Soc, 74 p 2367-73 (1991).
- [18] Y. G. Shi and G. L. Messing , J. Am. Ceram. Soc., p 67-109 ,(1984).
- [19] R. S. Bouynton , “Chemistry and Technology of Lime and limestone”, 1 (1966).
- [20] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D.Ruhlman, “ Introduction to Ceramics”, and 2nd.Ed. John Wiley and sons, New York, p 414-560 (1975).
- [21] H. ABDIZADEH, " Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation des composites duplex " Institut National Des Sciences Applique De Lyon, France (1997).
- [22] F. Bouzerara, " Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie ,pp1-171 (2005).
- [23] D.W.Richerson, Modern Ceramic Engineering, Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
- [24] E. DORRE, and H. HUBNER., "Alumina Processing, Properties and Applications", Springer-Verlag, 329 Pages, Michigan, (1984).
- [25] غويل بوجمعة ,تحضير ودراسة مساند لأغشية انطلاقا من مواد خزفية, مذكرة الماجستير , جامعة باتنة (2010) .
- [26] بلعمري جمال , دراسة خصائص الهيدروكسيأباتات المستخلصة من عظم البقر, مذكرة الماجستير , جامعة فسنطينة (2005) .
- [27] G. Cizron, “Le Frittage”., Institut de Céramique Française, France, p. 25 (1968).
- [28] S. Somiya and Y. Hirata, Am. Ceram. Soc. Bull., 70 (10), (1991).
- [29] Kang, S. L., “Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure” , Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, P. 40-220(2005).
- [30] A. Harabi, " Etude des propriétés physiques et la bioactivité de droxyapatite naturelle" Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2009).
- [31] B. Boudaira , "Preparation and study of membranes and their supports using kaolin (DD2) and CaCO3 "Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [32] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [33] J. P. Marcier, G. Zambelli, W.Kurz, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques, 16, 452,483- 484 (1999).
- [34] Alain Maurel, Technique de l'ingénieur , "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application"., J2796, pp. 1-16, (1988).

- [35] J. Philbert, " Recueil de communication ", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2-16, (1985).
- [36] Jean Denape, Techniques de l'ingénieur: Traité Matériaux non métalliques, " Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques ", A2010 et A 2011, Paris, (1996).
- [37] علاق مريم, جبائلية زينب , تحضير ودراسة خزفيات ذات أساس من الكاولان DD3 بإضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم, مذكرة الماستر, جامعة أم البواقي (2017).
- [38] A. Vatain, " Manuel et Sédimentologie ", Edi. Technip, (1967).
- [39] M. F Ashby et D. R Jones, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143-157 (1991).
- [40] R.J.Brook,Ed., "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", Pergamon - p499, New York, (1991).
- [41] J.M.Berland, et C. Jeury, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau". Document technique N°14, Fonds nationale pour le développement des adductions d'eau.FNDAE, France. (2002).
- [42] L. M Camacho , L.Dumée, J Zhang, J.Li , M. Duke, J. Gomez and S.Gray."Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications".Water 2013, 5, 94-196.
- [43] Joell Bertrand et all ." Génie De Procédés ". TEC. DOC. Lavoisier, (pp 137-200), Paris (1993).
- [44] J. Mllevalle, , P.E. Odendall, and M.R. Wiesner, "Water treatment membrane processes", McGraw-Hill, New York. (1996).
- [45] خرفي خالد ,تحضير ودراسة حوامل خزفية للشرايح انطلاقا من الصلصال والكالسيت,مذكرة الماستر , جامعة بسكرة (2018) .
- [46] I. A. Kartika, " Nouveau procédé de fractionnement des graines de Tournsol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol ", Institut national polytechnique de Toulouse, Cedex 04, p 1-339, (2005).
- [47] كربوع خديجة ,دراسة وتحضير مساند خزفية لأغشية التنقية الميكرونية, مذكرة الماستر , جامعة بسكرة (2016).
- [48] C. Prieur, Industrie Céramique, N° 693, (1976).
- [49] Tamas. Adrian paul, "Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface", thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de Génie Maîtrise en génie civil, Université Laval, .France. (2004).

- [50] Carlos P. Bergmann, Ceramic Membranes Applied in Separation Processes , Universidade de Caxias do Sul Caxias do Sul-RS, Rio Grande do Sul Brazil (2017).
- [51] S. Bousba, "Contribution à modélisation et la simulation du traitement des eaux en utilisant des techniques de séparations membranaires", Thèse de magister, Université de Sétif, Algérie, p 1-19, (2004).
- [52] T. A. Paul, "Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface", thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de Génie Maîtrise en génie civil, Université Laval, France, (2004).
- [53] P.Maarten Biesheul, Henk Verweij., " Design of ceramic membranes supports: permeability, tensil strength,and stress", journal of Membrane Science, 156, pp141-152 (1999).
- [54] S.Vercauteren, J. Luyten, R. Leysen, E.F. Vansant, "Synthesis and characterization of pillared clay membrane", J. of Membrane Science., 119, pp 161-168. (1996)
- [55] S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, D. Cot, A. Larbot, and L. Cot, « Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse à base d'arène granitique », Ann. Chim. Sci.Mat.,25, pp 567-576.(2000).
- [56] N. Elmouden, S. Elghazouali, S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, A Larbot, et al « Nouveaux supports membranaires à base de chamotte d'argile », Ann. Chim. Sci. Mat., 26 (2), pp 5-11(2001).
- [57] P. M. Biecheuvel, V. Breedvel, A. Higler, and H. Veweij, "Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension ", Chemical Engineering Science., 56, pp 3517-3525.(2001).
- [58] F. Bouzerara, A. Hrabi, S. Achour, and A. Larbot, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures", J. Eur. Cer. Soc, 26,p.1663-1671. (2005).
- [59] Jean Louis branlt.," Mémento Technique De L'eau ", Edition du Cinquanteaire , P. 176-220 (1989).
- [60] C. Prieur, Industrie Céramique, N° 693, (1976).
- [61] Alain maurel et al , Technique de l'ingénieur, " Techniques séparatives a` membranes, Considérations théoriques", J 2790, pp. 1-24,(1988).
- [62] M. E. Bouchot, Thèse de doctorat, "Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique ", INSA de Toulouse, p 4-7, (2005)

- [63] J.P. Brun. "Procédés de séparation par membranes. (Transport Techniques membranaires Application)". MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico, p 241, (1989).
- [64] V. J. Violleau, "Demineralisation par electro dialyse en présence d'un complexant application au lactoserum", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p 13-18, (1999).
- [65] J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, Ed Wiley (1974).
- [66] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Willey (2004).
- [67] K.TRAORE, Thèse de Doctorat, " Frittage a' base température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
- [68] زنيخري فهيمة تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من الكاولان وكربونات الكالسيوم, أطروحة دكتوراه, جامعة قسنطينة (2015) .
- [69] Jason A. Griggsa , John C. Watahab, Anil Kishen , J. Eur. Ceram. Soc., pp 353–358, (2003).
- [70] قصراني سعاد ,تحضير ودراسة البورسلان التقني انطلاقا من مواد أولية محلية, مذكرة الماجستير ,جامعة قسنطينة . (2010)
- [71] LI Han-xu, QIU Xiao-shen, Tang Yong-xin, J. Eur. Ceram. Soc., pp 0245–0249, (2008).
- [72] ARNAULT L. , GERLAND M., RIVI `ERE A. , J. Eur. Ceram. Soc., pp 2331 –2345, (2000).
- [73] Mortel H., St. Krebs, K. Pham-Gia., Examining Reaction Kinetics in the Fast Firing of Porcelain in Dependence from Different Raw Materials", cfi /Ber. DKG 77,26, (2000).
- [74] Harabi A, and Davies T. J., Br. Ceram. Trans. J., 97-103, (1995).
- [75] V.C.Farmer ;the infrared spectra of minerals; mineralogical societyed ;London; p331-363;(1974) .
- [76] K. Massoudi Thèse, doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben ali, Maroc (1996).
- [77] A. Boulmoxh, Y. Berredjem, K. Guerfi and A. Gheid. " Kaolin from Djebel Debbagh Mine, Guelma, Algeria". Research Journal of Applied Sciences 2 (4): 435-440, (2007).

ملخص

تمكننا من خلال هذا البحث من تحضير حوامل لأغشية خزفية مكونة أساسا من مواد محلية كالكاولان بنسبة 80% وكربونات الكالسيوم بنسبة 15% إضافة إلى الصلصال بنسبة لا تتجاوز 5% وذلك باستخدام تقنية الاستخراج (البثق) حيث تحصلنا في النهاية على حوامل أنبوبية الشكل والتي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة (1150°C - 1200°C - 1250°C)، حيث تم اختيار الحوامل المعالجة عند 1250°C ومن خلال انعراج الأشعة السينية لاحظنا تشكل عدة أطوار غير أن الطور الغالب كان الأنورثيت والذي يتميز بخصائص مثل مقاومة الاجهاد الحراري كما أنه يمتاز بالصلادة العالية، وتمكننا بواسطة المجهر الالكتروني الماسح من دراسة البنية المجهرية لهذه الحوامل الخزفية حيث وجدنا أنها خالية من العيوب المجهرية كالتشققات في حين أن قطر مسامات هذه المساند قد تصل إلى $20\mu\text{m}$ ، ليتم بعد ذلك دراسة بعض الخصائص الميكانيكية وذلك بإجراء اختبار الثني ذو ثلاثة نقاط ، حيث تم الحصول على خصائص ميكانيكية جيدة ومقبولة مقارنة ببعض المراجع أين قدرت مقاومة الشد ب $\sigma_t = 10 \text{ MPa}$ عند درجة الحرارة 1250°C كما أن إجهاد الثني يقدر ب $\sigma_f = 27\text{MPa}$ ، أما فيما يخص معامل النفاذية فقدّر بحوالي $507901/\text{h.m}^2.\text{bar}$.

وفي نهاية البحث قمنا بتجريب مدى فعالية هذه الحوامل في الترشيح حيث تحصلنا على مياه نظيفة خالية من الشوائب وعديمة اللون بعدما كانت مياه ملوثة.

هذه الحوامل يمكن استخدامها كحوامل للأغشية الميكرونية (Microfiltration) والميكرونية الدقيقة

(Ultrafiltration) وكذا النانومترية (Nanofiltration).

الكلمات المفتاحية: كاولان ، الصلصال ، كربونات الكالسيوم ، مساند ، أغشية ، خصائص ميكانيكية.

Abstract

Preparation and study of supports for ceramic membranes from local raw materials

In this work, the membranes supports have been prepared from local raw materials such as kaolin (80% wt), calcium carbonates (15% wt) and clay (5% wt). These supports were made by extrusion technique in order to obtain tubular supports, the supports prepared from these materials have been sintered at different temperature (1150 C°-1250°C). It has been found that supports sintered at 1250C° had interesting characteristics flexural strength (27 MPa). The water permeability measured is about 50790 l/h.m².bar and an average pore size of about 20µm. The surface morphologies observed through a scanning electron microscope (SEM) are also homogeneous and do not present any macro defects (cracks, etc.). The main phases detected in samples fired at this temperature were: Anorthite, Guehlinite , Mullite etc., These supports were selected to be substrates for the membrane layers used in microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF).

At the end, the waste water has been tested, using these supports were we obtained an uncolrated water.

key words: Kaolin, clay, supports , membranes, calcium carbonates, mechanical properties.