

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohemmed Seddik Bn Yahia –Jijel

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل

Faculté des Sciences exactes et Informatique

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

Département de physique

قسم الفيزياء



رسالة مقدمة لنيل شهادة الماستر

التخصص: فيزياء المواد

من طرف

بورويس أسماء

تحت عنوان

تحضير ودراسة مرشحات خزفية انطلاقا من الكاولان

أعضاء لجنة المناقشة

رئيسا	جامعة محمد الصديق بن يحيى	أستاذة محاضرة	بودريوع وردة
مشرفا	جامعة محمد الصديق بن يحيى	أستاذة محاضرة - ب	مجسم نبيلة
ممتحنا	جامعة محمد الصديق بن يحيى	أستاذة مساعدة - أ	حريش رتيبة

السنة الجامعية: 2021/2020



شكر و عرفان

الحمد لله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله وصحبه أجمعين.

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والإحترام إلى استاذتي الفاضلة **مجمم نبيلة** على دعمها المتواصل لي وتوجيهاتها الهادفة ونصائحها القيمة وعلى كل وقت وجهد مبذول في متابعة هذا العمل وعلى سعة الصدر ورحابة النفس واحترامها وتواضعها خلال تأطير هذا العمل.

وأقدم بشكري الجزيل إلى الأساتذة الكرام أعضاء لجنة المناقشة **بودريو عوردة** و **حريش رتيبة** على موافقتهم والمشاركة في لجنة المناقشة. كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل وإن كان هذا لا يكفي إلى الأستاذة الفاضلة **بودريو عوردة** والأستاذة **بولعناصر سعاد** على مساعدتهم المطلقة وكذا إرشاداتهم ونصائحهم القيمة والمعلومات التي لم يبخلوا بها علينا في انجاز هذا البحث.

كما لا أنسى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

أسماء.

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين
اهدي هذا العمل إلى:

من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات ، إلى أعلى إنسان
في الوجود أُمي الحبيبة.

إلى من عمل بكد في سبيلي وأوصلني إلى من أنا عليه أبي الكريم أدامه الله
لي.

إلى إخوتي وأخواتي: وليد، شيماء، أمينة، أيمن، وحببتي نورهان.

إلى من كان لي سندا وعونا خطيبي العزيز أمين.

إلى من رافقتني في هذا العمل خولة.

أسماء.

الفهرس

1.....مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات والمرشحات

2.....مقدمة

2.....I- الخزفيات

2.....I-1- تعريف الخزفيات

3.....I-2- أنواع الخزفيات

3.....I-2-1- الخزفيات التقليدية

3.....I-2-2- الخزفيات التقنية

3.....I-3- طبيعة الخزفيات

3.....I-3-1- البنية البلورية

3.....I-3-2- البنية المجهرية

4.....I-4- خصائص عامة عن الخزفيات

4.....I-4-1- الخصائص الكيميائية

4.....I-4-2- الخصائص الحرارية

4.....I-4-3- الخصائص الميكانيكية

5.....I-4-4- الخصائص الكهربائية

5.....I-4-5- الخصائص الضوئية

5.....I-5- الكاولان

5.....I-5-1- تعريف الكاولان

- 6.....I-5-2- اماكن تواجد الكاولان
- 6.....I-5-3- خصائص الكاولان
- 6.....I-5-3-1- البنية البلورية
- 7.....I-5-3-2- الفراغات
- 7.....I-5-3-3- الخصائص الفيزيائية
- 7.....I-5-3-4- الخصائص الكيميائية
- 8.....I-5-4- التحولات الحرارية للكاولان
- 9.....I-6- كربونات الكالسيوم
- 9.....I-6-1- تعريف كربونات الكالسيوم
- 10.....I-6-2- خصائص كربونات الكالسيوم
- 10.....I-6-2-1- الخصائص الفيزيائية
- 10.....I-6-2-2- الخصائص الميكانيكية
- 10.....I-6-2-3- الخصائص الكيميائية
- 11.....I-6-3- بعض الإستخدامات لكربونات الكالسيوم
- 11.....I-7- أكسيد الزركونيوم
- 11.....I-7-1- تعريف أكسيد الزركونيوم
- 11.....I-7-2- خصائص أكسيد الزركونيوم
- 11.....I-7-2-1- البنية البلورية
- 12.....I-7-2-2- الخصائص الميكانيكية والحرارية
- 13.....I-7-3- تطبيقات أكسيد الزركونيوم
- 13.....I-8- أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

- 13.....I-8-1- إختيار ودراسة المسحوق
- 13.....I-8-2- تحضير المسحوق
- 13.....I-8-3- الإضافات العضوية
- 14.....I-8-4- التشكيل
- 14.....I-8-5- التليد
- 14.....I-8-6- التحسين والإتقان
- 15.....I-9- المرشحات (الأغشية)
- 15.....I-9-1- تعريف الشرائح (الأغشية)
- 16.....I-9-2- تعريف الترشيح
- 16.....I-10- تصنيف الشرائح
- 16.....I-10-1- تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل
- 16.....I-10-1-1- الشرائح المسامية
- 17.....I-10-1-2- الشرائح المنعدمة المسامية
- 17.....I-10-1-3- شرائح (أغشية) التبادل الأيوني
- 17.....I-10-2- تصنيف الشرائح حسب بنيتها
- 17.....I-10-2-1- الشرائح المتناظرة(المتجانسة)
- 18.....I-10-2-2- الشرائح الغير متناظرة
- 18.....I-10-2-3- الشرائح المركبة
- 19.....I-10-2-4- الشرائح الليفية المجوفة
- 19.....I-10-3- تصنيف الشرائح حسب الشكل
- 19.....I-10-3-1- الشرائح المستوية

20.....	I-10-3-2- الشرائح الحلزونية
20.....	I-10-3-3- الشرائح الأنبوبية
20.....	I-10-3-4- الشرائح الليفية المجوفة
21.....	I-11- مستويات الترشيح
21.....	I-12- أنواع الترشيح
21.....	I-12-1- الترشيح المباشر
22.....	I-12-2- الترشيح المماسي
22.....	I-13- بعض مميزات الترشيح
22.....	I-13-1- عتبة القص
23.....	I-13-2- النسبة الانتقائية
23.....	I-13-3- المسامية
23.....	I-13-4- النفاذية
23.....	I-13-5- مقاومة الشريحة

الفصل الثاني : دراسة المواد الأولية

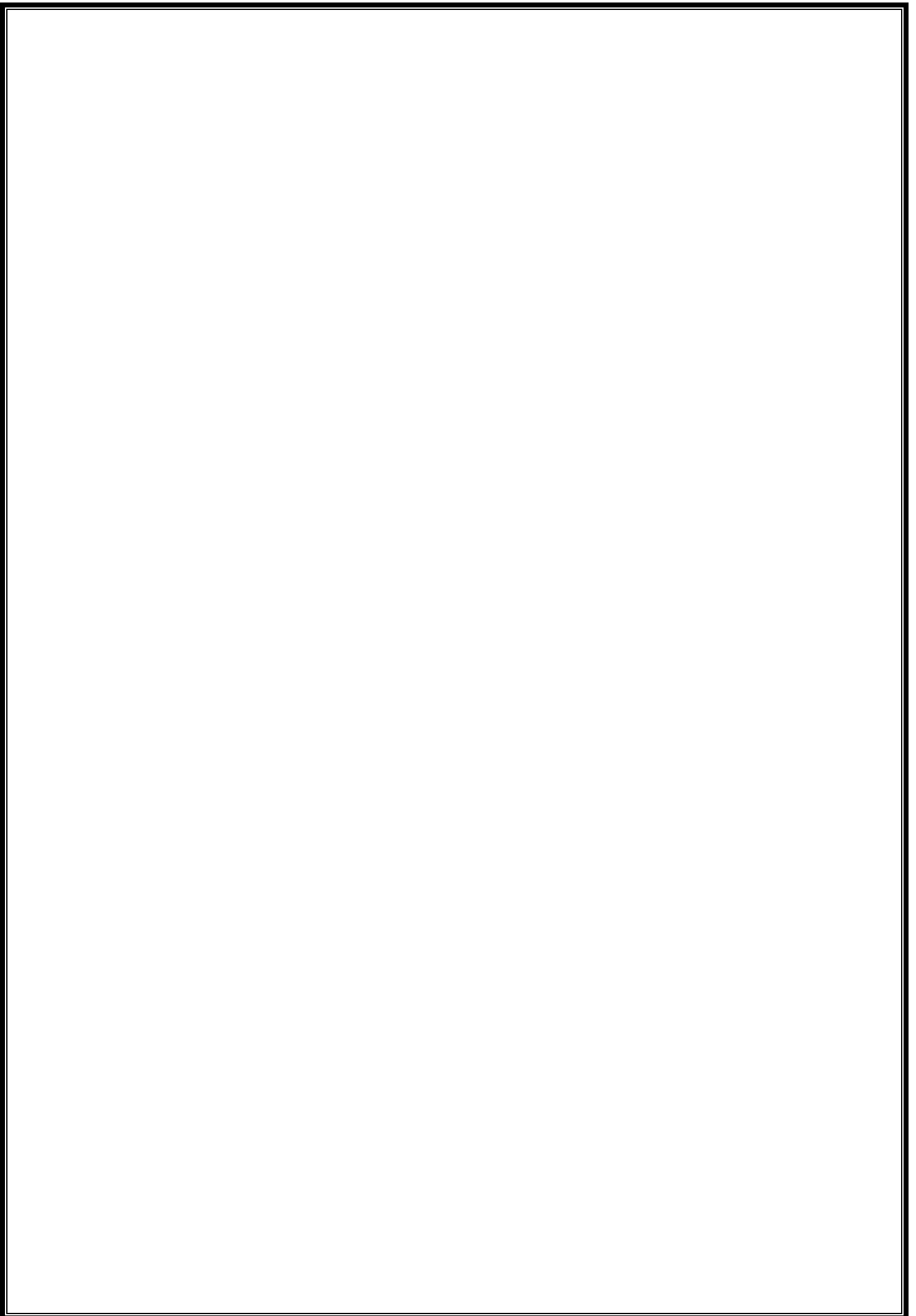
24.....	مقدمة
24.....	II-1- الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية
24.....	II-1-1- إنعراج الأشعة السينية
25.....	II-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
25.....	II-2- الأجهزة المستعملة

- 25.....II-2-1- جهاز السحق التقليدي
- 26.....II-2-2- الغربال
- 26.....II-2-3- الميزان الحساس
- 26.....II-2-4- الخلاط الكهربائي
- 27.....II-2-5- الفرن
- 27.....II-2-6- القدم القنوية
- 28.....II-2-7- جهاز اختبار الثني
- 28.....II-2-8- جهاز اختبار النفاذية
- 29.....II-3- دراسة المواد الأولية
- 29.....II-3-1- الكاولان DD3
- 29.....II-3-2- التحليل الكيميائي للكاولان (DD3)
- 30.....II-3-3- انعراج الأشعة السينية
- 30.....II-3-4- التحليل بالأشعة تحت الحمراء TFIR

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

- 33.....مقدمة
- 33.....III-1- تحضير المساند الخزفية
- 35.....III-2- دراسة المساند المحضرة
- 35.....III-2-1- إختبار النفاذية
- III-2-1-1- دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط والزمن ودرجة الحرارة التي تمت عندها معالجة المساند الخزفية
- 35.....

36.....	III-2-1-2- حساب معامل النفاذية
38.....	III-2-3- إختبار المقاومة الميكانيكية
38.....	III-2-3-1- إختبار الثني ذو ثلاثة نقاط
39.....	III-2-4- دراسة الاستقرار الكيميائي للمسند
42.....	III-3- تحضير شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم
44.....	III-3-1- إختبار النفاذية
44.....	III-3-1-1- دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط
45.....	III-3-1-2- حساب معامل النفاذية
47.....	III-3-2- دراسة تأثير المعالجة الحرارية على معامل النفاذية
48.....	III-4- إختبار الترشيح
52.....	خلاصة عامة
53.....	المراجع



مقدمة عامة

استعملت الخزفيات منذ القدم في العديد من الصناعات الخزفية، ومع مرور الزمن كثر الاهتمام بهذه المواد لتوفرها وتوسع انتشارها وسهولة الحصول عليها، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف المجالات الصناعية ولم تعد تقتصر على المفهوم التقليدي لتشمل عدة مجالات لاستخدامها والتي نذكر منها: منتجات بيئية تخص تصفية المياه، إنتاج المواد العازلة، المنتجات الكهربائية والمنتجات الطبية وغيرها من الإستعمالات.

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 لازماً إيجاد حلول تقضي على هذه المشكلة بطريقة أو بأخرى، ومن بين هذه الحلول السعي لمعالجة المياه الملوثة.

إن من أهم أساليب معالجة المياه الملوثة عملية الترشيح، فهناك المرشحات العضوية، المعدنية والخزفية، وبالنظر لتعقيد وكلفة المرشحات المعدنية والعضوية اتجهت الأبحاث نحو المواد الغير مكلفة، فظهرت المرشحات الخزفية المسامية والتي من أهم ميزاتنا الاستقرار الكيميائي والميكانيكي الكبير وتحملها لدرجات حرارة عالية، غير أن عملية تحضيرها تتطلب عناية وجهد كبيرين، وبالتالي تعتبر أداة فعالة في تنقية المياه وإنتاج مياه الشرب.

يهدف هذا البحث إلى تحضير ودراسة مرشحات خزفية انطلاقاً من مواد أولية تتمثل في مادة الكاولان DD3 و كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ بالإضافة إلى ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 .

تم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاثة فصول: حيث سيتم التطرق في الفصل الأول إلى دراسة عموميات حول الخزفيات، أهم خصائصها، بالإضافة إلى دراسة خصائص المواد الأولية وخاصة الكاولان وكربونات الكالسيوم المستخدمة في تحضير المساند، كذلك سيتم التطرق إلى عموميات حول المرشحات ومختلف أصنافها بالإضافة إلى بعض مميزاتنا. أما الفصل الثاني فسيتم تخصيصه لدراسة المواد الأولية المستعملة وكذلك التعرف على بعض تقنيات التحليل المتبعة بالإضافة إلى بعض الأجهزة المستخدمة في تحضير العينات الخزفية.

أما الفصل الثالث فهو متعلق بتحليل ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها من هذه الدراسة وكذا بعض التطبيقات.

الفصل الأول

يتناول هذا الفصل:

- عموميات حول الخزفيات:
 - تعريف الخزفيات وكذا طبيعتها
 - أنواع الخزفيات وأهم خصائصها
- دراسة مرجعية للمواد الأولية المستعملة
- عموميات حول المرشحات (الأغشية):
 - تعريف الأغشية
 - بعض خواص الأغشية ومبدأ عملها
 - أشكال الأغشية وأنواعها
 - بعض تطبيقات الأغشية

مقدمة

إن كلمة خزف أو سيراميك مشتقة من الكلمة اليونانية كيراميكوس (Kiramicos) والتي تعني المعالجة الحرارية للمواد الأولية الصلصالية (لا عضوية ولا معدنية) للحصول في النهاية على مادة صلبة [1].

عرف الخزف منذ القدم وأختصر استعماله في الحاجيات اليومية للإنسان، ويتطور الإنسان تطورت متطلباته مما أدى إلى تطوير كل ما هو حوله من بينهم الخزفيات. ففي الأونة الأخيرة، أثبتت الدراسات العلمية و الأبحاث المتعددة أن الخزفيات لها خصائص مميزة، فزيادة على استقرارها الكيميائي وكونها صديقة للبيئة فهي أيضا هشة، مقاومة للتشوه ولها قيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة بالمعادن، كما تصنف الخزفيات على أنها أجسام عازلة كهربائيا. هذه الخصائص أهلتها بأن تكون لها تطبيقات واسعة في مجال الإلكترونيات، المجال الصحي و مجال التنقية [1].

I- الخزفيات

I-1- تعريف الخزفيات

تعرف الخزفيات من الناحية التقليدية على أنها فن صناعة الفخار، تعتمد على خاصية تحويل الغضار إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل وذلك عند مزجها بكمية من الماء ويتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية للحصول على مادة صلبة [2]. بينما من الناحية الحديثة فهي مواد صلبة مصنعة غير معدنية وغير عضوية، يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية التي تؤدي الى تحسين بعض خصائصها [3]، وأهم ميزة تمتاز بها هي الخاصية البلاستيكية أي أنها قابلة للتشكيل [4]. ولقد عرفها كنيجري تعريفا موسعا حين قال "هي علم وفن صنع واستخدام المادة الصلبة التي تكون لا عضوية ولا معدنية" [5].

I-2- أنواع الخزفيات

I-2-1- الخزفيات التقليدية

وهي عبارة عن مركبات سيليكاتية، يتم الحصول عليها عن طريق مزج الغضار أو الصلصال مع الماء لتعطي عجينة لدنة سهلة التشكيل تصبح صلبة غير قابلة للتغير بعد معالجتها حرارياً [6].

I-2-2- الخزفيات التقنية

هي مادة غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها في درجات حرارة مرتفعة ، تكون مخصصة للتطبيقات الصناعية ، وهناك عدة أنواع من الخزف التقني من بينها الخزفيات السيليكاتية والأوكسيدية واللاأوكسيدية، وتعتبر الخزفيات السيليكاتية من أقدم الأنواع التي صنعها الإنسان ، وهي تصنع أساساً من المواد الخام جنباً إلى جنب مع الألومينا مثل سيليكات الألومنيوم، أما الأوكسيدية فهي تتكون أساساً من أكاسيد معدنية مثل أكسيد الزركونيوم، والنوع الآخر اللاأوكسيدية والتي تتشكل من المواد المصنوعة من مركبات الكربون والنيتروجين والسيليكون مثل كربيد السيليكون أو نيتريد الألومنيوم [6].

I-3- طبيعة الخزفيات

I-3-1- البنية البلورية

إن بنية الخزفيات جدّ متعددة أبسطها إحتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي وأغدها خزفيات على شكل مركب مكون من تجاور لعدة أطوار شكلت عند درجات الحرارة العالية [2].

I-3-2- البنية المجهرية

تكون عادة على شكل تجمعات لحبيبات صغيرة لا تتعدى عموماً 1 من الميكرومتر تفصل بينها الحدود الحبيبية. الخزفيات لا تخلو من الفراغات المنتشرة سواء كانت مفتوحة أو مغلقة في كامل حجم المادة وهذا حسب نوعية الأطوار المشكلة لها ودرجة حرارة معالجتها كما ترتبط البنية المجهرية بنقاوة المواد الأولية وطرق تحضيرها [7].

I-4- خصائص عامة للخزفيات

I-4-1- الخصائص الكيميائية

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية أيونية و تكافؤية أو تكون ذات طبيعة مشتركة وهي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة وتلعب دورا اساسيا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية [7].

الجدول (I-1) : طاقة روابط بعض المواد [8].

الرابطة	C-Si	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.3	4.6	4.55	3.6

I-4-2- الخصائص الحرارية

تتمثل في الناقلية الحرارية الضعيفة ومعامل التمدد الحراري الصغير وكذا درجة حرارة الإنصهار العالية [9] . تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية فهي مقاومة لدرجات حرارة عالية تصل لأكثر من 2000°C [10].

الجدول (I-2): درجة إنصهار بعض الخزفيات [11].

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiN	SiO ₂
درجة الإنصهار (°C)	2070	2640	2625	2925	1700

I-4-3- الخصائص الميكانيكية

إن معظم الخزفيات هشة ومقاومة للتشوه لإمتلاكها معاملات مرونة كبيرة مقارنة بالمعادن ، ويعود ذلك إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية لبعضها البعض فهي مواد قصفة [12]. وتمتاز كذلك بالصلادة العالية [7].

I-4-4- الخصائص الكهربائية

تصنف الخزفيات إلى ثلاث فئات: مواد عازلة ونصف ناقلية وأخرى ناقلية ضمن شروط معينة، لكن عموماً تصنف الخزفيات كنواقل رديئة وعازلة كهربائياً مقارنة بالمعادن وذلك بسبب طبيعة الروابط أين تكون جميع الإلكترونات مقيدة (غياب الإلكترونات الحرة) [13].

I-4-5- الخصائص الضوئية

أيونات المعادن لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات ، فمثلاً الألومين أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالوردي بوجود نسبة ضئيلة جداً من Cr_2O_3 [14].

I-5- الكاولان

I-5-1- تعريف الكاولان

الكاولان إسم إشتق من مدينة صينية، أين تم إستخراج هذه المادة لأول مرة وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البورسلان، والكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو غضار في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية وهذا بسبب تواجد المواد العضوية بها ، كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيرها أو تفتيتها، صيغتها الكيميائية هي $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ، الجزء الأساسي المكون لها وهو الجزء المتبلور والذي يعرف بالكاولينيت (أو سيليكات الألمنيوم) ، ووزنها المولي 258 g/mol ، كتلتها الحجمية النظرية 2.6 g/cm^3 [12].

يحتوي الكاولان على 39.5% وزناً من Al_2O_3 و 46.6% من SiO_2 و 13.9% من H_2O . والكاولان ذات النوع الجيد تحتوي على 5.48% وزناً من Al_2O_3 ولكن هذه النسبة ناخرة الوجود في الطبيعة لأنه في غالب الأحيان توجد شوائب في المادة وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل : Fe_2O_3 و MnO و CaO و Na_2O و K_2O . كما توجد بها مواد عضوية والتي تزول بتسخين الكاولان إلى درجات حرارة معينة [12].

والكاولان تعتبر من الأنواع المعدنية التي لها أهمية كبيرة للحراريات وتعتبر عنصراً أساسياً لأكثر الفخاريات المستعملة في الصناعات الخزفية [12].

I-5-2- أماكن تواجد الكاولان

يتوفر الكاولان بكثرة في جميع أنحاء العالم بحيث نلاحظ أن العناصر المشكلة للتركيبية الكيميائية الأساسية لهذه المادة ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) هي الأكسجين (O) و الألمنيوم (Al) والسيليكون (Si)، والمعروف عن هذه العناصر أنها تشكل أربعة أخماس من القشرة الأرضية لهذا فإن مادة الكاولان منتشرة بكثرة [1].

I-5-3- خصائص الكاولان

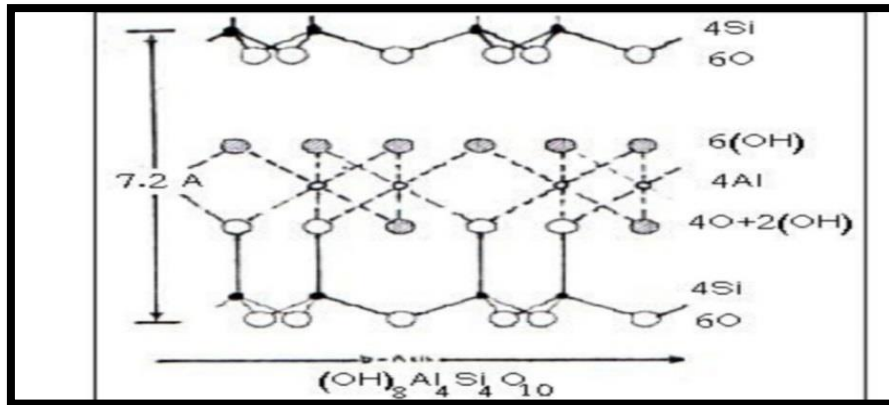
I-5-3-1- البنية البلورية

الكاولان عبارة عن طبقات تتماسك مع بعضها البعض بقوة. والأشكال الناتجة للبلورات هي غالبها صفائح سداسية مجهرية تعكس البنية الذرية للمادة [16] ، ويتبلور الكاولان في النظام ثلاثي الميل والسداسي، أبعاده تتغير بين $0.3\mu m$ و $10\mu m$ في القطر أما بالنسبة للسمك فيتغير من $0.05\mu m$ إلى $2\mu m$ [13].

تتكون الصفائح عن طريق تجمع طبقات ثمانية الوجوه لعنصر الألمنيوم (Al) الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السيليكون [16]، حيث تحتل أيونات الهيدروكسيد (OH^-) رؤوس الثمانيات الغير مرتبطة برباعي وجوه السيليكون، كما يمكن أن تتبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل ، والشكل (I-1) يوضح ذلك. أبعاد الشبكة البلورية للكاولان هي:

$$a=5.119A^\circ \quad b=8.93A^\circ \quad c=7.391A^\circ$$

$$\alpha=91.6^\circ \quad \beta=104.8^\circ \quad \gamma=89.9^\circ$$



الشكل (I-1): البنية البلورية للكاولينيت [17].

I-2-3-5-الفراغات

إن الكاولان في حالتها الطبيعية لا يمكن أن تكون لها كثافة مساوية إلى الكثافة النظرية بل توجد بها فراغات بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي ، ونسبة الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجد ه وهي لا تفوق 20% ولا تقل عن 2% من الحجم الكلي [18].

I-5-3-3- الخصائص الفيزيائية

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°C. كما أنها مقاومة جيدا للإجهاد الحراري.

من أهم خصائص الكاولان الفيزيائية يمكن ذكر ما يلي [19]:

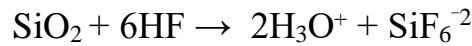
- معامل التمدد الخطي (20°C - 700°C) = (K⁻¹) (5×10⁻⁶ - 7×10⁻⁶).
- مقاومة الثني (kg/cm³) (50-210).
- مقاومة الإنضغاط (kg/cm³) (1050 – 4220).

I-5-3-4- الخصائص الكيميائية

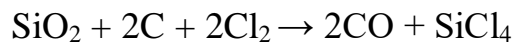
تعتبر الكاولان مركبا كيميائيا ، ومن أهم خصائصها تفككها بارتفاع درجة الحرارة لتعطي الميليت وأكسيد السيليكون بشكل حر ذو طور كريستوباليت [7] وفق المعادلة الكيميائية التالية:



ولا تؤثر عليه الأحماض عدى حمض الفلور (HF) الذي يتفاعل مع أكسيد السيليكون SiO₂ وفق المعادلة التالية [19]:

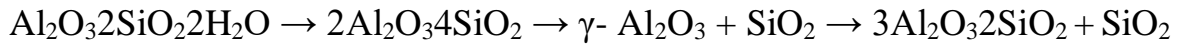


كما أن أكسيد السيليكون يتأثر عند درجات الحرارة العالية وهذا بفضل الفعل المرافق للكربون وذلك وفق المعادلة التالية [19]:



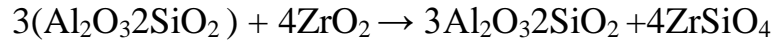
I-5-4- التحولات الحرارية للكاولان

بينت معظم الدراسات التي أجريت على الكاولان بانها تمر بسلسلة من التفاعلات خلال مراحل المعالجة الحرارية كما هو موضح في منحنى التحليل الحراري التفاضلي الشكل (I-2) [20]، تبدأ مادة الكاولان في إخراج ماء الرطوبة عند 100°C ، ثم إخراج الماء المتبلور ابتداء من حوالي 450°C وليعطي ما يعرف بميتاكاولان. عند حوالي 980°C يحدث تحول السبينال لتعطي في النهاية طور الميليت وأكسيد السيليسيوم (كريستوباليت) ، يمكن ان نلخص هذه التحولات وفق المعادلة أدناه. يعتبر طور الميليت الناتج من أفضل المواد الخزفية من حيث الإستقرار الكيميائي ومقاومة التآكل في درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة، كما يتميز بدرجة حرارة انصهار عالية تجعل منه مادة حرارية بإمتياز [14].

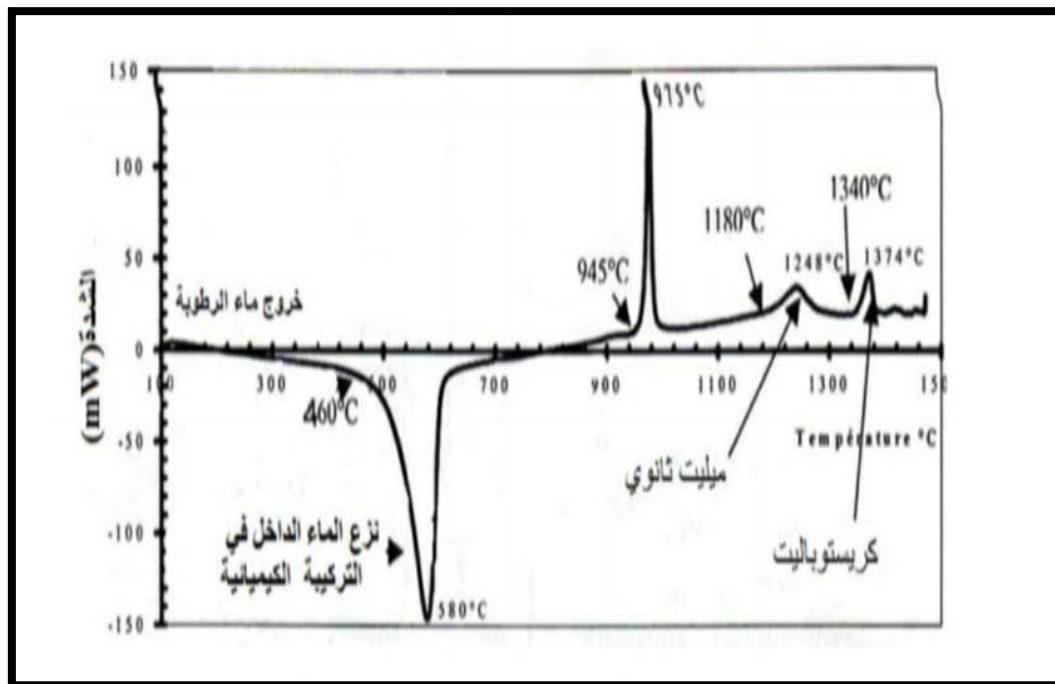


(كاولينيت) (ميتاكاولان) (سيليكاسبينال) (كريستوباليت+ميليت)

تتفاعل الكاولان DD3 مع أكسيد الزركونيوم وفق المعادلة التالية:



يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأي تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد [14].



الشكل (I-2): منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان [20].

I-6- كربونات الكالسيوم

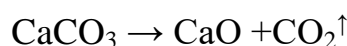
I-6-1- تعريف كربونات الكالسيوم

تتواجد كربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم، وهي تأخذ اللون الأبيض في حالتها النقية وصيغتها الكيميائية CaCO_3 ووزنها المولي ($M=100.1 \text{ g/mol}$) وكتلتها الحجمية النظرية تقدر بحوالي 2.71 g/cm^3 [21].

إن درجة نقاوة CaCO_3 الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل نسبة الكربونات الى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية، أما المتبقية 2% فهي عبارة عن أكاسيد أخرى والتي نذكر منها Al_2O_3 ، Fe_2O_3 و SiO_2 [21].

توجد بصورة نقية في معدن الكالسييت وإن نسب مكونات الكالسيوم هي ($43.97\% \text{CO}_2$ و $56.03\% \text{CaO}$)، وتتحلل كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة 900°C [22].

ويصاحب عملية التحلل فقدان في الوزن مقداره 44% نتيجة تحرر غاز CO_2 وينتج كذلك أكسيد الكالسيوم CaO [22] وفق المعادلة التالية:

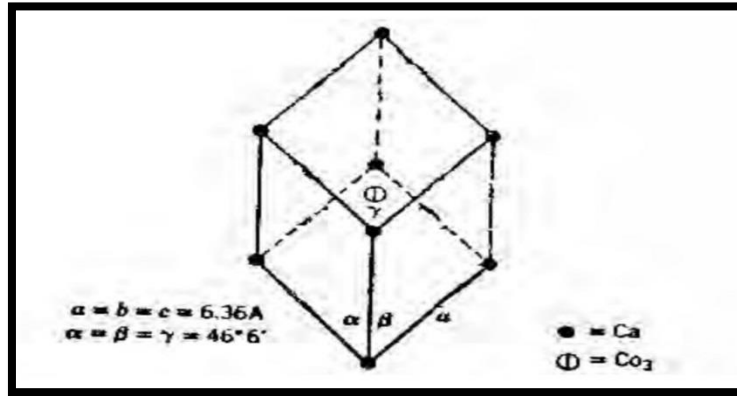


I-6-2- خصائص كربونات الكالسيوم

I-6-2-1- الخصائص الفيزيائية

إن الكشف بواسطة الأشعة السينية يبين أن بنية الكلس الحجري (CaCO_3) سداسي موشوري (شبكة ثلاثية متساوية الحرف) تتوزع فيها ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح وجزيئات CO_3 بمركزه [21] حسب الشكل (I-3)

في وجودها الطبيعي لا يمكن أن تكون كثافتها تساوي الى الكثافة النظرية، بل تتواجد بها فراغات بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي، نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدتها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي [21].



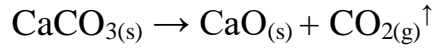
الشكل (I-3): بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم [21].

I-6-2-2- الخصائص الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية، بحيث تقدر مقاومتها ما بين 80 N/m^2 و $190 \mu \text{N/m}^2$ ، معامل تمددها ضئيل جدا وهذا لغاية درجة تساوي 300°C بحيث يقدر بحوالي $5 \times 10^{-6} \text{ m}^\circ \text{C}$ ، بينما معامل يونغ يتراوح ما بين $(2.2-8.48) \times 10^4 \text{ N/m}^2$ [23].

I-6-2-3- الخصائص الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا لهذا فإستعمالاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية ومن أهم خصائصها الكيميائية تفككها بارتفاع درجة الحرارة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [23]:



I-6-3- بعض استخدامات كربونات الكالسيوم

تعمل كربونات الكالسيوم على تحسين بعض الخواص الفيزيائية للمواد ، حيث تجعلها مقاومة للتشوه مع إعطائها مظهرا خارجيا جيدا وكذلك الملمس، وهذا ما أدى الى توسع مجالات استعمالها فأصبحت تستخدم في أغراض كثيرة منها: صناعة الخزف، صناعة الزجاج، صناعة الحديد والصلب، صناعة اللدائن وصناعة الورق [24].

I-7- أكسيد الزركونيوم

I-7-1- تعريف أكسيد الزركونيوم

يعود أصل كلمة الزركونيوم الى Zargon (ذهبي اللون) التي اشتقت من كلمتين فارسيتين zar (ذهب) و gun (اللون) وتم اكتشافها من قبل الكيميائي الألماني Martin Heinrich Kalproth عام 1789 [25].

وهو مسحوق ثقيل أبيض اللون عديم الرائحة ويستخدم في العديد من المجالات نذكر منها : الطب ومستحضرات التجميل وكذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية ، كما يعد من أكثر المواد الخزفية التي جرت عليها الأبحاث [25].

يوجد أكسيد الزركونيوم في الطبيعة بنسبة نقاوة تقدر بحوالي 80% رمزه الكيميائي ZrO_2 ، كتلته المولية تقدر ب 132.273 g/mol وكتلته الحجمية ب 5.89 g/cm³ ودرجة حرارة انصهاره $T = 2680^{\circ}\text{C}$ لكن تنخفض بوجود مركبات مستقرة كيميائيا [14].

I-7-2- خصائص أكسيد الزركونيوم

I-7-2-1- البنية البلورية

يكون لأكسيد الزركونيوم بنية بلورية أحادية الميل عند درجة الحرارة العادية ويبقى مستقرا إلى غاية درجة حرارة 1170°C ، ويحدث تحول في البنية عند زيادة درجة الحرارة، بحيث في درجة حرارة ما بين 1170°C و 2370°C يتحول الى نظام بلوري رباعي، بينما يتحول إلى نظام بلوري مكعب عند درجة حرارة 2370°C حتى درجة الإنصهار 2680°C [6].

يكون التحول من البنية الرباعية الى البنية الأحادية الميل أثناء التبريد مصحوبا بزيادة في الحجم تتراوح بين 5% و 9% مما يؤدي الى حدوث اجهاد كبير على البلورة وبالتالي يسبب تشققات لهذه الأخيرة [21].

I-7-2-2- الخصائص الميكانيكية والحرارية

يعتبر أكسيد الزركونيوم من أهم المواد الحرارية حيث تتجاوز درجة حرارة ذوبانه 2680°C ، ويتميز أيضا بصلابته العالية ومقاومته للشد التي تتجاوز 150MPa معامل تمدده الحراري مرتفع يتزايد بارتفاع درجة الحرارة وناقليته الحرارية ضعيفة. تنخفض درجة ذوبان أكسيد الزركونيوم بإضافة CaO أو MgO أو Y_2O_3 ... [26].

الجدول (I-3): أهم الخصائص الميكانيكية والحرارية لأكسيد الزركونيوم [26].

الخاصية	القيمة
الصلادة	8 الى 8.5
مقاومة الشد (MPa)	150
معامل يونغ (kg/cm^2)	1.72×10^6
معامل التمدد الحراري (k^{-1})	$(7.5-13) \times 10^{-6}$
حالة بنية مكعبة	
درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	2680
درجة التبخر ($^{\circ}\text{C}$)	3730
الناقلية الحرارية ($\text{cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$)	
- عند 200°C	0.0047
- عند 550°C	0.0044
- عند 750°C	0.0042

I-7-3 تطبيقات أكسيد الزركونيوم

يستعمل أكسيد الزركونيوم في العديد من المجالات من بينها [27]:

- صناعة الصفائح الخزفية.
- قوالب الصّب (القولبة).
- أجهزة التسخين الى درجة حرارة عالية.
- النواقل الأيونية مثل مضخة الأكسجين (O₂).
- التبطين اللاحراري.

I-8-1 أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

تمر عملية تحضير وإنتاج قطعة خزفية قابلة للإستعمال بعدة مراحل ضرورية كما هو موضح في الشكل (I-4)، وتعتمد في ذلك على تقنيات معينة نظرا لما تتميز بها من خصائص ميكانيكية وحرارية قوية ، ومن أهم مراحل هذه العملية:

I-8-1-1 إختيار ودراسة المسحوق

إن عملية إختيار ودراسة مسحوق المادة الأولية مهمة للغاية فخصائص ومميزات المسحوق هي التي تتحكم في نوعية القطعة الخزفية، حيث تتعلق دراسة المساحيق بنوعية الإستخدام وتعتمد على قياس الكثافة وأبعاد الحبيبات وكذلك تركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية [28].

I-8-2-1 تحضير المسحوق

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية ومجانستها للحصول على مسحوق مثالي ذو حبيبات صغيرة عديمة التكتل ذات أشكال منتظمة [29].

I-8-3-1 الإضافات العضوية

تكمن أهمية هذه المرحلة لكونها مسؤولة عن الزيادة في جودة القطعة الخزفية ، وذلك لوجود مواد تحمي العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية وتسمى بالمواد الملدنة [28].

I-8-4- التشكيل

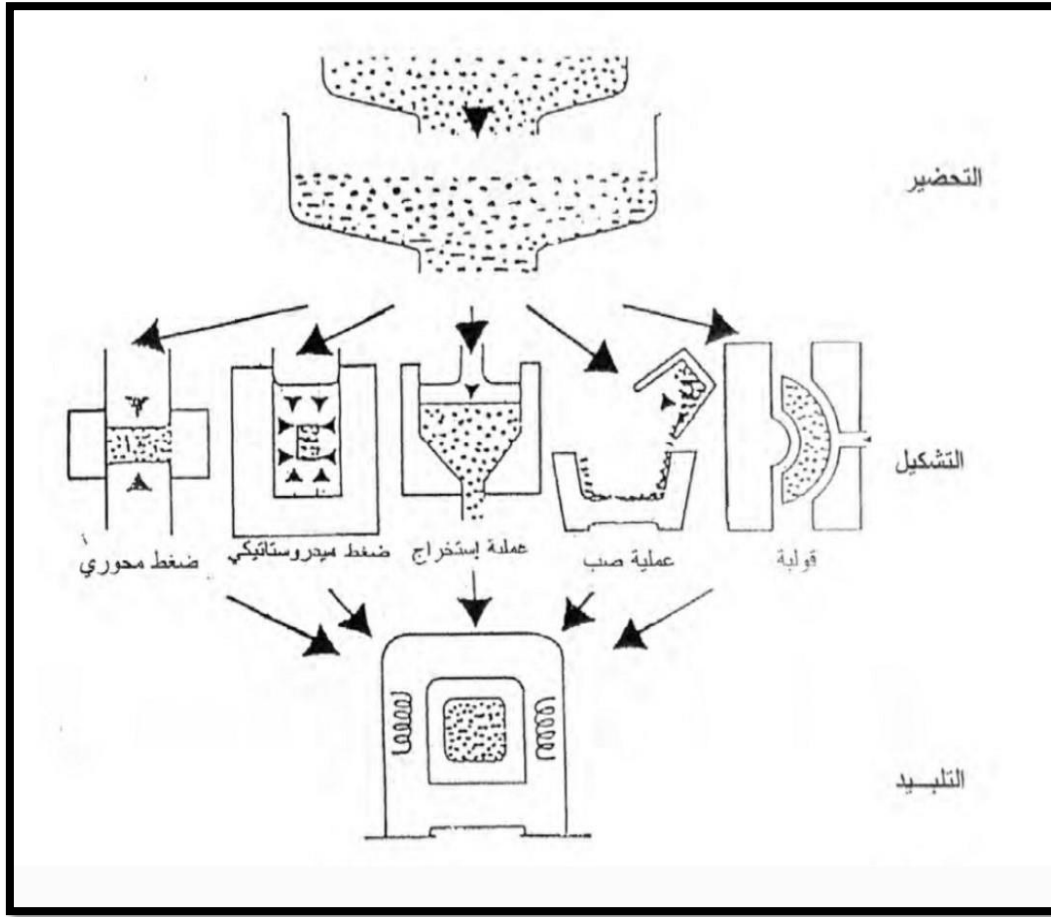
وهو إعطاء المسحوق الأولي شكلا نهائيا خاصا بالقطعة الخزفية، ويعتبر مرحلة مهمة لأن العيوب التي تظهر لا يمكن ازالتها خلال عملية التلييد ، لذا يجب إعطاء عناية خاصة بهذه المرحلة ومن بين الجوانب التي يجب مراعاتها نذكر مثلا: درجة نعومة السطح ، القوة الميكانيكية وأبعاد وكثافة العينة. توجد عدة طرق لتشكيل قطعة خزفية نذكر منها تقنية الكبس المحورية ، عملية الصب ، طريقة الكبس الكهروستاتيكي وطريقة الإستخراج [17].

I-8-5- التلييد

يعتبر التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات حيث تتحول فيها العينات المشكلة من مسحوق مضغوط غير متماسك الى مادة صلبة و صلدة [3].

I-8-6- التحسين والإتقان

تتم هذه العملية بعد التلييد بحيث تتحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية، و يصبح من غير الممكن تغيير شكلها لكن يمكن التحسين في سطحها مثلا وهذا باستعمال أدوات مناسبة [3].

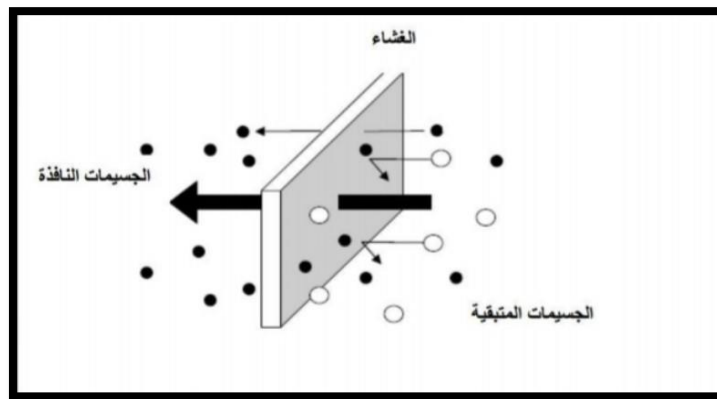


الشكل (I-4): أهم مراحل تحضير قطعة خزفية [19].

I-9- المرشحات (الأغشية)

I-9-1- تعريف الشرائح (الأغشية)

الشريحة هي عبارة عن غشاء مادي رقيق جدا، يمكن أن تكون على شكل طبقة بيولوجية أو على شكل طبقة محضرة من مادة عضوية أو غير عضوية تسمح بمرور أو إيقاف جزيئات عالقة أو منحلة بصفة انتقالية تحت تأثير قوى فعالة كما هو موضح في الشكل (I-5). تتميز الشريحة بشكل أساسي بميزتين أساسيتين و هما متوسط قطر المسامات و عتبة القص [17].



الشكل (I-5): رسم توضيحي لشريحة [14].

I-9-2- تعريف الترشيح

الترشيح هو إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ (طبقة رقيقة) أو طبقة ذات فتحات صغيرة ولديه عدة تطبيقات صناعية مثل: الصناعة الكيميائية، معالجة المياه... الخ. إن الهدف من الترشيح هو الحصول على سوائل نقية خلال زمن قصير و بكلفة منخفضة [17].

I-10- تصنيف الشرائح

يمكن تصنيف الشرائح كما هو موضح في الشكل (I-6) حسب: آلية الفصل، بنيتها، شكلها أو الطبيعة الكيميائية.

I-10-1- تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل

I-10-1-1- الشرائح المسامية

هي عبارة عن غشاء مسامي، يعمل على توقيف أو تمرير الجزيئات ذات الكتل والأحجام المختلفة، وذلك تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج في التركيز أو الجهد... الخ [14].

وتصنف أنماط الترشيح بواسطة الشرائح المسامية حسب قطر المسامات الى [14]:

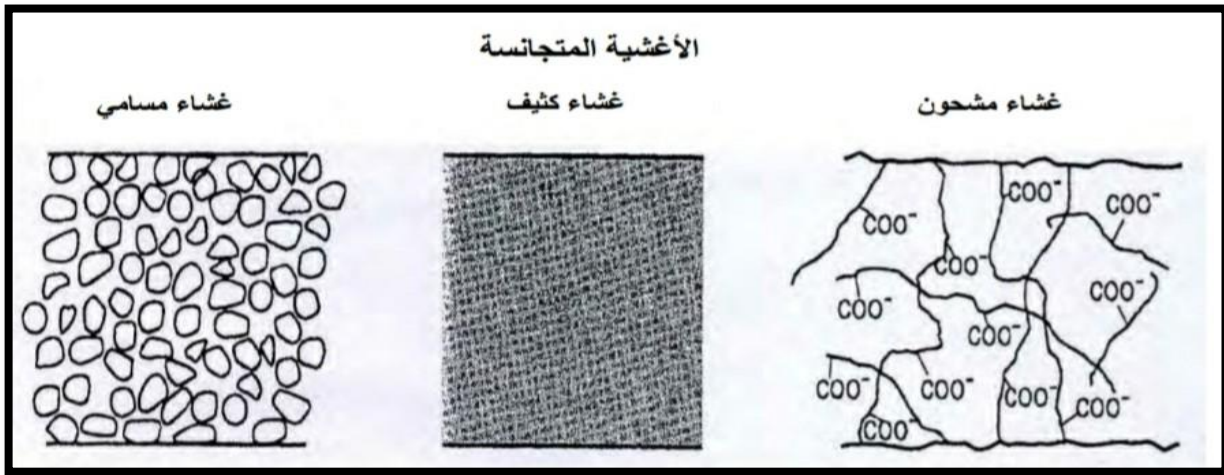
- شرائح التنقية الميكرونية (MF) Microfiltration : قطر المسامات : $0.1 \leq \Phi \leq 10 \mu\text{m}$
- شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) Ultrafiltration : قطر المسامات : $0.01 \leq \Phi < 0.1 \mu\text{m}$
- شرائح التنقية النانومترية (NF) Nano filtration : قطر المسامات : Φ من رتبة النانومتر.

I-10-1-2- الشرائح المنعدمة المسامية

هذه الشرائح أو الأغشية عبارة عن أوساط كثيفة . حيث تتم عملية انتشار العناصر فيها من خلال الفراغات الموجودة بين السلاسل الجزئية لمادة الغشاء ، وتشمل كل من الأسموز العكسي ونفاذية الغاز [19].

I-10-1-3- شرائح (أغشية) التبادل الأيوني

أغشية التبادل الأيوني هي نوع خاص من الأغشية الغير مسامية. تعمل تحت مبدأ فصل الأيونات بفضل شحناتها. فهي تتكون أساسا من البوليمار ويمكن الحصول عليها ابتداء من مركبات التبادل الأيوني ذات الحبيبات الدقيقة جدا [19].



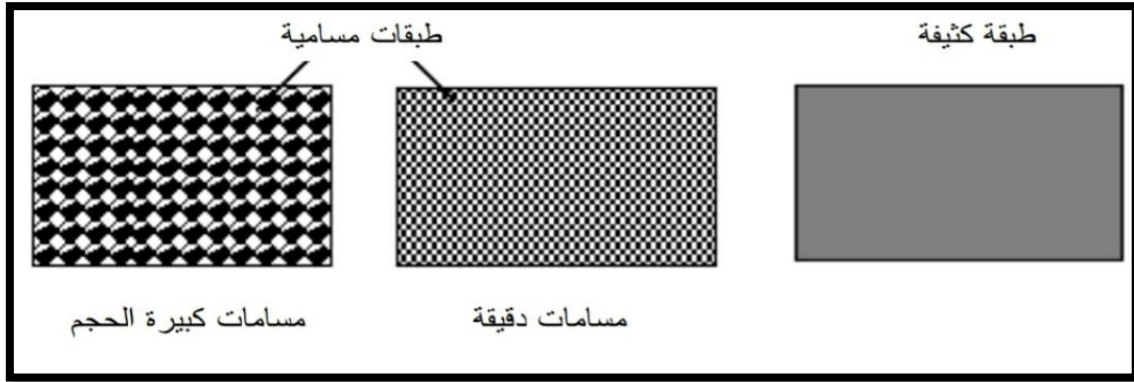
الشكل (I-6): بعض النماذج للأغشية [19].

I-0-2- تصنيف الشرائح حسب بنيتها

تصنف الشرائح حسب بنيتها الى أربعة أصناف وهي : الشرائح المتناظرة، الشرائح الغير متناظرة ، الشرائح المركبة، الشرائح الليفية المجوفة.

I-10-2-1- الشرائح المتناظرة (المتجانسة)

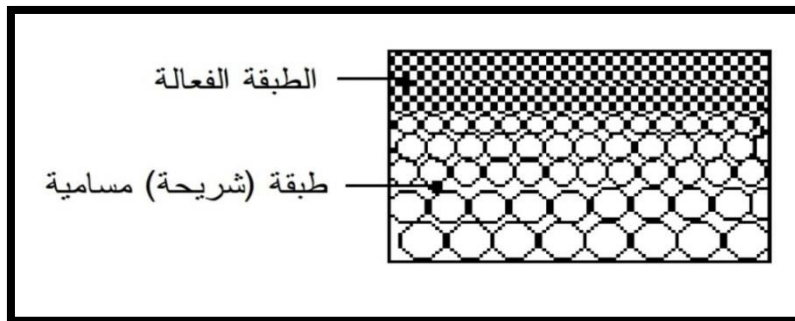
تتكون من طبقة واحدة، و في غالبيتها هي طبقات عضوية، يمكنها ان تكون مسامية أو كثيفة وتستخدم خاصة في التقنية الميكرونية [19]. بنية هذه الشرائح تبقى نفسها على امتداد كامل سمك الشريحة كما هو موضح في الشكل (I-7).



الشكل (I-7): مخطط يوضح بنية شرائح متجانسة [19].

I-10-2-2- الشرائح الغير متناظرة

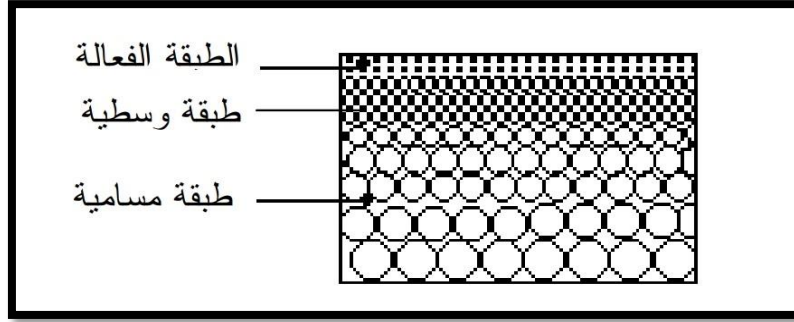
تم إكتشافها في حدود الستينات و تتكون من طبقتين موضوعتين فوق بعضهما البعض. الطبقة العلوية أو الطبقة الفعالة رقيقة جدا ($0.1-10\mu\text{m}$)، أما الطبقة السفلية مساميتها عالية وسمكها أكبر ($100-200\mu\text{m}$) كما هو موضح في الشكل (I-8)، خصائص الترشيح في هذا النوع تتحكم فيه الطبقة العلوية [30].



الشكل (I-8): مخطط يوضح بنية شريحة غير متناظرة [19].

I-10-2-3- الشرائح المركبة

تمتاز هذه الشرائح بنفاذية عالية مقارنة مع الشرائح الغير متناظرة ، و هي مكونة من طبقتين أو أكثر، الطبقة السطحية عبارة عن غشاء رقيق جدا موضوع على مسند مسامي نفوذ كما هو موضح في الشكل (I-9) ، الغشاء و المسند مشكلان من مادتين مختلفتين [34].



الشكل (I-9): مخطط يوضح بنية شريحة مركبة [19].

I-10-2-4- الشرائح الليفية المجوفة

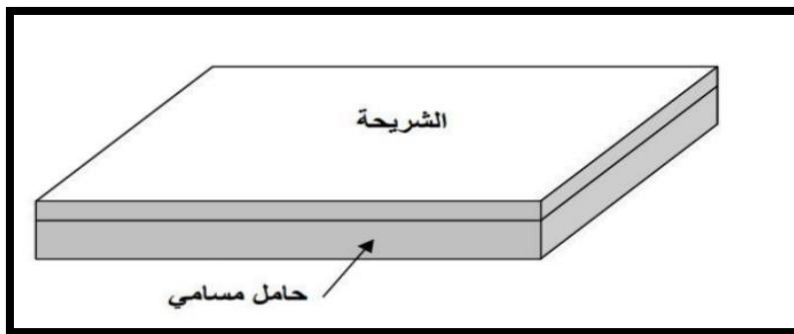
تمتلك هذه الأغشية بنية غير متناظرة تتكون من أنابيب مجوفة ذات قطر صغير جدا يتراوح قطرها الخارجي بين $(50-1000)\mu\text{m}$ والقطر الداخلي بين $(25-800)\mu\text{m}$ ، حيث يمكن وضع الطبقة المرشحة داخل الليف فتتم عملية الترشيح من داخل الليف الى خارجه و العكس في حالة وضع الطبقة المرشحة في الخارج [30].

I-10-3- تصنيف الشرائح حسب الشكل

تصنف الشرائح حسب الشكل الذي صنعت عليه الى:

I-10-3-1- الشرائح المستوية

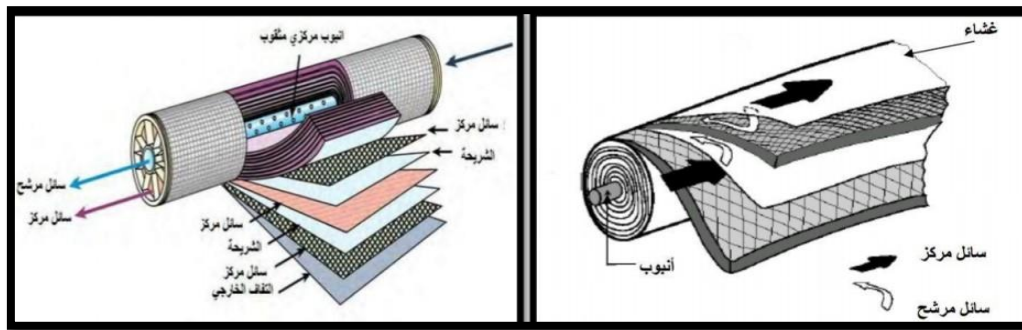
يعد هذا النوع من الشرائح من أبسط الأشكال و أقدمها و نجدها على شكل صفائح أحادية أو على شكل طبقات فوق بعضها البعض و موازية لبعضها مفضولة بمساند كما هو موضح في الشكل (I-10)، تمتاز بسرعة انسدادها [31].



الشكل (I-10): شكل توضيحي لطبقة مستوية [35].

I-10-3-2- الشرائح الحلزونية

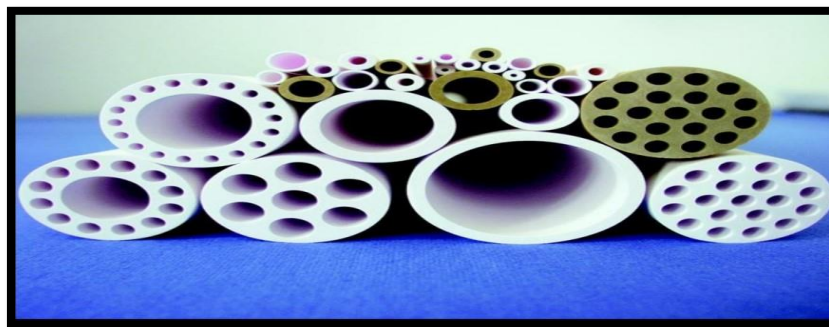
عبارة عن مجموعة من الطبقات المستوية الرقيقة ملتفة حول أنبوب به فتحات تنفذ من خلالها المادة المرشحة كما هو موضح في الشكل (I-11)، توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع [32].



الشكل (I-11): شكل توضيحي لطبقة حلزونية [35].

I-10-3-3- الشرائح الأنبوبية

تتكون الشريحة من حامل أنبوبي مسامي ونفوذ ، توضع عليه طبقة أو طبقات نصف نفوذة، أبعاد الأنبوب تتناسب طرديا مع استهلاك الطاقة و الكلفة الإنتاجية حيث يتم اختيارها حسب الحاجة و يتواجد الشكل الأنبوبي على نوعين أحادي القناة أو متعدد القنوات كما هو موضح في الشكل (I-12) [30] [33].

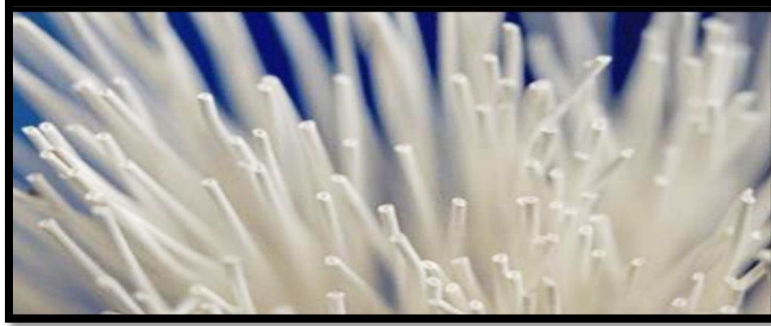


الشكل (I-12): صورة توضح الشرائح المدعمة على حامل أنبوبي أحادي القناة و متعدد القنوات [35].

I-10-3-4- الشرائح الليفية المجوفة

هذه الأغشية عبارة عن أنابيب يتراوح قطرها بين (0.5-2 mm) كما هو موضح في الشكل (I-13) . عملية الترشيح تكون من داخل الليف نحو الخارج أما في بعض الأحيان فعكس ذلك تماما، أي أن الشريحة

توضع على السطح الخارجي لليف وبالتالي فإن عملية الترشيح تكون من خارج الليف نحو الداخل ،
يختلف هذا النموذج عن سابقه في التركيب [40].



الشكل(I-13): صورة الشرائح الليفية [35].

I-11- مستويات الترشيح

توجد عدة مستويات للترشيح و قد تم تصنيفها الى [14]:

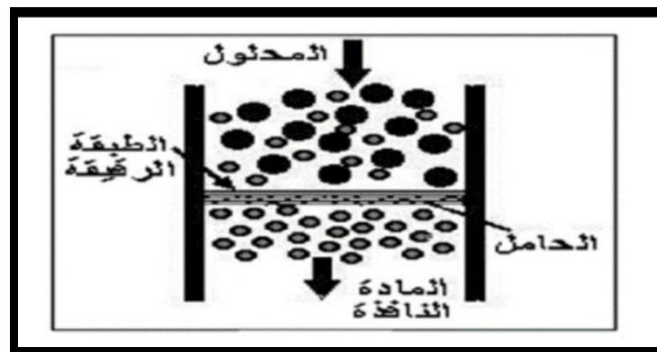
- المرشحات الميكرونية
- المرشحات الميكرونية الدقيقة
- أغشية الترشيح النانومتري
- أغشية الأسموز العكسي

I-12- أنواع الترشيح

تتم عملية الترشيح ضمن نمطين أساسيين وهما الترشيح المباشر والترشيح المماسي:

I-12-1- الترشيح المباشر

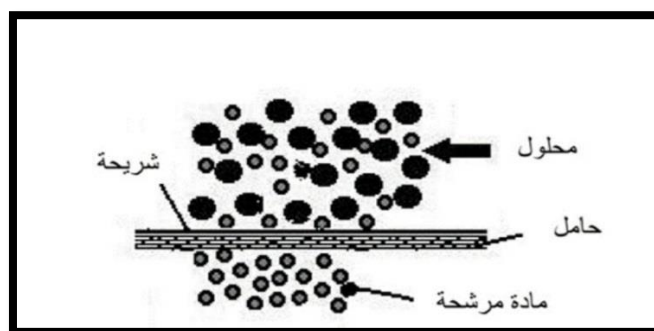
في هذا النمط من الترشيح يرد السائل عموديا على سطح الغشاء وتحت تأثير الضغط المطبق يمر السائل عبر المرشح حيث تتجمع بقايا الترشيح فوق سطح الغشاء مما يسبب إعاقة مرور السائل و بالتالي تخفيض من نسبة النفاذية كما هو موضح في الشكل (I-14) ، وهذا ما يجعله يعاني من انسداد مسامات الأغشية بسرعة لذلك يستلزم رعاية كبيرة لتفادي هذا المشكل [36].



الشكل (I-14): نموذج توضيحي لنمط الترشيح المباشر [14].

I-12-2- الترشيح المماسي

ففي هذا النمط يكون تدفق السائل موازي لسطح الغشاء و تحت تأثير الضغط المطبق عليه يمر جزء من السائل عبر الغشاء حيث يتميز هذا النوع من الترشيح بالجريان المماسي للسائل مما يحد من تراكم الجزيئات و الشوائب على سطح الغشاء وبالتالي التقليل من انسداد مساماته، كما هو موضح في الشكل (I-15) [36].



الشكل (I-15): نموذج توضيحي لنمط الترشيح المماسي [14].

I-13- بعض مميزات الترشيح

I-13-1 عتبة القص

وهي تمثل الكتلة المولية لأصغر الجسيمات التي يتم إيقافها من قبل الغشاء، وهي تتعلق بأبعاد الجسيمات من جهة ومن جهة أخرى بأبعاد مسامات الغشاء حيث تقاس بوحدة الدالتون [4]. (Da=1g/Na)

I-13-2- النسبة الإنتقائية

وهي عبارة عن قدرة الغشاء على إيقاف أو تمرير السوائل عبره وذلك حسب كتلتها المولية ويتم التعبير عنها بنسبة إيقاف العناصر الدقيقة والجسيمات الماكرونية. حيث تعرف بمعامل $TR(\%)$ [4]:

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

C_o : التركيز الابتدائي للمحلول.

C_p : تركيز العنصر في المحلول المرشح.

I-13-3- المسامية

يتم قياس المسامية بواسطة جهاز خاص يدعى جهاز قياس الفراغات الزئبقي حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة متوسط قطر الفراغات المفتوحة، مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد أساسا على خاصية مادة الزئبق و ذلك كونه لا يبيلل المواد التي يوضع عليها [4].

I-13-4- النفاذية

تتعلق نفاذية الغشاء A مباشرة بتركيبه فهي خاصية ذاتية يمكن تعريفها على أنها النسبة بين التدفق \emptyset و فرق الضغط بين جهتي الغشاء ΔP وفق المعادلة التالية [17]:

$$A = \frac{\emptyset}{\Delta P}$$

I-13-5- مقاومة الشريحة

تعرف المقاومة الهيدروليكية R_m للشريحة على أنها مقاومة جريان السائل عبره و هي عبارة عن مقلوب النفاذية [19].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{\Delta P}{\emptyset}$$

الفصل الثاني

يتناول هذا الفصل:

- دراسة للمواد الأولية المستعملة في تحضير المساند الخزفية.
- بعض الأجهزة المستعملة في التحضير.
- بعض تقنيات التحليل المستخدمة.

مقدمة

نتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند الخزفية والتقنيات المستعملة، حيث سنتطرق لمجموعة من التحاليل التي تم إجرائها على العينات الخزفية كالتحليل الكيميائي والتحليل بواسطة الأشعة x والذي يهدف الى معرفة الأطوار المتشكلة في العينات بعد معالجتها ، والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء . كما سنهتم بمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك بعض الأجهزة المستعملة.

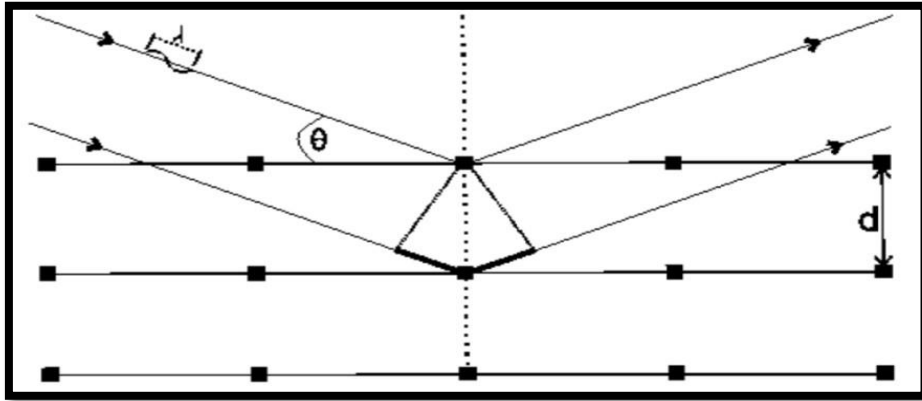
II-1- الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية

II-1-1- إنعراج الأشعة السينية

تعتبر طرق التحليل باستعمال إنعراج الأشعة السينية إحدى الطرق الأساسية والضرورية لدراسة المواد وتحديد ماهيتها بصفة عامة وكذلك تركيبها ومن أهم طرق التحليل باستعمال أشعة x : طريقة المسحوق [37].

يستعمل في طريقة المسحوق اشعاع سيني وحيد اللون، توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالها طيف الإنعراج الأولى تعرف بألية ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما الآلية الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ θ . ولقد تم تطوير هذه التقنية وذلك بربط جهاز الإنعراج بجهاز الحاسوب حيث أصبح يسجل مخطط الإنعراج على شاشة الحاسوب، تسمح هذه التقنية بتأثير خطوط الإنعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين وهما I و d_{hkl} على التوالي الشدة والفاصلة هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ [1] [37]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$



الشكل (II-1): رسم بياني يوضح قانون براغ.

II-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر ، حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد وذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الإمتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة ، حيث يمثل كل شريط نمط الإهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. تركز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء ، التي يمتد عدد الموجة لها في المجال $400-4000\text{cm}^{-1}$ أي أنها ذات طول موجة من 2.5 الى $25\mu\text{m}$ الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة ، وبالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد [38] .

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه ، حيث يعمل على ارسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة ، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحولها بدوره الى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل فورييه للإشارة الملتقطة ، نحصل على طيف امتصاص يمثل عدد الموجة بدلالة الإمتصاص [38].

II-2- الأجهزة المستعملة

II-2-1- جهاز السحق التقليدي

يستعمل من أجل الحصول على حبيبات صغيرة جدا من الكاولان DD3 كما هو موضح في الشكل (II-2).



الشكل (II-2): صورة لجهاز السحق التقليدي.

II-2-2- الغربال

يستعمل من أجل الحصول على مسحوق ذو حبيبات صغيرة ومتقاربة في الحجم كما هو موضح في الشكل (II-3).



الشكل (II-3): صورة للغربال المستخدم قطر مساماته $160\mu\text{m}$.

II-2-3- الميزان الحساس

يستعمل لقياس كتلة المساحيق ، وقد استعملنا ميزان ذي دقة قياس تصل الى 0.0001g كما هو موضح في الشكل (II-4).



الشكل (II-4): صورة الميزان الحساس.

II-2-4- الخلاط الكهربائي

تم استخدامه من أجل مزج المسحوق مع الماء بشكل متجانس كما هو موضح في الشكل (II-5).



الشكل (II-5): صورة الخلاط الكهربائي المستخدم.

II-2-5- الفرن

تتم عملية المعالجة الحرارية للمساند باستخدام فرن كهربائي من نوع (Nabertherm-p 330) ذو درجة حرارة قصوى تصل الى 3000°C وهو جهاز قابل للبرمجة حيث يمكن التحكم في سرعة التسخين وزمن المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل (II-6).



الشكل (II-6): صورة الفرن الكهربائي a و b.

II-2-6- القدم القنوية

تم استخدام القدم القنوية من أجل قياس طول وعرض وارتفاع العينات المحضرة بعد عملية التليد كما هو موضح في الشكل (II-7).



الشكل (II-7): صورة للقدم القنوية المستخدمة.

II-2-7- جهاز اختبار الثني

لحساب اجهاد الثني تم تحضير عينات لها شكل متوازي المستطيلات حيث يتم تطبيق قوة على العينة وعن طريق كاشف موصول بالحاسوب يتم تسجيل قيمة القوة المطبقة كما هو موضح في الشكل (II-8).



الشكل (II-8): صورة لجهاز إختبار الثني.

II-2-8- جهاز اختبار النفاذية

الهدف من هذا الاختبار هو معرفة معامل نفاذية المرشحات ، من خلال دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط كما هو موضح في الشكل (II-9).



الشكل (II-9): صورة لجهاز اختبار النفاذية.

II-3- دراسة المواد الأولية

II-3-1- الكاولان DD3

تعتبر من بين المواد الكاولينية، وهي مادة محلية استخرجت من منجم جبل دباغ بمدينة قالمه، تتميز باللون الرمادي، الأبيض والأسود وبنية مختلطة من كتل هشة وأخرى صلبة، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي 2.6g/cm^3 .



الشكل (II-10): صورة للكاولان DD3 الخام.

II-3-2- التحليل الكيميائي للكاولان (DD3)

أعطت نتائج التحليل الكيميائي باستعمال الفلورة السينية (هي إصدار تلقائي ومميز للأشعة السينية الثانوية من المادة وذلك عند تعريضها لمصدر مرتفع الطاقة يؤدي إلى التهيج أو الإثارة ، مثل أشعة

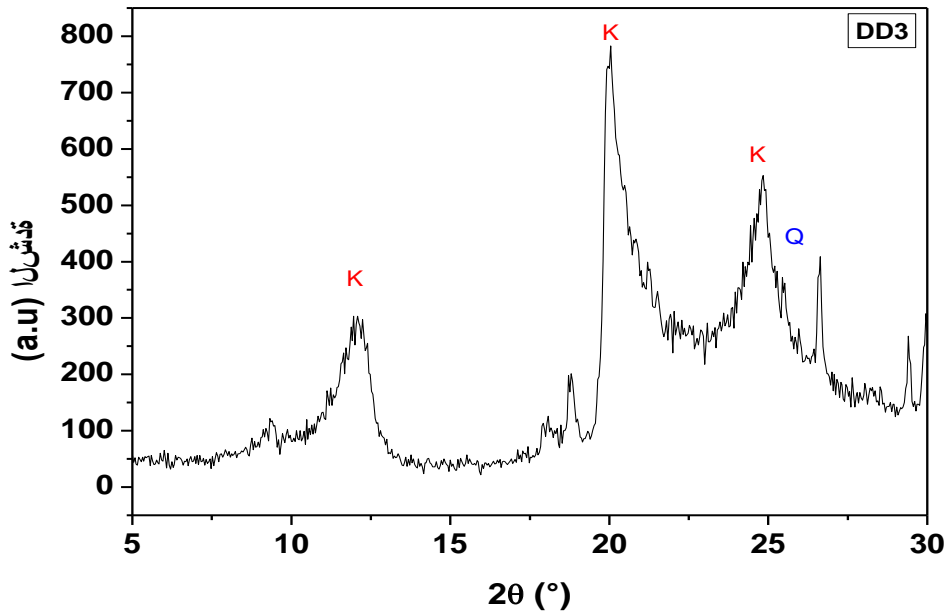
سينية مرتفعة الطاقة، أو أشعة غاما) العناصر والنسب الوزنية الممثلة في الجدول (1-II)؛ أين يبدو تكون الكاولان DD3 أساسا من السيليس SiO_2 والألومين Al_2O_3 .

الجدول (1-II): التركيب الكيميائي للكاولان DD3.

I.L	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	TiO_2	الأوكسيد
17.46	37.27	43.69	00.38	00.06	00.41	00.64	00.09	(%) النسبة الوزنية

II-3-3- انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل (II-11) مخطط حيود الأشعة السينية لمسحوق مادة الكاولان (DD3) الخام وهذا باستعمال الطول الموجي $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ ، حيث تشير عملية تحليل المخطط وفقا لبطاقات (ASTM) أن كل خطوط الانعراج تابعة للكاولان (DD3) مع وجود شوائب تتمثل في مركب الكوارتز (Q).



الشكل (II-11): طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha Cu}$) لمسحوق مادة الكاولان (DD3) الخام.

حيث؛ K: كاولان - بطاقة رقم (0164-14)، Q: الكوارتز - بطاقة رقم (1045-46).

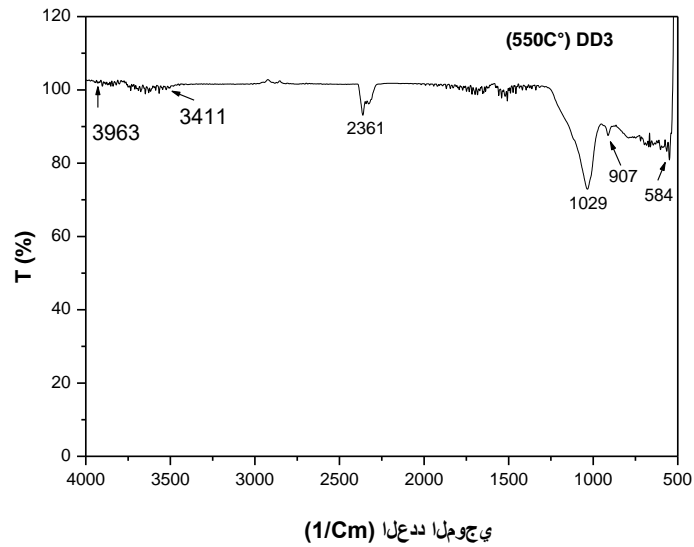
II-3-4- التحليل بالأشعة تحت الحمراء TFIR

أجريت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه TFIR حيث تم مسح مجال الترددات من 500 إلى 4000 cm^{-1} ، تم الحصول على الأطياف الممثلة في

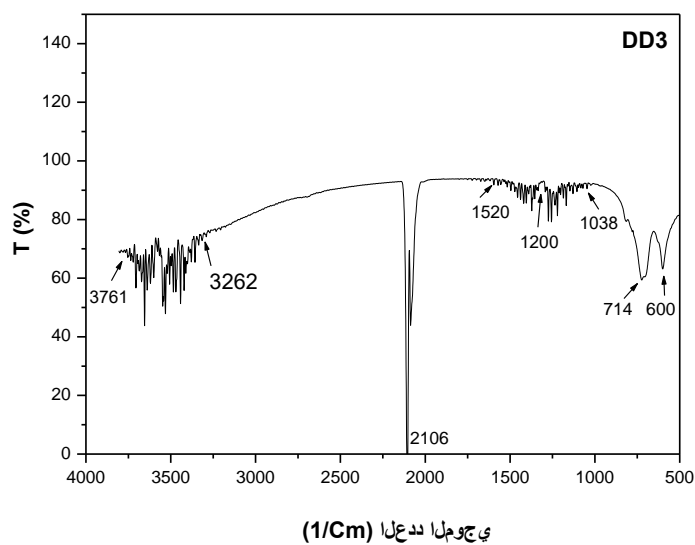
الشكلين (II-12) و (II-13) و تم استخلاص عصابات الامتصاص المبينة في الجدول (II-2). وكما يبدو من خلال الجدول فإن الروابط الكيميائية تتوافق مع الصيغة الكيميائية للكاولينيت $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

الجدول (II-2) : عصابات الامتصاص والروابط الكيميائية للكاولينيت الخام.

3761-3262	1520-1200	1200-1038	714	600	العصابة	الكاولان DD3
OH	Al-OH	Si-O	Si-O	Si-O-Al	الرابطه الكيميائية	
41-34	42-34	34	41	41-34	المرجع	
3963-3411 (ضعيفة)		1029	907	584	العصابة	DD3 550°C
OH		Si-O-Si	Al-OH-Al	Si-O-Al	الرابطه الكيميائية	
41-34		43	34	34	المرجع	



الشكل (II-12): منحنى التحليل بالأشعة تحت الحمراء للكاولان DD3 المعالجة عند 550°C.



الشكل (II-13) : منحنى التحليل بالأشعة تحت الحمراء للكاولان DD3.

الفصل الثالث

يَتناول هذا الفصل:

- طرق تحضير المساند الخزفية
- طريقة تحضير الشريحة
- دراسة المرشحات (الأغشية)
المحضرة
- اختبار الترشيح

مقدمة

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها إضافة الى محاولة مناقشتها، والهدف من هذا البحث هو دراسة بعض خصائص المساند الخزفية المحضرة انطلاقا من مواد أولية ، بالإضافة الى دراسة الأغشية المحضرة وفي الأخير تم التطرق لبعض التطبيقات لهذه الأغشية.

III-1- تحضير المساند الخزفية

تم تحضير المساند (الحوامل) باستخدام مادتين أساسيتين وهما الكاولان DD3 وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكذلك إضافة بعض المواد العضوية بنسب محددة لتحسين خواص المرونة وجعل العجينة المحصل عليها قابلة للتشكيل.

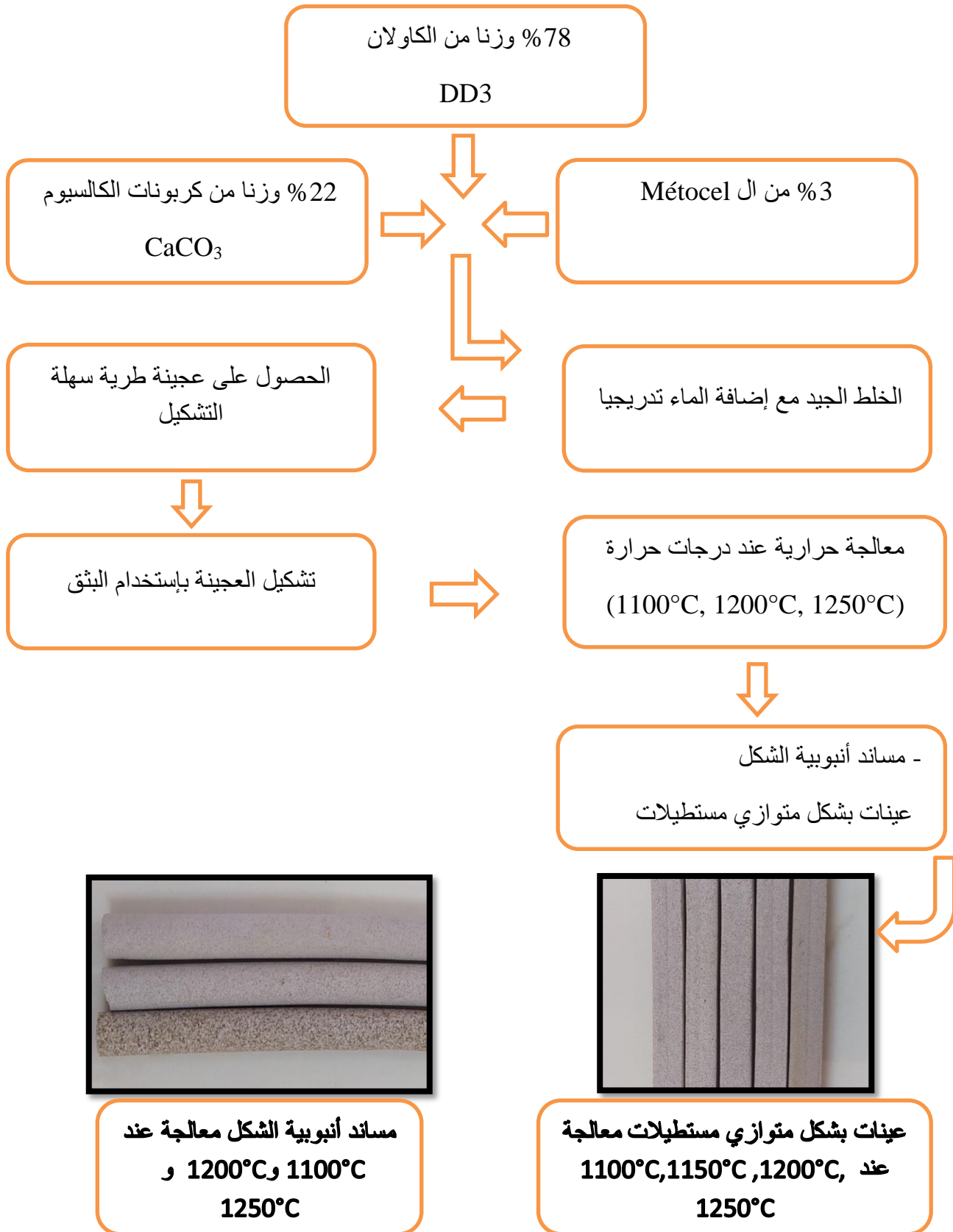
لتحضير المساند قمنا باتتباع الخطوات التالية:

نقوم بسحق الكاولان حتى نتحصل على حبيبات صغيرة ثم نقوم بغربلتها من أجل الحصول على حبيبات متجانسة الحجم ، ثم نقوم بمعالجته حراريا عند درجة حرارة معينة.

نأخذ 78% وزنا من الكاولان ثم نضيف اليه 22% وزنا من كربونات الكالسيوم بالإضافة الى 3% من مادة ال Méthocel ثم نقوم بالخلط جيدا ، بعد ذلك نضيف كمية من الماء مع الإستمرار بالخلط حتى نتحصل على عجينة طرية قابلة للتشكيل ، نوضع العجينة في كيس بلاستيكي لتفادي جفافها ويغلق الكيس جيدا وتترك لفترة زمنية معينة (حوالي 24 ساعة) .

تم تحضير مساند أنبوبية الشكل أحادية القناة وقد تم استخدامها في عملية الترشيح ، وأخرى على شكل متوازي مستطيلات هذه الأخيرة تم إستخدامها في دراسة الخصائص الميكانيكية ، وهذا بإستخدام طريقتين الأولى تتمثل في تقنية البثق أو الاستخراج إذ نقوم بكبس العينات المحضرة عن طريق جهاز خاص وتخرج المساند عبر فتحة أسفل الجهاز، وبعد خروجها يتم وضعها على أسطوانات من الألمنيوم تتحرك حركة دائرية مما يسمح للأنابيب بأن تجف بشكل متماثل لمدة زمنية معينة ، أما الطريقة الثانية فتتمثل في تحضير العينات متوازية المستطيلات يدويا طولها 6cm وعرضها 8mm وارتفاعها 4mm وتترك لتجف في درجة حرارة الغرفة، وبعد عملية التجفيف تتم المعالجة الحرارية للعينات في درجات حرارة مختلفة ($1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$) .

يلخص الشكل (III-1) أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند.



الشكل (III-1): أهم الخطوات المتبعة في تحضير المساند الخزفية.

III-2- دراسة المساند المحضرة

III-2-1- اختبار النفاذية

قمنا بإجراء اختبار نفاذية المساند الخزفية وذلك لمعرفة مدى فعاليتها، وكذلك حساب معامل نفاذيتها ، وتتحكم في نفاذية المساند عدة عوامل منها : سمك المسند ، نسبة المسامية ومتوسط قطر المسامات . ولحساب نفاذية العينات استخدمنا العلاقة التالية:

$$= V / (S \cdot t) \phi$$

ϕ : التدفق (كمية المائع المتدفق عبر السطح S خلال الزمن t).

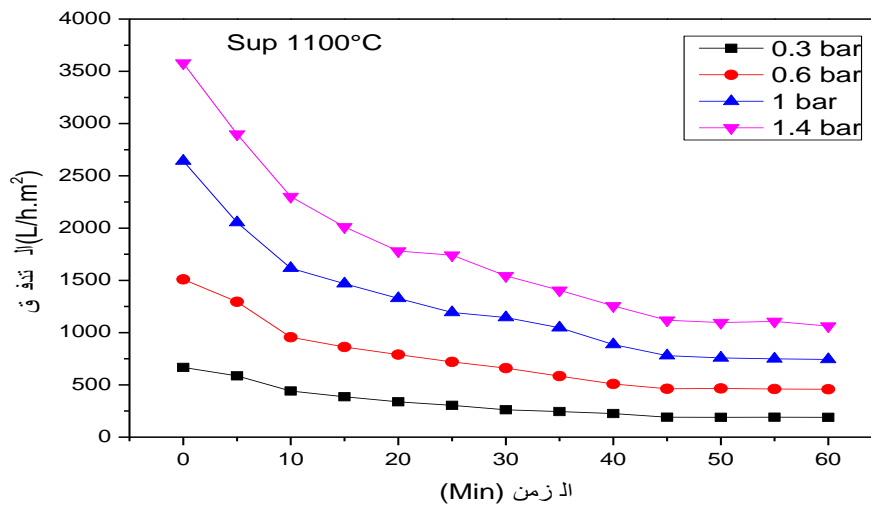
V: حجم الماء المتدفق عبر المرشح ، وحدته هي اللتر L.

S: مساحة سطح العينة وحدتها المتر مربع m^2 .

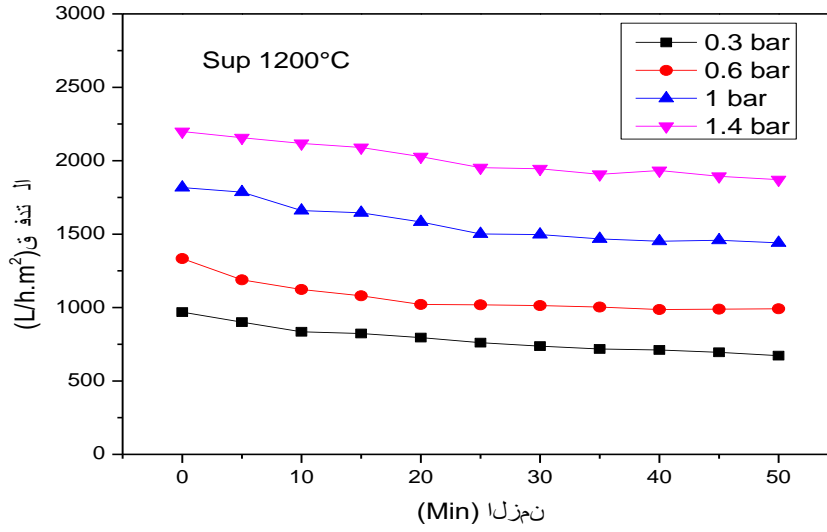
t: الزمن اللازم للحصول على الحجم V ، وحدته الساعة h .

III-2-1-1- دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط والزمن ودرجة الحرارة التي تمت عندها معالجة المساند الخزفية

بعد تحقيق التركيب الموضح في الشكل (III-2) قمنا بقياس تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط ، قبل الإستعمال نقوم بوضع العينات في الماء المقطر لحوالي 24 ساعة للحصول على استقرار في قيمة التدفق في أسرع وقت ممكن.



الشكل (III-2) : تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط في المسند المعالج عند درجة حرارة 1100°C.



الشكل (III-3) : تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط في المسند المعالج عند درجة حرارة 1200°C.

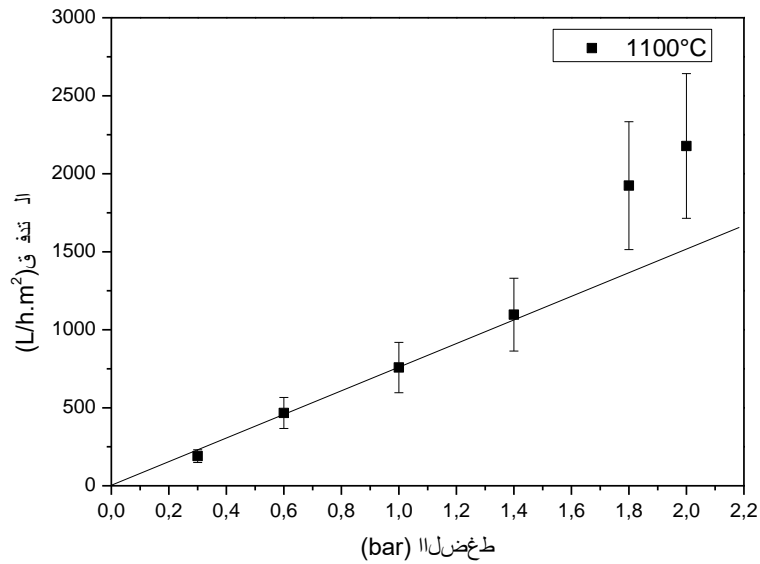
نلاحظ من خلال الشكل (III-2) والشكل (III-3) أن قيمة التدفق تتناقص تدريجياً إلى أن تستقر في حدود الدقيقة 50 من بداية الإختبار، وهذا بالنسبة لكل قيم الضغط المطبقة في العينة المعالجة عند 1100°C كما نلاحظ اختلاف في قيم التدفق كما يبينه المنحنى ، حيث تتراوح بين (200 L/h.m²) من أجل ضغط قدره 0.3bar لترتفع إلى حوالي (1000 L/h.m²) من أجل ضغط قدره 1.4bar ، أما بالنسبة للعينة المعالجة عند 1200°C فنلاحظ أن قيمة التدفق تتناقص تدريجياً إلى أن تستقر في حدود الدقيقة 35 ، حيث تتراوح قيم التدفق بين (600 L/h.m²) من أجل ضغط قدره 0.3bar إلى ما بين (2000 L/h.m²) ، وعليه فإن قيمة التدفق تنخفض مع مرور الزمن في حين تتزايد مع ارتفاع الضغط.

III-2-1-2- حساب معامل النفاذية

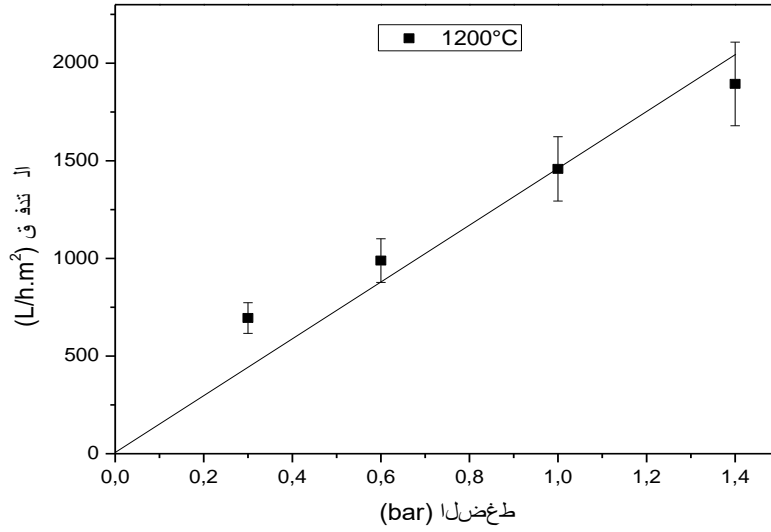
تمت دراسة تأثير الضغط على قيمة التدفق وذلك من أجل حساب معامل النفاذية k ، ولقد قمنا بإجراء عدة قياسات لمعرفة هذا التأثير، ونتائج هذه القياسات موضحة في الجدول (III-1) وممثلة في الشكلين (III-4) و (III-5) ، فالمنحنيات المتحصل عليها عبارة عن خطوط مستقيمة تمر من المبدأ حيث يمثل ميلها معامل النفاذية k حيث:

الجدول (III-1): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

الضغط المطبق (bar)	2	1.8	1.4	1	0.6	0.3
التدفق (L/h.m ²) للعينات المعالجة عند 1100°C	2178	1924	1097	758	467	190
التدفق (L/h.m ²) للعينات المعالجة عند 1200°C	/	/	1934	1451	987	711



الشكل (III-4): تغير التدفق بدلالة الضغط في المسند المعالج عند درجة حرارة 1100°C.



الشكل (III-5): تغير التدفق بدلالة الضغط في المسند المعالج عند درجة حرارة 1200°C.

يبين الشكل (III-4) والشكل (III-5) أنه كلما زاد الضغط المطبق أثناء عملية الترشيح زادت قيمة التدفق بحيث عند درجة حرارة 1100°C تم تقدير قيمة نفاذية المسند ب $k=760(L/h.m^2.bar)$ ، بينما عند درجة حرارة 1200°C تم تقديره ب $k=1460(L/h.m^2.bar)$.

III-2-3- إختبار المقاومة الميكانيكية

III-2-3-1- إختبار الثني ذو ثلاثة نقاط

يتم تطبيق قوة على العينة وبواسطة كاشف موصول بالحاسوب يتم تسجيل قيمة كل من القوة المطبقة والتشوه كما هو موضح في الجدول (III-2). العينات المستخدمة على شكل متوازي مستطيلات معالجة في درجات حرارة مختلفة وأبعادها معروفة .

تم حساب مقاومة الثني بالإعتماد على العلاقة:

$$\sigma = \frac{3 \cdot L \cdot F}{(2 \cdot b \cdot h^2)}$$

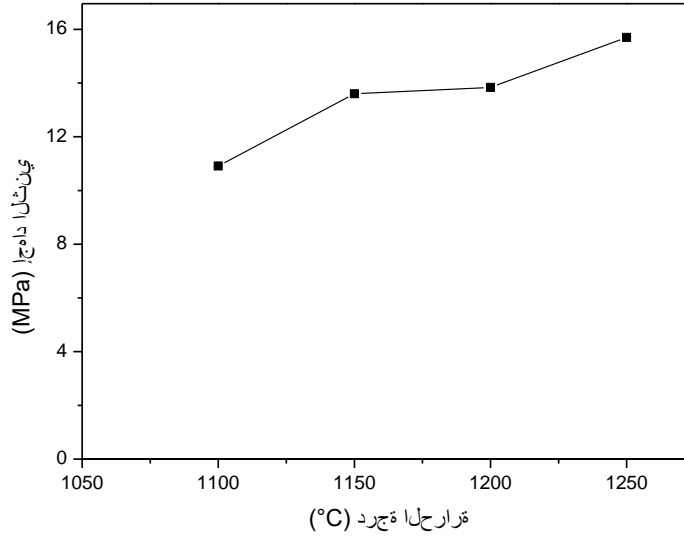
σ : مقاومة الثني.

F: القوة التي تنكسر عندها العينة.

L: طول العينة وتساوي 3cm في تجربتنا هذه ، b: عرض العينة ، h: سمك العينة .

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

درجة الحرارة (°C)	1100	1150	1200	1250
مقاومة الثني (Mpa)	10.91	13.60	13.84	15.70



الشكل(III-6): تغير مقاومة الثني بدلالة درجة الحرارة.

إنطلاقاً من النتائج السابقة نلاحظ تزايد مقاومة الثني وذلك تزامناً مع ارتفاع درجة الحرارة ، مما يدل على أن القطعة الخزفية اكتسبت صلابة نتيجة التكاثر أثناء المعالجة الحرارية وهذا يعني أن هناك زيادة في المقاومة الميكانيكية.

III-2-4- دراسة الاستقرار الكيميائي للمسند

قمنا بدراسة الاستقرار الكيميائي على ستة عينات من المساند المحضرة والمعالجة عند درجات حرارة 1100°C و 1200°C و 1250°C لمدة 24 ساعة خلال ثمانية أيام على التوالي.

حيث نقوم بوضع 3 عينات في محلول قاعدي يتمثل في NaOH ذو PH= 12.5 ونضع 3 عينات الباقية في محلول حامضي هو HCL درجة حموضته PH= 1.4 . النتائج المحصل عليها تمت دراستها بقياس الضياع في الكتلة باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta m\% = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100$$

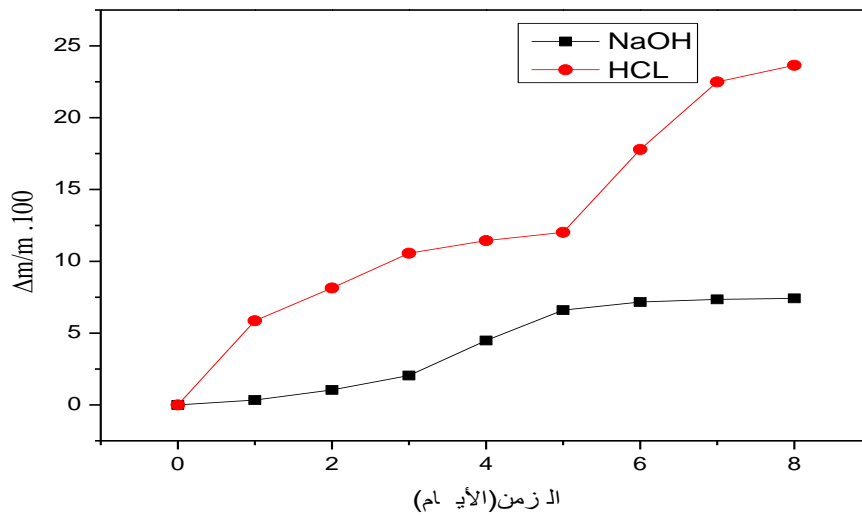
m_0 : الكتلة الابتدائية للعينة.

m : كتلة العينة بعد المعالجة الكيميائية.

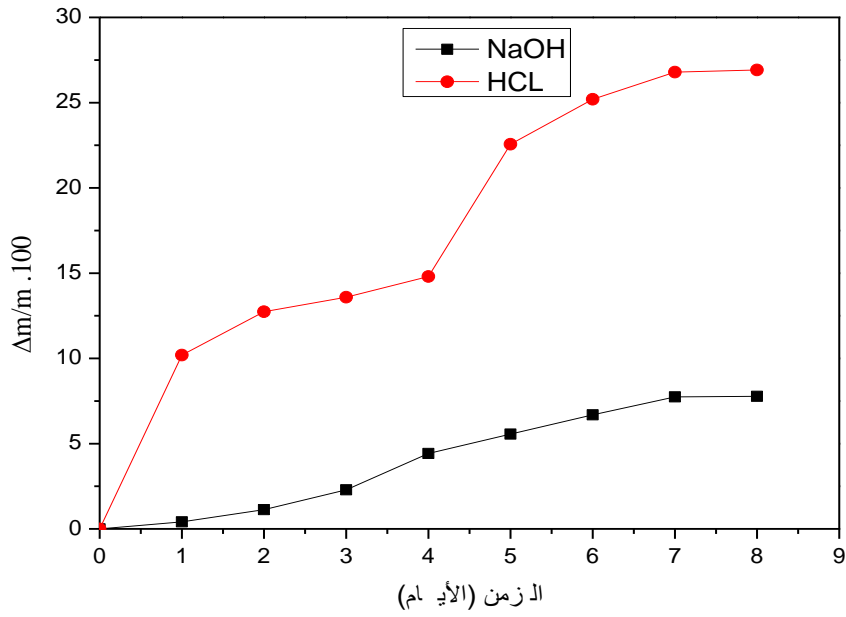
النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (III-3) وممثلة في الأشكال التالية:

الجدول (III-3): تغير الكتلة بدلالة الزمن لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة وموضوعة في وسطين مختلفين.

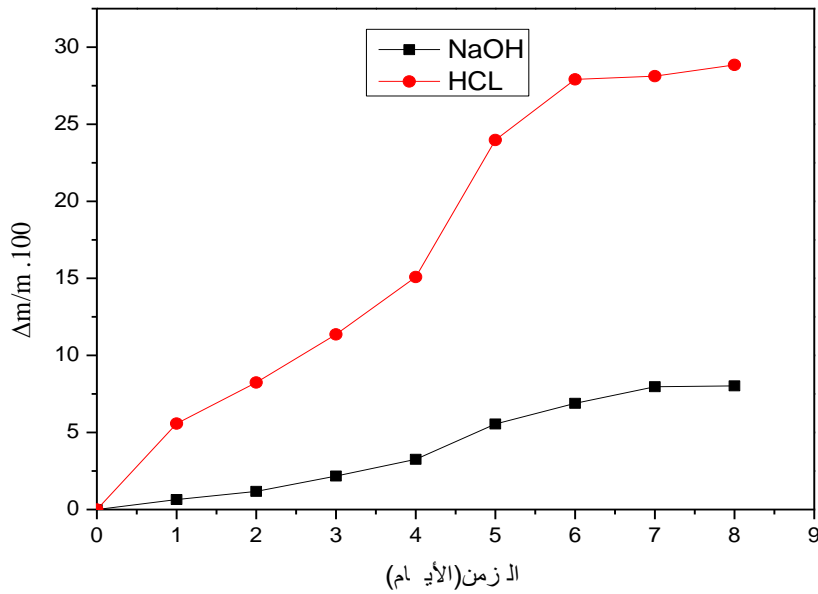
									الزمن (الأيام)		
8	7	6	5	4	3	2	1	0			
7.42	7.35	7.17	6.6	4.48	2.05	1.04	0.34	0	1100°C	NaOH	
7.78	7.74	6.69	5.56	4.42	2.29	1.13	0.41	0	1200°C		
8.02	7.97	6.89	5.55	3.26	2.17	1.18	0.65	0	1250°C		
23.65	22.49	17.79	12.02	11.44	10.56	8.14	5.86	0	1100°C	HCL	
26.92	26.79	25.20	22.56	14.80	13.59	12.74	10.19	0	1200°C		
28.85	28.12	27.91	23.98	15.09	11.36	8.24	5.58	0	1250°C		



الشكل (7-III): تغير الكتلة بدلالة الزمن لعينة معالجة عند 1100°C وموضوعة في وسطين مختلفين.



الشكل (8-III): تغير الكتلة بدلالة الزمن لعينة معالجة عند 1200°C وموضوعة في وسطين مختلفين.



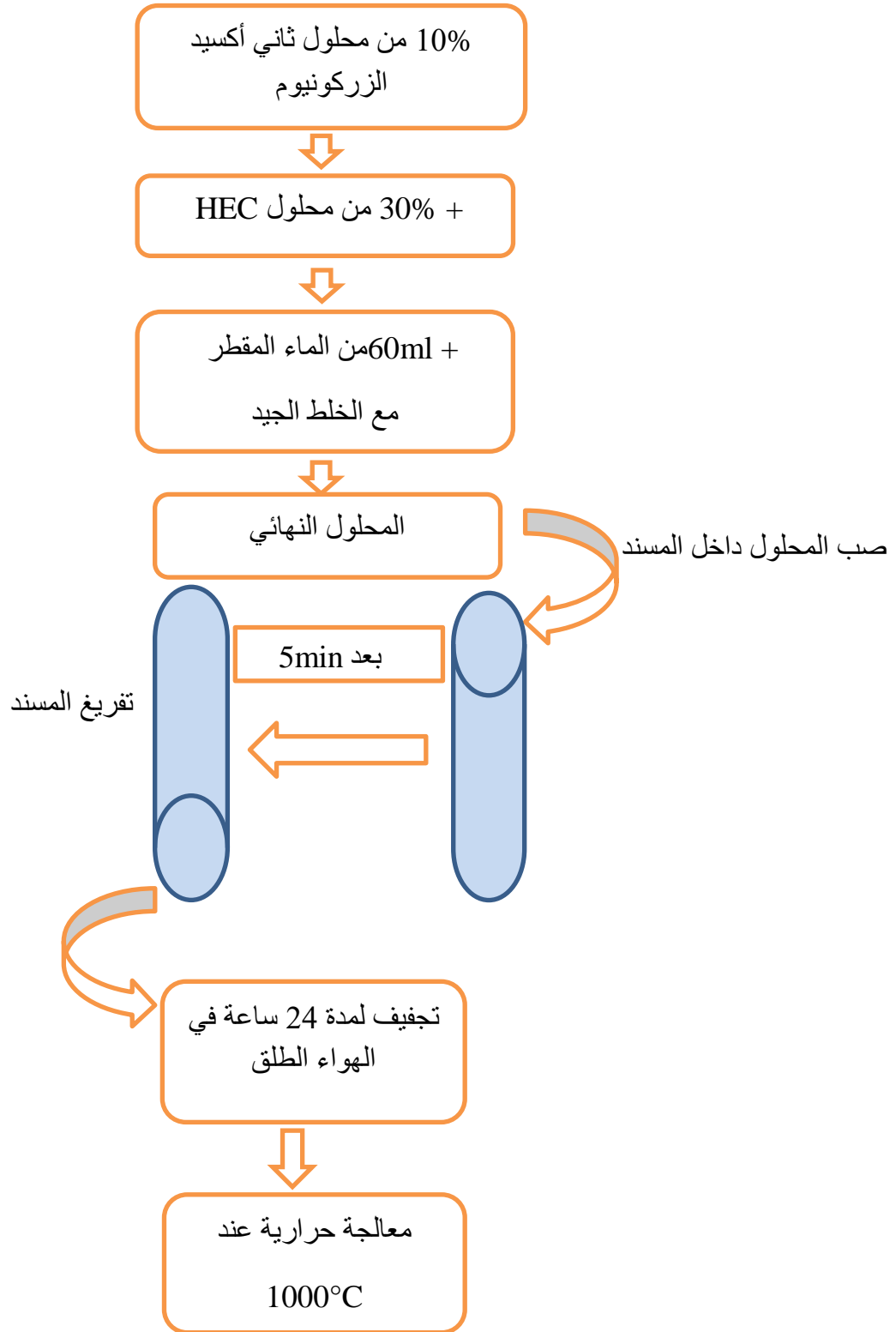
الشكل (9-III): تغير الكتلة بدلالة الزمن لعينة معالجة عند 1250°C وموضوعة في وسطين مختلفين.

نلاحظ من الأشكال أن الكتلة تتناقص تدريجياً بمرور الأيام في جميع العينات وعند جميع درجات الحرارة المعالجة فيها ، بحيث يوجد انخفاض كبير لكتلة العينات في الأيام الخمسة الأولى وتستمر جميع العينات بالتناقص بصورة بطيئة إلى أن نسجل إستقرارها في اليوم السابع ، فنلاحظ أن العينات الموضوعة في المحلول الحامضي تتآكل بشكل كبير مقارنة بالعينات الموضوعة في المحلول القاعدي، حيث تصل نسبة الضياع في الكتلة في المحلول الحامضي إلى حوالي 23% بالنسبة للمسند المعالج عند 1100°C لترتفع إلى حوالي 28% في المسند المعالج عند 1250°C ، ونلاحظ نفس الشيء بالنسبة للمحلول القاعدي إذ نسجل ضياع قدره 7% للمسند المعالج عند 1100°C ليرتفع إلى 8% في المسند المعالج عند 1250°C وعليه نستنتج أنه كلما زادت درجة الحرارة التي عالجت فيها المساند زادت نسبة الضياع الكلي وهذا لكل من المحلول الحامضي والقاعدي، أما بالنسبة لاستقرار قيمة الكتل فهذا راجع إلى قدرة العينات الخزفية على مقاومة الأوساط الحامضية والقاعدية بشكل جيد وهي من أهم المميزات التي نجدها في المساند الخزفية.

III-3- تحضير شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم

لتحضير شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم قمنا باستعمال تقنية الصب وذلك بإتباع عدة خطوات يلخصها الشكل (III-10) تتمثل في:

- 1- نحضر 97% وزنا من الماء المقطر ونضعه في بيشر، يوضع فوق خلاط كهربائي ، بعدها نقوم بوزن 3% وزنا من مسحوق ال HEC ونضيفه الى الماء المقطر تدريجياً ، بعد حوالي مدة زمنية نتحصل على سائل لزج بشكل هلام.
- 2- نقوم بتحضير محلول ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 المشكل من 10% وزنا من مسحوق ZrO_2 و90% وزنا من الماء المقطر.
- 3- نقوم بمزج 10% وزنا من محلول مادة ZrO_2 مع 30% وزنا من محلول HEC و60ml من الماء المقطر ثم نقوم بعملية الخلط.
- 4- نغلف جهة من المساند الأنبوبية ثم نقوم بصب المحلول المتحصل عليه سابقاً داخل هذه المساند ونتركه لحوالي 5 دقائق ثم يتم إفراغ الأنبوب ويتم تركه ليحفظ لمدة يوم كامل.

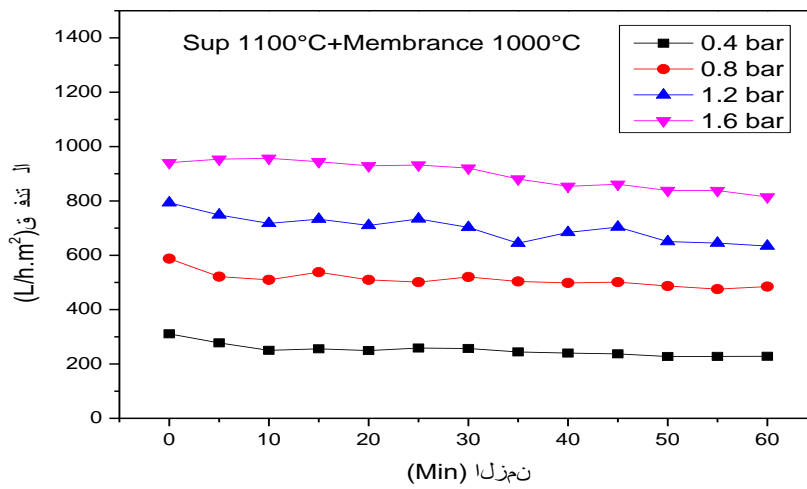


الشكل (III-10): رسم تخطيطي للمراحل المتبعة في تحضير شرائح ثاني أكسيد الزركونيوم.

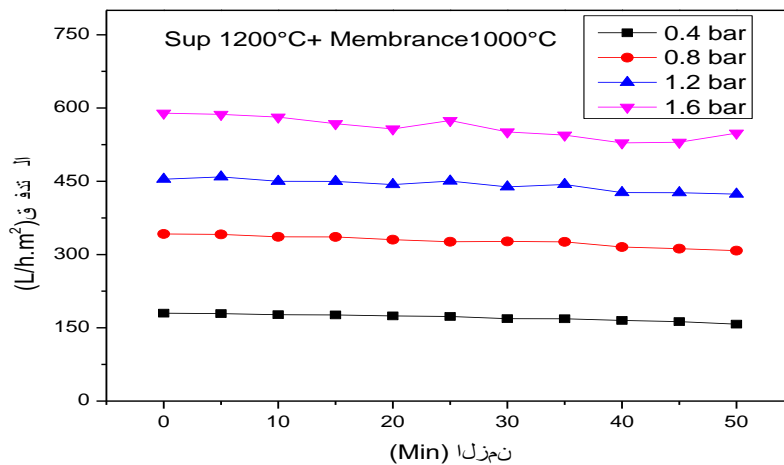
III-3-1- اختبار النفاذية

III-3-1-1- دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

يبين الشكل (III-11) والشكل (III-12) تغيرات التدفق بدلالة الزمن عند قيم مختلفة للضغط ، وقد استخدمنا العينات المكونة من الشرائح ذات المساند المحضرة انطلاقاً من الكاولان DD3 والمعالجة عند درجتى الحرارة 1100°C و 1200°C وشريحة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 المعالجة في درجة الحرارة 1000°C .



الشكل(III-11): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لمساند معالجة عند درجة حرارة 1100°C .



الشكل(III-12): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لمساند معالجة عند درجة حرارة 1200°C .

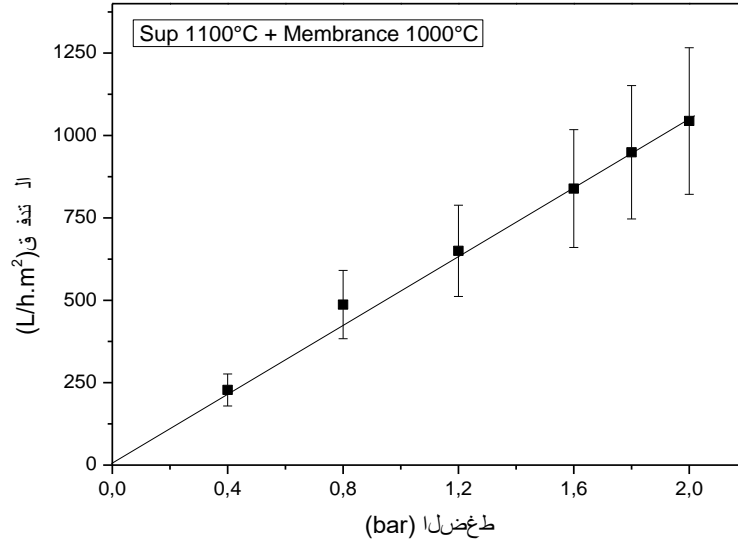
نلاحظ من خلال الشكلين تناقص قيم التدفق خلال النصف ساعة الأولى من الإختبار ثم استقرارها مع مرور الزمن في حدود قيم معينة وهذا بالنسبة لكل من درجتي الحرارة 1100°C و 1200°C ، فمثلا عند درجة حرارة 1100°C نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي $228(\text{L/h.m}^2)$ عند ضغط 0.4bar لترتفع الى $839(\text{L/h.m}^2)$ عند ضغط قدره 1.6bar ، أما بالنسبة لدرجة حرارة 1200°C فنسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي $165(\text{L/h.m}^2)$ عند ضغط قدره 0.4bar لترتفع الى $530(\text{L/h.m}^2)$ عند ضغط 1.6bar وعليه نلاحظ أنه عند زيادة الضغط نسجل زيادة في قيمة التدفق.

III-3-1-2- حساب معامل النفاذية

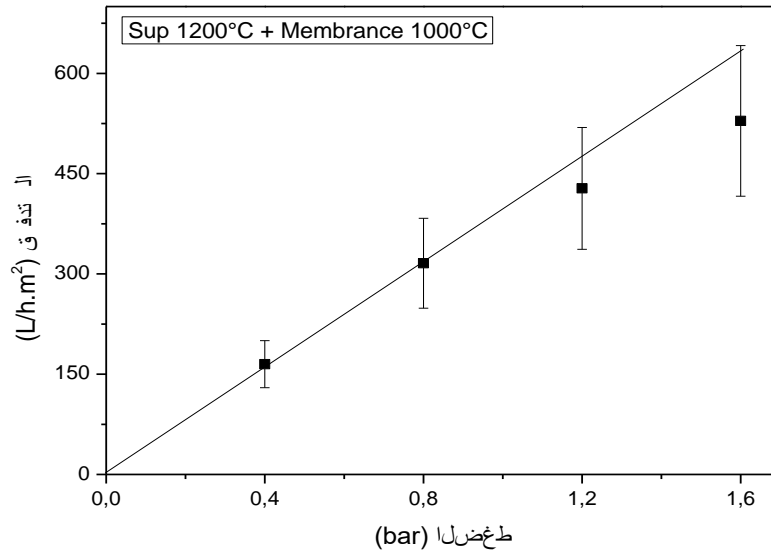
لمعرفة معامل النفاذية قمنا بدراسة التدفق بدلالة الضغط وتحصلنا على النتائج الممثلة في الشكل (III-13) و الشكل (III-14).

الجدول(III-4): نتائج قياس تغير التدفق في الشريحة بدلالة الضغط لمساند معالجة في درجات حرارة مختلفة.

الضغط (bar)	0.4	0.8	1.2	1.6	1.8	2
التدفق (L/h.m^2) للشريحة من أجل المسند (1100°C)	228	487	650	839	949	1044
التدفق (L/h.m^2) للشريحة من أجل المسند (1200°C)	165	316	428	529	/	/



الشكل(III-13): تغير التدفق بدلالة الضغط لشريحة المسند المعالج عند درجة حرارة 1100°C .



الشكل(III-14): تغير التدفق بدلالة الضغط لشريحة المسند المعالج عند درجة حرارة 1200°C .

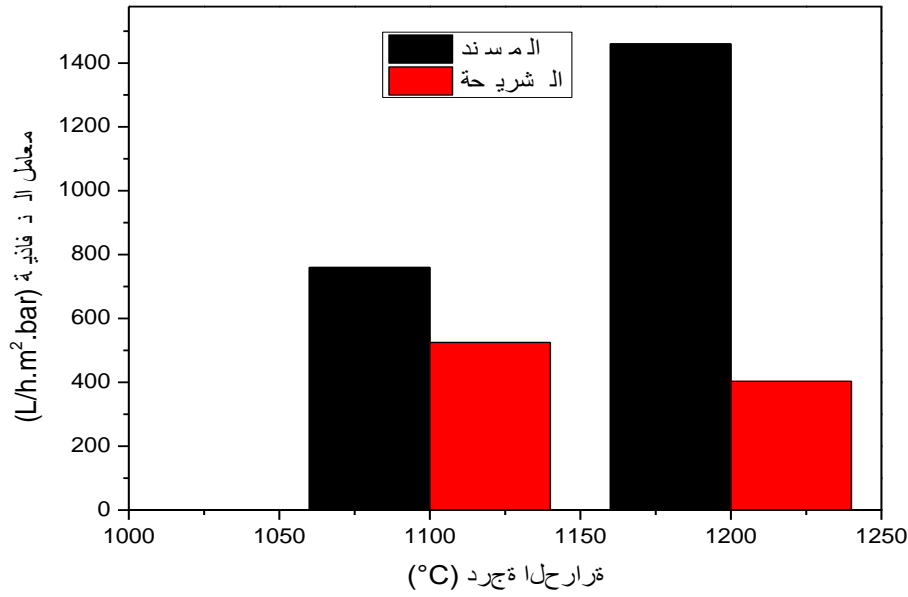
المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ حيث نلاحظ ان التدفق يتناسب مع الضغط بحيث كلما زاد الضغط كلما زادت قيمة التدفق ، ميل هذا المستقيم يمثل قيمة معامل النفاذية والذي قدر بحوالي $k=525(L/h.m^2.bar)$ بالنسبة للمسند المعالج عند درجة الحرارة 1100°C، وقدر ب $k=403(L/h.m^2.bar)$ بالنسبة للمسند المعالج عند درجة الحرارة 1200°C.

III-3-2- دراسة تأثير المعالجة الحرارية على معامل النفاذية

إن للمعالجة الحرارية تأثير كبير على نفاذية المساند والشرائح ، بحيث قمنا بإجراء مقارنة بين معامل النفاذية لكل من المسند والشريحة وهذا ما يوضحه الجدول (III-5) و الشكل (III-15) :

الجدول (III-5) : القيم التقريبية لمعامل النفاذية لمختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	1100	1200
معامل النفاذية للمسند (L/h.m ² .bar)	760	1460
معامل النفاذية للشريحة (L/h.m ² .bar)	525	403



الشكل (III-15): تغير معامل النفاذية بدلالة درجة الحرارة لكل من المسند والشريحة.

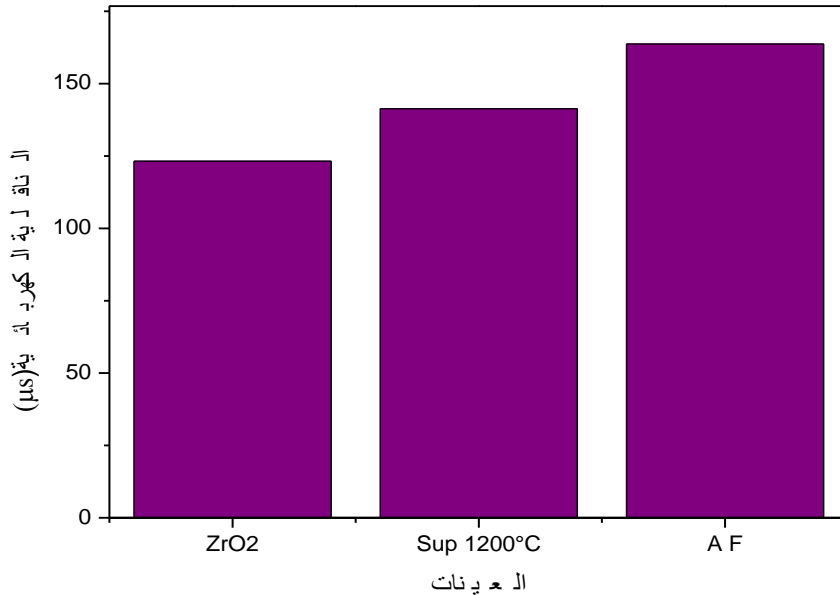
من الشكل (III-15) نلاحظ أنه كلما زادت درجة الحرارة زادت قيمة معامل النفاذية بالنسبة للمسند أما بالنسبة للشريحة فنسجل انخفاض في قيمته ، كما نلاحظ أن للشريحة تأثير كبير على قيمة معامل النفاذية مقارنة بالمسند بحيث أن الحامل المرشح معامل نفاذيته أصغر من معامل نفاذية المسند وهذا راجع إلى أن متوسط قطر المسامات للمسند أكبر من الشريحة إذ يقدر متوسط قطر مسامات هذه الأخيرة بحوالي 0.2µm ، بينما قدر قطر مسامات المسند المعالج عند 1200°C ب 4µm [39] .

III-4- اختبار الترشيح

من أجل التأكد من مدى فاعلية المساند الخزفية المحضرة قمنا بتجربة هذه الأخيرة وذلك بإجراء عملية الترشيح ، حيث قمنا بتطبيق بعض التحاليل والمتمثلة في الناقلية الكهربائية CE ، الكمون الهيدروليكي PH وأخيرا العكارة TUR (تركيز المادة العالقة في المحلول) على عينة من الماء المعكر بواسطة مادة الكاولان F2 وذلك قبل وبعد ترشيحه والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (III-6):

الجدول (III-6): نتائج قياس الناقلية الكهربائية ، الكمون الهيدروليكي والعكارة قبل وبعد الترشيح.

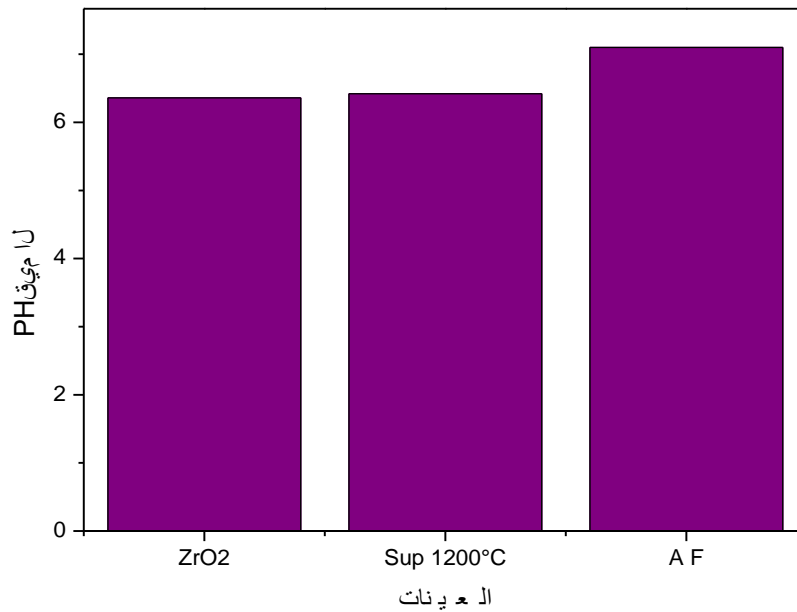
العينة			التحليل
بعد الترشيح		قبل الترشيح	
المسند (1200°C)	الشريحة ZrO ₂ (1000°C)	A F	
141.3	123.2	163.7	الناقلية الكهربائية (μs)
6.42	6.36	7.10	PH
9.5	5.6	1497.3	العكارة TUR (NTU)



الشكل (III-16): أعمدة بيانية لقياس الناقلية الكهربائية قبل وبعد الترشيح.

يبين الشكل (III-16) تغيرات الناقلية الكهربائية لعينة بدون عملية ترشيح وأيضاً لعينتين من المياه المرشحة بواسطة المسند المعالج عند درجة حرارة 1200°C ، بالإضافة الى شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم المعالجة عند درجة حرارة 1000°C بحيث نلاحظ أنه لا يوجد اختلاف كبير في قيمة الناقلية إذ يتراوح ما بين $163\mu\text{s}$ قبل الترشيح لينخفض إلى حوالي $141\mu\text{s}$ بعد الترشيح بالنسبة للمسند وإلى $123\mu\text{s}$ بالنسبة للشريحة، وبالتالي نلاحظ أن الترشيح لا يؤثر بشكل كبير على مقدار الناقلية الكهربائية.

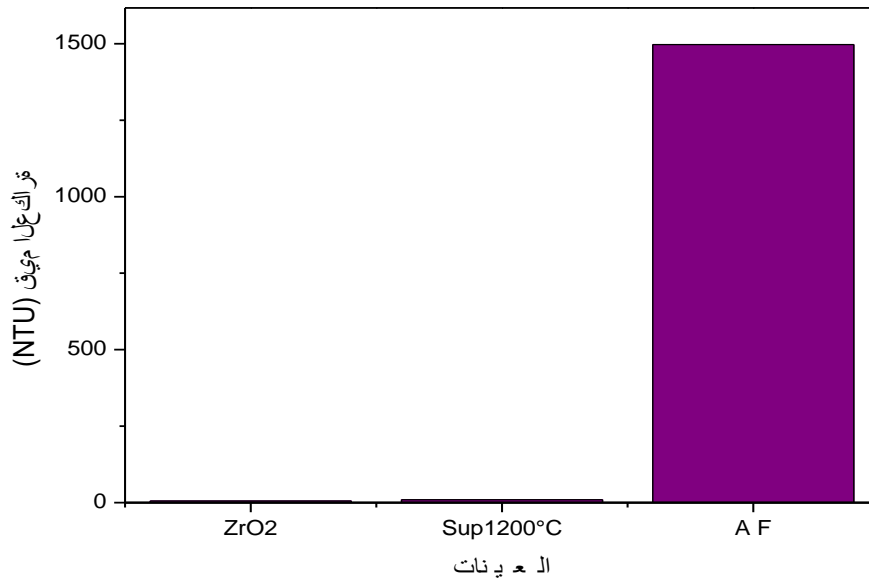
يمكن تفسير هذا التناقص في الناقلية بتناقص نسبة الشوارد المسؤولة على الناقلية الكهربائية بعد عملية الترشيح، ويكون التناقص أكبر في الشريحة، حيث تم توقيف جزء من الشوارد في كل من المسند والشريحة ZrO_2 . ولكن بنسبة طفيفة نظراً لأن حجم الأيونات صغير مقارنة بمتوسط قطر المسامات $0.2\mu\text{m}$ و $4\mu\text{m}$.



الشكل (III-17): أعمدة بيانية لقياس ال PH قبل وبعد الترشيح.

يبين الشكل (III-17) تغيرات قيم ال PH الذي يكون في حدود القيمة 7 قبل عملية الترشيح لنسجل إنخفاض طفيف لقيمته بعد عملية الترشيح إلى حدود 6.3 وهذا بالنسبة لكل من المسند والشريحة وبالتالي فإن الترشيح لا يؤثر بمقدار كبير على درجة ال PH .

- يعود سبب هذا التناقص الطفيف إلى توقيف الأيونات في كل من المسند والشريحة ZrO_2 ، وبما أن ال PH سجلت تناقصا من حوالي 7 إلى 6.3 فهو دليل على تناقص نسبة الأيونات الموجبة بالنسبة للسالبة فيميل نوع المحلول على الحامضي.
- وقد يكون السبب أيضا تفاعل أيونات المحلول المرشح مع السطح الداخلي لكل من المسند والشريحة.



الشكل (III-18): أعمدة بيانية لقيم العكارة قبل وبعد الترشيح.

انطلاقاً من الشكل أعلاه يمكننا ملاحظة مدى فعالية الشرائح الميكرونية وقدرتها على خفض نسبة العكارة، إذ نسجل قبل عملية الترشيح قيمة تقدر ب 1497.3 NTU لتتخفض بشكل كبير في الماء المرشح عبر المسند المعالج عند درجة حرارة $1200^{\circ}C$ إلى حوالي 9.5 NTU . كما يظهر الشكل تناقصاً كبيراً لقيمة العكارة في العينة المعالجة عبر شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم والمقدرة ب 5.6NTU . ومن هنا يتضح أن الشرائح الميكرونية لها قدرة كبيرة على إيقاف الجزيئات والشوائب مهما ارتفعت نسبتها في الماء المراد ترشيحه كما يوضحه الشكل (III-19).



الشكل (III-19): عينات من الماء المعكر قبل وبعد عملية الترشيح.

خلاصة عامة

إن الخطر الذي تتعرض له البيئة بصفة عامة وخاصة خطر التلوث كان له الأثر السلبي على المياه، مما وجب على الباحثين إيجاد حلول لهذا المشكل وذلك بعلاج المياه الملوثة، ومن بينها الترشيح وهو الموضوع الذي سنتطرق إليه بالتفصيل في هذا العمل.

ولكون المرشحات (الأغشية) التي تم تحضيرها تعتمد على الخزفيات كمواد أولية ، فقد قمنا في البداية بالتطرق إلى دراسة المواد الخزفية وعلى الخصوص مادة الكاولان DD3 التي استخدمت كمادة أولية، وتمت دراستها باستعمال بعض طرق التحليل المتمثلة في (DRX و FTIR) . كما قمنا بالتطرق إلى تصنيف هذه الأغشية بالإضافة إلى مستويات الترشيح وبعض مميزاته.

قمنا في هذا العمل بتحضير ودراسة المساند المعالجة عند درجات الحرارة (1100°C ، 1200°C و 1250°C) إنطلاقا من الكاولان وكربونات الكالسيوم وذلك باستخدام تقنية الإستخراج بالإضافة إلى دراسة خصائصها الميكانيكية والكيميائية، وأيضا قمنا بدراسة مساند للشرايح المعالجة عند درجة الحرارة (1000°C) والمحضرة أساسا من ثاني أكسيد الزركونيوم باستخدام طريقة الصب و كذلك دراسة تأثير المعالجة الحرارية على كل منهما.

ولاختبار مدى فعالية هذه المساند والأغشية تم ترشيح عينة من الماء المعكر بواسطة مادة الكاولان F2 وإخضاعها لبعض التحاليل أهمها حساب درجة العكارة، إذ نسجل إنخفاض كبير جدا في نسبة هذه الأخيرة وعليه تم التأكد من فاعلية المرشح المحضر في تنقية المياه وإزالة الشوائب منها.

- [1] سعيدة قينوطي، تحضير ودراسة خصائص البورسلان المحضر انطلاقا من مواد أولية محلية، شهادة الماجستير، جامعة منتوري- قسنطينة (2006).
- [2].L. Ecraivain , “Technique de l’ingénieur” , A 7290 , p 1-23 (1956) .
- [3] قرفة فتيحة ، تحضير الخزفيات لمختلف التطبيقات : البورسلان / الخزفيات الحيوية ، رسالة لنيل شهادة الدكتوراه ، جامعة الحاج لخضر باتنة 1 ، (2017).
- [4] زنيخري فهيمة: تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من مواد أولية محلية ، مذكرة شهادة الماجستير في الفيزياء ، جامعة منتوري ، قسنطينة ، (2008).
- [5] Michel W . Barsoum , Fundamentals of ceramics , second edition , p 2 (2003).
- [6] أمينة رغدي ، دراسة آلية وحركية كل من التليد والتحويلات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم والجيسيت مضافا لها الكاولان المحلية ، شهادة دكتوراه ، جامعة محمد بوضياف بالمسيلة ، (2018).
- [7].M.Chaupai, “Technique de l’ingénieur” , A.2010 ,p 1-17 (1996) .
- [8]J.Philibert , “Recueil de Communication” , Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux , Université de Constantine , p 2-16(1985).
- [9] D.W.Richerson , Modern Ceramic Engineering,Ed by Marcel Dekker , Inc . New York ,(1992).
- [10] C. Janot et B.Ilscher , Traité des matériaux, Matériaux émergents , Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes ,(2001) .
- [11]F. Bouzrara , “ Thèse de Magister ” , Université de Constantine , (1998) .
- [12] سحنون فوضيل ، تحضير المواد الحرارية ذات القاعدة كاولان-ألومين ودراسة تأثير الإضافات على خواصها الكهربائية والحرارية والميكانيكية، شهادة الدكتوراه، جامعة فرحات عباس-سطيف، (2018).
- [13] Rebiai Lakhdar, “Etude Thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin tamazert, Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine ,(2006) .
- [14] بوزرارة فرحات ، تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة أساسا من الكاولان والدولوما، شهادة الدكتوراه، جامعة منتوري – قسنطينة ، (2005).
- [15] J.A. Pask, A.P Tomsia , Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram .Soc,74 , p 67-73(1991).
- [16] I.seraj, Thèse de Magister , Université de Batna , Algérie,(2010).

- [17] بوجمعة غويل ، تحضير ودراسة مساند للأغشية انطلاقا من مواد خزفية ، مذكرة ماجستير ، جامعة باتنة ،(2010).
- [18] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry , New York , p 10-31 (1984).
- [19] بودايرة بوخميس ، تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكاولان (DD2) والكالسيت ، شهادة ماجستير ، جامعة منتوري – قسنطينة ، (2007).
- [20] A. Jourdain , la Technologie des produits Céramiques Réfractaires , Ed .Gauthier Paris, (1969).
- [21] شحلاط سهام ، تحضير ودراسة خصائص الولسطانيت المحضرة من كاربونات الكالسيوم وأكسيد السيليسيوم ، شهادة الماجستير ، جامعة منتوري – قسنطينة ن (2005).
- [22] Dr. Fadhil and all.. Preparation and Studying some Physical and Mechanical Properties of Porcelain With Using Feldspar Replacement, The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering , Vol .10 , No.3 , (2010).
- [23] قشي عبد الكريم ، تحضير ودراسة الخزفيات الكثيفة والمسامية المكونة من الأنورثيت إنطلاقا من الكاولان والكالسيت ، شهادة دكتوراه ، جامعة منتوري – قسنطينة، (2012).
- [24] <http://www.arab-eng.org/vb/t143144.html>.
- [25] Paul L. Browns (Chairman), Chemical Thermodynamics Of Zirconium , edited by Federico J.Mompean , Jane Perrone and Myriam Illemassène p8 (2005).
- [26] جمال علالي، دراسة تأثير إضافة ZrO_2 على الخصائص الحرارية والميكانيكية للميليت الخزفي، شهادة ماجستير ، جامعة محمد خيضر - بسكرة (2006).
- [27] بن عبود أحلام، تحضير ودراسة المواد الحرارية المشكلة أساسا من الميليت والزيركونيا، شهادة ماستر جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي (2012).
- [28]H.Abdizadeh , «Elaboration et caractérisation des composites duplex » Thèse de Doctorat, Insitut National des Sciences Applique De Lyon, France (1997).
- [29] MN Rahaman, « Sintering of ceramics » first edition (2007).
- [30] Alain Maurel « Osmose inverse et ultrafiltration,Technologie et application » Technique de l'ingénieur.J2796,P 1-17 (1998) .

- [31] عكلوش سارة " تحضير ودراسة أغشية خزفية " شهادة ماستر ، جامعة محمد الصديق بن يحيى – جيجل (2018).
- [32] A.Arzate, procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire(2008) .
- [33] J.Bertrand, Génie De Procédés,TEC.DOC. Lavoisier, paris, P 136-200 (1993).
- [34] S.Rakib « Thèse doctorat d'état , Faculté des sciences , Université Sidi Mohamed ben abdellah, Maroc (2000).
- [35] بلال عنان، مسيل مبروك" تحضير ودراسة حوامل لأغشية خزفية انطلاقا من مواد أولية محلية" شهادة ماستر، جامعة محمد خيضر – بسكرة (2020).
- [36] Alain Maurel « Technique séparatives â membranes, Considérations théoriques » Techniques de l'ingénieur , P 1-24 (1988).
- [37] J.Michael Hollas, Modern Spectroscopy, Ed Wiley (1974).
- [38] حرابي أسماء " دراسة الخصائص الفيزيائية والنشاط الحيوي للهيدروكسيباتيت الطبيعي" شهادة ماجستير، جامعة منتوري – قسنطينة (2009).
- [39] مجمم نبيلة" تحضير ودراسة أغشية المعالجة الميكرونية انطلاقا من مواد خزفية " شهادة دكتوراه ، جامعة محمد الصديق بن يحيى – جيجل (2016).
- [40] I.A.Kartika « Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur baxis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol » (2005) .
- [41] A.Boulmouk, Y.Berredjem, K.Guerfi and A.Gheid « Kaolin of Djebel Debbagh Mine Guelma, Algeria ». Research Journal of Applied Sciences 2(4) : p 435-440, (2007).
- [42] R .D.Sahnoun, J.Bouaziz, Sintering characteristics of kaolin in the presence Of phosphoric acid binder, Ceram. Int. 38,1-7(2012).
- [43] A.Majouli, S.Alami younssi, S.Tahiri, A.Albizane, H.Loukili, M.Belhaj, « Characterisation of flat membrane support elaborated from local moroccan r » Desalination 277, 61-66(2011).

المخلص

خلال هذا البحث، قمنا بتحضير مساند خزفية إنطلاقاً من مادة الكاولان (DD3) كمادة أساسية، بالإضافة إلى كربونات الكالسيوم (CaCO_3). وقد تم استخدام تقنية الإستخراج، التي مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة. لقد إستعملت هذه المساند كحوامل للأغشية التي تم تحضيرها أساساً من ثاني أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) باستخدام طريقة الصب ومعالجتها حرارياً عند (1000°C)، وأخيراً قمنا بدراسة بعض خصائص العينات المحضرة، والتي أكدت مدى فعاليتها في التنقية وإزالة الشوائب، مما جعلها كمرشحات ممتازة للمياه العكرة.

الكلمات المفتاحية

الخزفيات، الكاولان DD3، كربونات الكالسيوم CaCO_3 ، ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 ، الأغشية، المساند، الترشيح.

Abstract

During this research , we prepared ceramic supports based on kaolan (DD3) as a basic material, in addition to calcium carbonate (CaCO_3). An extraction technique was used which enabled us to obtain tube-shaped supports that were treated at differents temperatures . These supports were used as carriers for the films that were prepared mainly from zirconium dioxide using the casting methode and heat treatment at (1000°C), and finally we studied some characteristics of the prepared samples, which confirmed their effectiveness in purification and removal of impurities, which made them excellent filters for turbid water.

Key Words

Ceramic, Kaolan DD3, Calcium carbonate, Zirconium dioxide, Membranes, Supports, Filtration.

Résumé

Au cours de cette recherche, nous avons préparé des supports en céramique à partir de kaolan (DD3) comme matériau de base en plus du carbonate de calcium. Une technique d'extraction a été utilisée, ce qui nous a permis d'obtonir des supports on form de tubes qui ont été traité à différentes températures. Ces supports pour les films qui ont été préparés principalement à partir de dioxyde de zirconium en utilisant la méthode de coulage et de traitement thermique à (1000°C), et enfin nous avons étudié certaines propriétés des échantillons préparés, qui ont confirmé leur efficacité dans la purification et l'élimination des impuretés, et sont excellents pour filtrer les eaux usées .

Mots Clés

Céramique, Kaolan DD3, Carbonate de calcium CaCO_3 , Dioxyde de zirconium, Membranes, Supports, Filtration.