وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جـامعــة محمد الصديق بن يحي جيجـل
كليــة العلــوم الدقيقـــة
والإعــلام الآ لـــي
قســم الفيزيـــــاء

Université Mohammed Essedik Ben Yahia JIJEL
Faculté des Sciences Exactes
Et Informatique
Département De Physique

رسـالـة مقدمة لنيـل شهـادة دكتـوراه LMD

في الفيزيـاء

تحت عنوان

تحضير و دراسة أغشية خزفية مسامية

Elaboration et caractérisation de membranes céramique porouses

من طرف

بولقرينات أمينة

لجنة المناقشة:

بريهي نورالدين	أستاذ	جـامعة محمد الصديق بن يحي جيجـل	رئيسا
بوزرارة فرحات	أستاذ	جـامعة محمد الصديق بن يحي جيجـل	مشرفا
رضا كمال	أستاذ	جـامعة محمد الصديق بن يحي جيجـل	ممتحنا
سحنون فضيل	أستاذ	جامعة محمد بوضياف بالمسيلة	ممتحنا
حرايز مناد	أستاذ	جامعة محمد بوضياف بالمسيلة	ممتحنا

الرقم.................السلسلة.............

تشكرات :

بداية الشكر لله عز وجل الذي أعاننا و شد من عزمنا لإكمال هذا البحث ، و نشكره راكعين الذي وهبنا الصبر و التحدي لنجعل من هذا المشروع علما ينتفع به.

نتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الاستاذ بوزرارة فرحات أستاذ بقسم الفيزياء .

كلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي بجامعة جيجل, على اقتراحه وإشرافه على هذا البحث و متابعته المستمرة و توجيهاته المفيدة، و كذلك إلى الأستاذ بريهي نورالدين أستاذ بقسم الفيزياء. كلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي بجامعة جيجل بموافقته على رئاسة لجنة المناقشة . و إلى كل من الأستاذ حرايز مناد استاد بجامعة مسيلة ، و الاستاذ سحنون فضيل استاد بجامعة مسيلة ،و الاستاذ رضا كمال استاد بجامعة جيجل. على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم كذلك بجزيل الشكر إلى فريق العمل بمعهد البحث في تكنولوجيا الأغشية بإيطاليا

(Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, (CS),Italy.)

و على رأسهم الأستاذ ألبرطو فيغولي (Alberto Figoli) على المساعدة التي

تلقيتها منهم خلال التربص .

وفي الأخير أشكر جميع أفراد العائلة على دعمهم المتواصل و جميع الأصدقاء والزملاء

و الأساتذة و كل من قدم لنا المساعدة خلال هذا البحث.

الفهرس

مقدمة عامة 7

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات و الاغشية

I .1.امقدمة 10

I.2.ادراسة مرجعية لبعض المواد الأولية المستخدمة 10

I.1 .2.السيليس 10

I.2.2.1.كربونات الكالسيوم 15

I.3.2.التيتانيا 17

I.4.2.الكاولان 17

I.3.أهم طرق و مراحل تحضير قطعة خزفية 18

I.4.عموميات حول الترشيح 19

I.5.تعريف الترشيح 19

I.6.تعريف الأغشية 19

I.7.تصنيف الأغشية 20

I.1.7.التصنيف على أساس هيكلها 21

I.2.7.التصنيف على أساس تكوينه 23

I.8.أنواع عمليات الفصل 24

I.9.خواص وتطبيقات الفصل بالأغشية 26

I.10.أغشية خزفية 27

I.11.أنواع الترشيح بواسطة الأغشية 28

I.1.11.الترشيح المماسي 28

I.2.11.الترشيح المباشر 29

I.12.مميزات أغشية الترشيح 30

I.1.12.عتبة القص 30

I.2.12.نسبة الانتقائية 30

I.3.12.المسامية.. 30

I.4.12.النفاذية 31

I.5.12.تأثير درجة الحرارة في النفاذية.. 31

I.6.12.انسداد المسامات.. 31

I.13.طرق تحضير الشرائح 32

I.1.13.طريقة الصب 32

I.2.13.طريقة الغمس داخل المحلول(Dip Coating).. 33

I.3.13.طريقة سبين كاوتين(Spin Caoting) 33

I.4.13.طريقة سائل–هلام(Sol–gel).. 34

I.14.خلاصة 35

المراجع :.. 36¬

الفصل الثاني: تحليل ودراسة المواد الاولية

II .1.التقنيات التحليل والأجهزة المستعملة 41

II.2.التقنيات التحليل.. 41

II.1.2.التحليل الكيميائي 41

II.2.2.التحليل بالأشعة السينية 41

II.3.2.التحليل الحراري التفاضلي (ATD)و التحليل الحراري الكتلي(ATG) 41

II.4.2.المسامية.. 42

II.5.2.السطح النوعي(BET) 43

II.6.2.المجهر الإلكتروني الماسح(MEB) 43

II.7.2.اختبار مقاومة الثني 43

II.3.دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند 44

II.1.3.السيليس... 44

II.1.1.3.التحليل الكيميائي للسيليس.. 44

II.2.1.3.انعراج الأشعة السينية لمسحوق السيليس(SiO2) 44

II.3.1.3.التحليل بالمجهر الالكتروني 45
II.3.1.4.التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الكتلي لرمل السيليس........... 46
II.3.2.كربونات الكالسيوم CaCO3 47
II.3.2.1.التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم(CaCO3) 47
II.3.2.2.انعراج الأشعة السينية لمسحوق كربونات الكاليسيوم 47
II.3.2.3.دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق كربونات الكالسيوم(CaCO3) 48
II.3.2.4.مساحة السطح النوعي لمسحوق كربونات الكالسيوم ومتوسط قطر حبيباته........... 48
II.3.2.5.التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الكتلي لكربونات الكالسيوم........... 49
II.4.المواد الأولية المستخدمة في تحضير الشرائح........... 50
II.4.1.ثاني أكسيد التيتانTiO2 50
II.4.2.الكاولانDD3 50
II.4.2.1.انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولانDD3 51
II .5 . المادة الرابطةBinder 51
خلاصة 52
المراجع: 53

الفصل الثالث: تحضير ودراسة المساند

III.1مقدمة 55
III.2تحضير المساند 55
III.3دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة المسامية ومتوسط قطر المسامات........... 58
III.4دراسة نمط توزيع حجم المسامات في العينات........... 59
III.5البنية المجهرية 60
III.6التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينيةX........... 61
III.7اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط........... 61
III.8اختبار النفاذية........... 63
III. 8.1 دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط و الزمن لمجموعة من العينات تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة 64

III. 8.2 حساب معامل النفاذيةK 66
III. 8.3 دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط و الزمن لمجموعة من العينات متعددة القنوات 67
III. .8.4 حساب معامل النفاذيةK 69
III.9الاستقرار الكيميائي 70
خلاصة 72
المراجع: 73

الفصل الرابع: تحضير ودراسة الأغشية

IV.1.مقدمة 76
IV.2.تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية المحضرة من مادة التيتانيوم(TiO2) 76
IV.2.1.تحضير الشريحة البينية TiO2 76
IV.2.2.تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة 78
IV.2.3.البنية المجهرية للشريحة 78
IV.2.4.دراسة نفاذية شريحةTiO2 80
IV.2.4.1.دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن 80
IV.2.4.2.حساب معامل النفاذية 80
IV.2.4.3.دراسة فعالية الشريحة (TiO2) في فصل الزيت عن الماء 81
IV.2.4.3.1.تحضير المحلول المستعمل في الدراسة 82
IV.2.4.3.2.اختبار النفاذية 82
IV.2.4.3.3.حساب نسبة الانتقائية (معدل التوقيف) 83
IV.3.تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة انطلاقا من الكاولانDD3 85
IV.3.1.تحضير الشريحة الفعالة(DD3) 85
IV.3.2.تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة 85
IV.3.3.امتزاز النتروجينN2 86
IV.3.4.البنية المجهرية للشريحة 88
IV.3.5.دراسة نفاذية الشريحة الفعالة(DD3) 89
IV.3.6.بعض التطبيقات 90

IV .4. تحضير ودراسة شرائح خاصة بالترشيح الدقيق و المثبتة على القاعدة مباشرة 93
IV .1 .4. تحضير الشريحة 93
IV .2 .4. البنية المجهرية للشريحة.. 94
IV.3.4.دراسة نفاذية الشريحة(DD3) 95
IV.4.4.دراسة فعالية الشريحة المثبتة على المسند مباشرة في فصل البروتينات........................ 98
خلاصة 100
المراجع:.. 101
خلاصة عامة 104

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تستخدم الخزفيات (مواد السيراميك) في العديد من المجالات ولها الكثير من التطبيقات منها صناعة الطوب الحراري الذي يستخدم في تبطين الأفران و صناعة الأواني الفخارية و الخزف الصحي و غيرها من التطبيقات. كما تستخدم الخزفيات أيضا في كثير من الصناعات التكنولوجية الحديثة مثل الإلكترونيك والبصريات وتطبيقات طب الأسنان و الطب الحيوي وغيرها. بالإضافة لكل هذه التطبيقات والاستخدامات تستخدم الخزفيات في صناعة الأغشية.

يعد ميدان الأغشية الخزفية من الميادين المهمة في الفيزياء والكيمياء وأصبح فرعا قائما بحد ذاته، فالأغشية تُعرف على أنها مواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات رقيقة ترسب على مسند أو دعامة (Support) ثم معالجتها حراريا.

تصنع عادة الأغشية من مواد البوليميرات أو مواد خزفية، تتميز البوليمرات بسعرها المنخفض ولكن خواصها الميكانيكية والحرارية ضعيفة. أما الأغشية الخزفية فتملك خواصا ميكانيكية وحرارية جيدة ولها عمر طويل و هي تعتبر حلا مقبولا في التطبيقات الصناعية.

تستخدم الأغشية الرقيقة في مجالات علمية و تقنية متعددة و كانت لتطبيقات العملية المختلفة أثرا واضحا ومن هذه التطبيقات نذكر مثلا فصل البروتينات ومعالجة المياه. و تعد تقنية الأغشية اليوم من أفضل التكنولوجيا المتاحة لمعالجة المياه وخاصة مياه الصرف الصحي.

نتيجة للتطبيقات الواسعة للأغشية الخزفية وعلى اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها، وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير جديدة ومجالات تطبيقاتها، لذا تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة و تعددت مع زيادة التقدم العلمي والتقني والتكنولوجي المعاصر، فاستُحدثت العديد من االطرق للتحضير، إذ أصبحت لكل طريقة خصوصيتها لتنجز العمل الذي أنُشأت من اجله.

هدف البحث

تكمن أهمية البحث في استخدام مادة السيليس (SiO_2) أو كما يعرف برمل الكوارتز ومادة كربونات الكالسيوم المحليتين كجزء أساسي في هذه الدراسة والتي تضمنت ما يلي:

- تحضير مساند خزفية لها شكل أنبوبي أحادي القناة باستخدام تقنية البثق (Extrusion).
- تحضير مساند خزفية لها شكل أنبوبي ثنائي أو متعدد القنوات وهو الهدف الرئيسي للبحث.
- تحضير أغشية الترشيح الميكروني (Membrane de microfiltration).
- تحضير أغشية الترشيح الدقيق (Membrane d'ultrafiltration).
- دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للعينات المحضرة. وقد تضمنت الخواص المدروسة في البحث الخواص الفيزيائية (النفاذية و المقاومة الميكانيكية والمسامية...) والخواص الكيميائية (مقاومة التآكل الكيميائي). إذ وجد أن قيم المسامية المفتوحة و النفاذية في حالة العينات المحتوية على النسبة 20 % وزنا من الكالسيت اكبر من عينات رمل الكوارتز دون إضافة .أما في ما يتعلق بالنفاذية فقد وجد تأثير واضح لعدد القنوات في الأنبوب إذ أن قيم النفاذية تزداد بزيادة عدد القنوات، وبعبارة أخرى أن قيم معامل النفاذية للعينات المحتوية على عدد كبير من القنوات تكون اكبر من تلك المحتوية على قناة واحدة.
- القيام ببعض التطبيقات العملية.

منهجية البحث

يتضمن هذا البحث قسمين رئيسيين هما القسم النظري والقسم العملي بالإضافة إلى النتائج والمناقشة.

القسم النظري مؤلف من فصل واحد وهو الفصل الأول:

يتضمن هذا الفصل استعراض الجانب النظري من البحث وهو يشتمل على جزأين. تم في الجزء الأول من هذا الفصل دراسة مرجعية حول بعض المواد الخزفية وقد تم التركيز أساسا على المواد الأولية

المستخدمة في هذا البحث، وهي مادة رمل السيليس SiO_2 و مادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ومادة الكاولان، وهي المواد الثلاثة الأساسية المستعملة في تحضير العينات. حيث تم التطرق لبعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لهذه المواد.

القسم العملي و يتضمن ثلاثة فصول وهي:

الفصل الثاني: يتضمن هذا الفصل دراسة وتحليل المواد الأولية المستخدمة في تحضير العينات.

الفصل الثالث: تناول هذا الفصل عملية تحضير أشكال مختلفة من المساند و معالجتها حراريا في درجات حرارة مختلفة و دراسة بعض خصائصها والتي تمثلت أساسا في قياس مساميتها و نفاذيتها ومقاومتها الميكانيكية و مقاومتها الكيميائية.

الفصل الرابع: تضمن هذا الفصل عملية تحضير الأغشية المسامية و مجموعة التطبيقات التي تم إجراءها ومناقشة النتائج المحصل عليها.

بالنسبة للأغشية التي تم تحضيرها تمثلت في:

أ- أغشية الترشيح الميكروني (Membrane de microfiltration) أين تم استخدام مادة ثاني أوكسيد التيتان.

ب- أغشية الترشيح الميكروني الدقيق آو الفائق (Membrane d'ultrafiltration) أين تم استخدام مادة الكاولان.

أما التطبيقات التي تم إجراءها فتمثلت في فصل الزيت عن الماء و فصل البروتينات من محلول مائي.

وفي الأخير تم تقديم ملخص لأهم النتائج التي خلص إليها هذا البحث.

الفصـــل الأول

عموميات حول الخزفيات والأغشية

I.1. مقدمة

الخزفيات مواد غير معدنية وغير عضوية [1] تحضر انطلاقا من مواد مسحوقة ثم تشكل وتعالج باستخدام الحرارة. تملك الخزفيات تركيبا أكثر تعقيدا من التركيب المعدني، كما أنها تتكون على الأقل من عنصرين أو أكثر. الروابط الذرية للخزفيات قد تكون روابطا تساهمية أو أيونية وبعض أنواع الخزفيات يجمع ما بين النوعين من الروابط، وتكون أكثر قوة من الروابط الذرية في المواد المعدنية، وهذا مايفسر كون الخزفيات تتمتع بالخصائص التالية: درجة حرارة انصهار عالية و مقاومة كبيرة للإجهاد الحراري

و عازلية كهربائية جيدة و خمول كيميائي و صلادة عالية ومقاومة ضغط مرتفعة. كما ان قوة الرابطة الكيميائية بين الذرات هي السبب الأساسي في قلة اللمرونة وقلة مقاومة الشد بالإضافة إلى أن غياب الإلكترونات الحرة هو المسؤول عن ضعف الناقليتين الكهربائية والحرارية.

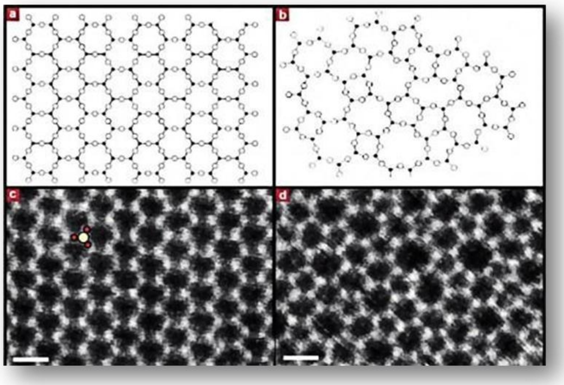
نظرا للمزايا التي تمتلكها الخزفيات تم استعمالها في مجال صناعة الأغشية. ومن بين هذه المواد نجد مادة السيليس SiO_2 التي تعد من أهم المواد وأكثرها وفرة على سطح الأرض.

I.2. دراسة مرجعية لبعض المواد الأولية المستخدمة

I.2.1. السيليس

السيليلس أو ثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2 هو اسم لعائلة من السيليكات المعدنية، يتألف عموما السيليسيوم Si و الأكسجين O، و هما العنصران الأكثر وفرة في القشرة الأرضية. على الرغم من التركيب الكيميائي البسيط SiO_2 ، إلا أنه يملك عدة أشكال بلورية وهي الكوارتز و التريديميت و الكريستوباليت و يملك شكلا غير بلوري كذلك (زجاج السيليس)[2]، وذلك في حالته الجافة كما يمكنه أن يوجد في حالة مميهة SiO_2nH_2O الشكل(I-1).

وحدة البناء الأساسية للسيليس هي ذرة السيليسيوم التي تحيط بها أربعة ذرات أكسجين ترتبط فيما بينها بواسطة روابط نصف شاردية ونصف تكافئية، مشكلة رباعي وجوه منتظم ترتبط هذه الرباعيات معا عبر أركان ذرات الأكسجين مشكلة بنية السيليس .



الشكل (I-1): شبكة السيليس: (a)البلورية، (b)غير البلورية[3].

I.2.1.1.الأنواع البلورية للسيليس

يتواجد السيليس في عدة أشكال بلورية وهي الكوارتز، التريديميت و الكريستوباليت.

أ. الكوارتز

الكوارتز هو أحد الأشكال البلورية للسيليس SiO_2. يعتبر ثاني أكثر المواد تواجدا في القشرة الأرضية (12% من تركيبة الطبقة السطحية للأرض). يوجد نوعان من الكوارتز، وهما الكوارتز ألفا α-Quartz و الكوارتز بيتا β-Quartz. يعد الكوارتز ألفا أكثر شيوعا و يوجد في درجة الحرارة العادية بينما نجد الكوارتز بيتا في درجات حرارة أعلى من 573 °C و يلخص لنا الجدول (I-1) أهم خصائص الكوارتز.

الجدول (I–1):البنية البلورية و وسائط شبكة الكوارتز [4].

الكوارتز α	الكوارتز β		
4.91	**4.99**	a(A°)	ثوابت الشبكة
5.40	**5.46**	c(A°)	
2.65	**2.53**	ρ(g/cm^3)	
شبكة سداسية	شبكة سداسية ثلاثية التناظر	أنماط البلورية	

ب. التريديميت

هو الشكل البلوري المستقر للسيليس بين870 و°C 1470 في الضغط الجوي. يوجد في بعض الصخور البركانية و خاصة الحمم كما يوجد بنسبة معتبرة في النيازك وهو يمتلك شكلين بلوريين هما تريديميت α و تريديميتβ و يلخص لنا الجدول (I–2) أهم خصائص التريديميت.

الجدول(I–2): بنية و وسائط شبكة التريديميت[3].

تريديميتβ	تريديميت α		
5.052	9.90	a	وسائط الشبكة(A°)
/	17.1	b	
8.27	16.3	c	
سداسية	معينية مستقيمة	البنية البلورية	
2.26		ρ (g/cm^3)	

ج. الكريستوباليت

هو الشكل المستقر للسيليس عن درجات حرارة تتراوح بين 1470°C و 1700°C (درجة الإنصهار). يتواجد الكريستوباليت β في حالة شبه مستقرة إلى غاية 220°C حيث يتحول إلى شكل كريستوباليت α.

في الطبيعة يتشكل الكريستوباليت في درجة حرارة عالية و يتواجد في الصخور البركانية الحمضية و يلخص لنا الجدول (I−3) بعض خصائص الكريستوباليت.

الجدول (I−3): بنية و وسائط شبكة الكريستوباليت.

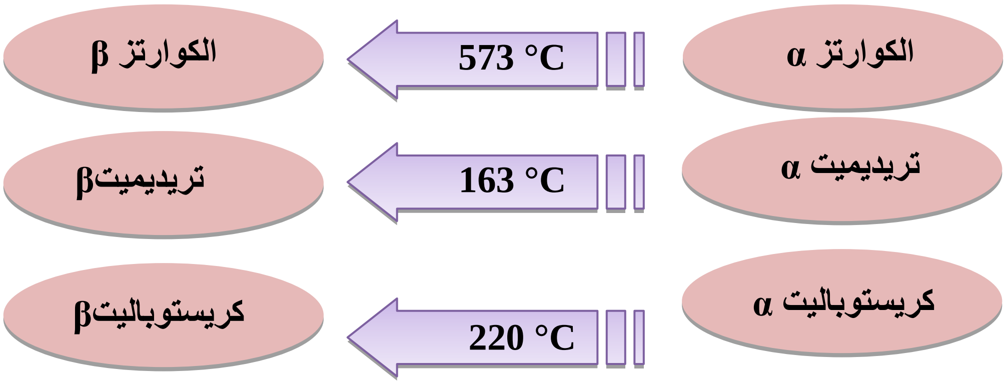
الكريستوباليت α	الكريستوباليت β		
4,96937	7,12637	a	**وسائط الشبكة (A°)**
6,92563	/	c	
2,333	2,205	**ρ=(g/cm^3)**	
$P4_12_12_1$	Fd3m	**المجموعات الفضائية**	
رباعي	مكعب	**البنية البلورية**	

2.1.2.I. التحولات الطورية للسيليس

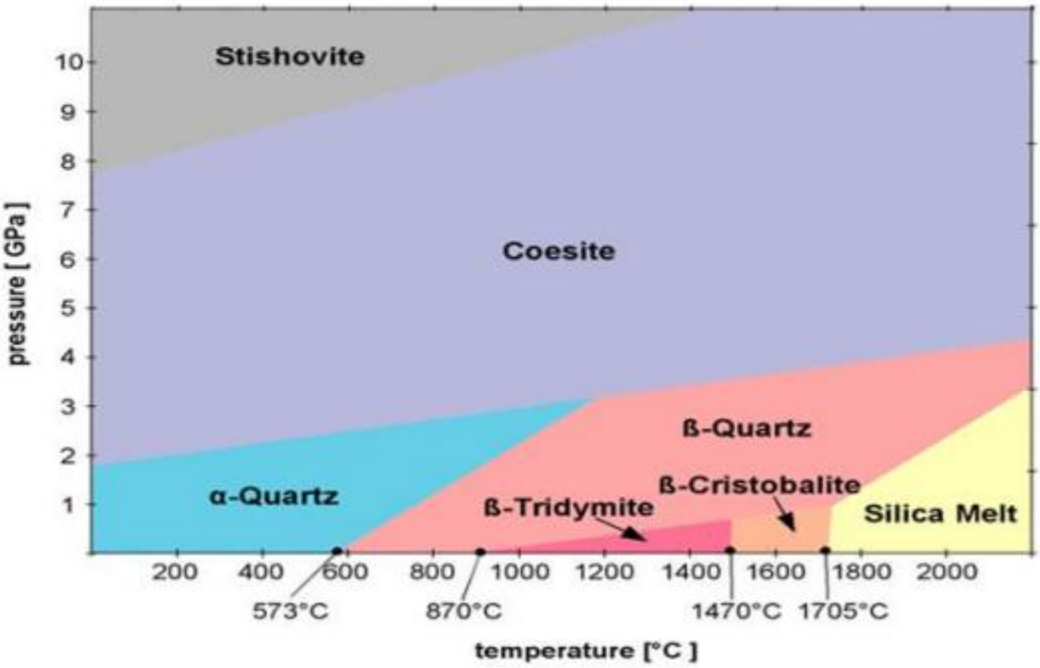
للسيليس ثلاثة أشكال بلورية رئيسية وهي كوارتز، تريديميت و الكريستوباليت. يحدث لكل شكل من هذه الأشكال تحولين طوريين هما التحول α في درجات الحرارة المنخفضة، والتحول β في درجات الحرارة المرتفعة، تسمى هذه التحولات بالتحولات شبه بلورية(تحولات انتقالية) الشكل (I-2) وهي تحولات عكوسة وسريعة، ولا يحدث أي كسر للروابط في هذه الحالة. كما توجد هناك نوع آخر من التحولات هي التحولات الطورية البلورية البناءة، وهنا يتم كسر الروابط وإعادة الترتيب الدوري للشبكة. يحدث هذا النوع من التحولات بين الأشكال الرئيسية للسيليس كالتحول من الكوارتز إلى التريديميت. هذه التحولات تعتمد أساسا على الضغط ودرجة الحرارة [5]، ويوضح المخطط المبين في الشكل(I−3) مجال استقرار مختلف أطوار السيليس.

يتبلور السيليس في شكل الكوارتز α في درجات الحرارة الأقل من 573°C و يتحول إلى كوارتزβ ذو البنية السداسية مع ارتفاع درجة الحرارة ويبقى مستقر حتى870°C و هو تحول عكوس. فوق هذه الدرجة

يتحول الكوارتز β بدوره إلى تريديميت و يبقى مستقر حتى 1470 °C ثم يتحول بعد ذلك إلى كريستوباليت ويستقر حتى يصل إلى 1723°C وهي درجة الانصهار [5] .



الشكل (I-2): رسم تخطيطي يبين التحولات الشبه بلورية للسيليس.



الشكل(I–3): مخطط يبين مجالات استقرار مختلف الأطوار البلورية للسيليس[6].

I.2.2. كربونات الكالسيوم

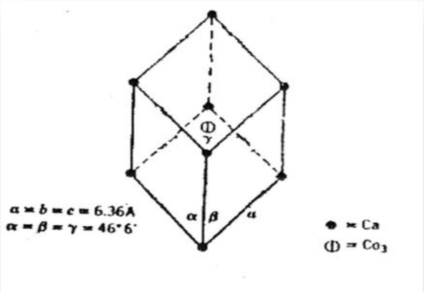
مركب كيميائي صيغته الكيميائية $CaCO_3$، يحتوي نظريا على 56% وزنا من أكسيد الكالسيوم و 44% وزنا من ثاني أكسيد الكربون، وهي مادة شائعة تتواجد على شكل صخور في جميع أنحاء العالم منها الجزائر و موجودة على نطاق واسع في الطبيعة، كما أنها المكون الرئيسي للحجر الكلسي والرخام و الكالسيت والطباشير، تتميز باللون الأبيض في حالة ما إذا كانت نقية، يقدر وزنها المولي بحوالي M=100.1 g/mol و كتلتها الحجمية النظرية $2.71\ g/cm^3$ [7] .

درجة نقاوتها عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى حيث تصل درجة النقاوة إلى 98%، كما يمكنها أن تحتوي على شوائب أخرى مثل Al_2O_3، Fe_2O_3، SiO_2 و $MgCO_3$ [7] .

I.2.2.1. خصائص كربونات الكالسيوم

أ. **خصائصها الفيزيائية**

يملك الكلس الحجري بنية ثلاثية متساوية الأحرف [8] يتضح من خلال الكشف بواسطة انعراج الأشعة السينية أنها سداسي موشوري، حيث تتموضع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح بينما جزيئات CO_3 بمركزه حسب الشكل(I-4) [8]. إذ إن كثافة كربونات الكالسيوم الطبيعية لا تساوي إلى الكثافة النظرية وهذا راجع إلى تواجد الفراغات بين الحبيبات ، حيث تختلف نسبة الفراغات بإختلاف مناطق تواجدها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي .



الشكل(I-4):بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم[8].

ب. خصائصها الكيميائية

يعد مركب $CaCO_3$ مركبا خاملا (غير نشط كيميائيا)، لذا يستعمل فيزيائيا أكثر منه كيميائيا. من أهم خواصه الكيميائية تفككه عند ارتفاع درجة حرارة أعلى من 600°C إلى مركبين وهما أكسيد الكالسيوم CaO وغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 وفق المعادلة الكيميائية التالية[9]:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

تعد كربونات الكالسيوم غير منحلة (شحيحة الذوبان) في الماء ولكن تزداد انحلاليتها في حالة احتواء هذا الأخير على ثاني أكسيد الكربون أو أملاح الأمونيوم، وتقلل من انحلاليتها الهدروكسيدات القلوية، كما تتفاعل مع الأحماض القوية لتحرر غاز ثاني أكسيد الكربون زائد ملحا مع انتشار حرارة وتتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا (T>95°C)، لتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وذلك حسب المعادلة التالية[8]

$$CaCO_3 + 3SO_2 \longrightarrow 2CaSO_4 + S + 2CO_2$$

ج. الكلسنة

بتسخين الكلس الحجري ($CaCO_3$) إلى درجات حرارة و زمن ملائمين يتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكاربون CO_2 والكلس CaO، فلكل 1kg من الكربونات يحتاج إلى طاقة قدرها 1.70 KJ، عند درجة الحرارة T=900°C [10]. وترتبط درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك بعدة عوامل، من أهمها الوسط المحيط بالمادة المعالجة ($CaCO_3$). فكلما قل ضغط CO_2 في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك ($T_{(C)}$) اللازمة لذلك أقل، فالوسط 100% من CO_2 و عند ضغط يساوي إلى الضغط الجوي تكون $T_{(C)}$=990°C ، ودرجة التفكك في الهواء $T_{(C)}$=700°C ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا مثلا عند $P=2.10^{-5}$ bar فإن درجة حرارة التفكك $T_{(C)}$ تنخفض إلى أقل من 500°C [11] .

إضافة إلى ذلك توجد عوامل أخرى تؤثر في درجة حرارة الكلسنة، وتتمثل في الكثافة الإبتدائية لكربونات الكالسيوم و أبعاد حبيباتها الأولية، فكلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم للتفكك عند درجة

حرارة ثابتة. وقد وضح الباحث فورستر[12] تأثير الكتلة الحجمية في زمن الكلسنة، فزمن الكلسنة للعينات يكون كبيرا كلما كانت كثافتها عالية وبنيتها متجانسة.

I.2.2.2. بعض استخدامات مادة كربونات الكالسيوم

تعمل كربونات الكالسيوم على تحسين بعض الخواص الفيزيائية للمواد، حيث تجعلها مقاومة للتشوه و تعطيها مظهرا خارجيا و ملمسا جيدا، وهذا ما أدى إلى توسع مجالات استعمالها فأصبحت تستخدم في أغراض كثيرة منها[13]:

صناعة الخزف مثل: أنابيب الترشيح، بلاط الأرضيات، ألواح الجدران.

صناعة الزجاج: تجعله غير قابل للانكسار.

صناعة الحديد والصلب: تستعمل كمادة مساعدة للصهر وتخفيض درجة حرارة انصهاره.

صناعة اللدائن: تستخدم في المنتوجات البلاستيكية كالأسلاك الكهربائية و المواد الصحية وغيرها.

I.3.2. التيتانيا

عبارة عن مسحوق أبيض يوجد في الطبيعة بشكل خام مرتبط في الغالب بالحديد ينقب وينقى إلى أن يصبح على شكله الصافي الصالح للإستعمال يتألف من عنصرين أساسيين هما الأكسجين و التيتان.

I.4.2. الكاولان

الكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صفاصح رقيقة وصغيرة معينية أو سداسية الشكل وهي سهلة التفتت وذلك لكونها هشة [15]. يتغير لون الكاولان من نوع إلى نوع اخر فأحيانا تكون بيضاء و أحيانا تكون رمادية وذلك بسبب احتوائها على الشوائب [14،16]. ويعتبر الكاولان مادة هامة في تركيب المنتجات الخزفية و الكاولان هو نوع من الصلصال النقي [17].

I.1.4.2. التركيب الكيميائي للكاولان

الصيغة الكيميائية للكاولان النقي هي($Al_2Si_2O_6(OH)_2$) و هذا بنسب وزنية تقدر ب 39.5 % وزنا منAl_2O_3 و 46.4 % وزنا منSiO_2 و 13.9 % وزنا من H_2O، وتتغير هذه النسب حسب نوع و

طبيعة الشوائب المتواجدة بها وذلك كون الكاولان في الحالة الطبيعية ليست نقية [14]، ومن هذه الشوائب نجد MnO و K_2O و Na_2O و MgO و Fe_2O_3 بالإضافة إلى المواد العضوية، ومن أهم المركبات التي تنتمي إلى عائلة الكاولان أو تشابهها هي الديكيت و الناكريت و الميثاهالوزيت [18].

I.2.4.2. خصائص الكاولينيت:

يمكن تلخيص أهم خصائص الكاولينيت في جدول.

الجدول(I-4): أهم خصائص الكاولينيت [19]

الخاصية	الوحدة	القيمة
الكتلة الحجمية	g/cm^3	2.6 إلى 2.63
الصلادة	GPa	2 إلى 2.5
معامل التمدد الحراري 20 – 700°C	K^{-1}	5 الى7 .10^{-6}
الناقلية الحرارية	cal/(cm.s.°c)	4 إلى 5 . 10^{-3}
درجة حرارة الاستعمال	°C	1700
مقاومة الشد	kg/ cm^2	50الى 210
معامل امتصاصها للماء	/	من 10 إلى 20%

I.3.4.2. تحولات الكاولان أثناء المعالجة الحرارية

خلال المعالجة الحرارية، تطرأ على مادة الكاولان تغيرات في البنية و اللون أثناء تسخينها في درجات حرارة مختلفة. وهذا ما أكدته الدراسات [20]. حيث يمكن ملاحظة تفاعل أولي ماص للحرارة ما بين (100 °C– 110 °C) مما يؤدي إلى خروج ماء الرطوبة دون حدوث تشوه في البنية البلورية [21،22]. وابتداء من 500 °C تقريبا يحدث تفاعل ثاني ماص للحرارة [23].

I.3.أهم طرق و مراحل تحضير قطعة خزفية

تتوقف عملية تحضير أي قطعة خزفية على أساس التطبيقات التكنولوجية التي تستخدم فيها، وتمر عموما بثلاثة مراحل أساسية وهي: التحضير (تحضير المواد) الأولية و التشكيل (صناعة القطعة الخزفية) و المعالجة الحرارية.

I.4. عموميات حول الترشيح

أدت العوامل الصناعية والمحيطية إلى الزيادة في الطلب على الماء النقي والذي يعتبر أساس الحياة، فالآثار الناجمة عن هذه العوامل أبرزت الكثير من الظواهر البيئية غير الصحية من بين هذه الظواهر تلوث المجاري المائية (الصرف الصحي السيئ) الذي تسبب في العديد من الأمراض، فنظرا لهذه الأسباب اهتم الباحثين بالبحث عن تقنيات متقدمة لمعالجة المياه، حيث ظهرت المرشحات كأداة فعالة في تنقية المياه ومكافحة التلوث الحاصل.

تعتمد تقنيات الأغشية على الفصل الفيزيائي الذي لا يتطلب إضافة المركبات الكيميائية التي تضر بالمحيط وهذا ما يؤدي إلى إضافة فائدة أخرى بالمقارنة مع التقنيات الأخرى [24]، فهي تغطي ميدانا واسعا في معالجة المياه مثل نزع الجسيمات العالقة والأجسام الميكرونية والمواد العضوية الطبيعية ومختلف الأيونات.

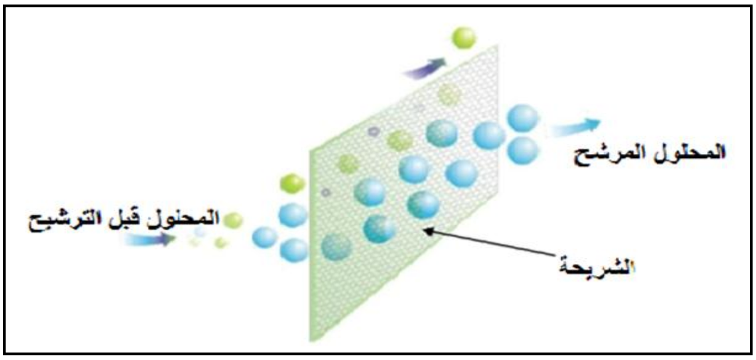
I.5. تعريف الترشيح

الترشيح هو عملية ميكانيكية تستخدم لفصل المواد الصلبة أو المنحلة من الموائع (سوائل، غازات) وذلك بتمريرها عبر أغشية نفوذة تسمح للمائع بالتدفق و المرور عبر مساماتها لكن لا تسمح للمواد الصلبة بالمرور، كما تعتمد هذه العملية على حجم المسامات وسمك الغشاء [25]، وتمتلك عدة تطبيقات صناعية منها الصناعة الكيميائية، معالجة المياه وغيرها من التطبيقات.

I.6. تعريف الأغشية

الغشاء هو عبارة عن طبقة رقيقة (ذات سمك ضعيف من رتبة أجزاء الميليمتر) نصف نفوذ، يلعب دور حاجز انتقائي يفصل بين وسطين، يعمل على فصل العناصر المنحلة والعناصر غير المنحلة تحت تأثير قوة ميكانيكية (التركيز) أو فيزيائية (الضغط). بشكل عام المكونات التي تكون أبعادها أصغر من مسام

الغشاء يمكن ان تمر عبر الغشاء تحت تأثير الضغط المطبق، في حين يتم منع عبور المواد والجزيئات التي أبعادها أكبر من مسامات الغشاء (الشكل I–5)[26].

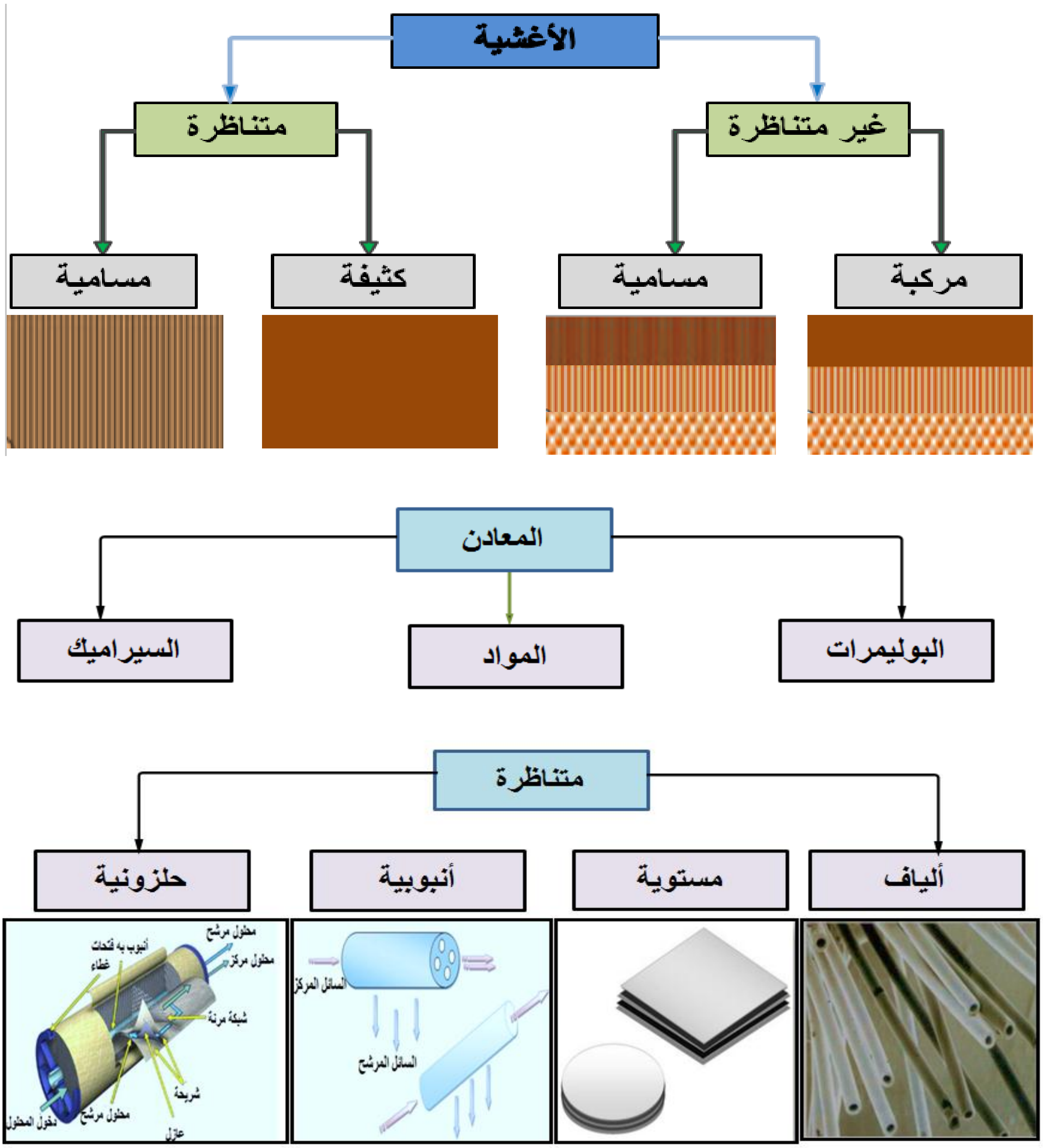


(الشكل I–5): رسم توضيحي يبن ميكانيكية الترشيح.

I.7. تصنيف الأغشية

نظرًا للتنوع الكبير للأغشية الموجودة، فإن تصنيفها يكون حسب معايير مختلفة. أولاً، يمكن التمييز بين الأغشية البيولوجية والأغشية الاصطناعية. يمكن للأغشية البيولوجية أن تؤدي مهام نقل لكنها معقدة للغاية ومحددة في الكائنات الحية، وليست موضوع دراسة هذا العمل. الأغشية الاصطناعية ليست معقدة للغاية في شكلها أو وظيفتها، ولكن هناك أيضًا تنوع كبير، وتختلف على حسب نوع المواد التي صنعت بها من حيث: شكلها، مساميتها، هندستها، العملية التي تدخل فيها......... إلخ.

يمكن أيضا أن تكون المواد المستخدمة في تحضير الغشاء الشكل **(I–6)** عبارة عن بوليمرات أو سيراميك أ و معادن. و يمكن أن تكون هندسة الغشاء مسطحة و أنبوبي و حلزوني و على شكل ألياف مجوفة ، وما إلى ذلك....... [27،28].



(الشكل I–6): تمثيل لتصنيفات مختلفة للأغشية الاصطناعية.

I.7.1. التصنيف على أساس هيكلها

أ. أغشية متناظرة

للأغشية المتناظرة بنية وخصائص نقل متطابقة على امتداد سمك الشريحة[29]، وهي في الغالب مكونة من مواد عضوية وتستخدم خاصة في التنقية الميكرونية [30].

ب. الأغشية غير المتناظرة

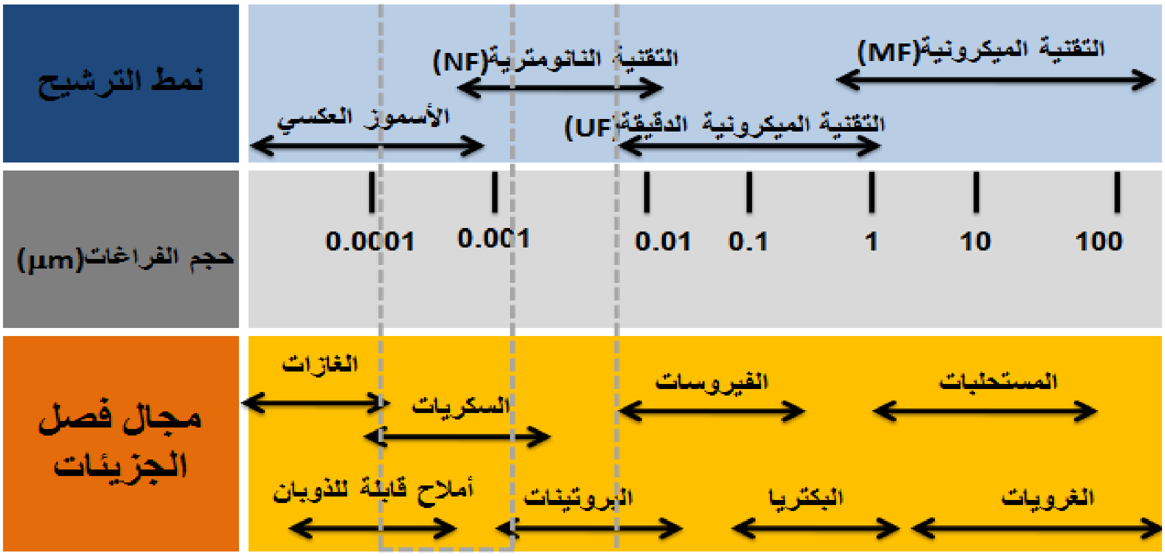
يختلف كل من هيكلها وخصائصها في النقل على امتداد سمك الغشاء. يتكون الغشاء غير متناظر من مسند (قاعدة) وشريحة فعالة على شكل قشرة رقيقة تكون أصغر من حجم المسند مسامي ، والتي تعمل كحاجز انتقائي. يتم تحديد قدرة الفصل للأغشية الغير متناظرة من خلال طبيعة وحجم المسام للطبقة الفعالة، ويعمل المسند فقط كدعم للطبقة الفعالة ، مما يوفر مقاومة ميكانيكية [30،31].

ج. الأغشية المسامية

تصنف الأغشية المسامية على أساس حجم المسام كما يلي:

الأغشية المسامية التي يزيد حجم مسامها عن50nm تعرف بأنها أغشية كبيرة الحجم (macroporous)، ويتم تصنيف الأغشية التي يبلغ قطرها المسامي في المجال 2 إلى 50nm على أنها أغشية مسامية (mesoporous)، وأخيرًا، تُصنف الأغشية التي يقل قطر المسام فيها عن 2nm على أنها أغشية صغيرة الحجم (microporous). يمكن أن تتكون الأغشية المسامية من مواد مختلفة، مثل السيراميك والكربون والمعادن والأكاسيد المعدنية والبوليمرات. يمكن أن يكون هيكلها متماثلًا أو غير متماثل فتقنيات التصنيع متنوعة للغاية.

و يمكن أيضا فصل الجزيئات الشكل(I–7) التي تختلف اختلافًا كبيرًا في الحجم بشكل فعال عن طريق الأغشية المسامية [32،28].



الشكل(I-7): يوضح تصنيف أنواع الأغشية، والعمليات التي تدخل فيها، وحجم المسام والمواد التي يمكن فصلها.

د. أغشية كثيفة متجانسة

إن استخدام هذا النوع من الشرائح يتطلب تطبيق ضغط عالي، لكونها تتكون من طبقة كثيفة منعدمة المسامات. نفاذية هذا النوع من الغشاء منخفضة، وهذا هو السبب في أنها تستخدم عادة لفصل الأنواع ذات الحجم المماثل. يمكن تحضيرها من مواد مختلفة، مثل البوليمرات، المعادن، السبائك المعدنية أو الخزفية [28،32].

هـ. أغشية التبادل الأيوني

هذا النوع من الشرائح يخص الطبقات الكثيفة غالبا ما تحضر من مواد عضوية، نفاذيتها ضد الأيونات عالية و منخفضة بالنسبة للماء [29]، في هذا النوع من الشرائح تتم عملية الفصل تحت تأثير فرق الكمون الكهربائي.

I.7.2. التصنيف على أساس تكوينه

أ. الأغشية البوليميرية

يمكن استخدام أي بوليمير للحصول على الأغشية البوليميرية. لكن الخصائص الفيزيائية لهذه الأغشية ضعيفة، لذلك لا يتم استخدام أي نوع من الاغشية البوليميرية إلا عددا محدود لهذه المواد. نذكر بعض المواد المستخدمة بشكل شائع: البولي كربونات، بولي بروبلين (pp)، بولي أميد، استرات السيليلوز، فلوريد بولي فنيل(PVDF).......الخ. يمكن أن تكون الأغشية البوليميرية مسامية(تستخدم في عمليات الترشيح الدقيقة وفائقة الترشيح و الترشيح النانو)، أو كثيفة (تستخدم في فصل الغازات والتبخر). استخدام الأغشية البوليميرية لا تتجاوز درجة الحرارة فيها 300 درجة مئوية. ومن ناحية أخرى ، استقرارها الكيميائي منخفض [27].

ب. الأغشية غير عضوية

المواد الغير عضوية لها استقرار كيميائي وحراري أعلى من المواد العضوية. ومع ذلك، فإن استخدامه للحصول على الأغشية محدود بسبب ارتفاع تكاليفه. الأغشية غير العضوية الأكثر شيوعًا هي السيراميك والزجاج والمعدن (بما في ذلك الكربون) و الزيوليت.

يتم الحصول على الأغشية المعدنية بتلبيد مسحوق معدني (ألومنيوم ، تيتانيوم ، سليكون أو زركونيوم). تتكون الأغشية الخزفية المستخدمة بشكل شائع من مزيج من عنصر معدني مع عنصر غير معدني (أكاسيد ، نتريد أو كربيد). تحتوي أغشية الزيوليت على حجم مسام صغير، لذلك يتم استخدامها بشكل شائع في فصل الغازات والتبخر. من بين جميع الأغشية غير العضوية الأكثر اهتمامًا هي السيراميك، سواء في المجال الصناعي أو البحثي [27].

8.I. أنواع عمليات الفصل

الغشاء هو العامل الرئيسي الذي يحدد نوع التطبيق الذي يمكن استخدامه فيه، ويمكن تصنيفه حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها إلى:

أ. الترشيح الميكروني(MF)

يستخدم هذا النوع من الترشيح للحصول على مياه الشرب، يتميز بقدرته على ايقاف الأجسام الصلبة الدقيقة من السائل و التي تكون من رتبة الميكرومتر (0.1 و 10 μm) [33]، وذلك بتطبيق يتراوح بين 0.2 و 2 بار[30].

ب. الترشيح الدقيق(UF)

عندما يكون حجم الجزيئات التي سيتم الاحتفاظ بها أكبر من 100 نانومتر، بحيث يكون حجم الغشاء كبير (يتميز بنفاذية عالية ومقاومة منخفضة) ، مع تدرجات ضغط منخفضة ، وهي كافية للحصول على تدفق مرتفع.

ج. الترشيح الفائق(NF)

يتم فصل الجزيئات الصغيرة (ذات الوزن الجزيئي بين 104 و 106) من محلول مائي وبالتالي يجب أن يكون حجم مسام الغشاء أصغر، مما يتطلب زيادة الضغط. إذا كان فصل المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض والأحجام المماثلة، فمن الضروري اللجوء إلى التناضح العكسي.

ج. التناضح العكسي(OR)

في هذه العملية، تحتوي الأغشية المستخدمة على حجم مسام صغير جدًا، مما يقلل من النفاذية، حيث من الضروري تطبيق تدرجات الضغط العالي جدًا. يوضح الجدول (I-5) القيم النموذجية لتدرجات الضغط ونفاذية هذه العمليات.

الجدول (I-5): يوضح الفاصل الزمني لتدرجات الضغط و نفاذية عمليات غشاء مختلفة.

العملية	مجال تطبيق النفاذية ($l.h^{-1}.m^{-2}.bar$)	مجال تطبيق الضغط (bar)
شرائح التنقية الميكرونية(MF)	> 50	2.0 - 0.1
شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)	10 - 50	5.0 - 1.0
شرائح التنقية النانو مترية (NF)	1.4 - 12	20 - 5.0
الأسموز العكسي	1.4 - 0.05	100 - 10

9.I خواص وتطبيقات الفصل بالأغشية

إن تعدد أنواع الأغشية واختلاف خواصها كسبها دور مهما في التطبيقات الصناعية كالصناعات الغذائية، الكيميائية و الصيدلانية و حتى مجال حماية البيئة. ويمكن تلخيص أهم خواص و مجالات تطبيق الفصل بواسطة الشرائح في الجدول(I-6).

الجدول (I-6): أهم خواص و مجالات تطبيق الفصل بواسطة الشرائح.

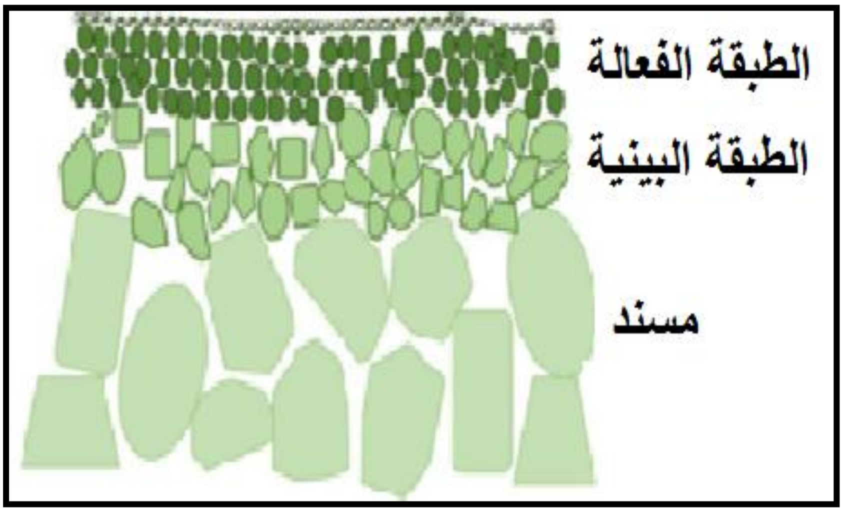
	التنقية			
	الأسموز العكسي	النانومتر	الميكرو نية الدقيقة	الميكرو نية
خصائص الشريحة	كثيفة الذوبانية/الانتشار	مسامية الذوبانية/الانتشار 1a 10nm	مسامية 1 a100nm	مسامية 100 a 10000nm
النفاذية	المحاليل.	المحاليل ، أيونات أحادية التكافؤ، و الجزيئات الصغيرة.	المحاليل ، الأملاح و الجزيئات الصغيرة.	المحاليل و الانواع المنحلة.
العناصر التي تم إيقافها	الاملاح	الجسيمات الصغيرة (M>300g/mol) أيونات	الجزيئات الكبيرة، الغرويات	الجزيئات، الغرويات
التطبيقات	تركيز مصل الدم وبياض البيض تحلية مياه البحر.	فصل وتركيز المضادات الحيوية تجزئة الأحماض الأمينية، معالجة المياه الصالحة للشرب	تركيز البروتين تركيز العصائر والخمور إنتاج الاجبان معالجة النفايات	التخلص من البكتريا استخلاص البروتينات النفط/المياه/ الزيوت دسم الحليب تركيز العصائر

على الرغم من أن نطاق الأغشية التي يمكن استخدامها واسع جدًا، إلا أن الأهداف الرئيسية لمصنعي الأغشية هي نفسها. لذا يجب أن تمتلك المادة المثالية مقاومة ميكانيكية جيدة [30] ، وتحافظ على تدفق عالي وانتقائية عالية للأنواع التي سيتم فصلها.

10.I. أغشية خزفية

الأغشية الخزفية الأكثر استعمالا مسامية، على الرغم من وجود بعض الدراسات المتعلقة بالتحقيق في الأغشية الخزفية الكثيفة.

تتكون أغشية السيراميك المسامية عادة من عدة طبقات من مادة خزفية واحدة أو أكثر. وتتكون عمومًا من مسند كبير، وطبقة وسيطة متوسطة أو أكثر وطبقة عليا صغيرة. يوفر المسند مقاومة ميكانيكية [30] ، بينما التدرج في الطبقات المتوسطة والطبقة العليا، تهدف إلى تقليل حجم المسام تدريجيًا، الطبقة العليا هي الطبقة الانتقائية(الطبقة الفعالة)، حيث تتم فيها عملية الفصل. المواد المستخدمة بشكل شائع في تحضير الأغشية الخزفية المسامية هي Al_2O_3، TiO_2، SiO_2، ZrO_2، SiC ، إلخ ، أو مزيج من هذه ، والتي يتم ترتيبها في هيكل غير متماثل (الشكل I–8).



الشكل (I–8): مخطط غشاء غير متماثل.

معظم الأغشية الخزفية التجارية مسامية ولها هندسة مسطحة أو أنبوبي. من ناحية أخرى ، تم تطوير أغشية متعددة القنوات متجانسة وألياف خزفية مجوفة أيضًا لزيادة مساحة السطح لكل وحدة حجم، مما يعطي مساحة فصل أكبر لكل وحدة من الحجم في كل عنصر. يتم تطبيق الأغشية الخزفية بشكل شائع في عمليات الترشيح الدقيق(MF) والترشيح الفائق(UF) والترشيح النانوي(NF)، وكذلك في عمليات فصل الغاز وعمليات التبخير.

استخدام الأغشية غير العضوية هو أحدث من الأغشية العضوية. ومع ذلك، فإن استخدام الأغشية غير العضوية يثير اهتمامًا كبيرًا، لأنه يمكن استخدامها في عدد كبير من التطبيقات التي لا يمكن استخدام الأغشية البوليمرية فيها. هناك مجموعة متنوعة من أغشية السيراميك المستعملة بكثرة. بسبب المزايا العديدة لاستخدام هذه الأغشية على الأغشية البوليمرية، مما يعني أن استخدامها يقتصر على التطبيقات التي لا تلبي فيها الأغشية البوليمرية المتطلبات المناسبة.

وبالتالي، يهدف تطوير الأغشية الخزفية حاليًا إلى تحسين عمليات الترشيح للعديد من الصناعات (خاصة المواد الغذائية)، ومعالجة المياه والسوائل من التخمير، ومعالجة النفايات السائلة الغازية.

نظرًا لأدائها العالي، فإن أغشية السيراميك لها مجموعة متنوعة من التطبيقات. على سبيل المثال، يتم استخدام أغشية الألومينا في العمليات شديدة التآكل وفي درجات الحرارة المرتفعة، ومعالجة مياه الصرف المشعة من العمليات النووية، فصل نظائر اليورانيوم، وما إلى ذلك، بينما يتم استخدام أغشية زركونيا في فصل مستحلبات الزيت في الماء، وتنقية الغازات العادمة، أو تجديد زيوت التشحيم [27،34].

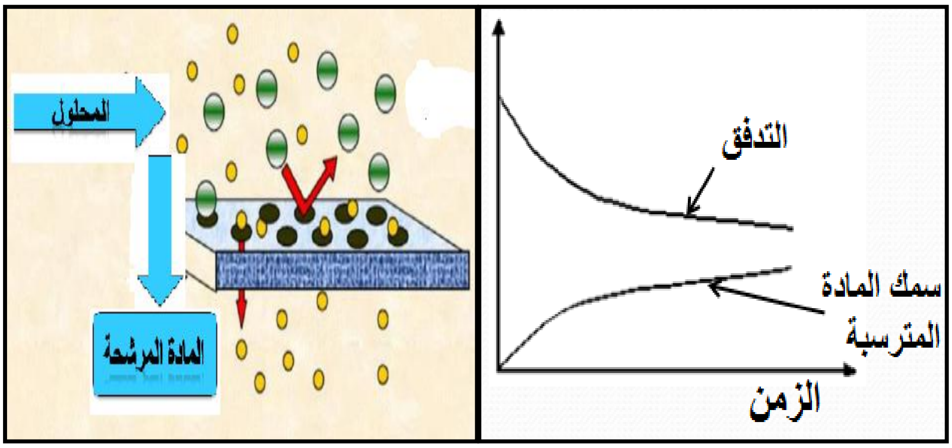
I.11. أنواع الترشيح بواسطة الأغشية

يوجد نوعين أساسيين من الترشيح بواسطة الأغشية هما الترشيح المباشر (الجبهي) والترشيح المماسي.

I.11.1. الترشيح المماسي

في هذا النمط من الترشيح تدفق السائل يكون موازيا للغشاء مما يقلل من تراكم المواد على السطح وانسداد المسامات. في الترشيح المماسي الجسيمات التي تكون قريبة من سطح الغشاء يمكن أن تعلق بمساماته لكنها تأخذ وقتا لتتسرب مما يحقق استقرار في التدفق (الشكل I-9).

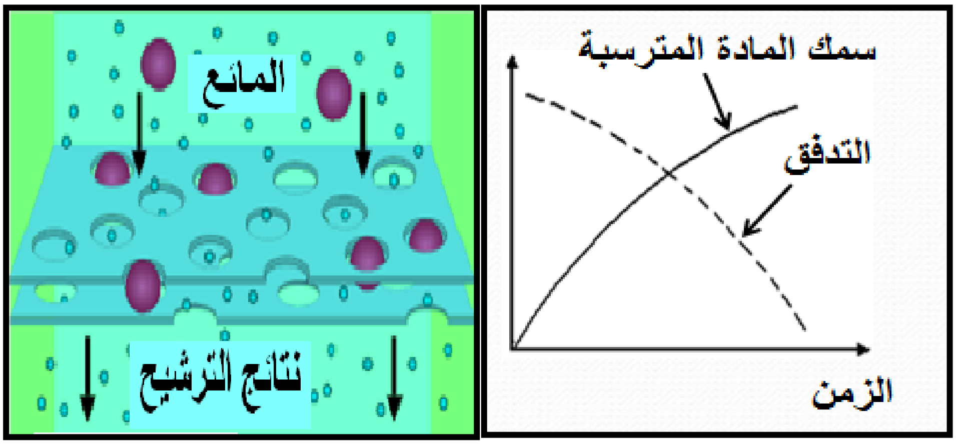
هدا النوع من الترشيح يستخدم في التنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية النانوي و الاسموز العكسي [35،36].



الشكل (I-9): نموذج توضيحي لطريقة الترشيح المماسي و كيفية تغير التدفق بدلالة سمك المادة المترسبة على سطح الشريحة.

I.11.2. الترشيح المباشر

هو أبسط نوع وأقل تكلفة، في هذا النمط يكون تدفق المحلول المراد ترشيحه عموديا على سطح الغشاء فيعبر في نفس إتجاه وهذا تحت تأثير الضغط المطبق، كل المواد التي يتم ايقافها تتراكم على السطح مشكلة طبقة من الترسبات تؤدي إلى انسداد مسامات الأغشية لذلك لا تصل إلى حالة الاستقرار [35،36]. هدا النوع من الترشيح يحتاج إلى تنظيف دائم مما جعله محدود الاستعمال في المجال الصناعي(الشكل I-10).



الشكل (ا-10): نموذج توضيحي لطريقة الترشيح المباشر وكيفية تغير التدفق بدلالة سمك المادة المترسبة على سطح الشريحة.

ا.12. مميزات أغشية الترشيح

ا.1.12.عتبة القص

المقصود بعتبة القص أصغر جزيء يمكن فصله خلال عملية الترشيح[37] بنسبة % 95، وتتعلق بصفة مباشرة بأبعاد الجسيمات الموقوفة وحجم مسامات الغشاء، تقاس بوحدة الدالتون(Da=1g/mol).

ا.2.12. نسبة الانتقائية

و هي قدرة الغشاء على تمرير وتوقيف العناصر المادية حسب كتلتها المولية [36] وتعرف بالمعامل:

$$R(\%) = \left(\frac{C_O - C_P}{C_O}\right)100 = \left(1 - \frac{C_P}{C_O}\right)100$$

R(%): تمثل قدرة الغشاء على تمرير أو توقيف الجسيمات(نسبة الإنتقائية).

C_O: تركيز العناصر في المحلول قبل الترشيح.

Cp: التركيز بعد عملية الترشيح.

I.12.3. المسامية

توجد عدة اجهزة وعدة طرق لقياس المسامية في المرشحات ومن بين الأجهزة الأكثر دقة واستعمالا جهاز قياس الفراغات الزئبقي(porosimètre à mercure) الذي يسمح بمعرفة مسامية ومتوسط قطر فراغات العينة، مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على الميزة الأساسية للزئبق الذي لا يبلل المواد المتصل بها [37].

يتم تحديد المسامية ومتوسط قطر الفراغات انطلاقا من منحنى يرسم بواسطة الحاسوب الموصل بجهاز قياس الفراغات الزئبقي.

I.12.4. النفاذية

تمثل النسبة بين التدفق ø وفرق الضغط بين جهتي الغشاء ΔP[36]، وهي تتعلق بتركيبة الغشاء وخصائصه البنيوية.

تعطى بالعلاقة: (1) .... $A = \frac{\emptyset}{\Delta P}$.

التدفق Ø يمثل النسبة بين حجم السائل المرشح V وسطح الغشاءS.

(2)...................... $\emptyset = \frac{V}{S}$.

بتعويض العلاقة (2) في العلاقة (1) نتحصل: (3)..................... $A = \frac{V}{S.\Delta P}$.

عمليا نفاذية الغشاء يعبر عنها بمقدار k يسمى معامل النفاذية وهو ميل المستقيم الذي يمثل تغير التدفق بدلالة الضغط.

I.12.5. تأثير درجة الحرارة في النفاذية

تتناسب نفاذية الشريحة عكسيا مع لزوجة السائل المرشح.

$$A_{T1}\eta_{T1} = A_{T2}\eta_{T2}$$

A: معامل النفاذية.

ŋ: عامل لزوجة السائل.

I.12.6. انسداد المسامات

انسداد المسامات يفقد الأغشية فعاليتها، وهذا الانسداد راجع إلى ترسب المواد العالقة أو المنحلة على الوجه الداخلي أو الخارجي أو على جدران مسامات الغشاء، مما يؤدي إلى انخفاض تيار التدفق وزيادة ضغط التشغيل. يوجد نوعان من الانسداد، انسداد رجعي يمكن التخلص منه بطرق تنظيف ميكانيكية، وانسداد غير رجعي يتم التخلص منه عن طريق التنظيف الكيميائي[38].

يمكن تصنيف العناصر التي تؤدي إلى انسداد الأغشية إلى مجموعتين:

- ✓ بقايا قابلة للذوبان في الماء، والتي يمكن إزالتها بالشطف.
- ✓ بقايا غير قابلة للذوبان في الماء، تشكل طبقة مسامية مقاومة، تتكون من البروتينات، الأملاح، الكائنات الحية الدقيقة، السكريات الغير قابلة للذوبان، الغرويات.....الخ.

يتم تنظيف الأغشية لاسترجاع خواصها (النفاذية مثلا) وتفاديا لحدوث انسداد لا رجعة فيه لإطالة عمر الغشاء بعدة طرق هي:

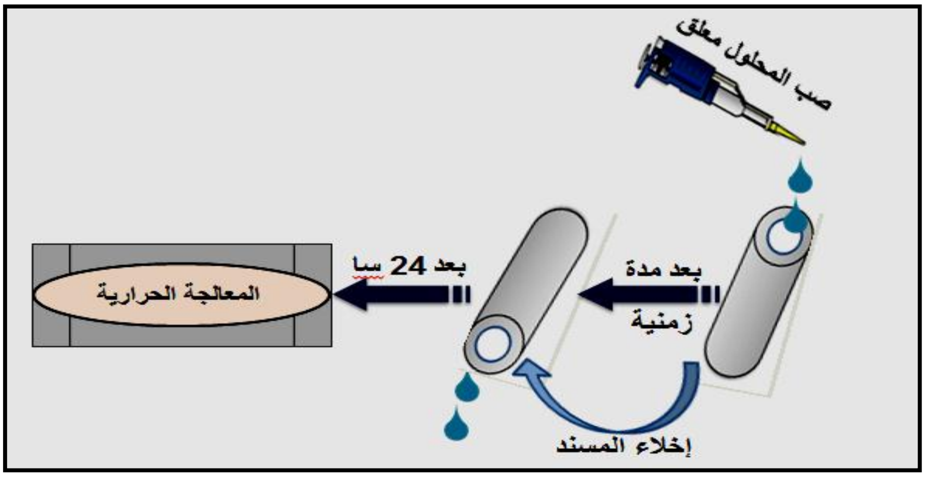
- ✓ التنظيف الميكانيكي، هو تنظيف جزئي، وسريع. يعمل على تخفيف و إزالة المواد المتراكمة على الغشاء باستخدام القوى الميكانيكية(الضغط ضد التيار).
- ✓ التنظيف الكيميائي، بغسل الشريحة بمحاليل كيميائية حمضية وقاعدية.
- ✓ التنظيف الإنزيمي، هو بديل للعلاجات الكيميائية. يطبق في حالة الأغشية الحساسة للمواد الكيميائية، درجة الحموضة، درجات الحرارة المرتفعة، أو في حالات انسداد متقدمة[39] .

I.13. طرق تحضير الشرائح

هناك عدة طرق لتحضير الأغشية ندكر منها:

I.1.13. طريقة الصب

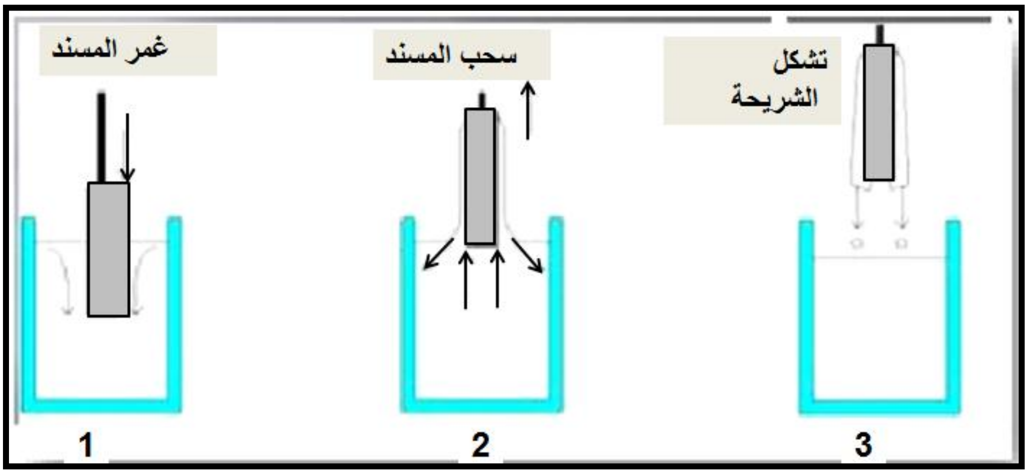
تستخدم هذه الطريقة لتحضير شرائح أنبوبية أو مستوية، حيث يتم صب محلول معلق داخل مسند وتركه لمدة زمنية، بعد ذلك يتم إفراغ المسند من المحلول فتتشكل طبقة رقيقة على سطح المسند(الشكل I-11) ثم تتم بعد دلك المعالجة الحرارية.



الشكل(I-11): تحضير شرائح أنبوبية باستخدام طريقة الصب.

I.2.13. طريقة الغمس داخل المحلول(Dip Coating)

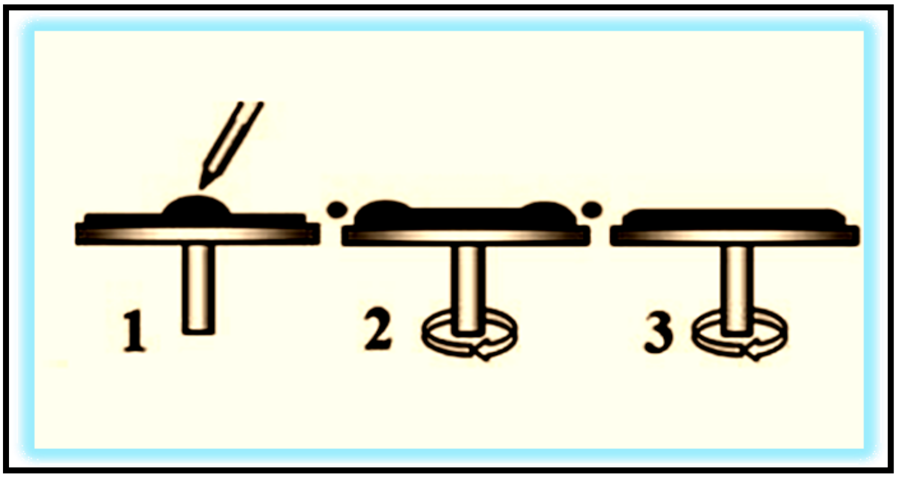
في هذه الطريقة يتم غمس المسند بشكل عمودي حتى يكون السمك متجانس على طول الشريحة ثم يسحب إلى الخارج بسرعة ثابتة، أثناء الغمس يلتصق المحلول بسطح المسند مشكلا غشاء رقيقا (الشكل I-12)[40].



الشكل(I-12): تحضير الشرائح باستخدام طريقة الغطس داخل المحلول.

I.3.13. طريقة سبين كاوتين (Spin Caoting)

تسمى كذلك بطريقة الطرد المركزي وتعتمد على القوة الطاردة المركزية. تستخدم هذه الطريقة لتحضير الأغشية الأنبوبية والمستوية، حيث يثبت المسند على قاعدة متصلة بمحرك له سرعة دوران مختلفة (أو باستخدام جهاز الطرد المركزي)، يتم بعدها وضع قطرات من المحلول المعلق على المسند إذا كان مستوي أو ملأه إذا كان أنبوبي ثم يشغل جهاز الطرد المركزي، أثناء الدوران يتشتت المحلول مشكلا غشاء رقيق على المسند (الشكل I-13) [41].



الشكل (I-13): تحضير شرائح مستوية باستخدام طريقة سبين كاوتين.

I.4.13. طريقة سائل-هلام (Sol-gel)

تستخدم هذه الطريقة بكثرة لتحضير الشرائح الرقيقة انطلاقا من مركبات معدنية أو محلول معلق من الجزيئات الدقيقة، و تتأثر هذه الطريقة بعدة عوامل منها تركيب المحلول الابتدائي ، درجة الحرارة ، الحموضة (pH)، و طبيعة المذيب.

I.14. خلاصة

قمنا خلال هذا الفصل بدراسة المواد الأولية المستخدمة خلال هذا البحث، حيث تطرقنا إلى الانواع البلورية و التحولات الطورية للسيليس و من جهة أخرى تطرقنا إلى أهم طرق و مراحل تحضير قطعة خزفية. أما فيما يخص الجزء الثاني فتمت دراسة مختلف أنواع الشرائح و كيفية تصنيفها من حيث الهيكل و التكوين، بالإضافة إلى ذلك قمنا بدراسة أنواع الترشيح و عمليات الفصل بواسطة الأغشية (الترشيح الميكروني MF، الترشيح الدقيق UF، الترشيح الفائق NF، التناضح العكسي OR).

وفي الأخير تم التطرق إلى بعض المقادير المميزة لأغشية الترشيح و طرق تحضير هذه الشرائح.

المراجع :

[1] Hamadouche, M., & Sedel, L. (2000). Ceramics in orthopaedics. *The Journal of bone and joint surgery*. *British volume*, *82*(8), 1095-1099.

[2] Mello, M. D. (1986, November). Laser cutting of non-metallic composites. In *Laser Processing: Fundamentals, Applications, and Systems Engineering* (Vol. 668, pp. 288-290). International Society for Optics and Photonics.

[3] Mozzi, R. L., & Warren, N. B. (1969). The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, *2*(4), 164-172.

[4] Heaney, P. J. (2019). Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *Silica: physical behavior, geochemistry, and materials applications*, 1-40.

[5] Farrow, G. (1963). Crystallinity,'crystallite size'and melting point of polypropylene. *Polymer*, *4*, 191-197.

[6] Fenner, C. N. (1913). The stability relations of the silica minerals. *American journal of science*, *4*(214), 331-384.

[7] Shi, Y. Y., Messing, G. L., & Bradt, R. C. (1984). Reactive-Phase Calsintering of Calcium-Carbonate-Derived Lime. *Journal of the American Ceramic Society*, *67*(6), C-109.

[8] Boynton, R. S. (1966). Chemistry and technology of lime and limestone.

[9] MacAdam, J., & Parsons, S. A. (2004). Calcium carbonate scale formation and control. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, *3*(2), 159-169.

[10] Southard, J. C., & Royster, P. H. (2002). The Thermal Dissociation of Calcium Carbonate. *The Journal of Physical Chemistry*, *40*(4), 435-438.

[11] Sosman, R. B., Hostetter, J. C., & Merwin, H. E. (1915). The dissociation of calcium carbonate below 500° C. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, *5*(16), 563-569.

[12] Foster, R. (1946). MIT Research Report to the National Lime Association. *Kaynak Boynton RS*.
[13] Hasson, D., Sidorenko, G., & Semiat, R. (2010). Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system. *Desalination*, *263*(1-3), 285-289.
[14] Jourdain, A., & Catin, F. B. (1966). *La technologie des produits céramiques réfractaires*. Gauthier-Villars.
[15] .M. A. Hilmi, “Métallurgie”, Ed. Angelot, Egypte , p 100-300 (1977).
[16] .C. Liv, G.Thomas, A. Caballero, G. S. Moya and S. Dezza, J. Am. Ceram. Soc,77 (1994).
[17] Kaplan, H. H., & Milliken, R. E. (2016). Reflectance spectroscopy for organic detection and quantification in clay-bearing samples: Effects of albedo, clay type, and water content. *Clays and Clay Minerals*, *64*(2), 167-184.
[18] Winter, W. D., Ferreira, A. J., & Olson, J. L. (1966). Hostility themes in the family TAT. *Journal of Projective Techniques and Personality Assessment*, *30*(3), 270-274.
[19] Radovic, M., & Lara-Curzio, E. (2004). Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen. *Acta materialia*, *52*(20), 5747-5756.
[20] Pask, J. A., & Tomsia, A. P. (1991). Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, *74*(10), 2367-2373.
[21] Chakraborty, A. K. (2014). Density and Surface Area Measurement. In *Phase Transformation of Kaolinite Clay* (pp. 103-107). Springer, New Delhi.
[22] Sonuparlak, B., Sarikaya, M., & Aksay, I. A. (1987). Spinel phase formation during the 980 C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, *70*(11), 837-842.
[23] Lee, S., Kim, Y. J., & Moon, H. S. (1999). Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission

electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, *82*(10), 2841-2848.

[24] Yebra, D. M., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in organic coatings*, *50*(2), 75-104.

[25] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., & Misiolek, W. Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, *319*(1-2), 192-198.

[26] H. Elkhabbaze, thésé de doctorat, taitement des solution modéles du lait pardu lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse. Université de Mohammed V-Agdal, (07/2/2008).

[27] Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2006). Edt (r): An introduction to membrane science and technology. *Consiglio Nationale Della Ricerche, Roma*.

[28] Mulder, M., & Mulder, J. (1996). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.

[29] Baker, R. W. (2004). Other membrane process-charge mosaic membranes and piezodialysis. *Membrane Technology and Applications, 2nd ed., Wiley, Chichester*, 491-522.

[30] Mallada, R., & Menéndez, M. (Eds.). (2008). *Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications*. Elsevier.

[31] Hernández, A., & Prádanos, P. (1999). Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación.

[32] Bouzerara, F., Boulanacer, S., Harabi, A., Boudaira, B., Achour, S., & Condom, S. (2009). Preparation and characterization of macroporous ceramic supports for membranes. *Physics Procedia*, *2*(3), 1449-1453.

[33] Xuan, Y., & Roetzel, W. (2000). Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *International Journal of heat and Mass transfer*, *43*(19), 3701-3707.

[34] MAUREL, A. (1989). Osmose inverse et ultrafiltration. II Technologie et applications. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, *3*, J2796-1.

[35] Espinasse, B. (2003). *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critique et colmatage* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III). [36] Aaron, D., & Tsouris, C. (2005). Separation of CO2 from flue gas: a review. *Separation science and technology*, *40*(1-3), 321-348.

[37] Bouzerara, F., Harabi, A., Achour, S., & Larbot, A. (2006). Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, *26*(9), 1663-1671.

[38] Leitner, L. (2013). *Étude d'un système de séparation à sélectivité variable et contrôlée usant de membranes de PDMS en milieu organique: application à la séparation de peptides* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[39] AGGAB, C. (2014). *CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE LA-STATION DE DESSALEMENT DE SOUK TLETA (NW, ALGERIE)* (Doctoral dissertation).

[40] Aziz, H. H. H. A. (2013). *Development of hybrid silica membrane material for molecular sieve applications* (Doctoral dissertation, Universitat Rovira i Virgili).

[41] Chareyre, L. (2012). *Développement de nouvelles membranes céramiques et hybrides de non oxydes pour la séparation de l'hydrogène* (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).

الفصـــل الثانـي

تحليل ودراسة المواد الاوليـة

II.1. تقنيات التحليل والأجهزة المستعملة

II.2. تقنيات التحليل

تستعمل عدة تقنيات لدراسة وتحليل المواد، هذه المرحلة تعتبر من أهم المراحل التجريبية لأنها تمكننا من معرفة طبيعة وخواص المواد و من بين التقنيات المستعملة في هذا العمل:

II.2.1. التحليل الكيميائي

إن الهدف من إجراء التحليل الكيميائي باستعمال التحليل بواسطة الفلورة السينية هو التعرف على العناصر الداخلة في تركيب المادة الأولية وتحديد نسبة كل عنصر كما تسمح بمعرفة مدى نقاوة العينة والكشف عن الشوائب ولو كانت بنسب ضعيفة جدا.

II.2.2. التحليل بالأشعة السينية

يعد انعراج الأشعة السينية من بين تقنيات التحليل التي تعطي معلومات حول البنية البلورية وتركيب الأطوار و الخواص الفيزيائية للمواد. وهي تستخدم بشكل واسع لتحديد تركيب المواد والأطوار الناتجة عن التفاعلات خلال المعالجة الحرارية وهدا بمقارنة معطيات الانعراج مع قاعدة البيانات (بطاقات A.S.T.M.) ، كل قائمة من هده القوائم تشكل بطاقة تعريف لكل مركب انطلاقا من الخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور [1]، وقد تم هذا التحليل باستخدام شعاع سيني ذو طول موجي $\lambda_{cuk\alpha}=1.54\ A°$.

II.2.3. التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG)

يستخدم التحليل الحراري التفاضلي لدراسة خواص المواد الصلبة، و خاصة الاستقرار الحراري لهذه المواد، فالتحليل الحراري التفاضلي (ATD) يعتمد أساسا على كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة من طرف المادة وهو يسمح بمعرفة التحولات الفيزيائية أو الكيميائية المرافقة عند تسخين هذه المواد في مجال كبير من درجات الحرارة. يمكن أن تحدث عدة تغيرات و تحولات طورية في بنية المواد أثناء معالجتها

حراريا. ففي درجات الحرارة المنخفضة تفقد هذه المواد جزيئات الماء الموجودة داخل بنيتها المسامية، و بارتفاع درجة الحرارة، يمكن أن تفقد جزيئات الماء الداخلة في تركيبها و يمكن لدرجات الحرارة العالية أن تؤدي إلى تخرب البنية المسامية لهذه المواد، وتحصل عملية تلبيد. تكون التحولات الطورية و البنيوية المرافقة لعمليات تسخين المواد الصلبة ماصة، أو ناشرة للحرارة [2] و يظهر ذلك في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي ATG–ADT على شكل قمم باتجاه الأعلى أو الأسفل أي على شكل نبضة (خط مميز) مقارنة مع منحنى التحليل الحراري لمركب قياسي خامل (المقارنة ضرورية لمعرفة وتوضيح التغيرات الحاصلة في العينة). أما التحليل الحراري الكتلي (ATG) يسمح بتحديد مقدار الكتلة الضائعة من المادة المدروسة خلال المعالجة الحرارية. هذا الفقدان في الكتلة يكون في الغالب بسبب احتراق المواد العضوية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب المادة أو تفكك بعض المركبات الكاربونية بفعل الحرارة. التحليل الحراري الكتلي يساعد على معرفة درجات الحرارة التي يحدث عندها نقصان أو زيادة في الكتلة وهي تحمل معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي.

يسمح هذين التحليلين بتحديد مجالات درجة الحرارة الحساسة التي تحدث عندها التفاعلات والتي يجب أخذ بعض الإحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [3،2].

II.2.4. المسامية

يعتبر تحديد خواص البنية المسامية من العناصر البالغة الأهمية في دراسة الأغشية، و يقصد بعوامل البنية المسامية : نسبة المسامات في العينة، تحديد مساحة السطح النوعي، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الكلي، حجم المسامات الدقيقة والمتوسطة وتوزيع حجوم المسام . و تعتمد عملية تعيين هذه العوامل على نتائج جهاز قياس الفراغات الزئبقي و كذلك معالجة منحنيات الامتزاز لمادة عند درجة حرارة ثابتة . يعتبر غاز الآزوت من أكثر المركبات المعتمدة و المستخدمة للحصول على منحنيات الامتزاز

متساوية الدرجة [4]. و يعد الامتزاز الفيزيائي بشكل خاص من أهم طرائق تحديد خواص البنية المسامية للمركبات الصلبة [5].

لمعرفة متوسط قطر المسامات و حجمها قمنا بدراسة نمط توزيع حجم الحبيبات، و ذلك بواسطة جهاز Porosimètre à intrusion de mercure وهو من نوع: Micromeritics, Model Autopore 9220.

II.2.5. السطح النوعي (BET)

يعتمد السطح النوعي للجسيمات على حجم وشكل المسامات و مسامتها [6]، و تعد طريقة BET من أكثر الطرائق شيوعا، و استخداما لتحديد مساحة السطح النوعي للمواد الصلبة ، و تدعى بطريقة بروناور Brunauer – ايميت Emmet – تيلر Teller و اختصارا BET.

تستند طريقة BET إلى الإمتزاز الفيزيائي[7]، أي عدد جزيئات الغاز المدمصة في كل طبقة على المادة الصلبة، من خلال هده الطريقة يمكن قياس كمية الغاز الممتص عند ضغوط مختلفة لدرجة حرارة معينة، وبالتالي يمكن حساب مساحة سطح المادة الصلبة[8].

الغاز المستخدم هو غاز النيتروجين N_2 عند درجة حرارة 78k° لأنه يتفاعل بشكل ضعيف مع معظم المواد الصلبة ويسمح استخدامه بتغطية جميع المسامات التي يتم تحليلها عادة.

و قد تم استخدام جهاز من نوع: Micromeretics ASAP 2020.

II.2.6. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

يسمح المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) بالتعرف على البنية الموفولوجية للعينات، و الذي يقوم مبدأه على إرسال حزمة من الإلكترونات على العينة [9] ، فيسمح لنا بالحصول على صورة مفصلة لسطح العينات ومقطعها وقياس سمك الشريحة وملاحظة شكل وتوزيع حجم حبيبات المساحيق.

II.2.7. اختبار مقاومة الثني

يقوم اختبار الثني ذو الثلاث نقاط على قياس الثنائية قوة/تشوه، حيث يتم تطبيق قوة على العينة وعن طريق كاشف موصول بالحاسوب يتم تسجيل قيمة التشوه الناتج بدلالة القوة المطبقة.

العينات المستخدمة في هذا البحث لها شكل متوازي المستطيلات و يتم قياس ابعادها النهائية (الطول والعرض والسمك) بعد المعالجة الحرارية.

أما جهاز اختبار الثني المستعمل فهو من نوع Zwick 10KN .

II.3. دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند

II.3.1. السيليس

المادة الأولية الأساسية المستعملة في هذا البحث لتحضير المساند هي مادة السيليس أو كما يعرف أحيانا باسم رمل الكوارتز. تم اختيار هذه المادة على أساس دراسات سابقة تمت في هذا المجال[13،10]

تم الحصول على هذه المادة من مصنع الخزف بمدينة الميلية، وهي تمتاز بلونها الأبيض ونعومتها الكبيرة.

II.3.1.1. التحليل الكيميائي للسيليس

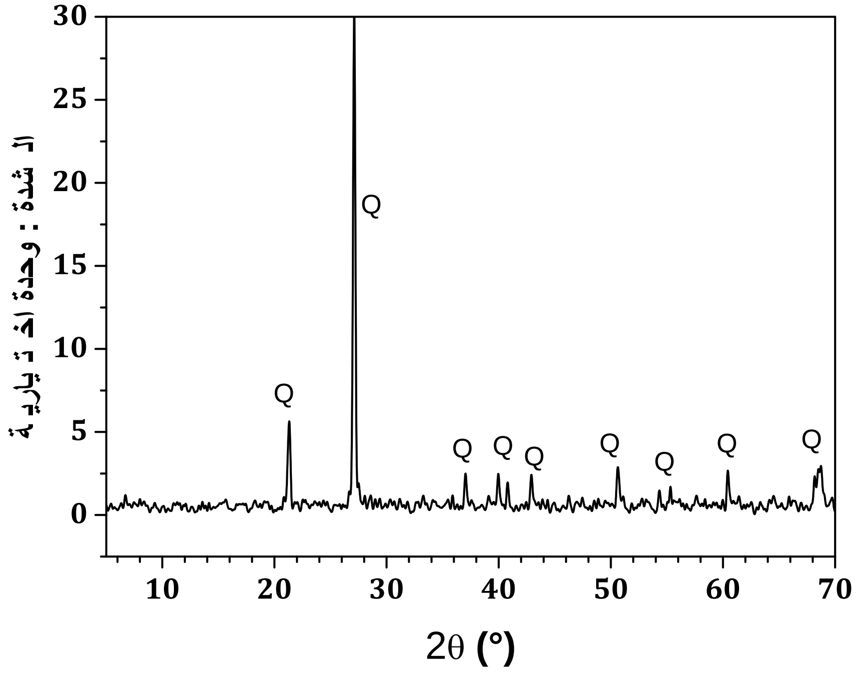
نتائج التحليل الكيميائي لمادة السيليس مبينة في الجدول (II-1). وكما نلاحظ من خلال نتائج التحليل فنسبة الشوائب ضئيلة و تقدر بحوالي 1% و هذا يدل على نقاوته.

الجدول (II-1) : التركيب الكيميائي لمادة السيليس.

الأكسيد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	PF
النسب الوزنية	99.0	0.26	0.12	0.18	0.04	0.01	0.06	0.03	0.01	0.03	0.25

II.3.1.2. انعراج الأشعة السينية لمسحوق السيليس (SiO_2)

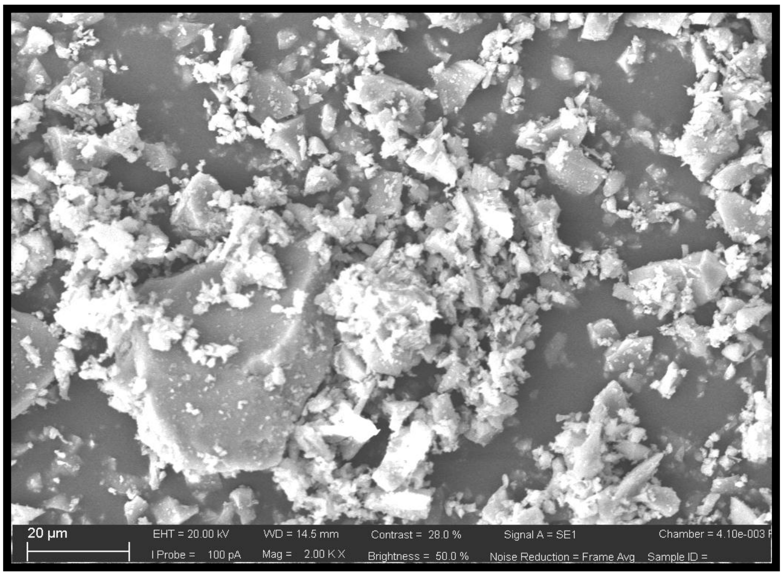
للتعرف على الأطوار الموجودة ومدى نقاوة مسحوق السيليس ، قمنا بإجراء تحليل انعراج الأشعة السينية لعينة من مسحوق المادة الأولية. النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (II-1). بمطابقة طيف الانعراج الموضح في الشكل مع بطاقات (A S T M) نلاحظ أن كل خطوط الانعراج تابعة للكوارتز و هو احد الأشكال البلورية للسيليس و هذا يعني أن المادة المستعملة عبارة عن رمل الكوارتز.



الشكل (II-1): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق السيليس (بطاقة رقم:46-1045).

II.3.1.3. التحليل بالمجهر الالكتروني

يوضح الشكل (II-2) صورة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات مسحوق SiO_2، و كما تبينه الصورة حبيبات المادة مختلفة في الشكل والحجم مع وجود حبيبات صغيرة لا يتعدى قطرها 0.5μm بجانب حبيبات أكبر منها.

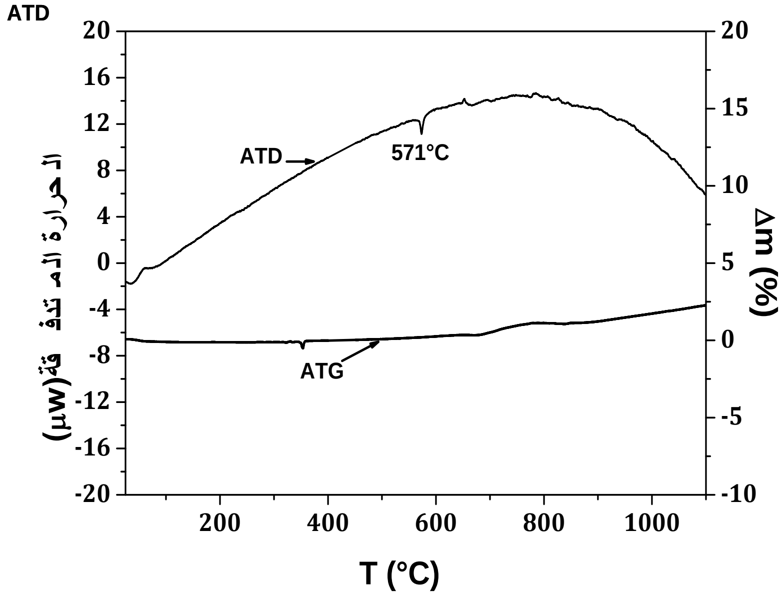


الشكل (II−2): صورة بالمجهر الإلكتروني توضح البنية المجهرية لمسحوق السيليس.

II.3.1.4. التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG) لرمل السيليس

يمثل الشكل (II−3) منحنيا التحليل الحراري لرمل الكوارتز، وكما يوضحه منحنى التحليل الحراري التفاضلي (ATD) هناك تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود 571°C و هو راجع لتحول الكوارتز α الى الكوارتز β [12،13].

أما على منحنى التحليل الحراري الكتلي فلم نسجل تغيرات كبيرة في الكتلة وهذا في المجال 25− 1100°C.



الشكل(II−3): التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الكتلي (ATG) لرمل السيليس.

II.2.3. كربونات الكالسيوم $CaCO_3$

هي عبارة عن مسحوق أبيض اللون تم الحصول عليه من ضواحي مدينة الخروب بقسنطينة، يتميز بنقاوته العالية وكتلته الحجمية التي تقدر بحوالي $2.71\ g/cm^3$ [14]، تم استعمال كربونات الكالسيوم من أجل تحسين نسبة المسامية في العينات وتخفيض درجة حرارة التلبيد.

II.2.3.1. التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

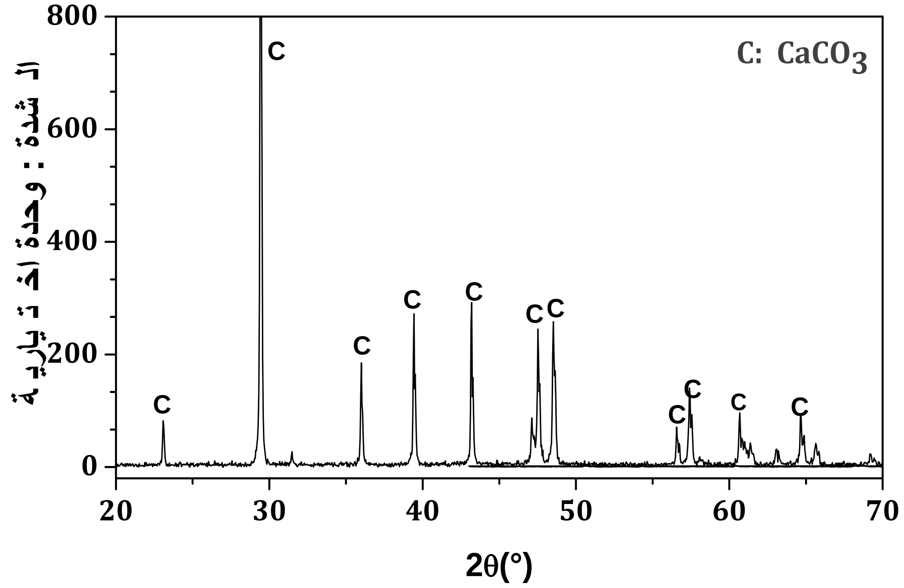
أعطى التحليل الكيميائي لمادة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) المكلسنة النتائج المبينة في الجدول (II–2) والتي تبين بوضوح وجود نسبة ضئيلة من الشوائب.

الجدول(II–2): التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة بعد الكلسنة .

الأكسيد	P_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	SrO	Cl	SO_3
النسبة الوزنية	0.006	0.088	0.145	0.007	99.692	0.013	0.037	0.011

II.2.3.2. انعراج الأشعة السينية لمسحوق كربونات الكاليسيوم

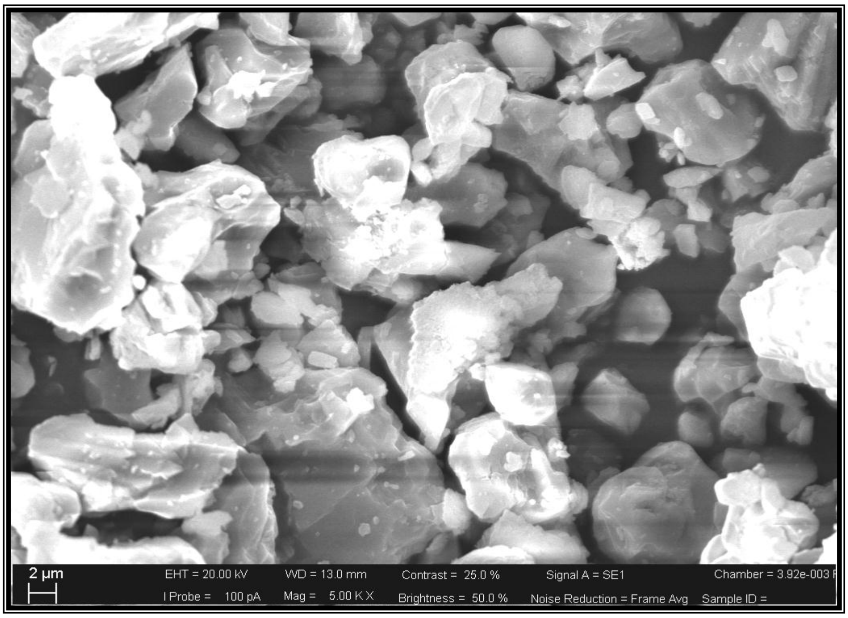
لإجراء تحليل انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم تم استخدام شعاع سيني ذو الطول الموجي $\lambda_{cuk\alpha}=1.54\ A°$، فتحصلنا على مخطط الانعراج الموضح في الشكل (II–4)، فبمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (M.T.S.A) نلاحظ أن كل خطوط الانعراج تابعة لكربونات الكالسيوم وهذا يدل على نقاوتها.



الشكل (II–4): يوضح طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم($CaCO_3$).

II.3.2.3. دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

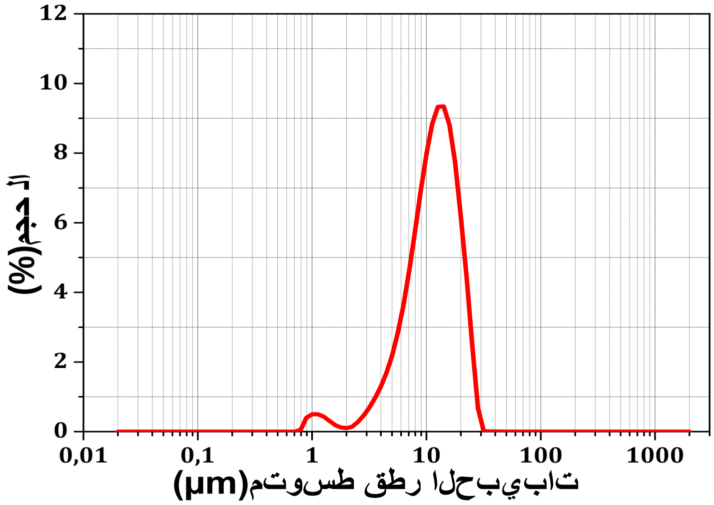
الشكل(II–5) عبارة عن صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لمسحوق كربونات الكالسيوم، و كما هو موضح على الصورة فمسحوق هذه المادة مكون من حبيبات مختلفة في الحجم والشكل.



الشكل (II–5): صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لحبيبات كربونات الكالسيوم.

II.3.2.4. مساحة السطح النوعي لمسحوق كربونات الكالسيوم ومتوسط قطر حبيباته

يوضح الشكل(II–6) نمط توزيع حبيبات مادة $CaCO_3$ وكما يوضحه المنحنى فحبيبات المسحوق مختلفة الحجم و قطرها محصور في المجال من 2 إلى (31µm) أما متوسط قطر حبيباته فقدر بحوالي 13µm كما قدرت مساحة السطح النوعي لمسحوق كربونات الكالسيوم ب $0.8m^2/g$.



الشكل(II–6): نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

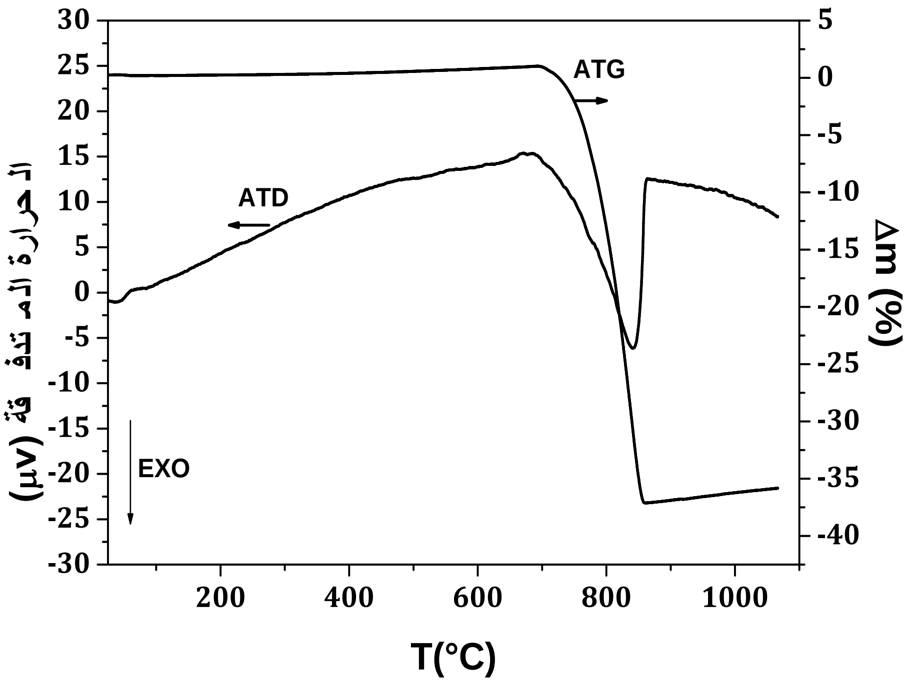
II.3.2.5. التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG) لكربونات الكالسيوم

يبين الشكل (II–7) نتائج التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والتحليل الحراري الكتلي (ATG) لمادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

نسجل على منحنى التحليل الحراري التفاضلي حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود (840°C) وهو يعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلى أوكسيد الكالسيوم وثاني أوكسيد الكربون وهذا حسب المعادلة التالية :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$

تفكك كربونات الكالسيوم وانبعاث غاز ثاني أوكسيد الكربون يصاحبه ضياع في الكتلة نسجله على منحنى التحليل الحراري الكتلي في المجال (700– 860°C)، نسبة الضياع الكتلي تقدر بحوالي 37%.



الشكل (II−7): التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والكتلي (ATG) لـ$CaCO_3$.

II.4. المواد الأولية المستخدمة في تحضير الشرائح

II.1.4. ثاني أكسيد التيتان TiO_2

مادة TiO_2 المستعملة في هذا البحث هي مادة مخبرية.

II.2.4. الكاولان DD_3

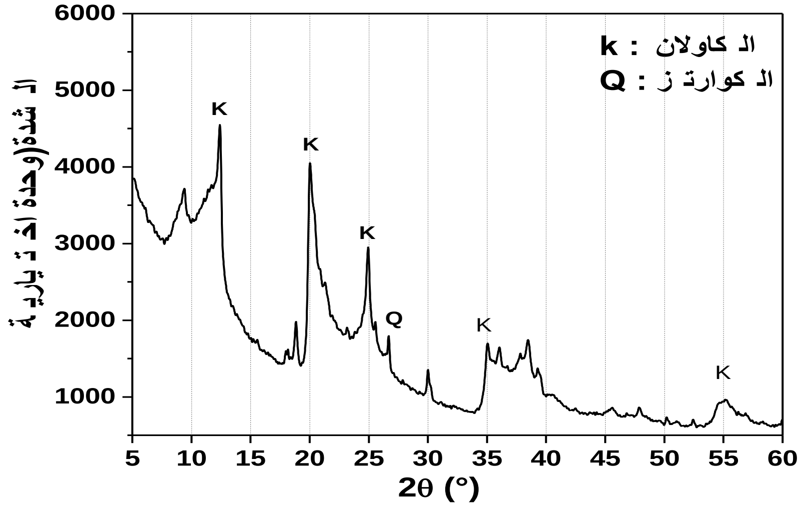
تم استخدام هذه المادة لتحضير الأغشية نتائج التحليل الكيميائي لهذه المادة مبينة في الجدول (II−3).

الجدول (II−3) : التركيب الكيميائي لمادة الكاولان.

الأكسيد	SiO_2	CaO	Al_2O_3	K_2O	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	PAF
النسب الوزنية	45.9	0.41	37.49	0.41	0.01	0.40	0.07	0.44	15

II.4.2.1. انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان DD_3

لإجراء تحليل انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان تم استخدام شعاع سيني ذو الطول الموجي $\lambda_{cuk\alpha}=1.54^{O}A$، فتحصلنا على مخطط الانعراج الموضح في الشكل (II-8)، فبمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات (M.T.S.A) نلاحظ أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود شوائب من الكوارتز.



الشكل (II-8): يوضح طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الكاولان DD_3.

II.5. المادة الرابطة Binder

المواد الرابطة المستعملة في بحثنا هذا هي مثيل السيليلور و هيدروكسيثيل السيليلوز وهي مواد عضوية تصبح على شكل مادة لاصقة عند تبليلها بالماء. استخدمت هذه المادة لتساعد على تماسك وربط حبيبات المادة الخزفية الناعمة مع بعضها خلال عملية تحضير العجين الخزفي أو خلال تحضير الأغشية كما تساعد على تشكيل وتماسك القطعة الخزفية في درجة حرارة الغرفة قبل المعالجة الحرارية للعينة.

خلاصة

تطرقنا خلال هذا الفصل إلى دراسة خصائص المواد الأولية المستخدمة لتحضير المساند الخزفية وهي السيليس و كربونات الكاليسيوم باستخدام عدة طرق, منها التحليل الكيميائي، التحليل بواسطة الأشعة السينية، التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG). كما تطرقنا أيضا إلى دراسة بعض خصائص المواد الأولية المستخدمة لتحضير الشرائح.

المراجع:

[1] Wagner, C. D. (1975). Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, *60*, 291-300.

[2] F. Bouzerara, thése de doctorat, Université de constantine, 2006.

[3] B. Boudaira, , thése de doctorat, Université de constantine, 2014.

[4]Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H., & Kim, K. (2005). Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials. *Chemistry–A European Journal*, *11*(12), 3521-3529.

[5] Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, *6*(3), 239-245.

[6] M. Mulder, Basic Principes of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996

[7] J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodriguez, Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2004) 829–842

[8] Thommes, M., & Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, *20*(2-3), 233-250.

[9] Musumeci, P., Moody, J. T., Scoby, C. M., Gutierrez, M. S., & Westfall, M. (2010). Laser-induced melting of a single crystal gold sample by time-resolved ultrafast relativistic electron diffraction. *Applied Physics Letters*, *97*(6), 063502.

[10] قوراس، نبيلة. (2017). *تحضير أغشية خزفية إنطلاقا من مواد أولية محلية و دراسة بعض خصائصها* (Doctoral dissertation, جامعة محمد الصديق بن يحيى).

[11] Kouras, Nabila, et al. "Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures." *Journal of the European Ceramic Society* 37.9 (2017): 3159-3165.

[12] Wahl, F. M., Grim, R. E., & Graf, R. B. (1961). Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, *46*(1-2), 196-208.
[13] Dolino, G. (1990). The α-inc-β transitions of quartz: a century of research on displacive phase transitions. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, *21*(1), 59-72.
[14] Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. (2007). The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and concrete research*, *37*(4), 551-558.

الفصــل الثالث

تحضير ودراسة المساند

III.1 مقدمة

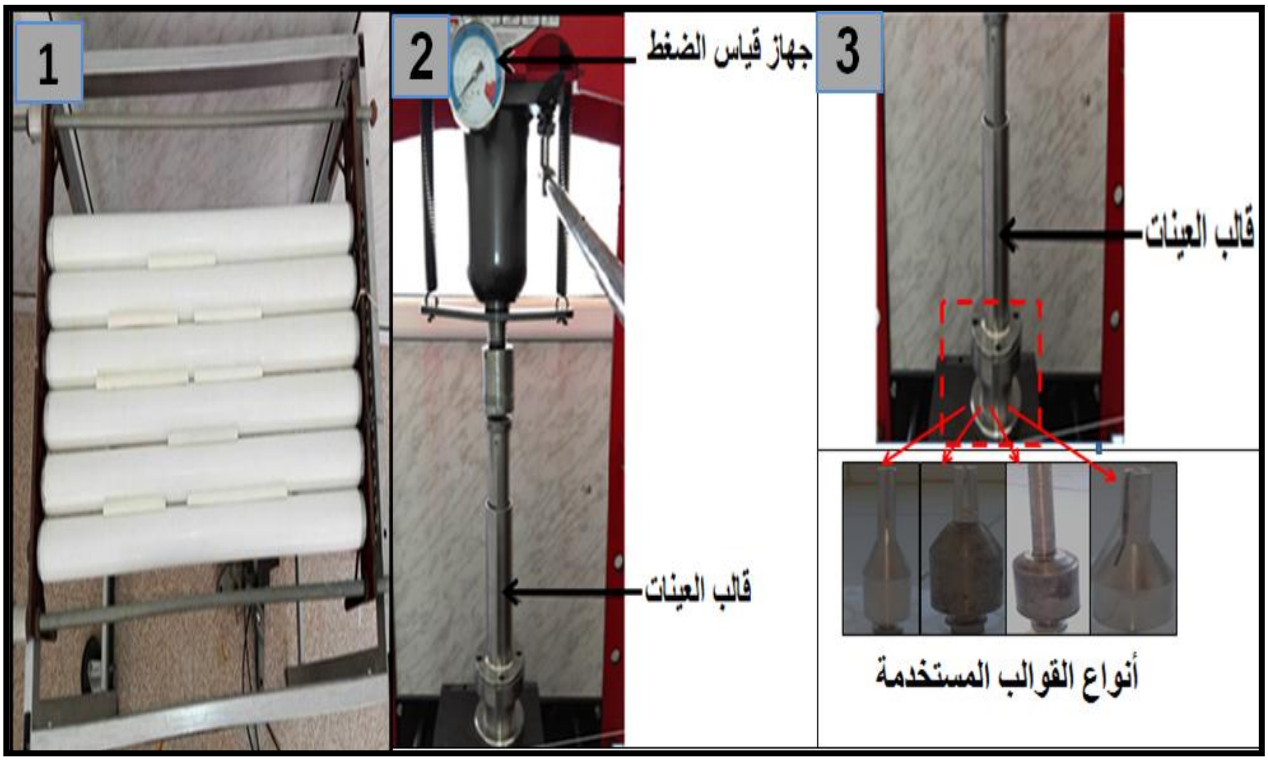
تدخل المرشحات (les filtres) في مجالات الحياة المختلفة سواء كانت مما يمس الحياة مباشرة كما في مرشحات تنقية مياه الشرب أو المرشحات التي تمنع تلوث الماء أو الهواء. لذا أخذت المرشحات أشكالا و أنواعا مختلفة بالاعتماد على نوع المائع المراد ترشيحه، و نظرا للسمك الضغيف للشريحة وهشاشتها يتم تثبيتها على دعامة لتوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة لمقاومة الضغط الخارجي المطبق خلال عملية الترشيح [1،2]، لكي تتم عملية مرور الماء أو السائل بشكل أسهل ويكون التدفق كبيرا يجب أن تكون نفاذية المسند أعلى من نفاذية الشريحة[3]، حيث كلما كانت نسبة المسامات كبيرة كلما كان التدفق كبيرا تثبيت الشرائح على المسند بشكل منتظم و خالي من العيوب المجهرية [4،5].

III.2 تحضير المساند

لتحضير المساند تم استخدام مادتين أساسيتين وهما السيليس وكربونات الكالسيوم بالإضافة إلى مادة عضوية رابطة وهي Méthocel التي تساعد على ربط حبيبات المادتين مع بعضها البعض و تشكيل العجينة كما تساعد على حماية العينات من التشقق خلال عملية التجفيف.

تتمثل عملية التحضير في السحق الجيد للمواد المذكورة سابقا، بعدها نقوم بعملية الغربلة بهدف الحصول على حبيبات متقاربة الحجم، ثم نقوم بالمزج الجيد للمواد الثلاثة (السيليس+ الكالسيت + Méthocel) مع بعضها و هذا بنسب معينة ثم نقوم بإضافة الماء تدريجيا مع الاستمرار في عملية الخلط حتى الحصول على عجينة لدنة يتم حفظها داخل كيس بلاستيكي لمدة 12سا أو أكثر لكي يتم انتشار الماء في كامل العجينة بشكل جيد.

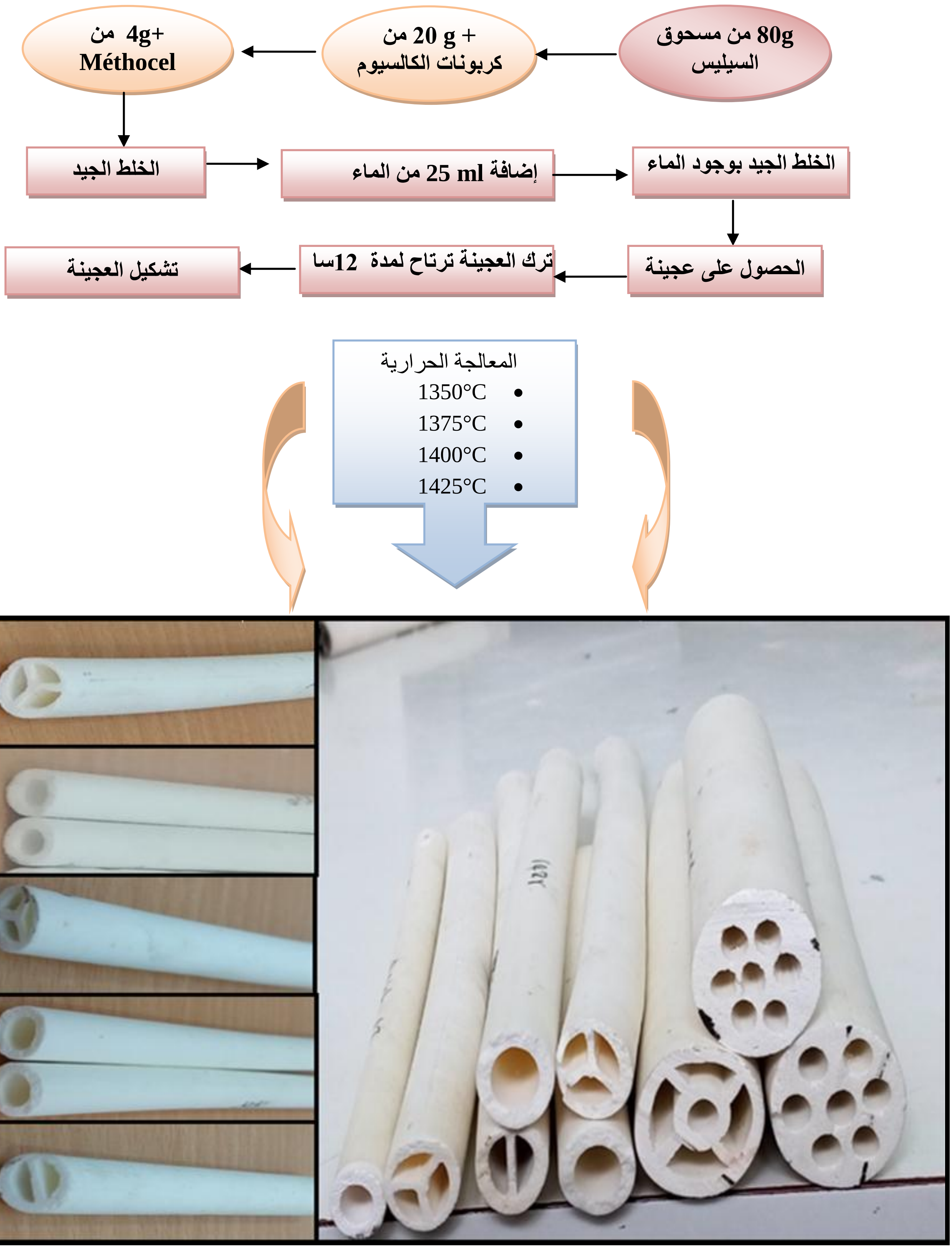
بعد تحضير العجينة تأتي عملية التشكيل وصناعة المساند الأنبوبية الشكل باستخدام تقنية البثق (Extrusion) [6،7]. توضع العجينة داخل قالب خاص به فتحة في أسفله ثم تكبس العجينة و تخرج من الفتحة الموجودة في أسفل القالب (الشكل III-1).



الشكل(III-1): صورة للجهاز المستخدم في عملية صناعة المساند. **1**: أسطوانات التجفيف.

2: جهاز الاستخراج ذو ضاغط عمودي. **3**: أنواع و أشكال القوالب المستخدمة عبر فتحة الخروج.

بعد خروج العينات من القالب يتم وضعها مباشرة على أسطوانات من الألومنيوم تتحرك حركة دائرية تساعد على التجفيف المتجانس للعينات. الأنابيب المحضرة في بحثنا هذا عبارة عن أنابيب أسطوانية الشكل أحادية القناة و متعددة القنوات لها قطر مختلف أما الطول فحسب الحاجة. بالإضافة للعينات الأنبوبية تم تحضير عينات أخرى لها شكل متوازي المستطيلات، هذه العينات تم استعمالها لدراسة الخواص الميكانيكية. مراحل عملية تحضير المساند يلخصها لنا الشكل(III-2).



الشكل(III-2): أهم مراحل تحضير العينات.

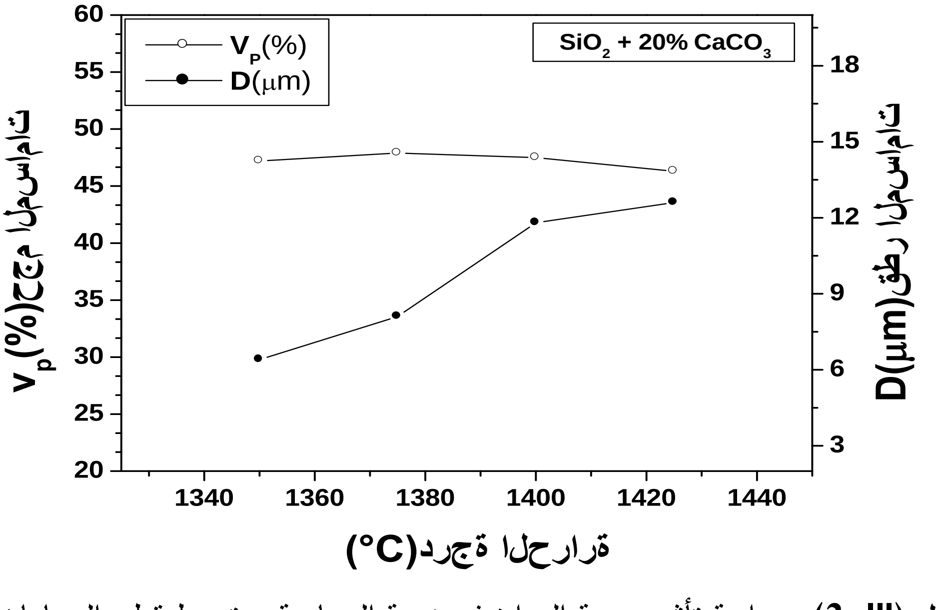
III.3 دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة المسامية ومتوسط قطر المسامات

يوضح الجدول (III-1) نتائج القياس المحصل عليها عند دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة المسامية و متوسط قطر المسامات في مجوعة من العينات و هي ممثلة في الشكل (III-3) ونشير الى ان عملية القياس تمت باستخدام جهاز Porosimètre à mercure.

الجدول (III-1): نتائج قياس المسامية ومتوسط قطر المسامات في العينات.

T(°C)	**1350**	**1375**	**1400**	**1425**
V_p(%)	47.2	47.9	47.5	46.3
D(µm)	6.4	8.1	11.8	12.6

نلاحظ من خلال الجدول (**III-1**) والشكل (**III-3**) أن درجة الحرارة لها تأثير كبير في متوسط قطر المسامات فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما زاد متوسط قطر المسامات، فمثلا عند درجة الحرارة 1350C° قدر متوسط قطر المسامات بحوالي 6.6µm وارتفع إلى حدود 12.6µm عند درجة الحرارة 1425C° . أما النسبة الحجمية للمسامات فلم تتأثر بارتفاع درجة الحرارة، حيث قدرت بحوالي 46.6% عند 1350C° و46.3% عند درجة الحرارة 1425C°. تعتبر قيم المسامية ومتوسط قطر المسامات المحصل عليها جيدة بالمقارنة مع الأبحاث المنشورة[11].



الشكل (III-3) : دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة المسامية ومتوسط قطر المسامات.

4.III دراسة نمط توزيع حجم المسامات في العينات

يوضح الشكل (III−4) نمط توزيع حجم المسامات في العينات المحضرة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة (هذا المنحني عبارة عن طيف من أحجام المسام الموجودة في العينة) حيث نلاحظ وجود نمط توزيع واحد في جميع العينات وهو التوزيع الأحادي المميز بمنحنى غوصي الشكل كما نلاحظ انزياح قمة المنحنى نحو اليسار بارتفاع درجة الحرارة دلالة على زيادة متوسط قطر المسامات مع زيادة درجة الحرارة.

بالنسبة لمجال توزيع قطر المسامات فيختلف من درجة حرارة لأخرى حيث نسجل مجالات التوزيع التالية:

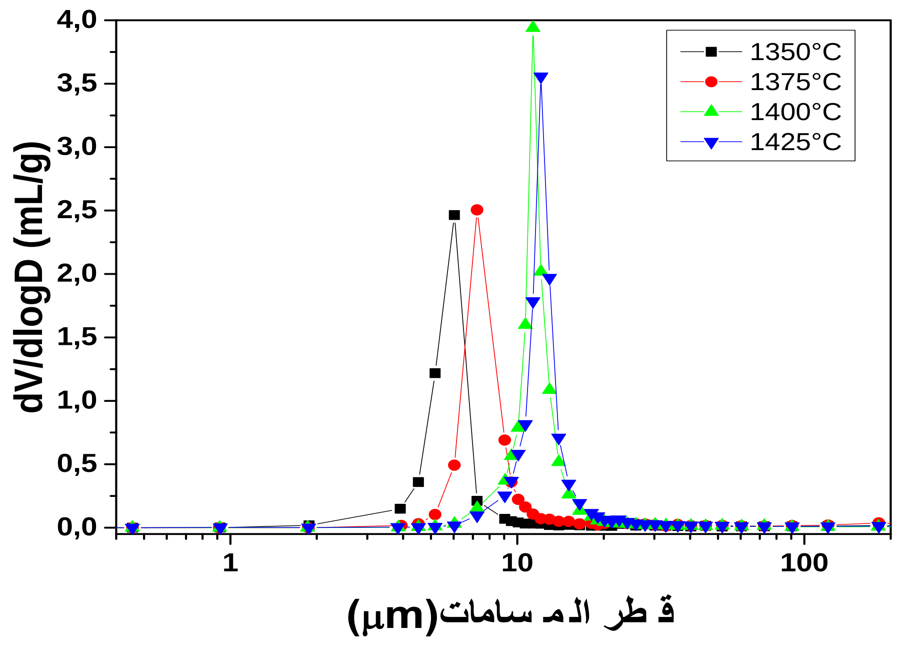
العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1350C° يمتد مجال توزيع المسامات من حوالي 4 إلى 7µm.

العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1375C° يمتد مجال توزيع المسامات من حوالي 5 إلى 10µm.

العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1400C° يمتد مجال توزيع المسامات من حوالي 7 إلى 16µm.

العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1425C° يمتد مجال توزيع المسامات من حوالي 7 إلى 16µm.

من خلال النتائج السابقة نلاحظ أن مجال توزيع المسامات ضيق و هي خاصية مهمة بالنسبة للأغشية.

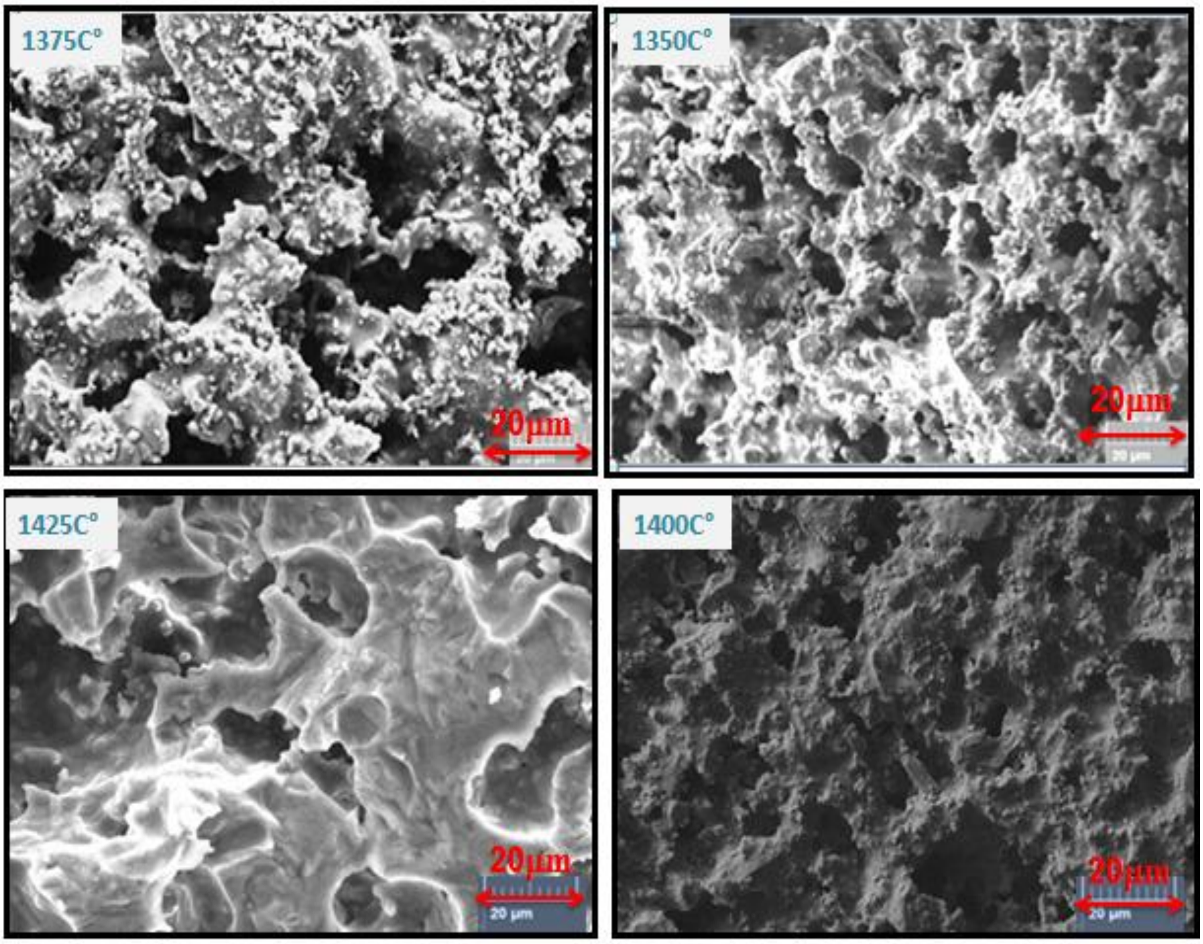


الشكل (III−4): نمط توزيع المسامات في العينات المحضرة.

5.III البنية المجهرية

يوضح الشكل (III-6) البنية المورفولوجية بالمجهر الإلكتروني الماسح لمقطع في العينات المحضرة انطلاقا من السيليس و كربونات الكالسيوم و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

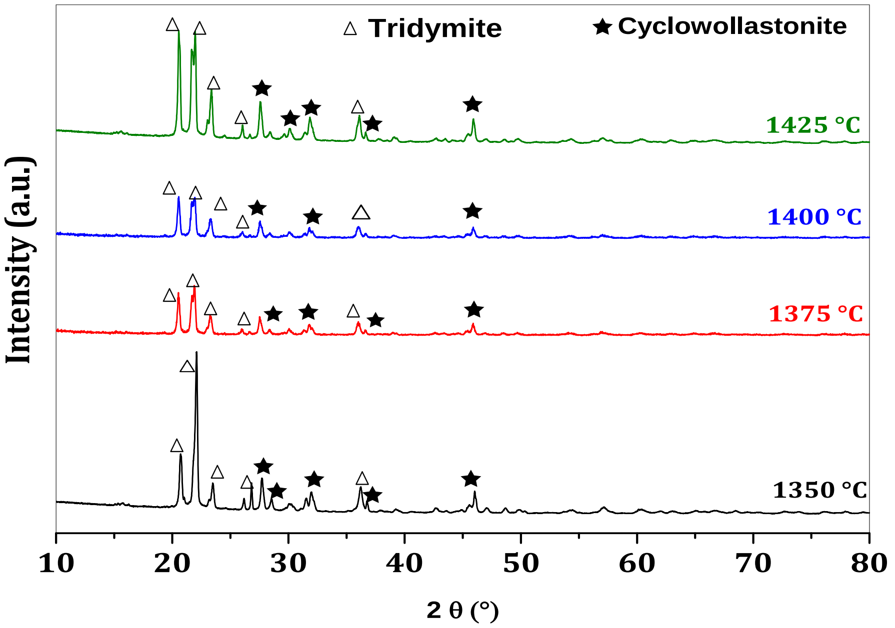
نلاحظ من خلال هذه الصور أن حبيبات المادة المكونة للمساند متماسكة، وكما تبدو خالية من العيوب المجهرية والشقوق وكذا المسامات الكبيرة الحجم، كما تظهر الصور أن العينات بها نسبة معتبرة من المسامات و ذات توزيع متجانس و أبعادها متباينة و لها شكل عشوائي، هذه الصور تؤكد النتائج السابقة المحصل عليها بواسطة جهاز قياس المسامية Porosimétre.



الشكل (III-6): صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لمقطع للعينات المحضرة و المعالجة عند مختلف درجات الحرارة.

6.III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينيةX

مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة موضحة في الشكل (III-7). تحليل هذه المخططات ومقارنتها مع مخططات بطاقات (A.S.T.M) أظهر لنا وجود طورين أساسيين هما السيكلوولسطانيت ($CaSiO_3$) و التريديميت. تشكل طور السيكلوولسطانيت $CaSiO_3$ يعود إلى تفاعل أكسيد الكالسيوم مع السيليس أما ظهور مركب التريديميت فيعود إلى التحول التآصلي للسيليس حيث تحولت بنيته من الكوارتز الى التريديميت.



الشكل(III-7): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

7.III اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

تلعب الخصائص الميكانيكية دورا كبيرا في المجال العملي ولهذا تم قياس مقاومة الثني لمجموعة من العينات لها شكل متوازي المستطيلات تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة.

تم حساب مقاومة الثني بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{3.l.F}{(2.b.h^2)}$$

σ: مقاومة الثني.

F: القوة التي تتكسر عندها العينة.

L: طول العينة أو هي المسافة بين نقطتي ارتكازها و تساوي 3cm في تجربتنا هذه.

b: عرض العينة.

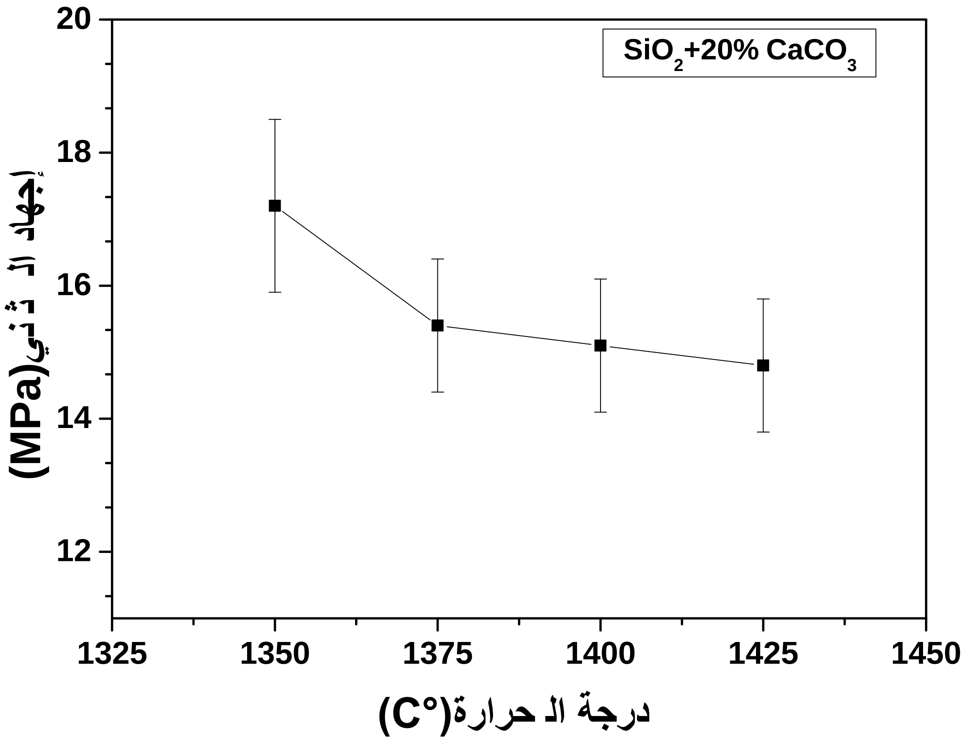
h: سمك العينة.

نتائج الاختبار المحصل عليها مدونة في الجدول (III−2): وممثلة في الشكل (III−8) .

الجدول (III−2): نتائج قياس مقاومة الثني.

درجة الحرارة(°C)	1350	1375	1400	1425
مقاومة الثني(Mpa)	17.2	15.4	15.1	14.8

يظهر لنا الشكل(III−8) والنتائج المتحصل عليها تناقصا في قيمة إجهاد الثني مع ارتفاع درجات الحرارة، هذا يدل على تدني الخصائص الميكانيكية أي ضعف مقاومة العينات وكذلك نقص صلابتها، و يعود هذا إلى ارتفاع قطر المسامات في العينات و زيادة حجمها مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة، حسب آلية التلبيد المعروفة وهي هجرة المسامات الصغيرة وتجمعها مشكلة فجوات كبيرة وهذا يؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية للعينة ويؤدي إلى ضعف مقاومتها ونقصان صلابتها.



الشكل (III−8): تغير إجهاد الثني بدلالة تغير درجة الحرارة.

III.8 اختبار النفاذية

المقصود بالنفاذية قياس كمية المائع المتدفق عبر المسند. الهدف من إجراء هذا الاختبار هو معرفة مدى فعالية المرشحات التي تم تحضيرها، و حساب معامل نفاذيتها و الوقوف على مدى قدرتها على تمرير الماء. قبل إجراء الاختبار قمنا بوضع العينات في الماء المقطر لمدة 24 ساعة، بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أقصر وقت ممكن [8]، و السائل المستعمل في الاختبار هو الماء المقطر.

قيم التدفق تم حسابها باستخدام العلاقة الموالية:

$$\emptyset = V/(S.t)$$

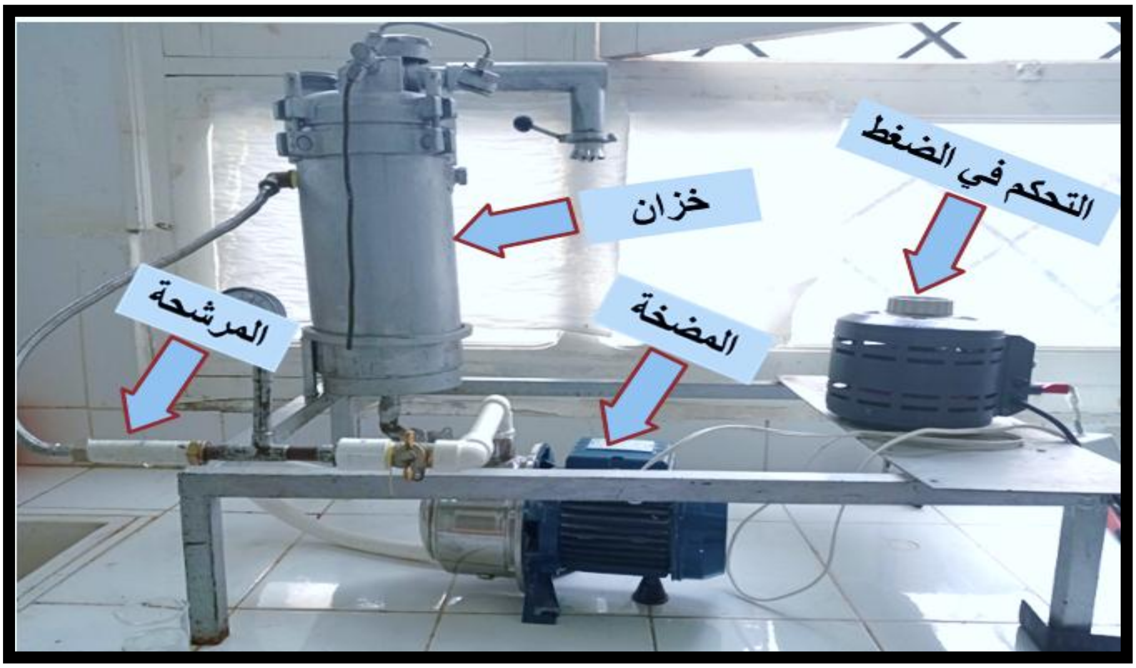
Ø: التدفق (كمية المائع المتدفق عبر السطح s خلال الزمن t).

V: حجم الماء المتدفق عبر المرشح ووحدته هي L.

S: مساحة سطح العينة وحدتها m^2 .

t: الزمن اللازم للحصول على الحجمV، وحدته هي h.

التركيب التجريبي المستخدم موضح في الشكل(III–9)، و هو يتكون أساسا من خزان و مضخة وجهاز للتحكم في قيمة الضغط.



الشكل (III–9) : التركيب المستعمل في اختبار النفاذية.

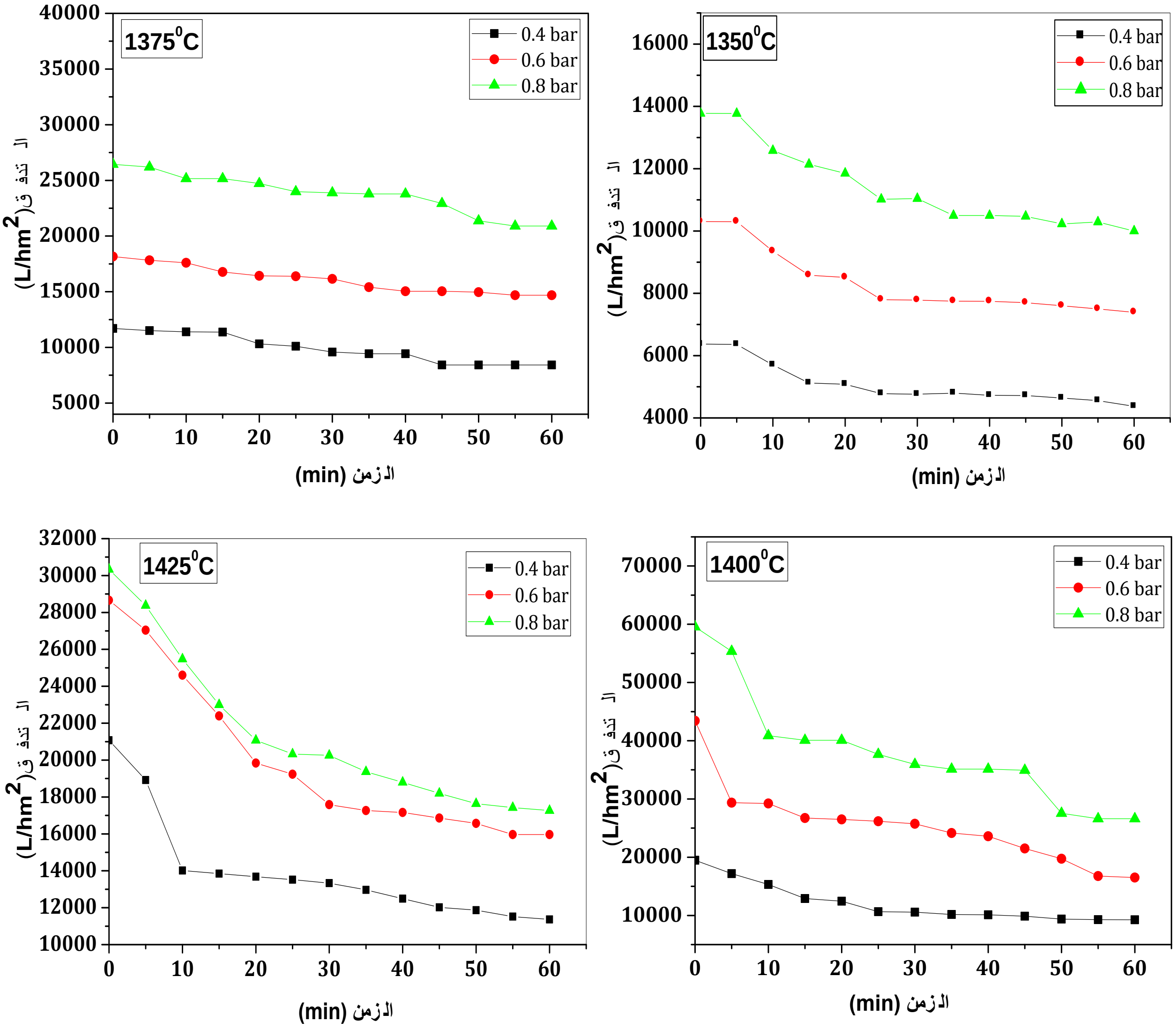
III.8.1 دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط و الزمن لمجموعة من العينات تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة

يوضح الشكل (**III–9**) تغير التدفق للمساند الخزفية ذات الشكل الأنبوبي الأحادي القناة المعالجة في درجات حرارة المختلفة: 1350°C، 1375°C ، 1400°C و 1425°C مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط، حيث نسجل من خلال الشكل (III–9) الملاحظات التالية:

– انخفاض طفيف للتدفق في بداية الإختبار وهذا راجع لوجود التفاعلات بين المسند والماء المتدفق عبر العينة ليستقر في حدود قيم معينة بسبب استقرار المقاومة الميكانيكية للعينة.

– ارتفاع قيمة التدفق مع زيادة الضغط لأن زيادة الضغط ترفع من قوة دفع الماء وبالتالي زيادة التدفق عبر مسامات هذه المساند.

- زيادة قيمة التدفق مع ارتفاع درجة حرارة معالجة العينات حيث يمكن ارجاع هذا التحسن في قيمة التدفق إلى ارتفاع متوسط قطر المسامات في العينات، النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول(III-3). أما بالنسبة للعينات المعالجة عند 1425°C سجلنا انخفاضا في قيمة التدفق وهذا راجع إلى تكثيف المادة ونقصان نسبة المسامية وهذا ما تؤكده النتائج المتحصل عليها و الممثلة في الشكل (III-3).



الشكل (III-9): يمثل تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط المطبق لمجموعة من العينات.

الجدول (III–3): يوضح نتائج قياس التدفق المتحصل عليها.

	الضغط(bar) / درجة الحرارة(^{0}C)	0.4	0.6	0.8	1.0
التدفق ($L/h.m^2$)	1350	4550	7661	10231	
	1375	8365	14806	20892	25980
	1400	8938	16748	26765	32087
	1425	10655	15875	17502	20705

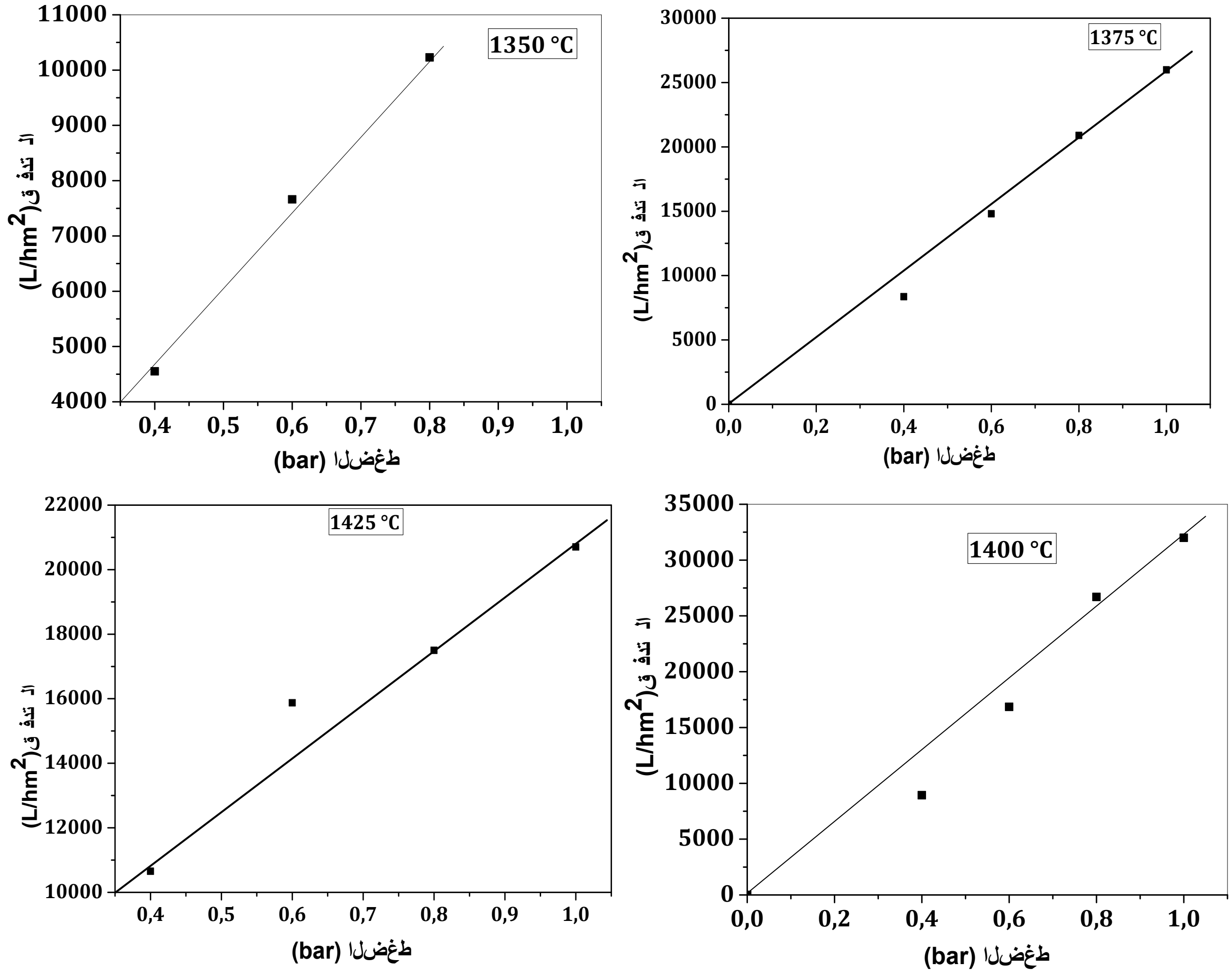
III.2.8 حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق من أجل كل عينة، المنحنيات المتحصل عليها عبارة عن خطوط مستقيمة، ميل هذه المستقيمات يمثل معامل النفاذية (الشكل (III–10)) .القيم التقريبية لمعامل النفاذية وكيفية تغيره مع درجة الحرارة مدونة في الجدول (III–4) و ممثلة في الشكل (III–10) .

نلاحظ من خلال الشكل(III–10) و الجدول (III–4) ، ارتفاعا في قيمة معامل النفاذية مع ارتفاع درجة حرارة معالجة المسند حيث ترتفع من $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ 12000عند 1350 °C لتصل إلى أقصى قيمة لها في حدود $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ 33000 عند درجة الحرارة 1400 °C، هذه الزيادة في قيمة معامل النفاذية تعود إلى الزيادة في متوسط قطر المسامات. أما بالنسبة للعينات المعالجة في 1425 °C انخفض قيمة معامل النفاذية إلى حوالي $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ 22000 و قد يعود هذا التناقص إلى تكثيف المادة والنقصان الطفيف في نسبة المسامية. نتائج قيم التدفق المحصل عليها تعتبر جيدة مقارنة مع بعض الأبحاث المنشورة [9–10] في هذا الميدان.

الجدول (IIV-4): القيم التقريبية لمعامل النفاذية لمختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	1350	1375	1400	1425
معامل النفاذية (l/m^2 .h. bar)	12000	25800	33000	22000



الشكل (III-9): تغير معامل النفاذية لمجموعة من العينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

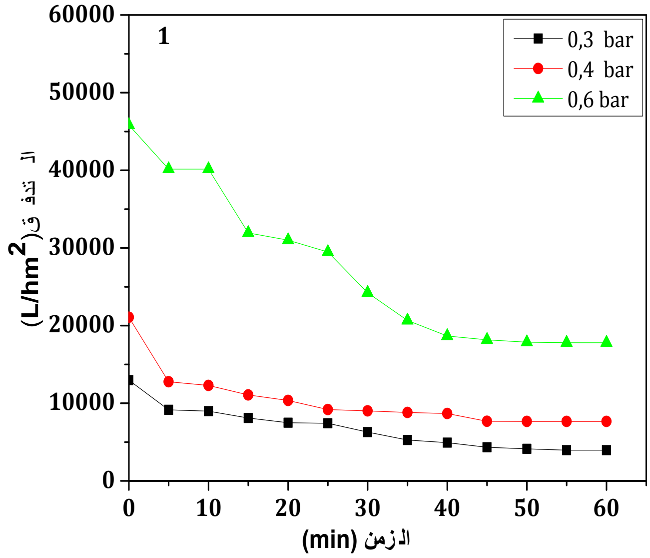
3.8.III دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط و الزمن لمجموعة من العينات متعددة القنوات

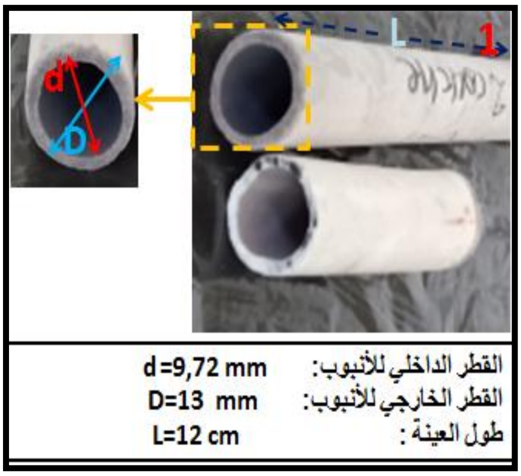
يمثل الشكل (III–11) تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط للمساند المحضرة ذات الشكل الأنبوبي متعدد القنوات و معالجة عند نفس درجة حرارة $1425^{O}C$. نلاحظ من خلال الشكل(III–11) ما يلي:

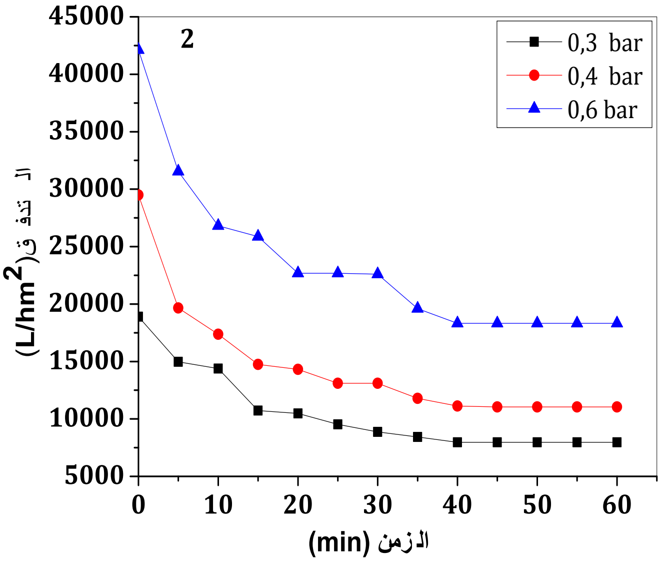
– تناقص سريع في قيمة التدفق خلال الدقائق الأولى من الإختبار، ليستقر بعد ذلك عند قيم معينة.

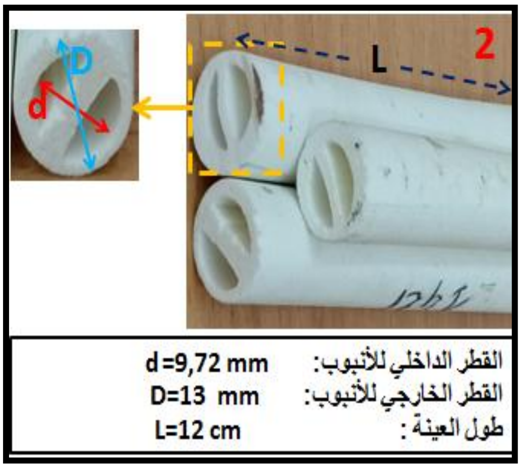
– ارتفاع قيمة التدفق مع زيادة الضغط لأن زيادة الضغط ترفع من قوة دفع الماء وبالتالي ارتفاع كمية الماء المتدفقة عبر المسند.

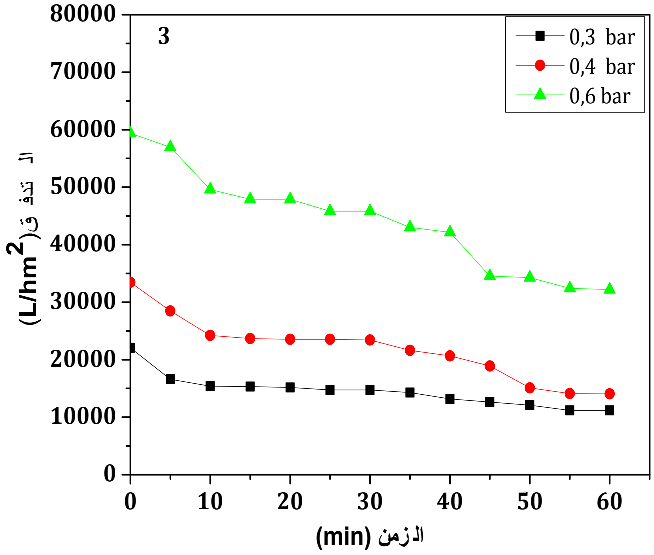
– ارتفاع قيمة التدفق مع الزيادة في عدد قنوات المسند أي نقصان في الحجم الميت داخل العينة، فعند ضغط يساوي 0.4 bar قدرت قيمة التدفق ب$7580\ l.m^{-2}.h^{-1}$ للعينة 1 (أنبوب أحادي القناة) لترتفع هذه القيمة إلى $10942\ l.m^{-2}.h^{-1}$ في العينة2 (أنبوب ثنائي القناة)، لتبلغ القيمة $13899\ l.m^{-2}.h^{-1}$ في العينة3 (أنبوب ثلاثي القناة).

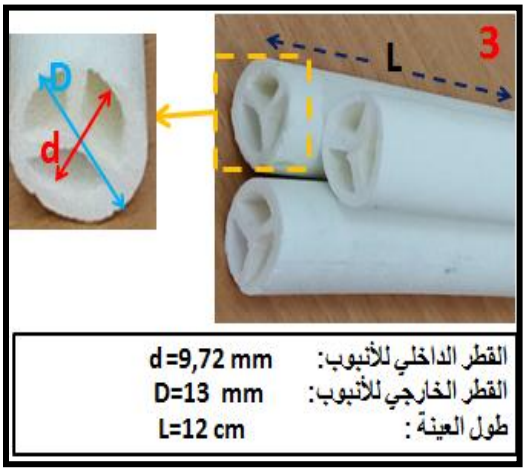










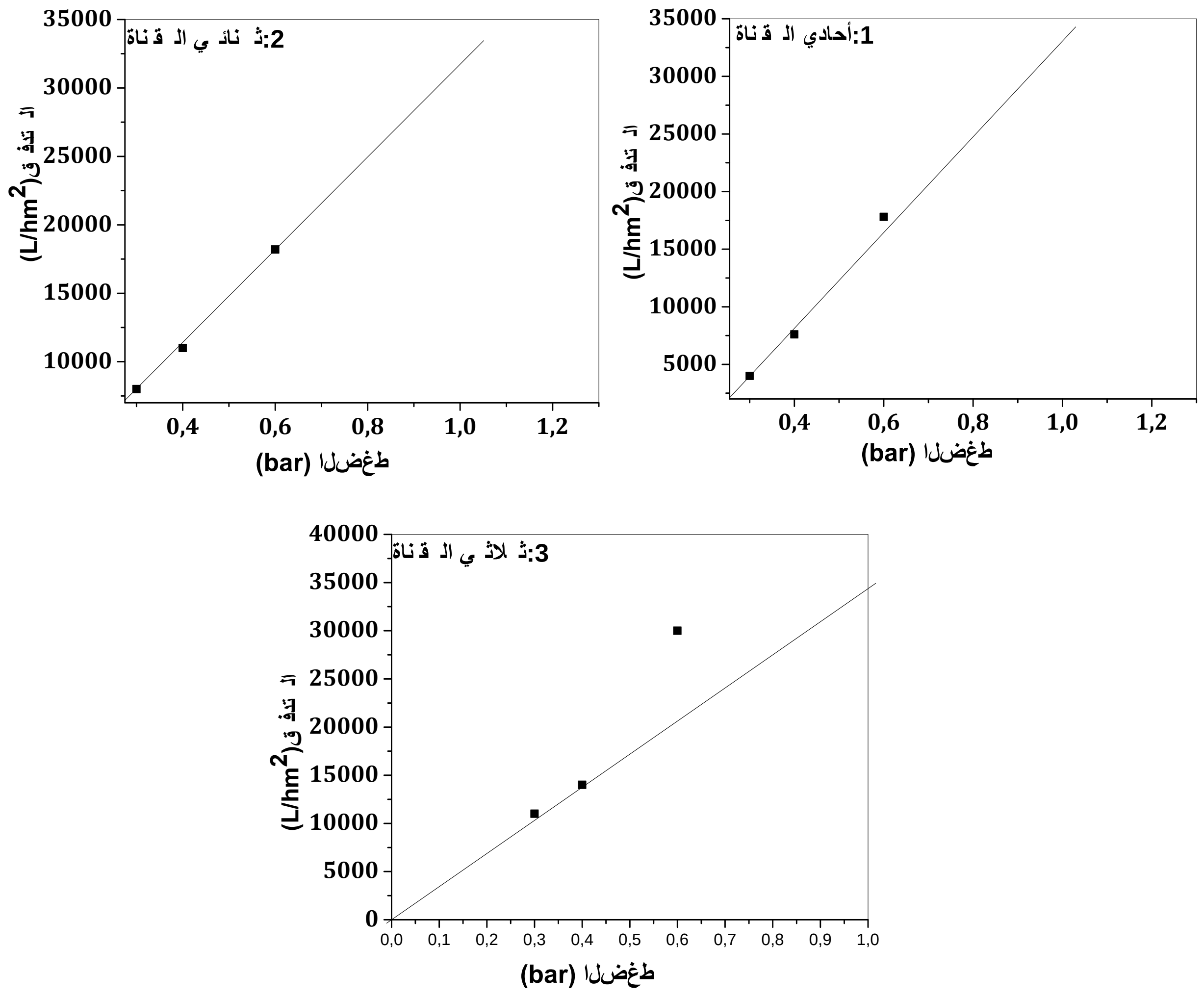


الشكل (III-11): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط للمساند المحضرة ذات الشكل الأنبوبي متعدد القنوات و معالجة عند نفس درجة حرارة $1425^{O}C$.

III.8.4. حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق من أجل كل عينة، المنحنيات المتحصل عليها عبارة عن خطوط مستقيمة، ميل هذه المستقيمات يمثل معامل النفاذية الشكل (III–12) .

نلاحظ من خلال الشكل(III–12) ارتفاع قيم معامل النفاذية بزيادة عدد قنوات المسند حيث ترتفع من 28000 $l/(m^2.h.bar)$ عند المسند أحادي القناة لتبلغ القيمة 34000 $l/(m^2.h.bar)$ عند المسند ثلاثي القناة ، هذه الزيادة في قيمة معامل النفاذية تعود إلى زيادة مساحة سطح الترشيح ونقصان الحجم الميت.



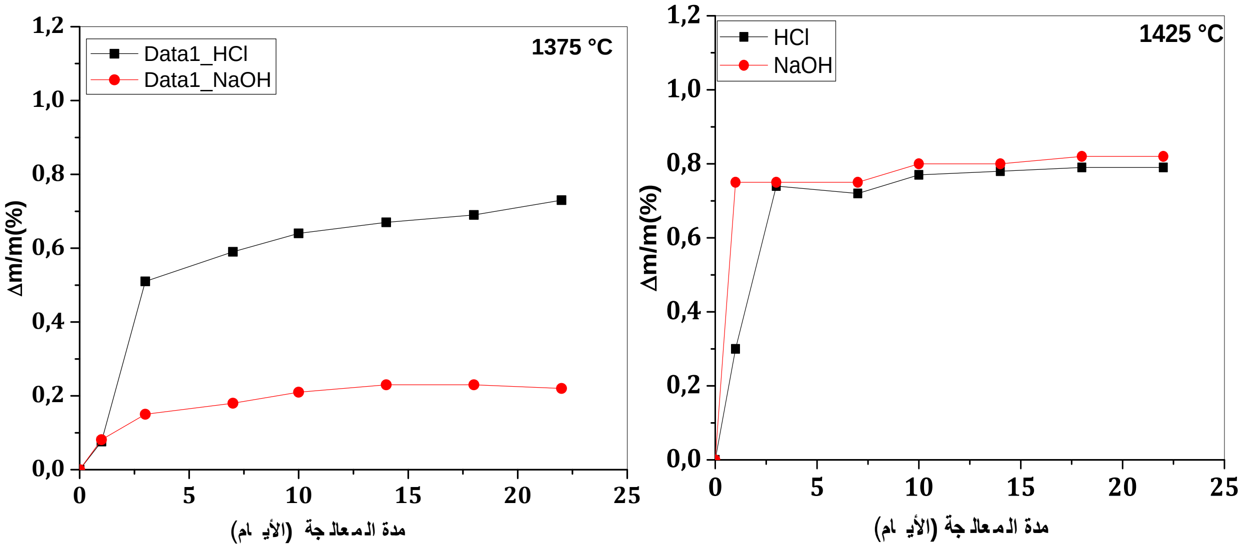
الشكل (III–12): تغير معامل النفاذية لمجموعة من العينات متعددة القنوات.

1: أنبوب أحادي القناة. 2: أنبوب ثنائي القناة. 3: أنبوب ثلاثي القناة.

III.9 الاستقرار الكيميائي

للوقوف على مقاومة المساند المحضرة للأوساط الحمضية و القاعدية أجري اختبار الاستقرار الكيميائي على عينات معالجة عند 1375°C و عينات أخرى معالجة عند 1425°C. تم وضع قطعة من كل عينة في محلول حامضي (حمض HCl) درجة حموضته pH=3 و قطعة من كل عينة في محلول قاعدي (محلول NaOH) درجة حموضته pH= 11.6 ، وتركت العينات في المحلولين لعدة أيام و في كل مرة يتم استخراج القطع وتجفيفها و قياس كتلتها ثم حساب نسبة الضياع الكتلي حسب المعادلة التالية: $\Delta m/m_0 = (m_0 - m) / m_0$

النتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل (III-13).



الشكل(III-13): نتائج اختبار الاستقرار الكيميائي

من خلال الشكل(III-13) نسجل الملاحظات التالية :

✓ تتزايد نسبة الضياع الكتلي خلال الأيام الأولى ثم تقل لتصبح التغيرات طفيفة مع مرور الأيام.

- ✓ نسبة الضياع الكتلي للعينة المعالجة عند درجة الحرارة 1375 °C التي وضعت في محلول HCl أكبر من نسبة الضياع الكتلي للعينة التي غمرت في محلول NaOH وهذا يعني أن مقاومة العينة للوسط القاعدي أحسن من مقاومتها للوسط الحامضي.
- ✓ بالنسبة للعينة المعالجة عند درجة الحرارة 1425 °C نلاحظ أن نسبة الضياع في الكتلة نفسها تقريبا في كلا المحلولين وتقدر بحوالي 0.8% بعد مرور 20 يوما وهي تعتبر ضعيفة دلالة على المقاومة الكيميائية الجيدة للعينات .النتائج المتحصل عليها جيدة مقارنة بالأبحاث السابقة [12].

خلاصة

من خلال الدراسة و النتائج المتحصل عليها خلال هذا الفصل، نلاحظ أن المعالجة الحرارية للمساند في درجات حرارة مختلفة سمحت بالحصول على مساند لها مسامية متقاربة ومتوسط قطر للمسامات مختلف و نفاذية مختلفة تتعلق كثيرا بدرجة حرارة المعالجة، حيث وجدنا أن المساند المعالجة عند 1400°C لها نفاذية أعلى من نفاذية المساند الأخرى. و هذا راجع إلى الزيادة في متوسط قطر المسامات. كما بينت النتائج المتحصل عليها أنه بزيادة عدد القنوات في المسند تزيد قيمة النفاذية، فعند المسند أحادي القناة ذو قطر داخلي d=9.72 mm قدرت قيمة النفاذية ب$28000\ L/(h.m^{2}\cdot bar)$ لترتفع قيمة النفاذية إلى $30273\ L/(h.m^{2}\cdot bar)$ بزيادة عدد القنوات إلى اثنين ثم تبلغ القيمة $34000\ L/(h.m^{2}\cdot bar$ من اجل أنبوب ثلاثي القناة، كما بينت نتائج الاختبارات الميكانيكية والكيمائية أن المساند لها مقاومة ميكانيكية مقبولة و استقرار كيميائي جيد.

المراجع:

[1] Nijmeijer, A., Bladergroen, B. J., & Verweij, H. (1998). Low-temperature CVI modification of γ-alumina membranes. Microporous and mesoporous materials, 25(1-3), 179-184.
[2] Khemakhem, S., Amar, R. B., Hassen, R. B., Larbot, A., Medhioub, M., Salah, A. B., & Cot, L. (2004). New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination, 167, 19-22.
[3] Rane, N., Zou, H., Buelna, G., & Lin, J. Y. (2005). Sol–gel synthesis and properties of unsupported and supported mesoporous ceria membranes. Journal of membrane science, 256(1-2), 89-97.
[4] Ha, J. H., Oh, E., Bae, B., & Song, I. H. (2013). The effect of kaolin addition on the characteristics of a sintered diatomite composite support layer for potential microfiltration applications. Ceramics International, 39(8), 8955-8962.
[5] Charfi, A., Sahnoun, R. D., & Bouaziz, J. (2013). Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay. Powder technology, 235, 633-639.
[6] Biesheuvel, P. M., & Verweij, H. (1999). Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. Journal of membrane science, 156(1), 141-152.
[7] Boudaira, B., Bouzerara, F., Harabi, A., Codom, S., "porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD2) and calcite mixtures", Algerian. J. Adva. Mat. 4, 233(2008).
[8] Zhong, S. H., Li, C. F., & Xiao, X. F. (2002). Preparation and characterization of polyimide–silica hybrid membranes on kieselguhr–mullite supports. Journal of membrane science, 199(1-2), 53-58.
[9] Zhou, J., Zhang, X., Wang, Y., Larbot, A., & Hu, X. (2010). Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite. Journal of Porous Materials, 17(1), 1.

[10] Sarkar, S., Bandyopadhyay, S., Larbot, A., & Cerneaux, S. (2012). New clay–alumina porous capillary supports for filtration application. Journal of membrane science, 392, 130-136.

[11] Rahman, M. S., Al-Zakwani, I., & Guizani, N. (2005). Pore formation in apple during air-drying as a function of temperature: porosity and pore-size distribution. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *85*(6), 979-989.

[12] قوراس، نبيلة. (2017). *تحضير أغشية خزفية إنطلاقا من مواد أولية محلية و دراسة بعض خصائصها* (Doctoral dissertation, جامعة محمد الصديق بن يحيى).

الفصـــل الرابـع

تحضير ودراسة الأغشيـة

IV.1. مقدمة

اجتذبت الأغشية غير العضوية في الآونة الأخيرة الكثير من الاهتمام بسبب استقرارها الحراري والكيميائي الفائق مقارنة بالأغشية العضوية [1،2] ، والتي تستخدم في مختلف التطبيقات مثل ترشيح السوائل و الغازات والمحفزات [3،4]. لغشاء الترشيح الفائق (UF) عدة مزايا من بينها كفاءة عالية في إزالة المركبات العضوية الجزيئية الكبيرة وضغط تشغيل منخفض واستهلاك للطاقة قليل مقارنة مع الترشيح النانوي (NF) وأغشية التناضح العكسي (RO) [5،6]. يتم التحكم في حجم مسام الغشاء بشكل رئيسي عن طريق تغيير أحجام حبيبات المادة أو المواد الأولية التي حضر منها الغشاء لأن الفراغات الموجودة في الطبقات تشكل مساما يمر عبرها السائل المرشح [7]. أغشية الترشيح الفائق (UF) في الغالب هي أغشية مركبة تتكون من عدة طبقات (ثلاث طبقات أو أكثر) وهي الطريقة الأكثر استخداما [8،9]. في بحثنا هذا قمنا بتحضير أغشية خاصة بالترشيح الدقيق مكونة من ثلاث طبقات وأخرى مكونة من طبقتين بهدف تقليص التكلفة.

IV.2. تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية المحضرة من مادة التيتانيوم (TiO_2)

IV.2.1. تحضير الشريحة البينية TiO_2

لتحضير الشريحة تم استخدام مسحوق TiO_2 وهذا راجع لخصائصه الحرارية والكيميائية الجيدة وكذلك مقاومته للأوساط الحمضية والقاعدية[10،11]. أما التقنية المستعملة في عملية التحضير هي تقنية الصب [1،121] و ذلك بإتباع عدة خطوات يلخصها لنا الشكل (IV–1).

الخطوة الأولى

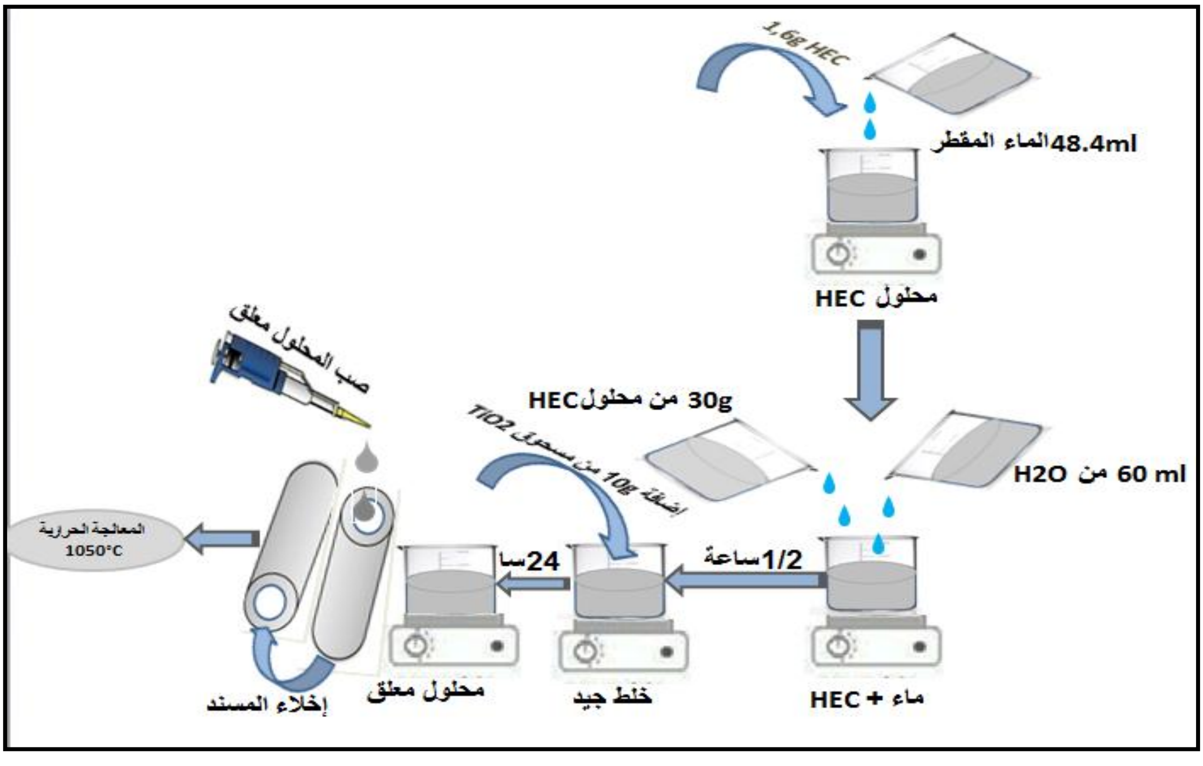
تحضير محلول هلامي (gel) وذلك بإضافة 1.6g من المادة العضوية HEC إلى 48.4ml من الماء المقطر ثم القيام بعملية الخلط الجيد حتى الحصول على سائل لزج.

الخطوة الثانية

نقوم بإضافة 10 g من مسحوق TiO_2 إلى 60ml من الماء المقطر ثم نقوم بعملية الخلط لمدة 10min بعد هذه العملية نقوم بإضافة 30g من السائل اللزج ونقوم بعملية الخلط الجيد.

الخطوة الأخيرة

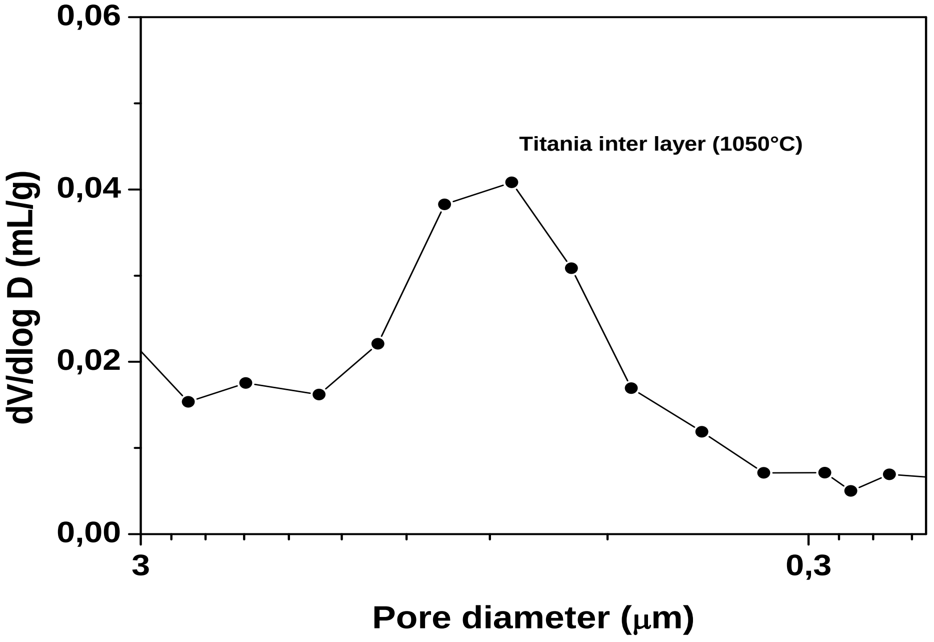
يتم في هذه الخطوة صب المحلول داخل المساند الأنبوبية المحضرة سابقا و المعالجة في درجة حرارة 1425°C، ثم ننتظر لمدة دقيقتين ثم يتم إخلاء الحامل الأنبوبي من هذا المحلول ونتركه يجف مدة 24 ساعة ثم نقوم بمعالجتها عند درجة الحرارة 1050°C وهي أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة المسند ، وقد اخترنا سرعة التسخين 2°C/min إلى غاية 250°C مع زمن إبقاء يقدر ب 10د حتى تحترق المواد العضوية المضافة وتخرج ببطء من العينة ونتجنب تشكل العيوب المجهرية في الشريحة [14،13].



الشكل (IV–1): أهم الخطوات المتبعة في تحضير الشريحة البينية(TiO_2).

IV.2.2. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة

تم استخدام جهاز قياس الفراغات (Porosimètre à mercure) لمعرفة متوسط قطر المسامات في شريحة (TiO_2). يوضح الشكل (IV-2) نمط توزيع المسامات في هذه الشريحة حيث يمتد مجال توزيع المسام بين 0.3µm و 1.5µm أما متوسط القطر فقدر بحوالي 0.8µm.



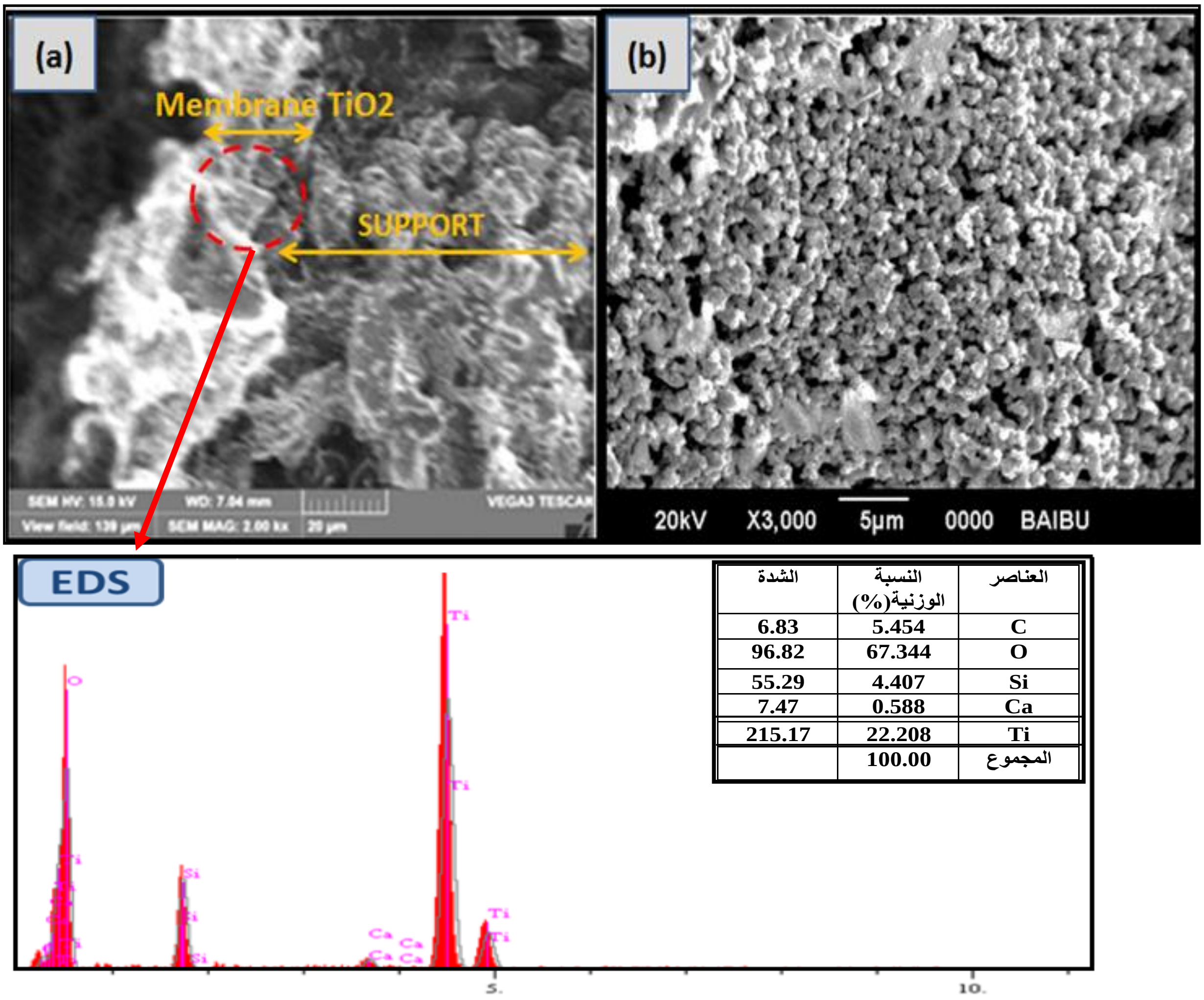
الشكل (IV-2): نمط توزيع حجم المسام لغشاء TiO_2 المعالج عند 1050°C.

IV.3.2. البنية المجهرية للشريحة

يوضح الشكل (IV-3) صورتين بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح إحداهما لسطح العينة و الأخرى لمقطع في العينة، وكذلك نتائج التحليل الكيميائي للعناصر.

تبين الصورة a أن سطح الشريحة خالي من الشقوق المجهرية وهو سطح مسامي بدرجة عالية و متجانس مع وجود بعض المسامات الكبيرة الحجم نتيجة التحام مجموعة من المسام الصغيرة مع بعضها أما الصورة b فتبن لنا التحام الجيد بين المسند و الشريحة التي قدر سمكها بحوالي 35 µm .

بالنسبة للتحليل الكيميائي للعناصر فبين وجود كل من الأكسجين و التيتان و السيليسيوم و الكالسيوم وهي العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية أما ظهور عنصر الكربون فهو راجع لاستخدامه لتكسية سطح العينة.



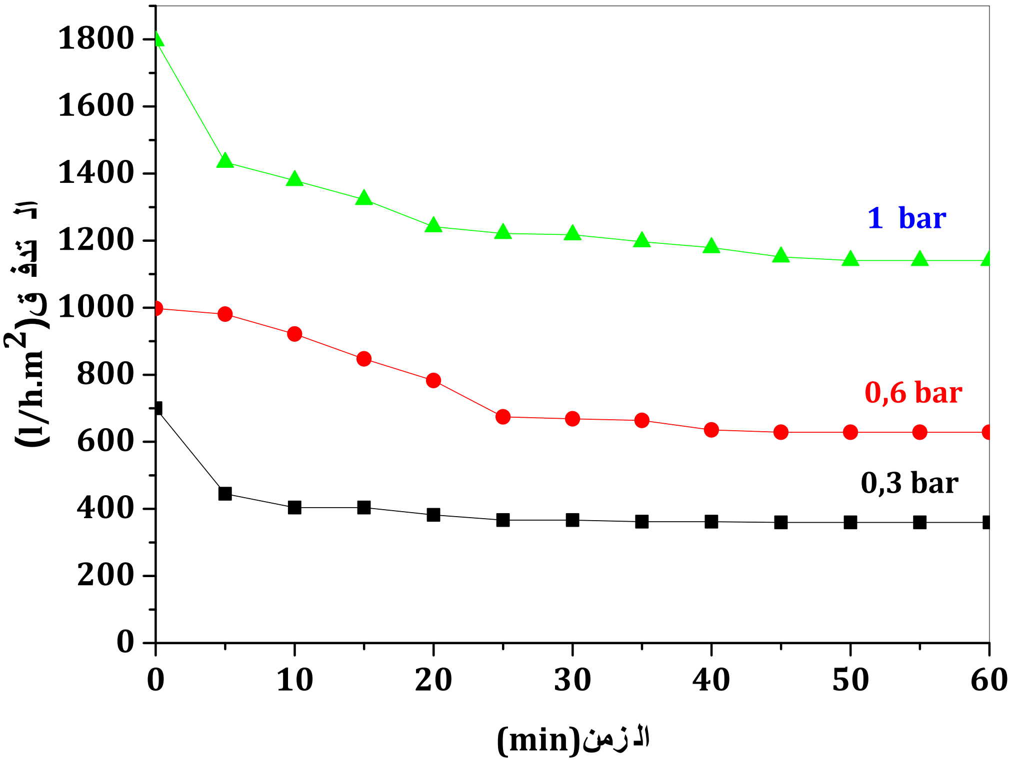
العناصر	النسبة الوزنية(%)	الشدة
C	5.454	6.83
O	67.344	96.82
Si	4.407	55.29
Ca	0.588	7.47
Ti	22.208	215.17
المجموع	100.00	

الشكل(IV-3): البنية المجهرية للشريحة: (a) مقطع عرضي للشريحة،(b) سطح الشريحة.

4.2.IV. دراسة نفاذية شريحة TiO_2

1.4.2.IV. دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن

يمثل الشكل (IV–4) تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط للمرشح المحضر (المكون من مسند معالج في درجة حرارة 1425°C و شريحة TiO_2 معالجة في درجة الحرارة 1050°C). نلاحظ من خلال الشكل تناقص سريع في قيمة التدفق خلال العشرة دقائق الأولى من الاختبار، ليستقر بعد ذلك عند قيم معينة، كما نلاحظ وجود توافق بين الضغط المطبق و التدفق، فبزيادة الضغط تزداد قيمة التدفق وهذا راجع إلى ارتفاع قوة دفع الماء عبر مسامات الشريحة وبالتالي زيادة كمية الماء المتدفقة عبر الشريحة والمسند. فعلى سبيل المثال من اجل ضغط يساوي 0.3 bar قدرت قيمة التدفق ب $360\ l/h.m^2$ ثم ترتفع عند تطبيق ضغط قدره 0.6 bar إلى $630\ l/h.m^2$ لتصل إلى $1140\ l/h.m^2$ عند ضغط يساوي 1 bar.



الشكل (IV–4): تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط.

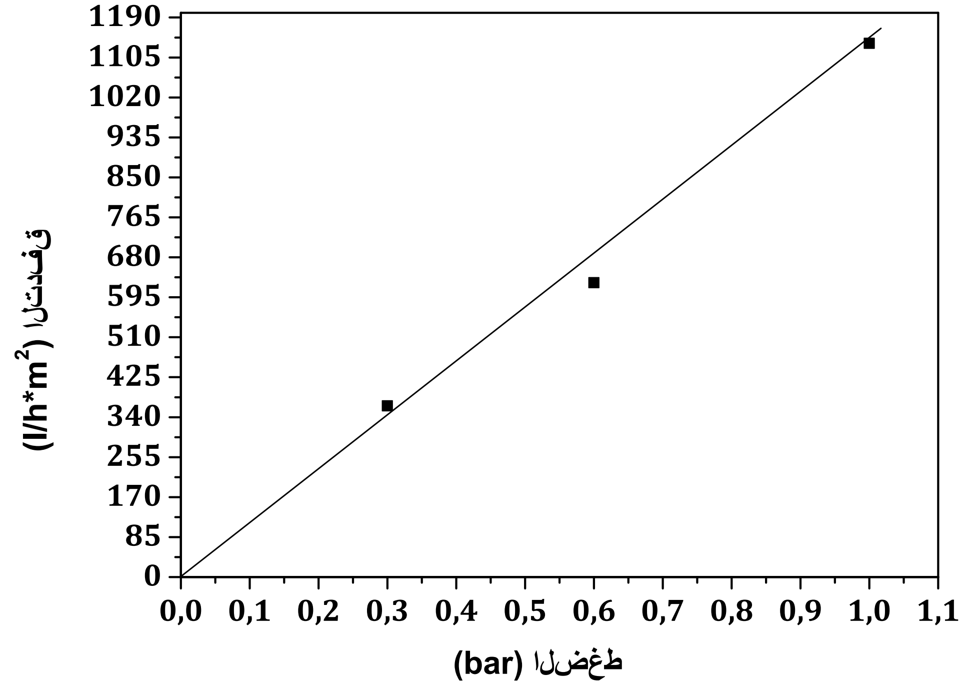
2.4.2.IV. حساب معامل النفاذية

لتقدير معامل النفاذية تم رسم منحنى تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق، حيث يمثل ميل المنحنى المتحصل عليه قيمة معامل نفاذية الشريحة. النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (IV-1) وممثلة في الشكل (IV-5).

يبين الشكل (IV-5) وجود تناسب طردي بين الضغط المطبق أثناء عملية الترشيح ونفاذية الشريحة فكلما زادت قيمة الضغط زادت قيمة التدفق، انطلاقا من هذا المنحنى تم تقدير قيمة معامل نفاذية الشريحة بـ $K=1146\ l/h.m^2.bar$ وهي قيمة جيدة مقارنة مع بعض الأبحاث المنشورة [15].

الجدول (IV-1): نتائج قياس التدفق بدلالة الضغط.

الضغط المطبق (bar)	0.3	0.6	1
قيمة التدفق (L/hm^2)	364	626	1135



الشكل(IV-5): يوضح تغير التدفق عبر الشريحة بدلالة تغير الضغط.

IV.2.4.3. دراسة فعالية الشريحة (TiO_2) في فصل الزيت عن الماء

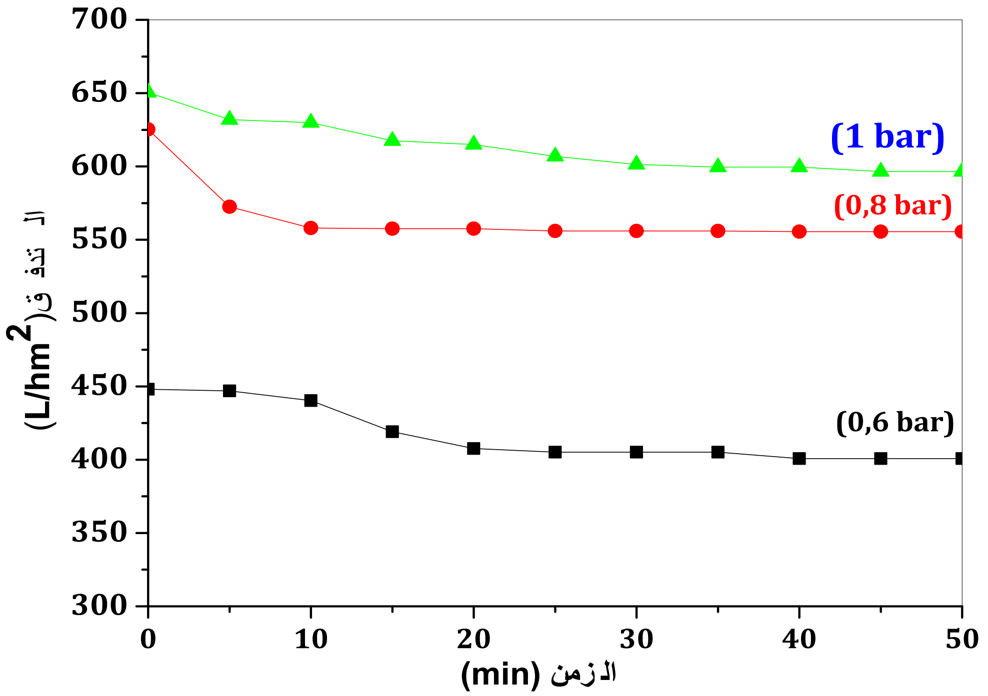
IV.2.4.3.1. تحضير المحلول المستعمل في الدراسة

الماء والزيت لا يمتزجان في الظروف العادية، وعند مزجهما يطفو الزيت على السطح ويبقى الماء في الأسفل، وهذا بسبب الطبيعة الجزيئية لكلا المادتين، فجزيئات الماء ذات طبيعة قطبية، وترتبط مع الذرات أو الجزيئات الأخرى بروابط هيدروجينية أساسها الشحنات، بينما الزيت مركب عضوي ليس له طبيعة قطبية ولا يستطيع تشكيل روابط هيدروجينية، لذا عند خلط المادتين تبتعد جزيئات الماء عن جزيئات الزيت. حتى يتمّ تشتيت مادة داخل أخرى، توجد عدة طرق منها طريقة الرج (يتم خلط الماء في الزيت في وعاء ثم يرج الوعاء بقوة كبيرة، و تختلط المادتين معا، ويسمى المحلول الناتج emulsion).

في هذا العمل وللحصول على المحلول تم مزج 2g من زيت المحركات في 4l من الماء أي ما يعادل 500 mg/l وتم خلط هذا المحلول بواسطة خلاط ميكانيكي لمدة 24 ساعة، ثم تمت عملية الترشيح و بعدها تمت عملية التحليل و حساب تركيز مادة الزيت في الراشح بالاستعانة بجهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV/Vis).

IV.2.4.3.2. اختبار النفاذية

يبين الشكل (IV–6) تغير التدفق للمزيج (الماء والزيت) مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط، حيث نسجل على المنحنى زيادة قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق، كما نلاحظ أن التدفق ينخفض خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيم معينة و قد قدر معامل النفاذية لهذا المزيج بحوالي $600(l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$ و هي تقريبا نصف القيمة المحصل عليها عند استعمال الماء المقطر (الجدول (IV–2)) هذا النقصان الكبير في قيمة التدفق يدل على أن الشريحة أوقفت جزيئات مادة الزيت التي عملت على سد بعض المسامات وبالتالي انخفض التدفق.



الشكل (IV−6) : تغير التدفق بدلالة الزمن.

الجدول (IV−2) : قيم التدفق لمحلول الزيت والماء المقطر عبر شريحة التيتانيوم.

الضغط (bar)	0.6	1
تدفق الماء المقطر (l/h.m^2)	630	1140
تدفق محلول الزيت (l/h.m^2)	400	596

IV.2.4.3.3. حساب نسبة الانتقائية (معدل التوقيف)

تم حساب نسبة الانتقائية باستخدام العلاقة التالية:

$$TR(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right).100$$

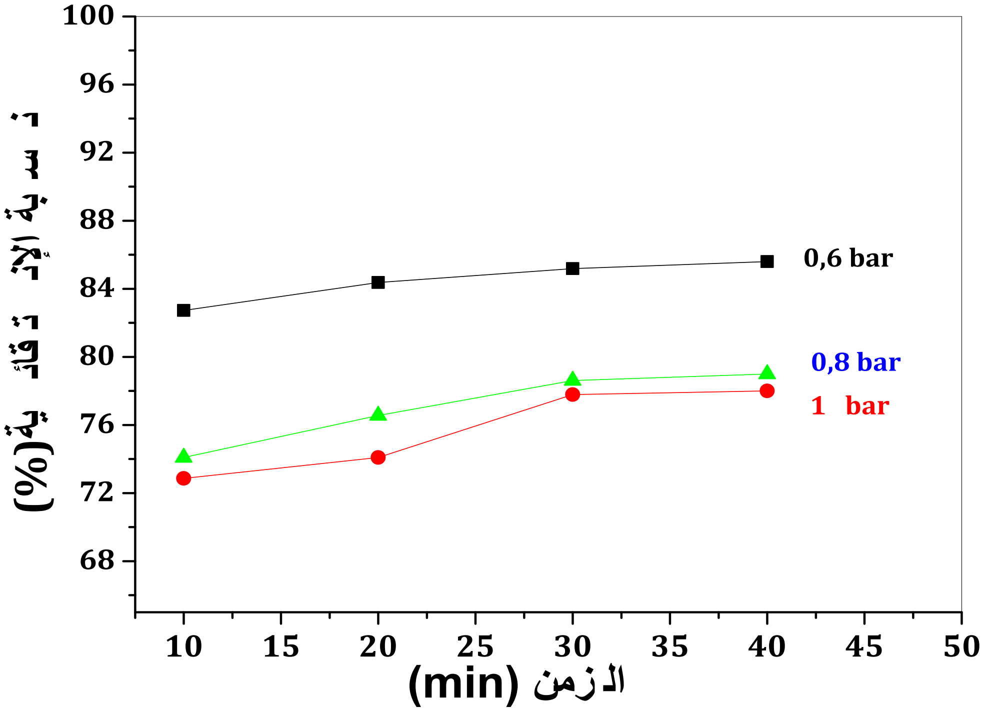
حيث: C_0 يمثل التركيز الابتدائي للزيت في المحلول و C هو التركيز النهائي للعنصر في المحلول المرشح.

لحساب معدل التوقيف تم استعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية يكون عن طريق قياس شدة الإمتصاصية من أجل الطول الموجي $\lambda = 297$ nm . وكخطوة أولى تم تحضير محاليل ذات تراكيز

معلومة ثم قياس شدة الامتصاصية عند ثم رسم منحنى المعايرة ومن ثمة الاستعانة به لتقدير نسبة التوقيف.

النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (IV–7)، حيث تم تمثيل تغير نسبة التوقيف مع مرور الزمن، انطلاقا من هذه النتائج نسجل الملاحظات التالية:

- يقل معدل الرفض مع زيادة الضغط المطبق على الشريحة، وهذا شيء يمكن توقعه لأنه بزيادة الضغط تزداد قوة دفع جزيئات الزيت عبر الشريحة.
- نسبة التوقيف تتزايد مع مرور زمن الترشيح، هذه الزيادة قد تعود إلى توقيف الشريحة لجزيئات الزيت التي ربما تلتصق داخل المسامات و بالتالي تشكل عائقا أمام مرور جزيئات أخرى أو ربما قد تعود إلى تشكل طبقة أخرى فوق الشريحة التي تلعب بدورها دور الشريحة.
- قدرت أقصى نسبة للإنتقائية للمرشح ب 85% من أجل 0.6 bar، و هذا يعني أن انتقائية الزيت تعتمد كثيرا على الضغط المطبق كما تتعلق بعوامل أخرى مثل سمك الغشاء [16]. وطبيعته (محب للماء أو كاره للماء) [17،18] و سطحه [19].



الشكل (IV–7): تغير نسبة التوقيف بدلالة الزمن.

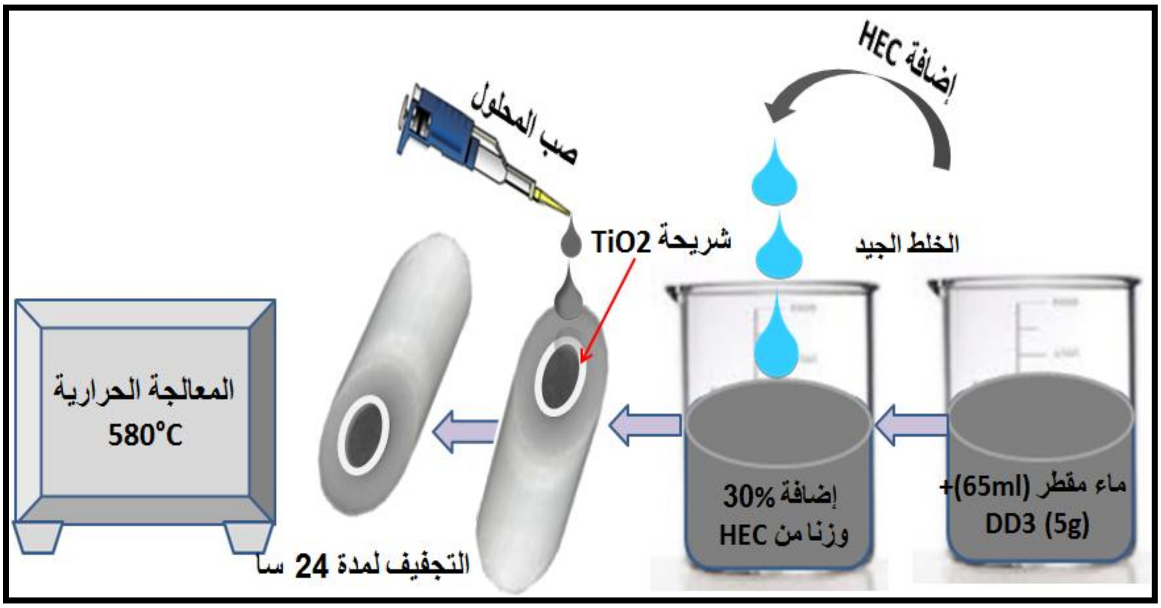
IV.3. تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة انطلاقا من الكاولان DD_3

بعد تحضير شريحة التيتانيوم (TiO_2) الخاصة بالتقنية الميكرونية **تم** استخدامها كمسند لشريحة ثانية خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة و قد استعملت مادة الكاولان (DD_3) لتحضير الشريحة الفعالة.

IV.3.1. تحضير الشريحة الفعالة (DD_3)

يلخص لنا الشكل (IV-8) أهم الخطوات المتبعة خلال عملية التحضير والتي تمت كما يلي:

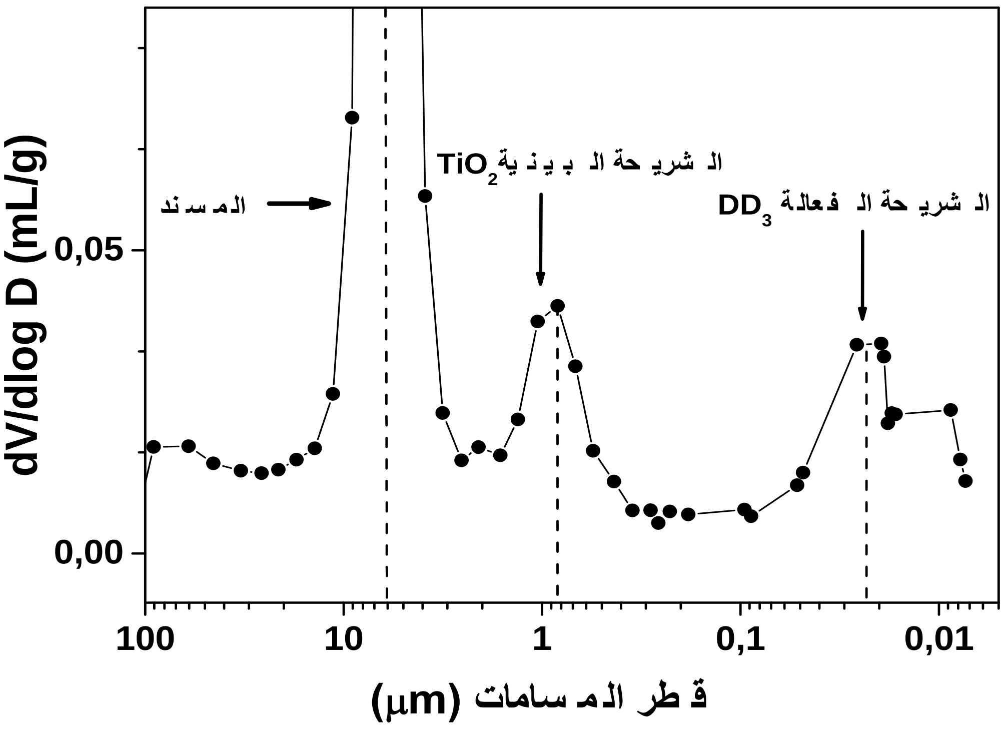
- إضافة 5g من مسحوق المادة الأولية (الكاولان) إلى 65g من الماء المقطر ثم القيام بخلط جيد.
- إضافة 15g من محلول المادة العضوية ثم الخلط الجيد لمدة 24 ساعة حتى الحصول على محلول معلق متجانس.
- صب المحلول داخل الأنبوب (مسند+ شريحة بينية) ويترك لمدة زمنية معينة، بعد ذلك يتم إخلاء الأنبوب.
- تجفيف في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة ثم المعالجة الحرارية عند 580°C.



الشكل (IV-8): أهم الخطوات المتبعة خلال عملية تحضير الشرائح الميكرونية الدقيقة.

IV.3.2. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة

يوضح الشكل (IV–9) نمط توزيع المسامات في المرشح المحضر والمكون من قاعدة وشريحة بينية وشريحة فعالة. كما هو مبين على الشكل فهناك ثلاث مجالات مختلفة لتوزيع المسام. المجال الأول يمتد من 3µm الى حوالى 20µm وهو خاص بالمسند أما المجال الثاني فهو يمتد تقريبا من 0.4µm إلى حوالى 2µm وهو خاص بالشريحة البينية أما المجال الثالث فهو يمتد تقريبا من 7nm إلى حوالى 60nm وهو خاص بالشريحة الفعالة. انطلاقا من هذ المنحني يمكن تقدير متوسط قطر مسامات الشريحة الفعالة بحولي 40nm.

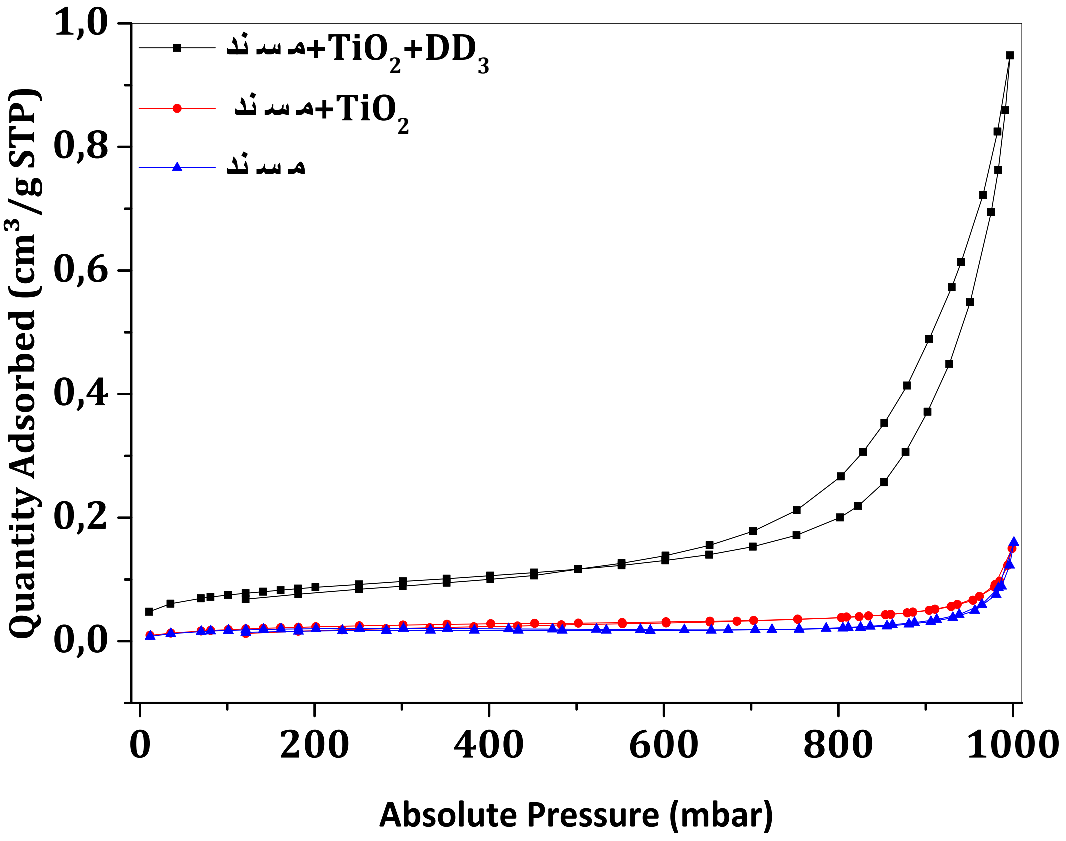


الشكل(IV–9): نمط توزيع المسامات في شريحة الكاولان(DD_3) و شريحة التيتانيوم(TiO_2).

3.3.IV. امتزاز النتروجين N2

تمت دراسة خصائص البنية المسامية للعينات بالاعتماد على الامتزاز الفيزيائي للنتروجين (N_2) عند درجة حرارة (77k) وذلك باستخدام جهاز من نوع (Micromeritics ASAP 2460) ، وقد تم حساب مساحة السطح النوعي (SSA) باستخدام طريقة (BET)، النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (IV–10) و مبينة في الجدول (IV–3) .

من خلال الشكل نلاحظ أن منحنيات الايزوثارم (adsorption/desorption) المتحصل عليها من النوع الثاني (Type II) مع منحني هسترة من النوع (Type H3). كما تظهر منحنيات الامتزاز اختلافا في شكل منحني هسترة (التخلفية)، وذلك نتيجة الاختلاف في شكل وحجم المسام الموجود داخل العينات. بالاعتماد على تصنيف (IUPAC classification) [20 ; 21] يمكن القول أن العينة المكونة من ($Support+TiO_2+Halloysite$) تملك بنية مسامية (mesopores) كما نلاحظ ان منحنى الهسترة الخاص بهذه العينة عريض نسبيا مما يدل على أن حجم الفراغات في هذه العينة كبير، وهذا ما تؤكده نتائج الجدول رقم (01) حيث نسجل حجم مسامات كبير وقيمة كبيرة للسطح النوعي (BET) مقارنة مع بقية العينات. على العكس من ذلك نلاحظ أن منحني الهسترة الخاص بالعينتين المشكلتين من ($Support+TiO_2$) و (Support) ضيق للغاية (متلاصق)، مما يدل على أن هذه العينات تملك حجم فراغات أقل و قيمة السطح النوعي فيها أقل، و هذا ما تثبته نتائج الجدول (IV–3). نلاحظ من خلال قيم السطح النوعي للعينات أنها مختلفة حيث توجد زيادة تدريجية في قيمة مساحة السطح النوعي مع زيادة عدد الطبقات.



الشكل (IV–10): منحنيات امتزاز الآزوت عند الدرجة 77 K للعينات المحضرة.

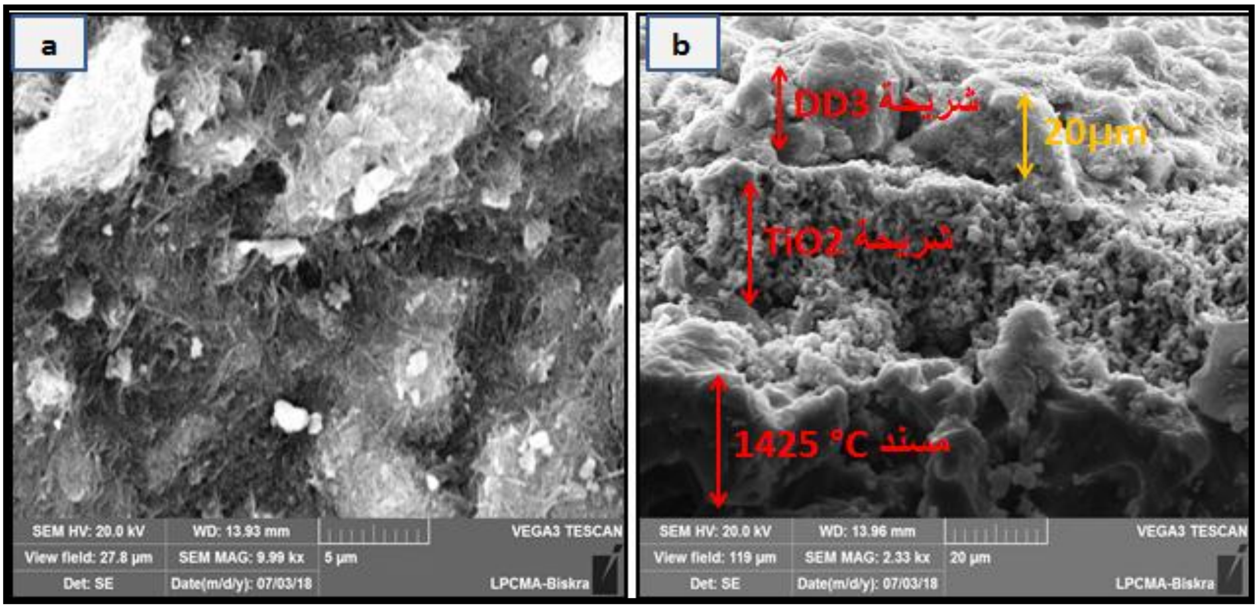
الجدول (IV–3) : الخصائص البنيوية لثلاثة عينات مختلفة.

العينة	مساحة السطح النوعي (BET) (m^2/g)	كمية الغاز الممتص (Cm^3/g)
Support+TiO_2+Halloysite	0.3082 ± 0.003	0.94823
Support+TiO_2	0.0874 ± 0.001	0.14978
Support	0.0674 ± 0.002	0.15976

IV.4.3. البنية المجهرية للشريحة

لدراسة البنية المجهرية تم أخذ صورة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لسطح و مقطع للعينة. النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل(IV–11).

نلاحظ من خلال الشكل أن سطح الغشاء خالي من التشققات و العيوب ، أما بالنسبة لمقطع العينة فنلاحظ وجود ثلاث طبقات ، تتكون من مسند و طبقة وسطية من التيتانيوم و طبقة علوية من الكاولان. كما نلاحظ التصاق جيد للطبقات و سمك موحد لها. وايضا قدر سمك الطبقة العلوية حوالي 20µm.

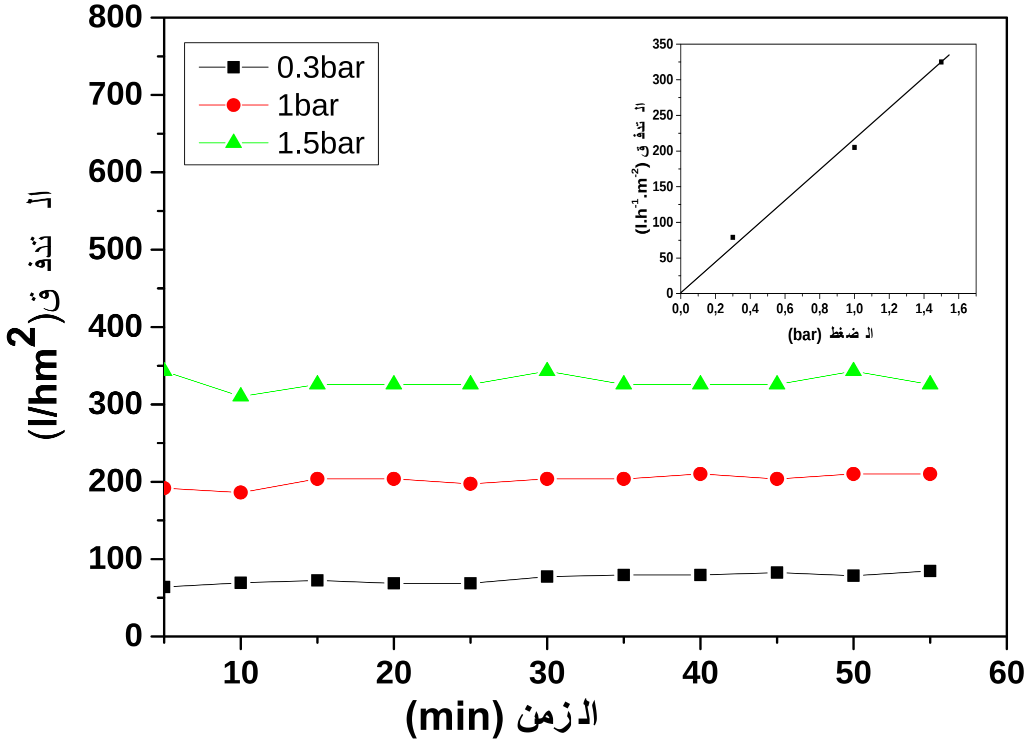


الشكل (IV-11): البنية المجهرية للشريحة : (b) مقطع للشريحة، (a) سطح الشريحة.

IV.5.3. دراسة نفاذية الشريحة الفعالة(DD_3)

يمثل الشكل (IV-12) تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط للمرشح المكون من مسند (1425°C) و شريحة بينية وشريحة فعالة. نلاحظ من خلال الشكل تناقص طفيف في قيمة التدفق خلال الدقائق الأولى من الإختبار، ليستقر بعد ذلك عند قيم معينة، كما نلاحظ وجود توافق بين الضغط المطبق و التدفق، فبزيادة الضغط تزداد قيمة التدفق وهذا راجع إلى ارتفاع قوة دفع الماء عبر مسامات الشريحة وبالتالي ارتفاع كمية الماء المتدفقة عبر المرشح. قدرت قيمة التدفق ب $210 l.h^{-1}.m^{-2}$ عند ضغط يساوي 1bar وهي قيمة منخفضة نسبيا مقارنه بقيمة تدفق شريحة التيتانيوم $1140 l.h^{-1}.m^{-2}$ عند استعمال نفس قيمة

الضغط. و يعود هذا الانخفاض في التدفق إلى دقة المسامات في الشريحة الفعالة و مقاومة عالية بسبب وجود طبقة إضافية [22].



الشكل (IV–12): تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط.

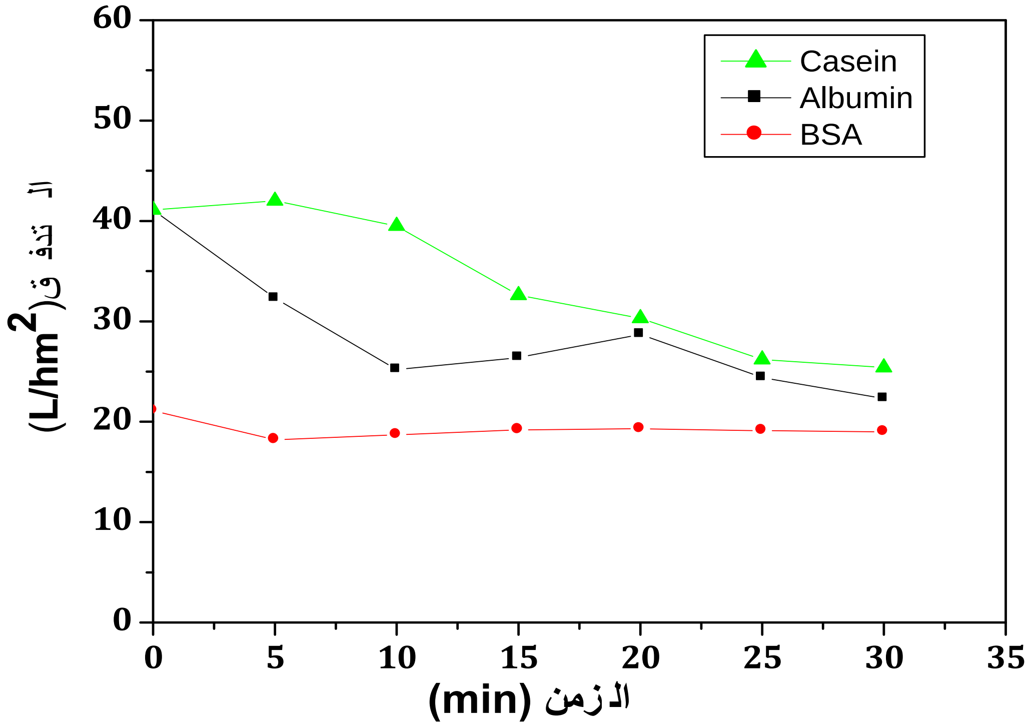
IV.3.6. بعض التطبيقات:

أ– دراسة فعالية الشريحة DD_3 في فصل البروتينات عن الماء وحساب التدفق

لدراسة مدى فعالية المرشحة المحضرة من DD_3 ، قمنا بتحضير ثلاث محاليل بروتينية ذات اوزان جزيئية مختلفة : الألبومين (ألبومين: 45 KDa) و البومين المصل البقري (bovine serum albumin BSA :69 KDa) و الكازيين (Caséine: 24 KDa). حيث قمنا بمزج 1g من الألبومين في 1 لتر من الماء و 1g من BSA في 1 لتر من الماء كذلك، بينما تم مزج 0.5g من الكازيين (casien) في 1 لتر من الماء بسبب قلة ذوبانيته، المحاليل الثلاثة حضرت بشكل منفصل ثم قمنا باختبارات الترشيح و قياس شدة الامتصاصية عند الطول الموجي λ=280 nm قبل وبعد الترشيح.

يبين الشكل (13–IV) تغير تدفق المحاليل البروتينية مع مرور الزمن من أجل P=0.3 bar ، نلاحظ من خلال المنحنيات الثلاثة ما يلي:

- انخفاض قيمة التدفق مع مرور الزمن لكل من الكازيين و الألبومين.
- قيم التدفق المسجلة صغيرة مقارنة مع قيم تدفق الماء المقطر، فمثلا قدرت قيمة تدفق الماء المقطر ب $70l.h^{-1}.m^{-2}$ بينما قدرت قيم التدفق للمحاليل الثلاث ب $30l.h^{-1}.m^{-2}$ و $25l.h^{-1}.m^{-2}$ و $20l.h^{-1}.m^{-2}$ لكل من الكازيين و الألبومين و BSA على التوالي. يعود سبب هذا الانخفاض إلى ترسب الجزيئات البروتينية على سطح الغشاء مما يؤدي إلى انسداد بعض مسامات الشريحة وبالتالي نقصان التدفق.
- قيم التدفق تتناسب عكسيا مع الوزن الجزيئي للبروتينات، أي كلما انخفضت الكتلة المولية كان التدفق أكبر اي ان مرور الجزيئات الصغيرة الحجم يكون أسهل من مرور الجزيئات الكبيرة التي تسد المسامات وتقلل من التدفق.



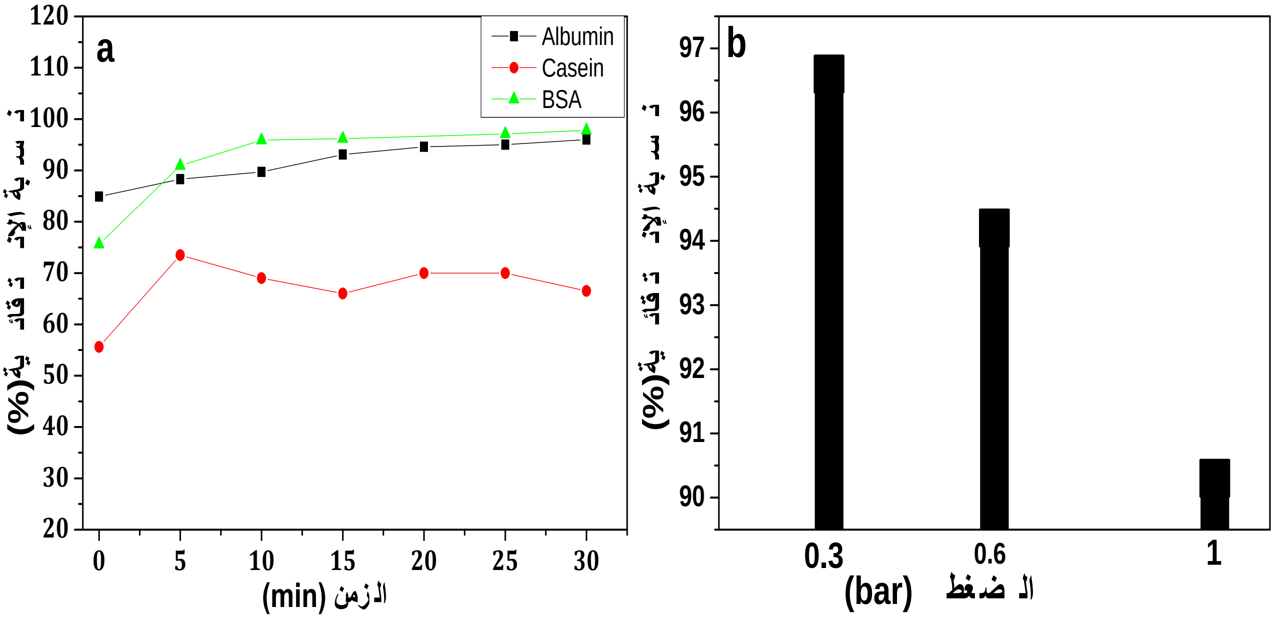
الشكل (13–IV): تغير التدفق بدلالة الزمن للمحاليل البروتينية.

ب- نسبة الانتقائية (درجة التوقيف)

لحساب نسبة البروتين في المحاليل المرشحة تم استخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و قياس شدة الامتصاصية عند طول الموجة λ=280 nm و بالاستعانة بمنحنى المعايرة يتم تحديد التركيز.

نتائج التحاليل والقياسات المحصل عليها موضحة في الشكل (IV-14)، و انطلاقا من هذه النتائج نسجل الملاحظات التالية:

- ارتفاع طفيف للانتقائية مع مرور الزمن و يمكن أن نرجع هذه الزيادة إلى تراكم جزيئات البروتين على سطح الغشاء و انسداد المسامات و تكوين طبقة أخرى [21].
- الغشاء المحضر له فعالية كبيرة و قدرة عالية على توقيف البروتينات، حيث بلغت نسبة الانتقائية: 70% بالنسبة للكازيين و 95% بالنسبة للألبومين و 97% بالنسبة ل BSA.
- وجود علاقة طردية بين نسبة الانتقائية و الوزن الجزيئي، فكلما زاد الوزن الجزيئي زاد معدل التوقيف وهو شيئ منطقي لان الجزيئات كبيرة الحجم يسهل توقيفها مقارنة مع الجزيئات الصغيرة.
- نسبة الانتقائية تقل بزيادة الضغط (الشكلb).



الشكل (IV-14): يوضح تغير نسبة الانتقائية للمحاليل البروتينية.**a:** مع مرور الزمن. **b:** بدلالة الضغط.

IV .4. تحضير ودراسة شرائح خاصة بالترشيح الدقيق و المثبتة على القاعدة مباشرة

في هذا الجزء قمنا بتحضير شرائح المعالجة الميكرونية الدقيقة انطلاقا من مادة الكاولان، و المرشح المحضر هنا يختلف عن السابق في عدد الطبقات، ففي هذه الطريقة قمنا بتثبيت الشريحة مباشرة على المسند أي دون وجود الطبقة البينية (طبقة TiO_2)، فالمرشح هنا مكون من مسند وطبقة فعالة واحدة. وهي طريقة اقتصادية جدا.

IV .4. 1. تحضير الشريحة

لتركيب الشريحة تم اختيار أربعة أنواع من المساند معالجة عند درجة الحرارة 1425 °C، وهي تختلف من حيث الشكل و الحجم كما هو مبين في الشكل (IV-15).

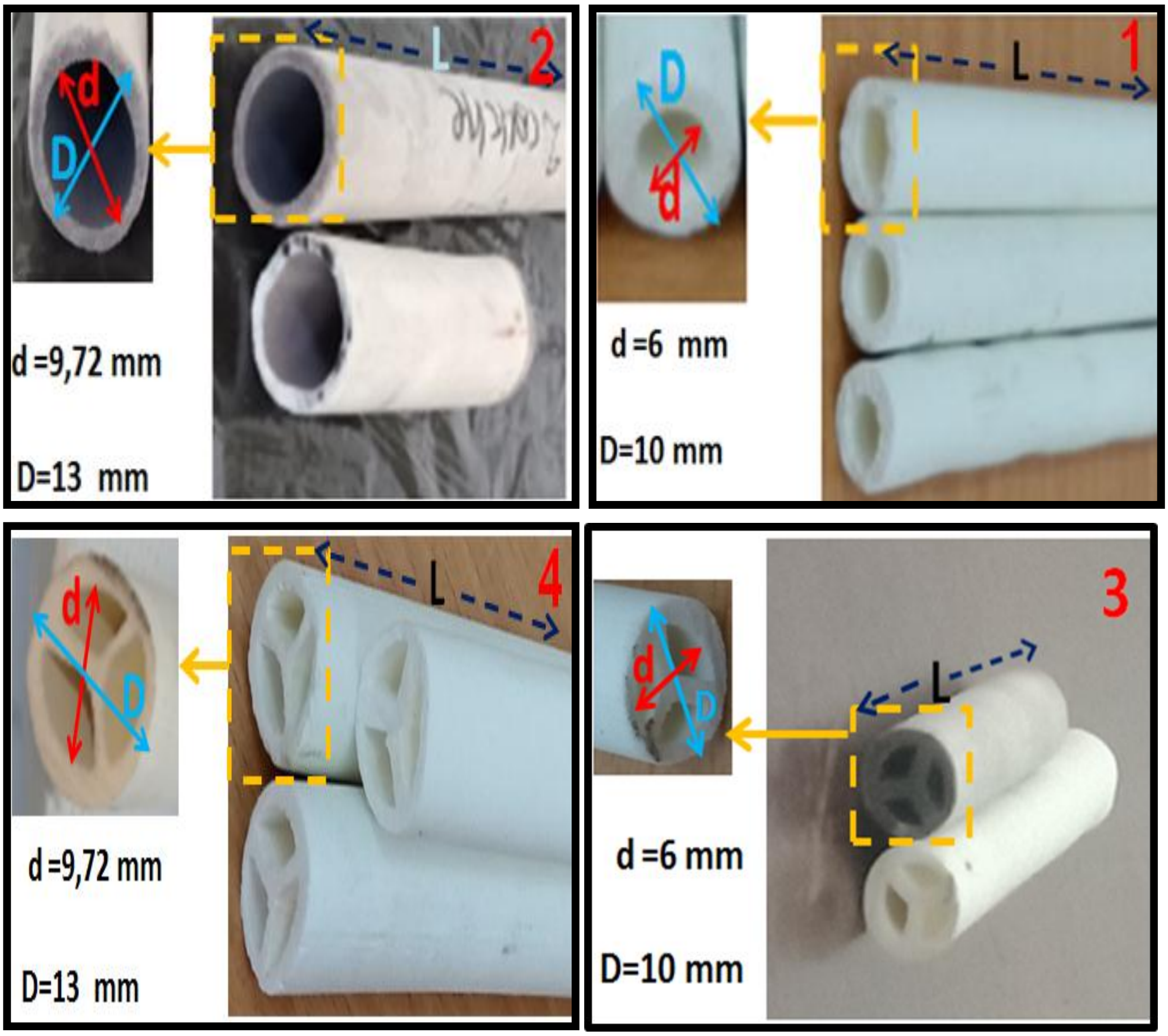
(1): مسند أحادي القناة ذو قطر داخلي d=6 mm و قطر خارجي D=10 mm.

(2): مسند أحادي القناة ذو قطر داخلي d=9.72 mm و قطر خارجي D=13 mm.

(3): مسند ثلاثي القناة ذو قطر داخلي d=6 mm و قطر خارجي D=10 mm.

(4): مسند ثلاثي القناة ذو قطر داخلي d=9.72 mm و قطر خارجي D=13 mm.

لتحضير الشريحة تم استعمال مادة الكاولان (DD_3) و إتباع نفس الخطوات المذكورة في الفقرة (IV-8) و الموضحة في الشكل (IV-15) واستخدام تقنية الصب [11-12] .

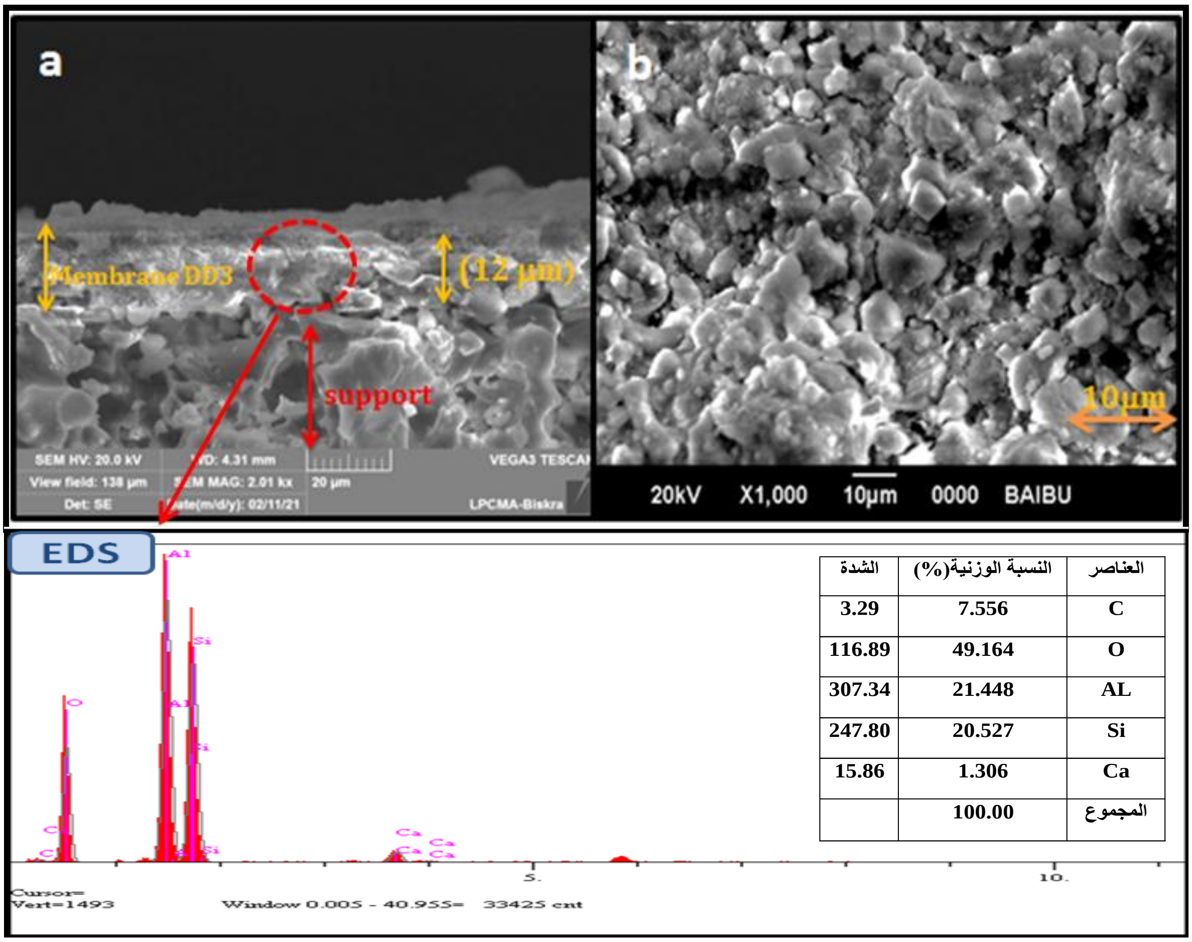


الشكل (IV-15): صورة توضح مختلف أشكال المساند المستعملة.

IV. 4. 2. البنية المجهرية للشريحة

يوضح الشكل(IV-16) صورة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمقطع و سطح الشريحة، وكذلك التحليل الكيميائي للعناصر لسطح الشريحة.

نلاحظ من خلال الشكل(IV-16) أن سطح الشريحة متجانس وخالي من العيوب المجهرية، أما سمكها فقدر بحوالي 12µm كما وهي ملتحمة بشكل مقبول مع القاعدة كما بين التحليل الكيميائي وجود عناصر كل من الأكسجين و الألمنيوم و السيليسيوم وهي العناصر الداخلة في تركيب الكاولان مع وجود نسبة ضئيلة من الكالسيوم وهي داخلة في تركيب المسند أما الكربون فهو ناتج عن عملية التكسية لسطح العينة لأجل المشاهدة.



العناصر	النسبة الوزنية(%)	الشدة
C	7.556	3.29
O	49.164	116.89
AL	21.448	307.34
Si	20.527	247.80
Ca	1.306	15.86
المجموع	100.00	

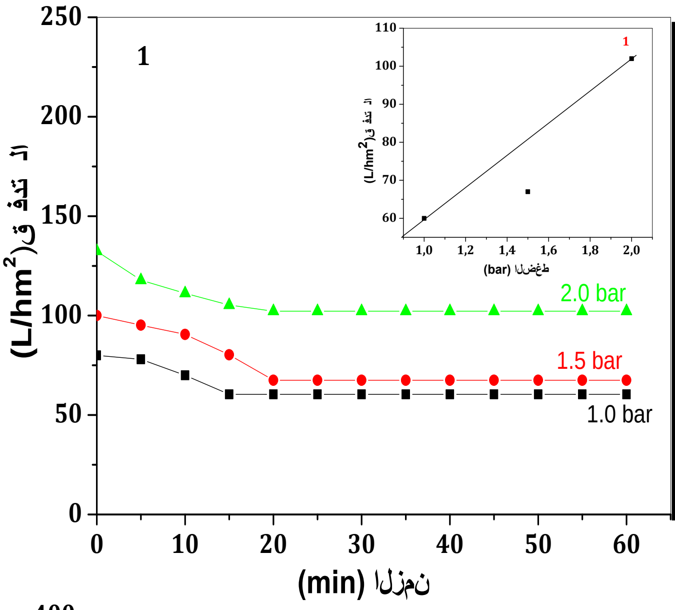
الشكل(IV-16): البنية المجهرية للشريحة : (a) مقطع عرضي للشريحة، (b) سطح الشريحة.

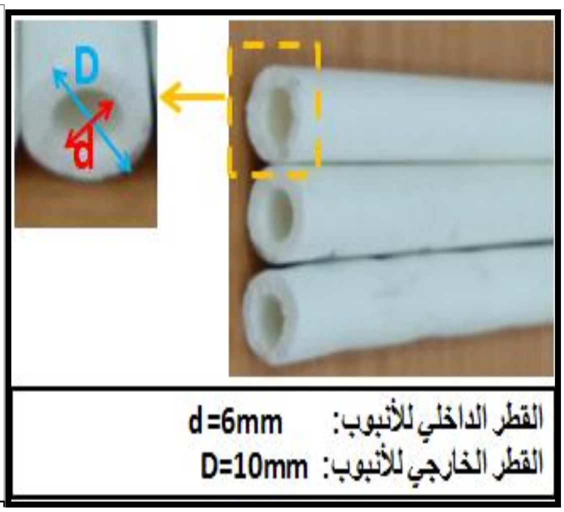
IV.3.4. دراسة نفاذية الشريحة (DD_3)

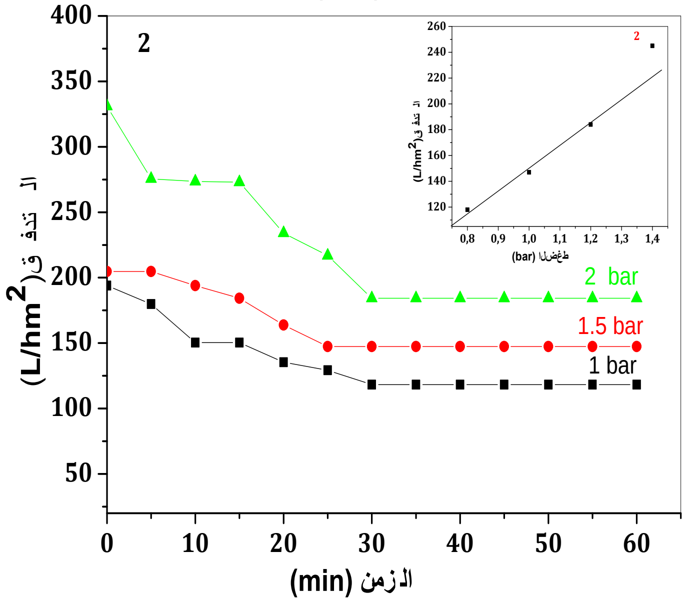
يمثل الشكل (IV-17) تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط لمجموعة من العينات المحضرة و المكونة من مسند معالج عند $1425^{O}C$ و شريحة DD_3 معالجة في درجة الحرارة 580°C.

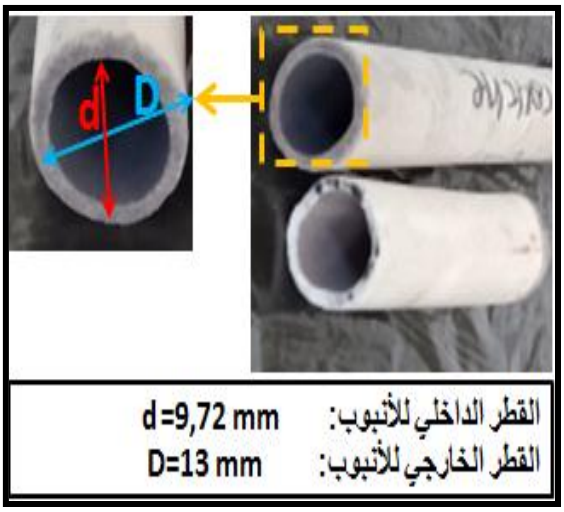
نسجل من خلال الشكل الملاحظات التالية:

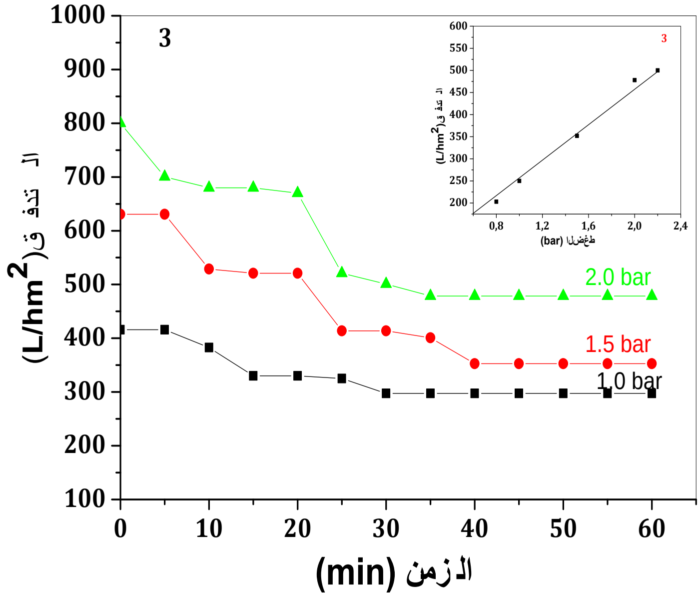
- تناقص سريع في قيمة التدفق خلال الدقائق الأولى من الإختبار، لتستقر بعد ذلك، كما تزداد قيمة التدفق مع زيادة الضغط.
- ارتفاع قيمة التدفق مع ارتفاع قطر الأنبوب، فبالنسبة للعينتين 1 و2 أحاديتي القناة سجلنا من اجل ضغط 1 bar تدفقا قدر ب $60\ L/h.m^2$ بالنسبة للعينة 1 و $148\ L/h.m^2$ بالنسبة للعينة 2 وهي نتائج منطقية. أما بالنسبة للعينتين (3 و4) ثلاثيتي القناة فقدرت قيمة التدفق عند 1 bar ب $250\ L/h.m^2$ بالنسبة للعينة 3 و $488\ L/h.m^2$ بالنسبة للعينة 4. كما نلاحظ أن قيمة التدفق تضاعفت حوالي 4 مرات في العينتين ثلاثيتي القناة عند مقارنتهما مع العينتين أحاديتي القناة.
- ارتفاع قيمة التدفق مع الزيادة في عدد القنوات داخل العينة. فبمقارنة الشريحة (2) أحادية القناة ذات القطر الداخلي D=9.72 mm مع الشريحة (4) ثلاثية القناة ذات نفس القطر الداخلي، نلاحظ ارتفاع قيمة التدفق من $148\ L/h.m^2$ عند ضغط 1 bar إلى $488\ L/h.m^2$. و كذلك نلاحظ ارتفاع قيمة التدفق من $60\ L/h.m^2$ للشريحة (1) أحادية القناة ذات القطر الداخلي D=6 mm إلى $250\ L/h.m^2$ للشريحة (3) ثلاثية القناة ذات قطر داخلي D=6 mm عند ضغط 1 bar. أي أن قيمة التدفق تضاعفت حوالي 4 مرات عند زيادة عدد القنوات من 1 الى 3.

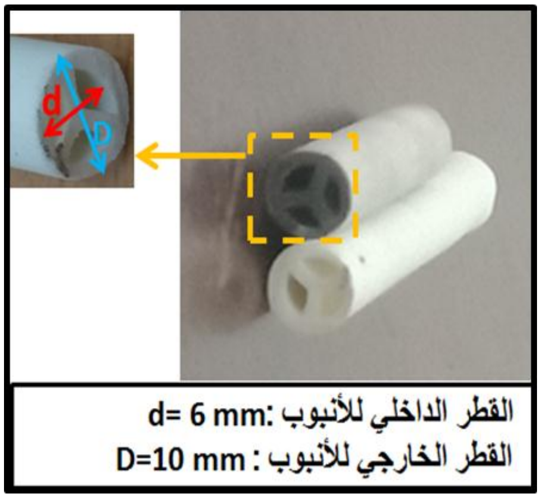

1
2.0 bar
1.5 bar
1.0 bar
(min) الزمن
(bar) الضغط

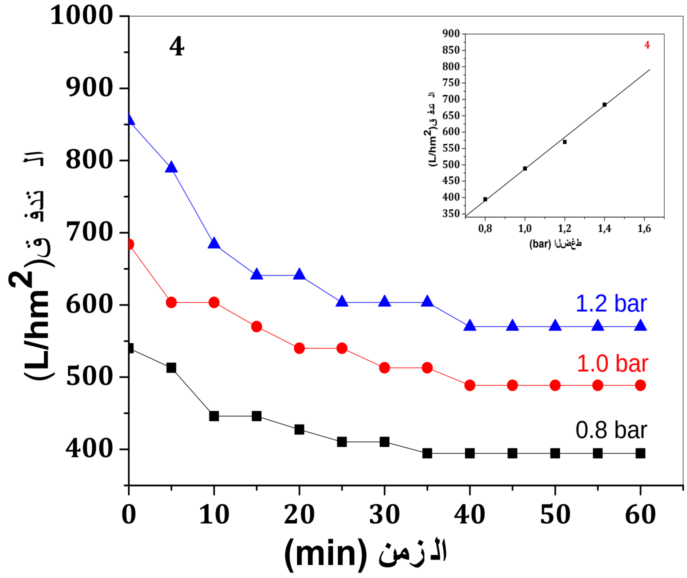

D
d
القطر الداخلي للأنبوب: d=6mm
القطر الخارجي للأنبوب: D=10mm

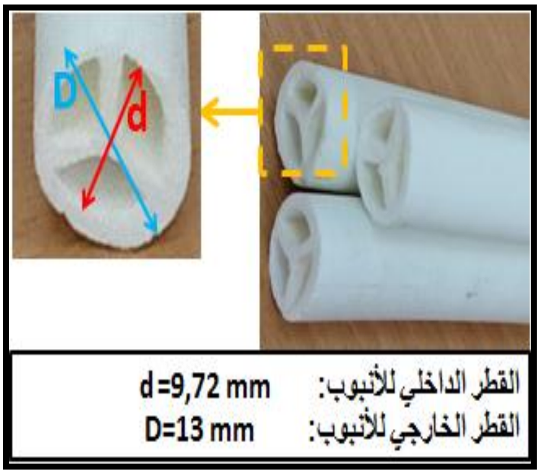

2
2 bar
1.5 bar
1 bar
(min) الزمن
(bar) الضغط


d
D
القطر الداخلي للأنبوب: d=9,72 mm
القطر الخارجي للأنبوب: D=13 mm


3
2.0 bar
1.5 bar
1.0 bar
(min) الزمن
(bar) الضغط


d
D
القطر الداخلي للأنبوب: d= 6 mm
القطر الخارجي للأنبوب: D=10 mm





الشكل (IV–17): يمثل تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط في مجموعة من العينات.

IV.4.4. دراسة فعالية الشريحة المثبتة على المسند مباشرة في فصل البروتينات

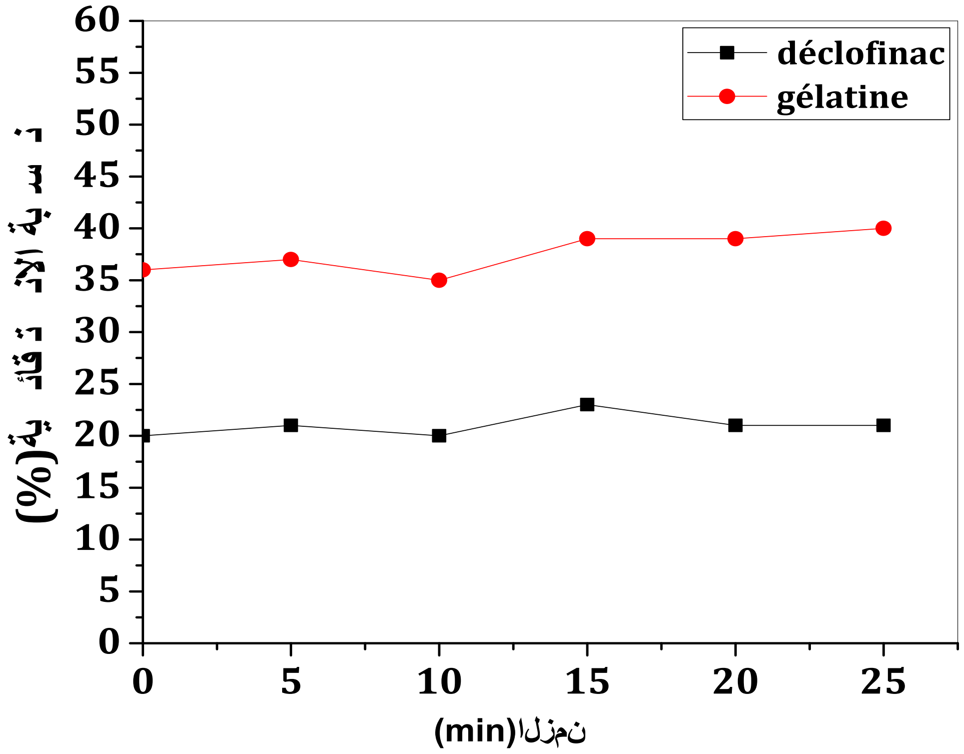
لدراسة مدى فعالية المرشحة المحضرة من DD_3 ، قمنا بتحضير محلولين بروتينين باستخدام: الجيلاتين (1 KDA) و الديك لوفيناك (0.296 KDA) . حيث قمنا بمزج 1g من الجيلاتين في 1 لتر من الماء و 4g من الديك لوفيناك في 1 لتر من الماء كذلك، المحلولين حضرا بشكل منفصل ثم قمنا باختبار الترشيح من أجل ضغط قدر ب 0.3bar.

لحساب نسبة البروتين في المحاليل المحضرة وكذا ناتج الترشيح تم استخدام جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و قياس شدة الامتصاصية عند طول الموجة λ=280 nm و بالاستعانة بمنحنى المعايرة يتم تحديد التركيز في ناتج الترشيح.

نتائج التحاليل والقياسات المحصل عليها موضحة في الشكل (IV–18)، و انطلاقا من هذه النتائج نسجل الملاحظات التالية:

- ارتفاع طفيف للانتقائية مع مرور الزمن و يمكن أن نرجع هذه الزيادة إلى تراكم جزيئات البروتين على سطح الغشاء مما يزيد من فعاليته.

- بلغت نسبة الانتقائية: 20% بالنسبة للديك لوفيناك و 37% بالنسبة للجيلاتين، و هذا يعني أن معدل التوقيف يعتمد على حجم وربما شكل الجزيئات المراد فصلها، أي كلما كانت الجزيئات كبيرة كانت نسبة الانتقائية أفضل.



الشكل (IV–18) : يوضح تغير نسبة الانتقائية لمحلول الجزيئي مع مرور الزمن.

خلاصة

أشتمل هذا الفصل على تحضير و دراسة شرائح خاصة بالترشيح الميكروني (MF) و شرائح خاصة بالترشيح الدقيق (UF). شريحة الترشيح الميكروني (MF) حضرت من مادة التيتانيوم TiO_2 ، قدر متوسط قطر مساماتها ب 0.8µm و بلغت نفاذيتها 1146 $L/(h.m^2.bar)$، هذه الشريحة أثبتت فعاليتها في معالجة المياه الملوثة بمادة الزيت حيث بلغت نسبة توقيفها لهذه المادة ب 87%.

أما فيما يخص شرائح الترشيح الدقيق (UF) فتم تحضيرها من مادة الكاولان DD_3 وقد قدر متوسط قطر مسامات هذه الشريحة ب (40nm)، أما فيما يخص نفاذية هذه الشريحة فتبين انها تتعلق بعدد قنواة الأنبوب فبزيادة عدد القنوات ترتفع قيمة النفاذية، و في الأخير قمنا بدراسة مدى فعالية هذه الشريحة. فبينت النتائج المتحصل عليها أن شريحة (DD_3) لها القدرة على توقيف البروتينات حيث بلغت انتقائية هذه الشريحة 97% بالنسبة لبروتين الألبومين.

المراجع:

[1] Peinemann, K. V., Abetz, V., & Simon, P. F. (2007). Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nature materials*, *6*(12), 992-996.

[2] Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D. J., & Tenne, R. (1995). High-rate, gas-phase growth of MoS2 nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, *267*(5195), 222-225.

[3]De Vos, R. M., & Verweij, H. (1998). High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation. *Science*, *279*(5357), 1710-1711.

[4] Juez, R. G., Boffa, V., Blank, D. H., & Johan, E. (2008). Preparation of self-supporting mesostructured silica thin film membranes as gateable interconnects for microfluidics. *Journal of membrane science*, *323*(2), 347-351.

[5] Qin, P., Hong, X., Karim, M. N., Shintani, T., Li, J., & Chen, C. (2013). Preparation of poly (phthalazinone-ether-sulfone) sponge-like ultrafiltration membrane. *Langmuir*, *29*(12), 4167-4175.

[6] Tian, J. Y., Ernst, M., Cui, F., & Jekel, M. (2013). Effect of particle size and concentration on the synergistic UF membrane fouling by particles and NOM fractions. *Journal of membrane science*, *446*, 1-9.

[7] Rane, N., Zou, H., Buelna, G., & Lin, J. Y. (2005). Sol–gel synthesis and properties of unsupported and supported mesoporous ceria membranes. *Journal of membrane science*, *256*(1-2), 89-97.

[8] Van Gestel, T., Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Leysen, R., ... & Maes, G. (2002). Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *Journal of membrane Science*, *207*(1), 73-89.

[9] Benito, J. M., Conesa, A., & Rodriguez, M. A. (2005). Preparation of multilayer ceramic systems for deposition of mesoporous membranes. *Journal of materials science*, *40*(23), 6105-6112.

[10] Yang, C., Zhang, G., Xu, N., & Shi, J. (1998). Preparation and application in oil–water separation of ZrO_2/α-Al_2O_3 MF membrane. Journal of membrane science, 142(2), 235-243.

[11] Emani, S., Uppaluri, R., & Purkait, M. K. (2014). Cross flow microfiltration of oil–water emulsions using kaolin based low cost ceramic membranes. *Desalination*, *341*, 61-71.

[12] Tsuru, T., Wada, S. I., Izumi, S., & Asaeda, M. (1998). Silica–zirconia membranes for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, *149*(1), 127-135.

[13] Biesheuvel, P. M., & Verweij, H. (1999). Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. *Journal of membrane science*, *156*(1), 141-152.

[14] Boudaira B., Bouzerara F., Harabi A., Codom S. (2008)., "porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD2) and calcite mixtures", Algerian. J. Adva. Mat. 4, 233.

[15] Zhou, S., Fan, Y., He, Y., & Xu, N. (2008). Preparation of titania microfiltration membranes supported on porous Ti–Al alloys. *Journal of Membrane Science*, *325*(2), 546-552.

[16] Park, J., Shin, J. H., & Park, J. K. (2016). Experimental analysis of porosity and permeability in pressed paper. *Micromachines*, *7*(3), 48.

[17] Chang, Q., Zhou, J. E., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Cerneaux, S., ... & Dong, Y. (2014). Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO_2 coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, *456*, 128-133.

[18] Salahi, A., Gheshlaghi, A., Mohammadi, T., & Madaeni, S. S. (2010). Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. *Desalination*, *262*(1-3), 235-242.

[19] Suresh, K., & Pugazhenthi, G. (2017). Cross flow microfiltration of oil-water emulsions using clay based ceramic membrane support and TiO_2 composite membrane. *Egyptian journal of petroleum*, *26*(3), 679-694.

[20] Kondratenko, E. V., & Baerns, M. (2008). Handbook of heterogeneous catalysis. *Wiley-VCH, Weinheim*, *4*, 6.

[21] Klobes, P., & Munro, R. G. (2006). Porosity and specific surface area measurements for solid materials.

[22] Russo, F., Castro-Muñoz, R., Galiano, F., & Figoli, A. (2019). Unprecedented preparation of porous Matrimid® 5218 membranes. *Journal of Membrane Science*, *585*, 166-174.

[23] Modi, A., & Bellare, J. (2019). Efficient separation of biological macromolecular proteins by polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes modified with Fe3O4 nanoparticles-decorated carboxylated graphene oxide nanosheets. *International journal of biological macromolecules*, *135*, 798-807.

خلاصة عامة

يعد تلوث المياه من أوائل الموضوعات التي اهتم بها الباحثون والمختصون في مجال التلوث، ولهذا اتجهت الأبحاث نحو البحث عن الحلول اللازمة لتطهير المياه فمن بين هذه الحلول الترشيح بواسطة الأغشية وهو موضوع دراستنا.

في هذا البحث تم تحضير مرشحات مكونة من ثلاث طبقات، الطبقة الأولى تمثل القاعدة (المسند) الذي توضع عليه طبقة ثانية و هي الشريحة البينية ثم الطبقة الثالثة وهي الشريحة الفعالة.

أولا تم تحضير المساند انطلاقا من مواد خزفية محلية تمثلت أساسا في السيليس وكربونات الكالسيوم وذلك باستخدام تقنية البثق، هذه التقنية مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل أحادية القناة و متعددة القنوات. العينات المحضرة تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة 1350^0C،1375^0C، 1400^0C و 1425^0C بعدها دراسة بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية.

لقد تم حساب قيم معامل النفاذية لكل عينة (مسند) انطلاقا من حساب التدفق، وقد بينت النتائج بأن نفاذية المساند المحضرة تزداد بزيادة درجة حرارة معالجة المسند. سجلنا كذلك ازديادا في قيم معامل النفاذية بزيادة عدد قنوات المساند.

تمت دراسة الخصائص الميكانيكية للمساند عن طريق اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط، أين لاحظنا نقصان في مقاومة الثني مع ارتفاع درجة الحرارة التي عالجنا عندها المسند، حيث يعود هذا إلى الزيادة الكبيرة في قطر مسامات المساند وبالتالي ضعف مقاومتها الميكانيكية.

بين اختبار التآكل الكيميائي أن المساند المحضرة لها استقرار كيميائي جيد سواء في الأوساط الحمضية أو القاعدية.

في المرحلة الثانية من البحث تم تحضير أغشية خزفية خاصة بالمعالجة الميكرونية انطلاقا من مادة أكسيد التيتانيوم TiO_2 وهذا باستخدام تقنية الصب. الشريحة تم تركيبها على المسند المعالج في درجة

حرارة 1425^0C و تمت معالجة الشريحة في درجة حرارة قدرت بـ $1050°C$. الأغشية المحضرة خاصة بالتنقية الميكرونية حيث قدر متوسط قطر مسامها بـ $0.8\mu m$. الغشاء المحضر تم استخدامه في معالجة المياه الملوثة بمادة الزيت وقد بينت النتائج المحصل عليها فعالة الغشاء في تصفية الزيت أي فصله عن الماء.

في المرحلة الثالثة تم تحضير أغشية خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة انطلاقا من مادة الكاولان DD_3 وهذا باستخدام طريقة الصب. الشريحة تم تركيبهما على شريحة التيتانيوم و تمت معالجتها في درجة حرارة قدرت بـ $580°C$. الأغشية المحضرة خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة وتم استخدمها في عملية فصل البروتينات.

في الجزء الأخير تم تحضير أغشية خزفية انطلاقا من مادة الكاولان DD_3 حيث تم تركيبها مباشرة على المسند دون وجود شريحة بينية ثم معالجة الشريحة في درجة حرارة $580°C$. استخدمت هذه الأخيرة في عملية فصل البروتينات كذلك وقد أعطت نتائج جيدة.

من خلال هذا البحث توصلنا إلى نتائج هامة حيث تمكنا من تحضير أغشية ذات أشكال مختلفة كما تمكنا من تركيب أغشية الترشيح الدقيق على المسند مباشرة (دون وجود طبقة بينية) هذه الأغشية تم استخدامها في مجال معالجة المياه الملوثة بالزيت كتطبيق أول حيث تبين أن الأغشية المحضرة قادرة على القيام بمعالجة فعالة لتقليل محتوى الزيت في مياه الصرف الصناعي إلى مستوى مقبول وفي التطبيق الثاني تم استخدام الأغشية في عملية فصل البروتينات أين تحصلنا على نتائج جيدة .

ملخص
تم خلال هذا البحث تحضير أغشية خاصة بالمعالجة الدقيقة للمياه وهذا انطلاقا من مواد خزفية محلية. هذه المرشحات تتكون من قاعدة (مسند) محضرة من رمل الكوارتز والكالسيت، ثبتت عليه شريحة أولى من مادة TiO_2 خاصة بالمعالجة الميكرونية و قدر متوسط قطر مساماتها بحوالي 0.9µm ثم ثبتت شريحة ثانية خاصة بالمعالجة المكرونية الدقيقة محضرة من مادة الكاولان و قدر متوسط قطر مساماتها ب 0.04µm. تم استخدام تقنية البثق لتحضير مساند أنبوبية الشكل و استخدمت تقنية الصب لتحضير الشرائح. العينات المحضرة تمت دراسة بعض خصائصها منها البنية المجهرية والنفاذية والخصائص الميكانيكية والمسامية. النتائج المحصل عليها بينت أن الأغشية المحضرة ذات كفاءة في معالجة المياه وفصل البروتينات حيث تراوحت نسبة التوقيف بين 20 و 97%.
الكلمات المفتاحية: أغشية خزفية، مسند، ترشيح ميكروني، ترشيح دقيق، فصل البروتينات.

Résumé
Les membranes élaborées au cours de ce travail, sont l'exemple type d'une structure composite et présentent une superposition de couches de granulométrie et d'épaisseur différentes. Les supports tubulaires pour membranes ont été préparés à partir de sable de quartz et de calcite (matériaux naturels) en utilisant la méthode d'extrusion. L'évolution de la morphologie, de la porosité et de la résistance mécanique des pièces façonnés a été suivie en fonction des cycles thermiques imposés. Une membrane de microfiltration (0.8 µm) en TiO_2 a été ensuite mise au point et déposée sur les supports par la technique de coulage de barbotine.
Le dépôt en couche mince de Kaolin par la technique de coulage, sur la membrane deTiO_2, a permis de réaliser des membranes d'ultrafiltration. Les résultats obtenus montrent que la membrane de Kaolin peut être utilisée dans le traitement des eaux usées et la séparation des protéines (un pourcentage de rétention compris entre 20 et 97%).
Mots clés: Membrane céramique, Support, Microfiltration, Ultrafiltration, Séparation des protéines

Abstract
Multilayer ceramic membranes have been prepared. Supports with high porosity were prepared with local quartz sand and calcite mixtures using the extrusion method. Titania intermediate layers and kaolin top layers were prepared by the slip casting method. Porosity, APS and pore size distributions have been determined for the supports sintered at different temperatures. In the case of the deposited layers, the APS for TiO2 inter layer and kaolin top layers are around 0.8 µm and 40 nm, respectively. These membranes showed an optimum porosity ratio and a good permeability; these figures are ideal for some membrane applications such as water filtration. The protein separation study revealed that the multilayer prepared membranes have a retention percentage between 20 and 97 %.
Keywords: Ceramic membrane, Support, Microfiltration, Ultrafiltration, Protein separation