

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK

BEN YAHIA - JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et  
informatique  
Département De Physique



جامعة محمد الصديق بن يحيى  
كلية العلوم الدقيقة والاعلام الآلي  
قسم الفيزياء

رسالة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه علوم

في الفيزياء

تحت عنوان

تحضير ودراسة أغشية خزفية مركبة

Elaboration et caractérisation des membranes céramiques  
composites

من طرف

عواجة فيصل

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل	أستاذ	زهاني فوزية
مقررا	جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل	أستاذ	بوزرارة فرحات
ممتحنا	المدرسة الوطنية متعددة التقنيات قسنطينة	أستاذ محاضر أ	بودشيشة محمد رضا
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	أستاذ	بوزنيط يزيد

تاريخ المناقشة 2021/10/16

## تشكرات

أقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذ بوزرارة فرحات على اقتراحه وإشرافه على هذا البحث وعلى

كل خدماته الجليلة ومراقبته البناءة والتقنية، كما أقدم بجزيل الشكر للأستاذة فوزية زهاني على

تفضلها برئاسة لجنة المناقشة. وأقدم أيضا بشكري الجزيل الى الأساتذة الكرام محمد رضا

بودشيشة ويزيد بوزنيط أعضاء لجنة المناقشة، وأشكرهما جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة

في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتوني أن اشكر كل من ساهم من قريب أو من بعيد في انجاز هذا البحث المتواضع.

## الفهرس

الصفحة	العنوان	الرقم
1	.....مقدمة عامة	
3	.....الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات	
4	.....مقدمة	1.1
4	.....تعريف الخزفيات	2.1
4	.....اقسام الخزفيات	3.1
5	.....خصائص الخزفيات	4.1
5	.....الروابط الكيميائية	1.4.1
6	.....الخصائص الحرارية	2.4.1
6	.....الدالونيدات	3.4.1
7	.....الخصائص الميكانيكية	4.4.1
7	.....الخصائص الضوئية	5.4.1
7	.....الخصائص الكهربائية	6.4.1
8	.....البنية البلورية للخزفيات	5.1
9	.....البنية المجهرية للخزفيات	6.1
10	.....بعض تطبيقات الخزفيات	7.1
10	.....اهم مراحل تحضير المواد الخزفية	8.1
10	.....اختيار المسحوق	1.8.1
11	.....دراسة المسحوق	1.8.1
11	.....تحضير المسحوق لأجل التشكيل	2.8.1
11	.....الإضافات العضوية	3.8.1
12	.....التشكيل	4.8.1
13	.....التلييد	5.8.1
13	.....بعض طرق التلييد	1.5.8.1

14	دراسة بعض المواد الخزفية.....	9 . ا
14	الدياتوميت.....	1 . 9 . ا
15	بنية الدياتوميت.....	1. 1. 9 . ا
15	التركيب الكيميائي للدياتوميت.....	2.1 . 9 . ا
16	تطبيقات الدياتوميت.....	3.1 . 9 . ا
17	أوكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ).....	2 . 9 . ا
17	البنية البلورية للألومين- $\alpha$ .....	.1.2. 9 . ا
18	بعض خصائص الألومين- $\alpha$ .....	.2.2. 9 . ا
19	أوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ).....	3 . 9 . ا
19	البنية البلورية لأوكسيد الزركونيوم.....	.1.3. 9 . ا
20	بعض خصائص أوكسيد الزركونيوم.....	2.3. 6 . ا
21	بعض استخدامات أوكسيد الزركونيوم.....	.3.2. 6 . ا
22	مراجع الفصل الأول.....	
25	الفصل الثاني: عموميات حول المرشحات.....	
26	مقدمة.....	1 . II
27	تعريف الترشيح.....	2 . II
27	تعريف الغشاء أو الشريحة.....	3 . II
28	تصنيف الأغشية.....	4 . II
28	تصنيف الغشية حسب آلية الفصل.....	1.4 . II
28	الأغشية المسامية.....	1.1.4. II
29	الترشيح الدقيق أو الميكروني.....	1.1.1.4 . II
29	الترشيح الفائق.....	2.1.1.4 . II
30	الترشيح النانومتري.....	3.1.1.4 . II
30	الأغشية المنعدمة المسامية (التناضح العكسي).....	2.1.4. II
33	أهم تطبيقات الترشيح بواسطة الشرائح.....	5 . II
34	تصنيف الأغشية حسب بنيتها.....	2.5 . II

34	.....الأغشية المتناظرة (المتجانسة)	1.2.5 .II
34	.....الأغشية الغير متناظرة (المحضرة من مادة واحدة)	2.2.5 .II
35	.....الأغشية المركبة (المحضرة من مواد مختلفة)	3.2.5 .II
35	.....الأغشية الليفية المجوفة	3.2.5 .II
35	.....تصنيف الأغشية حسب شكلها	3.5 .II
36	.....الأغشية المستوية	1.3.5 .II
36	.....الأغشية الحلزونية	2.3.5 .II
37	.....الأغشية الأنبوبية	3.3.5 .II
37	.....الأغشية الليفية	4.3.5 .II
39	.....أنماط الترشيح	6.II
39	.....الترشيح الجبهي (المباشر)	1.6.II
40	.....الترشيح العرضي	2.6.II
40	.....أهم طرق تحضير الغشية ودراساتها	7.II
41	.....طريقة الإستخراج (البثق)	1. 7.II
43	.....طريقة الطرد المركزي	7.2.II
44	.....طريقة تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب	2. 7.II
46	.....بعض الخصائص الأساسية والمميزة للمرشحات	7.II
46	.....المسامية وطريقة حسابها	1. 7.II
47	.....النفاذية	2. 7.II
47	.....تأثير درجة الحرارة في النفاذية	3. 7.II
47	.....درجة الانتقائية (نسب التوقيف)	4. 7.II
48	.....عتبة القص (SC)	5. 7.II
49	.....مقاومة شريحة	6. 7.II
50	.....مراجع الفصل الثاني	
52	.....الفصل الثالث: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة	
53	.....تقنيات التحليل والأجهزة المستعملة	1 .III

53	التحليل بالأشعة السينية .....	1.1. III
54	التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الكتلتي (TGA) .....	2.1. III
54	المسامية.....	3.1. III
55	دراسة بنية العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) .....	3.1. III
55	السطح النوعي للمساحيق .....	4.1. III
55	مطيافية الأشعة تحت الحمراء .....	5.1. III
56	اختبار مقاومة الثني.....	6.1. III
57	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.....	7.1. III
57	قياس حجم الحبيبات.....	8.1. III
57	اختبار النفاذية والترشيح.....	9.1. III
58	المواد الأولية المستخدمة.....	2. III
58	الدياتوميت.....	1.2. III
58	أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ).....	2.2. III
59	أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ).....	3.2. III
59	متعدد ثنائي ميثيل السيلوكسان (PDMS).....	4.2. III
59	الإضافات.....	5.2. III
60	طرق التحضير.....	2. III
60	طريقة تحضير المساند.....	1.2. III
63	طريقة تحضير أغشية التصفية الميكرونية من الدياتوميت.....	2.2. III
65	طريقة تحضير أغشية التصفية الميكرونية الدقيقة من $ZrO_2$ .....	3.2. III
67	طريقة تحضير الأغشية العضوية (PDMS) .....	4.2. III
69	مراجع الفصل الثالث.....	
70	الفصل الرابع النتائج ومناقشتها.....	
71	الفصل الرابع- المحور الأول دراسة المواد الأولية.....	

72	تحليل ودراسة المواد الأولية.....	1. IV
72	مادة الدياتوميت (diatomite).....	1.1. IV
72	التحليل الكيميائي للدياتوميت.....	1.1.1. IV
74	التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند 800°C لمدة 1 ساعة.....	2.1.1. IV
74	التحليل بالمجهر الالكتروني.....	3.1.1. IV
76	حجم حبيبات ومساحة السطح النوعي لمادة الدياتوميت الخام.....	4.1.1. IV
76	التحليل بواسطة FTIR لمادة الدياتوميت والدياتوميت المكلسنة عند 800°C.....	5.1.1. IV
78	التحليل الحراري التفاضلي DSC والتحليل الحراري الكتلتي ATG للدياتوميت.....	6.1.1. IV
79	مادة أكسيد الألمنيوم (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	2.1. IV
80	التحليل الكيميائي لمادة أكسيد الألمنيوم.....	1.2.1. IV
80	التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لمادة أكسيد الألمنيوم.....	2.2.1. IV
81	دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق أكسيد الألمنيوم.....	3.2.1. IV
83	متوسط قطر حبيبات مسحوق أكسيد الألمنيوم.....	4.2.1. IV
84	مسحوق مادة الدياتوميت المستخدم في تحضير الشريحة البينية.....	3.1. IV
84	دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق الدياتوميت للشريحة البينية.....	1.3.1. IV
85	متوسط قطر حبيبات مسحوق الدياتوميت الخاص بالشريحة البينية.....	2.3.1. IV
86	مسحوق مادة أكسيد الزركونيوم المستخدم في تحضير الشريحة الميكرونية الدقيقة.....	3.1. IV
86	دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق أكسيد الزركونيوم.....	1.3.1. IV
87	التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لمادة أكسيد الزركونيوم.....	3.3.1. IV
88	الفصل الرابع- المحور الثاني دراسة المساند.....	
89	مقدمة.....	2. IV
89	دراسة تأثير كلسنة مسحوق الدياتوميت في بعض خصائص الحوامل.....	1.2. IV

89	..... خصائص الفراغات.	1.1.2. IV
90	..... نمط توزيع الفراغات.	2.1.2. IV
91	..... تأثير إضافة الالومينا في خصائص الحوامل.	2.2. IV
91	..... خصائص الفراغات.	1.2.2. IV
93	..... نمط توزيع الفراغات.	2.2.2. IV
94	دراسة تأثير درجة الحرارة في بعض خصائص العينات المحضرة من الدياتوميت المكلسنة المضاف لها 10% وزنا من الألومينا.....	3.2.IV
96	البنية المجهرية للمساند المحضرة من الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة.....	4.2.IV
98	تحليل EDX للمساند المحضرة من الدياتوميت + 10% وزنا من الألومينا المضافة.....	5.2.IV
99	التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة والمعالجة عند 1200°C لمدة ساعة.....	6.2.IV
101	التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + 10% وزنا من الألومينا المضافة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.....	7.2.IV
102	..... تأثير إضافة الألومينا على المقاومة الميكانيكية للحوامل.	8.2.IV
103	..... دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط لمختلف نسب الألومينا المضافة في الحوامل.	9.2.IV
104	..... دراسة مقاومة الحوامل للأوساط الكيميائية.	10.2.IV
106	..... الفصل الرابع: المحور الثالث دراسة المرشحات	
107	..... مقدمة.	3. V
107	..... اختيار الحامل.	1.3. V
108	..... دراسة الشرائح البينية من الدياتوميت.	2.3. V
108	..... البنية المجهرية للشريحة	1.2.3. V
109	..... اختبار النفاذية	2.2.3. V
109	..... دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط	1.2.2.3. V



110	..... حساب معامل النفاذية K	2.2.2.3. V
110	..... دراسة شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (MF) باستخدام مادة أكسيد المغنيزيوم	3.3. V
110	..... البنية المجهرية	1.3.3. V
112	..... تحليل EDX للشرائح الميكرونية المحضرة من أكسيد الزركونيوم	2.3.3. V
112	..... اختبار النفاذية	3.3.3. V
112	..... دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط	1.3.3.3. V
113	..... حساب معامل النفاذية K	2.3.3.3. V
114	..... دراسة الشرائح العضوية PDMS	4.3. V
114	..... البنية المجهرية لشريحة PDMS	1.4.3. V
116	..... تحليل EDX للشرائح العضوية المحضرة من مادة PDMS	2.4.3. V
117	..... تحليل الشرائح العضوية PDMS بالأشعة السينية DRX	3.4.3. V
118	..... الفصل الرابع : المحور الرابع تطبيقات	
119	..... تصفية مياه وادي الكبير عن طريق الترشيح بالشريحة الميكرونية لأوكسيد الزركونيوم	1.4. V
120	..... إزالة لون أزرق الميثيلين من المياه عن طريق الترشيح بشريحة الميكرونية لأوكسيد الزركونيوم	2.4. V
124	..... مراجع الفصل الرابع	
126	..... الخلاصة العامة	

مع ظهور الثورة الصناعية وما رافقها من تطور تكنولوجي أثر على جميع مناحي الحياة، فمن جهة حقق الرفاهية المنشودة ولبى حاجات البشرية، لكن في المقابل أدى إلى إلحاق الضرر بالبيئة والمحيط، ونتيجة ذلك انصبحت أغلب الأبحاث في الوقت الحاضر على محاولة التوفيق بين الجانب التكنولوجي والجانب البيئي. و محاولة التخلص من النفايات والملوثات الناتجة عن التطور الصناعي، والحد من تأثيرها على البيئة والمحيط. ونتيجة لذلك ظهرت المرشحات العضوية والمعدنية والخزفية، لاستخدامها في العديد من ميادين الصناعة من جهة ومن جهة أخرى لتطهير المياه وفصل الجزيئات، كما أن شح المياه في بعض المناطق دفع لاستخدامها في تحلية مياه البحر. ونتيجة لكلفة وصعوبة المرشحات المعدنية ومحدودية تطبيقات المرشحات العضوية، اتجهت الأبحاث نحو المواد الأولية غير المكلفة، فظهرت المرشحات الخزفية المسامية لما تمتلكه من ميزات كثيرة منها استقرارها الكيميائي والميكانيكي الكبير، تحملها درجات الحرارة العالية، كما أنها صديقة بالبيئة عكس المرشحات العضوية. غير أن عملية تحضيرها تتطلب عناية كبيرة بداية من اختيار مسحوق المادة الأولية وتحضيره، ثم تشكيله ومعالجته حرارياً. للحصول على مرشحات خزفية ذات فاعلية وجودة كبيرة، كما أن اختيار نوعية المواد له علاقة مباشرة بكلفة المرشحات الخزفية المحضرة. لهذا اتجهت الأبحاث نحو الاستغلال الأمثل للمواد الأولية غير المكلفة والمتوفرة بكثرة. و لهذا يأتي بحثنا المقدم ليعطي مساهمة إضافية في هذا الاتجاه، والذي يهدف إلى تحضير أغشية انطلاقاً من مواد خزفية و أغشية أخرى مركبة من مواد خزفية ومواد عضوية. تستخدم الأغشية الخزفية في معالجة المياه، حيث تزيل المواد العالقة والروائح الكريهة والكيماويات العضوية والمبيدات وغيرها من المواد الضارة المتواجدة في مياه السدود والوديان والانهار والمياه الجوفية ومياه الصرف الصحي ومياه المخلفات الصناعية، حيث يمكن تحسين نوعيتها بالترشيح دون أي إضافات كيميائية ودون خلق لمواد جديدة.

المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث هي الدياتوميت وهي مادة مسامية متوفرة بكثرة في الجزائر تم جلبها من منطقة سيق بولاية معسكر. الألومينا واستخدمت بكميات قليلة من اجل تحسين خصائص المساند، بالنسبة للأغشية استخدمت مادة الدياتوميت ومادة أكسيد الزركونيوم وكذلك مادة عضوية وهي .PDMS

### منهجية البحث:

قسمت الأطروحة إلى أربع فصول:

تضمن الفصل الأول عموميات حول الخزفيات كما تم التطرق فيه إلى خصائص بعض المواد منها مادة الدياتوميت التي استخدمت كمادة أولية في هذا البحث.

تناول الفصل الثاني معلومات عامة حول مختلف تقنيات الترشيح وكذا مجالات استخدام الأغشية.

تمحور الفصل الثالث حول المواد الأولية المستعملة وكذلك الطرق التجريبية المتبعة وأهم تقنيات التحليل والتحضير.

خصص الفصل الرابع لعرض النتائج ومناقشتها وأشتمل على أربع محاور، المحور الأول خصص لدراسة المواد الأولية والمحور الثاني خصص لدراسة المساند أما المحور الثالث فكان لدراسة المرشحات وأخيرا المحور الرابع خاص بالتطبيقات.

# الفصل الأول

## عموميات حول الخزفيات

## 1.1 مقدمة

تعتبر الخزفيات من المواد البالغة القدم التي استخدمها الانسان على مر العصور والازمنة، وتطورت مع تطور البشرية فلم يعد استخدامها يقتصر على الميادين التقليدية، من صناعة الفخار والطوب والأواني المنزلية، فمع التقدم التكنولوجي الحاصل أصبحت مجالاً خصباً للكثير من الأبحاث، وأصبحت مجالات الاستفادة منها عديدة ومتسعة في التطبيقات الصناعية وفروع التكنولوجيا. خاصة في مجال الكهرو تقنية والمرشحات والانشاءات الميكانيكية وغيرها ولم تعد كلمة خزف كافية لتحديد الكم الهائل من المنتجات والتقنيات والأجسام الخزفية التي تتنوع بنيتها وأشكالها، كالمواد الأحادية البلورة والمتعددة البلورات، والألياف وغيرها. فلم يعد مفهوم الخزفيات يقتصر على الأمور التقليدية، بل تعداه إلى ميدان واسع من التطبيقات الصناعية الحديثة.

## 1.2 تعريف الخزفيات

الخزفيات مصطلح مشتق من الكلمة اليونانية Keramos بمعنى الطين أو الطين الفخاري [1]، وتعرف على أنها مواد صلبة غير عضوية وغير معدنية يتم تشكيلها من خلال المعالجة الحرارية أو المعالجة الحرارية والضغط معا. وهناك تعريف أبسط قدمه Kingery أين عرفها على أنها مواد صلبة تتكون أساساً من مواد غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها بالمعالجة الحرارية [2].

## 1.3 أقسام الخزفيات

يمكن تقسيم المواد الخزفية إلى مجموعتين رئيسيتين، الخزف التقليدي والخزف التقني أو الخزف المتقدم [3-5].

أ. الخزف التقليدي: يمكن تعريف الخزف التقليدي على أنه ذلك الذي يعتمد على السيليكات من بينها الطين والاسمنت والحراريات. يتم إنتاج الخزف التقليدي بكميات كبيرة، تصنع الخزف التقليدية من مواد خام ومن رواسب طبيعية مثل مواد الطين.

ب. الخزف التقني أو المتقدم: يتم تصنيعها من مواد خام صناعية خضعت لمعالجة كيميائية وفيزيائية مهمة لتحقيق درجة نقاء عالية لتحسين خصائصها، لذلك يتم تصنيعها بأساليب أكثر تطوراً. من بينها الكريديات والنتريدات والبوريدات، والأكاسيد النقية ومجموعة كبيرة ومتنوعة من الخزفيات، وتستخدم في تطبيقات مهمة مثل الكهربائية الحديدية أو الانضغاطية، المغناطيسية ضوئية، النواقل فائقة التوصيل، والتطبيقات الحرارية، الميكانيكية، الكيميائية، البيولوجية والنووية. تمتاز هذه المواد بخصائص ميكانيكية ممتازة في ظل ظروف الاجهاد الشديدة، كما تمتاز بخصائص كهربائية أو مغناطيسية أو بصرية ممتازة. كما تمتاز بقوة استثنائية في درجات الحرارة العالية والبيئات المسببة للتآكل، ومقاومة عالية للتآكل بالمواد الكيميائية. هناك مجموعة ثالثة وهي الزجاج، على الرغم من اعتباره خزفياً، إلا أنه تمت دراسته بشكل منفصل لأنه يختلف عن المجموعة الأولى بالترتيب الذي وصلت إليه الهياكل البلورية مثل الخزف الزجاجي.

#### 4.1 خصائص الخزفيات

##### 1. 4.1 الروابط الكيميائية

هي القوة المسؤولة عن تماسك المواد، ولها الدور الأساسي في تحديد خصائص المواد وتصنيفها. للخزفيات رابطة كيميائية قوية، ذات طبيعة تساهمية أو أيونية [3]. ويوضح الجدول 1-1 طاقة الرابطة لبعض المركبات الخزفية.

الجدول 1-1 طاقة الرابطة لبعض المركبات الخزفية [6].

الرابطة	Si-Si	Si-O	Si-C	C-C	B-N
الطاقة (eV)	2.30	4.6	3.38	3.6	4.55

#### 2. 4.1 الخصائص الحرارية

تمتلك الخزفيات خصائص حرارية مميزة من أهمها درجة الانصهار العالية والناقلية الحرارية الضعيفة

##### أ- درجة الانصهار

تمتلك المواد الخزفية درجة انصهار عالية قد تصل بالنسبة لبعضها إلى أكثر من 2000°C، وهذه الميزة

هي نتيجة قوة الرابطة الكيميائية التي تمتلكها، يمثل الجدول 1-2 قيم درجات حرارة انصهار وكثافة بعض

المواد الخزفية [7].

الجدول 1-2 الكثافة ودرجة انصهار بعض المركبات الخزفية [7].

المركب	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
درجة الانصهار °C	1700	2625	2070	2640	1565	2950	2700
الكثافة g/cm <sup>3</sup>	2.63	3.32	3.97	3.58	5.24	4.24	5.89

##### ب - الناقلية الحرارية

بالإضافة إلى درجة الانصهار العالية، تمتلك الخزفيات ناقلية حرارية ضعيف وهذا بسبب الغياب شبه

التام للإلكترونات الحرة، ولهذا فإن الخزفيات عازلة حرارياً بصفة عامة.

#### 3. 4.1 الدالتونيدات

معظم الخزفيات هي عبارة عن مركبات أو خليط لمركبات بلورية كانت أو زجاجية أي أنها تتكون من

ذرتين لعنصرين أو أكثر، تمتلك بعض المركبات تركيب كيميائي ثابت، توافقه صيغة ستوكيومترية بسيطة

مثل  $Al_2O_3$  و  $BaTiO_3$ ... إلخ وهذه تعرف بالدالتونيدات [7]. في حين هناك مركبات لا تمتلك صيغة محددة  $Cu_2O$ .

#### 4.1. الخصائص الميكانيكية

تمتلك الخزفيات قيما عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن وهذا بسبب قوة الرابطة الكيميائية لها التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض مثلما هو الشأن في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة (أي لا يحدث أي تشوه لدن في العينة قبل كسرها) [8]. إذا فعند درجات الحرارة العادية لا تملك هذه المواد مجال للدونة. لكن في المقابل تمتلك الخزفيات صلادة عالية فمثلا عند الكريبيدات تصل إلى 25 GPa وتصل في الماس إلى 90 GPa.

#### 4.1.5. الخصائص الضوئية

تلعب أيونات المعادن الانتقالية دورا هاما في منح الألوان للمواد الخزفية، فعلى سبيل المثال الألومين أحادي البلورة عديم اللون، يأخذ اللون الوردي في حال كان يحتوي على نسبة ضئيلة من  $Cr_2O_3$  [9]. فهناك بعض المواد تمتلك خواص كهروضوئية حيث تسمح بتحول إشارة كهربائية إلى ضوئية أو العكس.

#### 4.1.6. الخصائص الكهربائية

من الناحية الكهربائية تعتبر معظم المواد الخزفية عازلة كهربائية وناقليتها ضعيفة (الجدول 1-3) مقارنة مع المعادن وهذا لغياب الإلكترونات الحرة ولكن هناك مواد خزفية نصف ناقلة وناقلة وأخرى فائقة الناقلة [3]. وهذا في شروط محددة. و قد تزايد الاهتمام بالخواص الكهربائية للخزفيات في التطبيقات التي تعتمد على مقياس من رتبة الميكرو أو النانو .

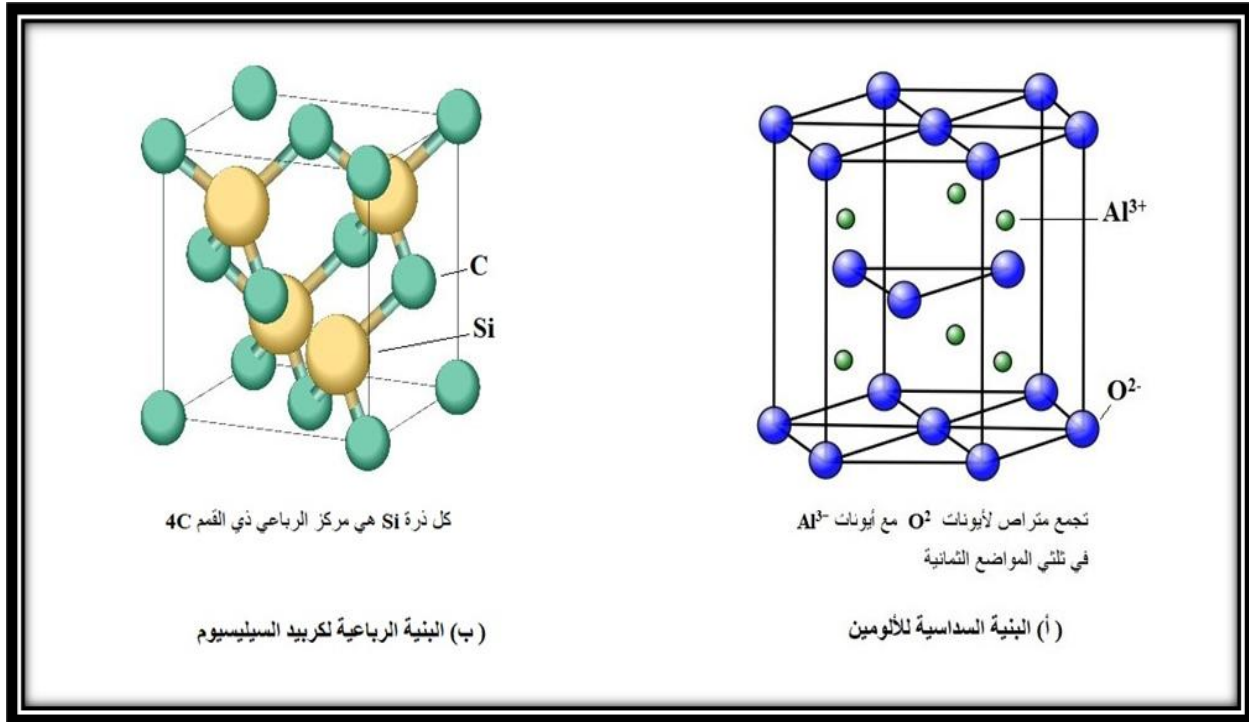


الجدول 1-3 ثابت العزل لبعض المركبات الخزفية [10].

المركب	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	MgO	الميليت	البورسلان	الكوردريت
ثابت العزل ( $\epsilon_r$ )	10.6-8.6	8.8	9.6	17-15	6-0	5.4-4.5

### 1. 5 البنية البلورية للخزفيات

تمتلك المواد الخزفية بنية بلورية متراسة بأكثر كثافة ممكنة إذا كانت كل الروابط أيونية حيث يحاط كل أيون بأكثر عدد من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له، يحدث ذلك في أغلب الأكاسيد المعدنية أي المركبات الأكسجينية، حيث تتشكل البنية البلورية من تراص لذرات الأكسجين المحاطة في مواقع ثمانية الوجوه بمختلف الأيونات المعدنية (الشكل 1-1 أ) [11]. في حين إذا كانت المواد الخزفية بها أغلب الروابط تكافئية، فإن توضع وترتيب الذرات يتعلق أساسا بعدد الروابط الحرة، وتشبه البنية البلورية لهذه المركبات الخزفية البنية البلورية للماس (الشكل 1-1 ب) [11]. تتحكم البنى البلورية في بعض خصائص المواد الخزفية كالكتافة ومعامل التمدد الحراري.



الشكل 1-1 تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [12].

## 1. 6 البنية المجهرية للخزفيات

تتألف البنية المجهرية للخزفيات من تجمع لبلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد من رتبة الميكرو، تشمل البنية المجهرية توزيع وأحجام الحبيبات والمسامات وتكوين الأطوار وتوزيعها، وتجانس التركيب وكذلك طبيعة وعيوب الحدود الحبيبية [13]. يختلف التركيب البنيوي من مادة خزفية إلى أخرى فهناك التي تحتوي على طور واحد أو العديد من الأطوار وهي عبارة عن تجمع لبلورات او حبيبات صغيرة يفصل بينها طور بني أو حدود حبيبية، كما أن أغلب الخزفيات لا تخلو من وجود فراغات أو مسامات أو شقوق موزعة في حجم المادة (الشكل 1 - 2)، كل هذه البنية لها تأثير في السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد، إذ ترتبط خصائص المواد الخزفية بتوزيع وشكل الأطوار في حجم المادة فعلى سبيل المثال لتصبح هذه المواد غير شفافة يكفي أن تشكل الفراغات نسبة 10% من حجم المادة.



الشكل 1 - 2 تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات [13].

## 1. 7 بعض تطبيقات الخزفيات

مع التطور العلمي الذي شهدته البشرية في العشرييات الأخيرة، لم تعد الخزفيات تستعمل فقط في الأغراض التقليدية، بل تنوعت استخداماتها في العديد من الصناعات التكنولوجية الحديثة، ويعود السبب في ذلك لتوفرها وسهولة تصنيعها وكذلك لخواصها المتعددة حيث أنها ذات خواص ميكانيكية وحرارية جيدة. وبسبب انخفاض معامل تمددها الحراري استخدمت في المنتجات الكهربائية كأجزاء للدارات الكهربائية. وتستخدم في ميدان المرشحات، وأجهزة ضبط نسبة الوقود في محركات السيارات، وتستخدم في المنتجات المغناطيسية مثل المكونات الخاصة بذاكرة الحاسوب، كما يتم استخدامها في المنتجات الميكانيكية مثل أجزاء محركات الاحتراق الداخلي للسيارات، وكذلك أدوات القطع، والمنتجات الحرارية مثل العوازل الحرارية ومبطنات الأفران، والميدان الطبي والبيولوجي مثل العظام والمفاصل الاصطناعية وكذا الأسنان الصناعية، كما تستعمل في الميدان النووي في تغليف جدران المفاعلات النووية... إلخ [14].

## 1. 8 أهم مراحل تحضير المواد الخزفية

من أجل تحضير قطعة خزفية يجب المرور على مجموعة من المراحل بداية من اختيار المادة أو المواد الأولية تم تحضيرها لتأتي بعدها مرحلة التشكيل وأخيراً نصل لمرحلة المعالجة الحرارية من أجل تكثيفها [3].

## 1. 6 اختيار المسحوق

تأخذ عملية اختيار وتحضير مسحوق المادة الأولية أهمية بالغة، فمميزات وخصائص المسحوق هي التي تتحكم في نوعية المنتج النهائي فهناك بعض المنتجات تحتاج أن تكون حجم حبيبات المسحوق من رتبة النانو، يمكن استخدام المساحيق الخزفية كمواد كاشطة أو من أجل تغليف بعض المعادن [7].

## 1. 8. 1 دراسة المسحوق

من أجل معرفة صلاحية استخدام المسحوق في ميدان معين، يجب دراسته أولاً وترتكز دراسة المساحيق على قياس الكثافة وابعاد الحبيبات وبنيتها البلورية وتركيبها الكيميائي، ومساحة السطح النوعي للحبيبات ومساميتها وغيرها وذلك حسب الغرض من الدراسة. فقد تركز الدراسة على تغيرات بنيتها البلورية خلال المعالجة الحرارية لدراسة الخصائص الفيزيائية والمغناطيسية. كما قد تركز على الخصائص الميكانيكية من أجل استخدامها كمواد كاشطة.

## 1. 8. 2 تحضير المسحوق لأجل التشكيل

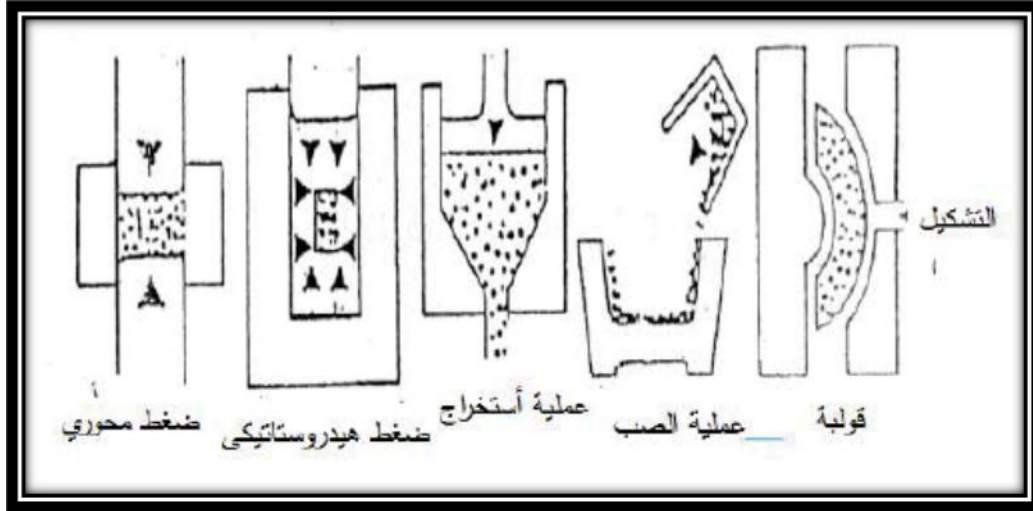
تعتبر عملية تحضير المسحوق عملية مهمة للغاية نتيجة ارتباطها بعملية التلييد، فحجم وشكل حبيبات المسحوق له علاقة بفاعلية التلييد فكلما كان حجم الحبيبات صغيراً كانت مساحات التلامس بين الحبيبات كبيرة. قد تستخدم المساحيق على حالتها الجافة أو كعجينة أو كمحلول معلق، قد يحتاج المسحوق لعملية تشتيت وذلك إما بالسحق التقليدي، حيث تطبق على المسحوق طاقة تعمل على خلق اجهادات قص كبيرة في المادة فتفتك حبيباتها وقد يكون السحق جافاً أو بوجود سائل، كما يمكن استخدام جهاز التشتيت بالترددات فوق الصوتية، الذي يولد اجهادات كافية لتشتيت حبيبات المادة [15-19].

## 1. 8. 3 الإضافات العضوية

قد تحتاج عملية تحضير القطع الخزفية إلى إضافة مواد عضوية، فبعضها عبارة عن مواد رابطة، تساعد في ربط الجزيئات ببعضها البعض، وهناك أيضاً المواد الملدنة التي تعمل على حماية القطعة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [7]. يتم التخلص من هذه الإضافات أثناء المعالجة الحرارية للقطعة الخزفية وهذا قبل انغلاق المسامات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل الفجوات مما يؤدي إلى حدوث بعض العيوب للقطعة الخزفية. هذه الإضافات تكون بنسب محددة لا يمكن تجاوزها.

## 1. 8. 4. التشكيل

التشكيل هو إعطاء المسحوق شكلا معينا أي وضع المسحوق على الشكل النهائي للقطعة الخزفية، وهي مرحلة مهمة جدا يجب ايلائها عناية كبيرة ، لتجنب العيوب التي يمكن ان تظهر والتي لا يمكن إزالتها أثناء عملية التلييد ، والجوانب التي يجب مراعاتها خلال هذه المرحلة هي درجة نعومة السطح وانتظام الحبيبات، كما يجب مراقبة كثافة وابعاد العينة لمعرفة مقدار التقلص الحاصل كما يجب أن تمتع بقوة ميكانيكية كافية للانتقال بها إلى المراحل الموالية، توجد العديد من طرق التشكيل منها طريقة الكبس المحوري الجاف، طريق الاستخراج ( البثق)، وطريقة الصب [20]. ( الشكل 1 -3).



الشكل 1 -3 تقنيات التشكيل [5].

- طريقة الكبس الجاف أحادي المحور: تعد هذه التقنية أكثر اقتصادية وأكثر انتشارا وهذا راجع لمردود الطريقة وتنوع الأشكال التي يمكن تحضيرها بها.
- طريقة الكبس الهيدروستاتيكي: يتم وضع المسحوق في قوالب كتومة ويتم تطبيق ضغط متساوي في جميع الاتجاهات بواسطة مائع للحصول على أشكال أكثر تعقيدا في بعدين أو ثلاثة أبعاد.
- طريقة البثق: وهي طريقة كثيرة الاستعمال كذلك، حيث يتم في هذه الطريقة كبس عجينة خزفية واستخراجها مقولبة على شكلها النهائي.

- طريقة الصب: وهي طريقة تستخدم منذ فترات طويلة في تصنيع الخزفيات التقليدية وتتم بصب الخليط (مسحوق + ماء + مواد عضوية) في قالب مسامي له شكل معين والمراد الحصول عليه، يعمل هذا القالب على امتصاص الماء من الخليط حتى يجف الخليط ليتم استخراجها بعد ذلك.

### 1. 8. 5. التلييد

يعتبر التلييد المرحلة الأخيرة في عملية تحضير قطعة خزفية وخروجها بشكلها النهائي. تحدث أثناء عملية التلييد العديد من التحولات، ولهذا يعتبر التلييد ظاهرة معقدة ومتشعبة ولا يمكن وصفها بعبارة نظرية محددة تلخص كل التحولات التي ترافق الظاهرة. تم اختيار المسامات كمقدار لوصف تطورات الظاهرة، لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل المسامات (مفتوحة أو مغلقة) وكذلك نسبتها داخل المادة [3]. يرتبط تغير أبعاد المادة أثناء عملية التلييد بعوامل أساسية أخرى منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حد ذاتها وشكل وأبعاد حبيباتها ووجود الطور السائل .... الخ ومنها ما هو متعلق بشروط التلييد نفسه، من حيث درجة الحرارة والضغط وزمن المعالجة. يمكن تعريف التلييد على أنه عملية معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف والالتحام والتصلب

### 1. 8. 5. 1. بعض طرق التلييد

#### أ- التلييد الطبيعي

هي معالجة حرارية عادية تقليدية لقطعة خزفية مشكلة (مجسمة)، وهي تقنية اقتصادية غير أن القطع المتحصل عليها ن تكون نسبة الفراغات بها غالبا معتبرة ولهذا فهي تتطلب درجات حرارة عالية [12].

#### ب- التلييد تحت تأثير ضغط خارجي

نظرا لأنه لا يمكن على الدوام الحصول على نسبة تلييد عالية لقطعة تم تشكيلها وضغطها عند درجات حرارة منخفضة لهذا يعتمد في هذا التلييد على تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية

وهذا ما يسمح بالحصول على نسبة تلييد عالية عند درجة حرارة منخفضة، لكن هذه التقنية محدودة الاستعمال لكونها مكلفة جدا وتستخدم غالبا في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيات المتطورة فقط [12].

### ج- التلييد بوجود تفاعلات

ينتج التلييد نتيجة تفاعل مادتين مختلفتين عند درجة حرارة معينة. آلية التلييد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو بوجود طور سائل. [21].

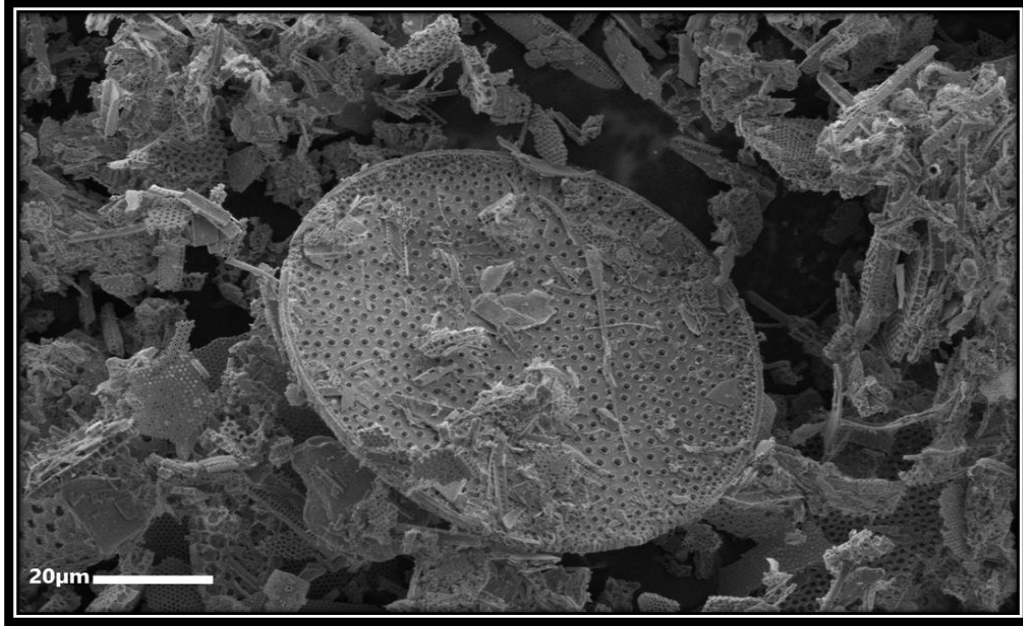
### 1. 9. دراسة بعض المواد الخزفية

#### 1. 9. 1 الدياتوميت

الدياتوميت هو نوع من أنواع الصخور الرسوبية، والتي تتشكل من ترسب كائنات مجهرية وحيدة الخلية ميتة هي الدياتومات والتي تملك صدفة تتركب من سيليكات غير متبلورة حيث يمتص الكائن السيليكا الذائبة من مياه البحيرات والبحار يفرز منها صدفته. وعندما تموت تترسب وتتراكم اصدافها مكونه طبقات من الدياتومات. تعتبر صخور الدياتوميت من الصخور الرسوبية الهشة friable، ذات لون ابيض وكثافة منخفضة [22]. والتي ربما تحتوي ضمن تركيبها بعض الغضار والكالسيت والرماد البركاني، ومعادن السولفيد مثل البيريت pyrite والمركاسيت marcasite وبعض المواد العضوية، والتي إذا تواجدت بكثرة فيها تكسبها لونا رماديا او بنيا [22]. يتم استخراج رواسب الدياتوميت سواء في صورتها الصلبة او المفككة من خلال طرق التعدين السطحي، حيث يصل محتوى الرواسب من السيليكا في معظم الاحيان لحوالي 80%، ويصل محتواها في اجود الرواسب الى 90%. بعد استخراج الخام يطحن ويجفف عند حرارة تقارب 100 درجة مئوية لأنه قد يحوي ما يقارب 60% من وزنه مياه، ولاستخدامه في تطبيقات معينة يتم كلسنته calcination عند درجة حرارة تصل لـ 1000°C وينتج عن تلك العملية حبيبات ذات احجام متنوعة، وجافة جاهزة للاستهلاك التجاري [23-25].

## 1. 1. 9. ا. بنية الدياتوميت

ترتبط الخصائص المهمة للدياتومايت ببنيتها الفيزيائية التي تشكل مجموعة من الحبيبات الدقيقة المسامية في نمط منتظم من المسام الصغيرة، كما يمكن أن تحتوي قنوات وتجاويف دقيقة لها مسام مجهرية (الشكل 1-4). بسبب هذه المسامية القوية التي تمنحها نفاذية عالية وقدرة امتصاص كبيرة، لهذا فهي مادة ذات قدرات عزل حراري وصوتي قوية [26-28].



الشكل 1-4 البنية المسامية الدقيقة للدياتوميت

## 1. 9. 2.1 التركيب الكيميائي للدياتوميت

تتركب الدياتوميت أساسا من ثاني أوكسيد السيليسيوم (السيليس) غير المتبلور كما يمكن أن تحتوي على نسبة من السيليس المتبلور في شكل الكوارتز، كما يمكن أن نجد في تركيبها بعض الغضار والكالسيت، وبعض الأوكاسيد ومعادن السولفيد... إلخ (الجدول 1-4)، الدياتوميت من أصل جزائري ملوثة بكمية كبيرة من الكالسيت، حيث تتعدى نسبة الكالسيت بها 10% وتعد الطبقات النقية من الدياتوميت هي الأكثر بياضا [25]. وتميل نحو اللون الداكن مع زيادة نسبة الشوائب بها.



الجدول 1-4 التركيب الكيميائي لمادة الدياتوميت في بعض دول العالم [29].

الأكاسيد	الصين	الدنمارك	إسبانيا	الولايات المتحدة	فرنسا	المكسيك
SiO <sub>2</sub>	90.07	67.80	88.60	89.70	91.60	91.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.98	10.30	0.62	3.72	1.5	3.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67	6.85	0.20	1.09	2.20	0.7
TiO <sub>2</sub>	0.09	1.21	0.08	0.10	-	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.21	-	0.10	-	0.05
CaO	0.39	1.35	3	0.30	0.20	0.19
MgO	0.28	1.64	0.81	0.55	0.30	0.42
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.46	0.50	0.31	-	0.03
K <sub>2</sub> O	0.35	1.47	0.39	0.41	-	0.24
L.O.I	6.30	7.91	5.20	3.70	3.40	3.60
المجموع	100.41	99.20	99.37	99.98	99.20	99.89

### 3.1.9.1 تطبيقات الدياتوميت

نتيجة احتواء الدياتوميت على قدر كبير من السيليس (SiO<sub>2</sub>) وتميزها بكثافة منخفضة ومسامية عالية، وخمولها الكيميائي، فهي مقاومة للحرارة ومقاومة للأحماض كذلك. تدخل الدياتوميت في العديد من التطبيقات، حيث تستخدم في مواد العزل الحراري والصوتي في هندسة البناء والمعادن الحديدية وغير الحديدية، الصناعات الغذائية كعامل لتصفية المياه والعصير والزيت بغرض إزالة البكتيريا والجسيمات العالقة، كما أنه يشكل دعائم كروماتوغرافية. من ناحية أخرى، من خلال وجود السيليكات فانقة الدقة وغير المتبلورة، يتم استخدامه كمصدر للسيليكات التفاعلية [26-28]، يستخدم الدياتوميت كذلك في صناعة الأسمت، كما أنه يستخدم كمادة ماصة أو وسيط مرشح في صناعات النسيج والبتروكيماويات والأغذية. يستخدم كذلك كحشو لمختلف أنواع البلاستيك والدهانات والطلاءات وخامات أولية للزجاج السائل والمينا

[26-28]. كما تستخدم كإضافات ريولوجية لخطات البناء الجافة وأنواع معينة من الأسمنت والملاط والخرسانة.

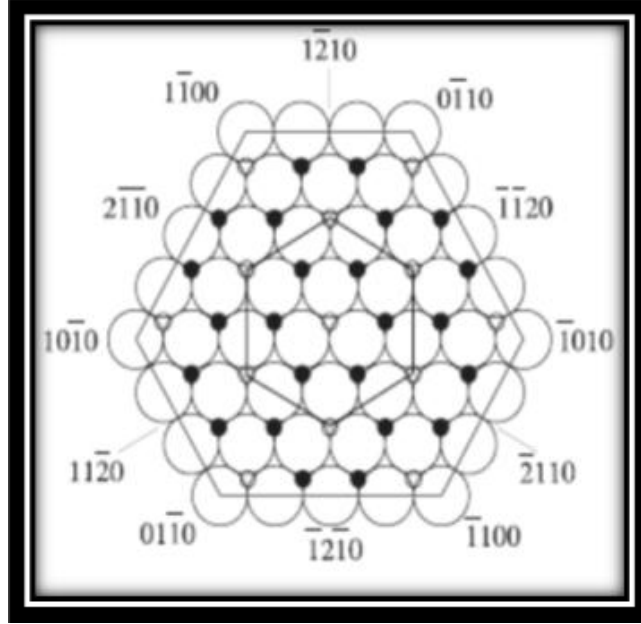
### 1. 9. 2 أوكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ )

أوكسيد الألمنيوم والذي يعرف بالألومين أو الألومينا يتم إنتاجه عبر عملية باير من خام البوكسيت يتميز بصلادته ودرجة انصهاره الكبيرة، تتوجد الألومينا في أشكال بلورية متعددة. ولهذه الأشكال الصيغة الكيميائية نفسها، ولكنها تختلف في انتظام ذرات الألومنيوم والأكسجين. ويمكن تغيير هذه الأشكال المتنوعة من شكل إلى آخر عن طريق تسخينها لدرجة حرارة معينة. يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط ألفا  $\alpha$  والنمط غاما  $\gamma$ ، يكون النمط ألفا  $\alpha$  على شكل بلورات بيضاء قاسية، لا تتحلل في الأحماض ولا في القواعد، كما أنها لا تتأثر بالرطوبة.

### 1. 9. 2. 1. البنية البلورية للألومين $\alpha$ ( $\alpha-Al_2O_3$ )

يتبلور الألومين ألفا أو أوكسيد الألمنيوم (كرونديوم)، في شكل منشور سداسي منتظم (rhomboédrique) خليته الأولية عبارة عن منشور منتظم ذات أساس LA406 وأبعادها  $a=b=4.758^\circ A$  و  $c=12.991^\circ A$  وزواياه  $\beta=\alpha=90^\circ$  و  $\gamma=120^\circ$  وعادة ما يتم تبسيط هذا التمثيل حيث نعتبره عبارة عن شبكة من ذرات الأكسجين والتي تشكل متراص (مواقع ذرات الأكسجين ABAB) حيث تشغل ذرات الألومنيوم في هذه البنية 2/3 من المواقع الثمانية الوجوه [30]. أما الثلث الآخر فيبقى فارغاً، ويمكن تقسيم الطبقات الى ثلاثة أنواع وهذا حسب تموضع الفجوات في كل طبقة، أين نرمز لهذه الأخيرة بالرموز التالية: a و b و c، وبالتالي مابين طبقتي ذرات الألومنيوم طبقة من ذرات الأكسجين (الشكل 1-5)، ولتمثيل الخلية البنوية لأوكسيد الألمنيوم نأخذ سبع طبقات من ذرات الأكسجين

ونمثلها حسب التسلسل AaBbAcBaAbBcA [31]. تقدر الكثافة النظرية للألومينا ألفا ب  $3.9852\text{g/cm}^3$  والتي تم حسابها انطلاقا من أبعادها البلورية.



الشكل 1-5 المستوى القاعدي لبنية الألومين- $\alpha$  [32].

### 1.2.9.1. بعض خصائص الألومين- $\alpha$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

يتميز الألومين- $\alpha$  بمجموعة من الخصائص الفيزيائية والحرارية والميكانيكية المهمة يلخصها الجدول 5.1

الجدول 1-5 بعض خصائص الألومين -  $\alpha$  [33].

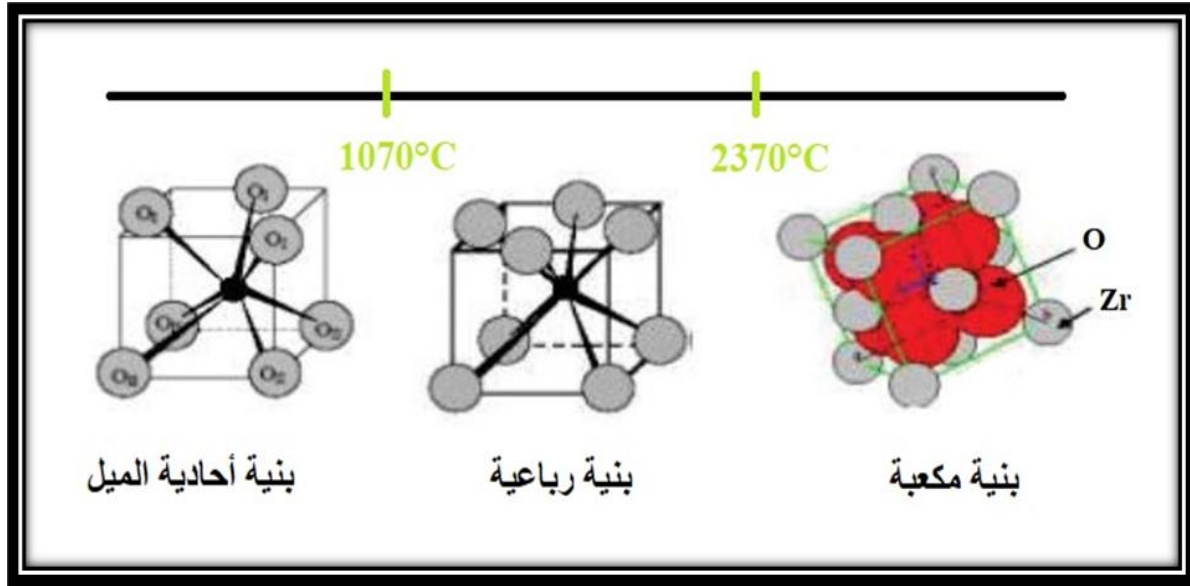
الخاصية	القيمة
الصلادة	6
الكثافة الحجمية ( $\text{g/cm}^3$ )	3.98
معامل بواسون	0.3
مقاومة الانحناء (MPa)	من 550 إلى 600
المتانة ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	3
الحرارة النوعية (J/Kg C)	750
الناقلية الحرارية (W/m C)	40 (20°C), 18 (300°C), 4 (1200°C)
درجة حرارة الذوبان	2050°C

1. 9. 3 أوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ )

يعد أوكسيد الزركونيوم من أكثر المواد الخزفية التي جرت عليها الأبحاث، وهو مسحوق ثقيل أبيض اللون عديم الرائحة، يستخدم في الطب وفي مستحضرات التجميل كمزيل للرائحة، ومثبتاً للصبغات ومادة حرارية، ويستخدم كذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية وأنواع خاصة من الزجاج كما يستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل للماس رخيص الثمن، يوجد في الطبيعة كفلز على شكل بلورات من سيليكات الزركونيوم ( $ZrSiO_4$ ) والذي يتم إرجاعه للحصول على أوكسيد الزركونيوم [34].

## 1. 9. 3. 1. البنية البلورية لأوكسيد الزركونيوم

لأوكسيد الزركونيوم بنية أحادية الميل ( $Monoclinic$ ) وهذا في درجة حرارة الغرفة ويبقى مستقراً إلى غاية  $1170^\circ C$ ، و يحدث بعدها تحول للبنية إلى النظام البلوري الرباعي ( $Tetragonal$ ) وعند الرفع من درجة الحرارة إلى أكثر من  $2370^\circ C$  ( الشكل 1-6 ) تتحول إلى النظام البلوري المكعب ( $Cubique$ ) وهذا حتى درجة حرارة انصهاره عند  $2680^\circ C$ . تم إضافة العديد من الأكاسيد الأخرى إلى أوكسيد الزركونيوم وذلك من أجل تثبيت الأطوار الرباعية والمكعبة مثل أكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) وأوكسيد الإتريوم الثلاثي ( $Y_2O_3$ ) ، وأوكسيد الكالسيوم ( $CaO$ ) وأوكسيد السيريوم الثلاثي ( $Ce_2O_3$ ) بالإضافة إلى أكاسيد أخرى [35]. يمتاز أوكسيد المغنيزيوم المكعب بناقلية حرارية ضعيفة جداً، لهذا يتم استخدامه على شكل طلاء الحاجز الحراري ( $Thermal\ barrier\ coating$ ) في المحركات النفاثة والمحركات التي تعمل عند درجات حرارة عالية جداً .



الشكل 1-6 بلورات أكسيد الزركونيوم عند درجات حرارة مختلفة [36].

### 1. 6. 2.3. بعض خصائص أكسيد الزركونيوم

يتميز أكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub> بمجموعة من الخصائص الفيزيائية والحرارية والميكانيكية المهمة

نلخصها في الجدول 1-6

الجدول 1-6 بعض خصائص أكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub>.

الخاصية	القيمة
الصلادة	8 إلى 8.5
مقاومة الشد (MPa)	150
معامل يونغ (GPa)	200
درجة الانصهار (°C)	2680
درجة التبخر (°C)	3730
الناقلية الحرارية (cal/cm.s.°C)	
- عند 200°C	0.0047
- عند 550°C	0.0044
- عند 750°C	0.0042
الذوبانية في الماء	غير قابل للذوبان في الماء

## 1. 6. 2. 3. بعض استخدامات أكسيد الزركونيوم

يتمتع أكسيد الزركونيوم بالقوة والصلابة ومقاومة التآكل كما انه مقاوم للأحماض والقلويات كما أنه يمكنه تحمل درجات الحرارة العالية ولفترات طويلة حتى تحت الضغط الميكانيكي الشديد، فأحد التطبيقات الجديدة له صناعة المقصات والسكاكين حيث يمكن هندسة خزف الزركونيا لإنتاج شفرات حادة للغاية وأصلب من الحديد بكثير كما أنها لا تصدأ. كما تم إنتاج مقصات وسكاكين عالية الأداء للاستخدام اليومي، وهي أيضًا مطلوبة بشدة من قبل غواصي أعماق البحار الذين يحتاجون إلى شفرات حادة لا تتآكل في البيئات البحرية. نتيجة لقوتها وصلابتها وخصائصها الأخرى، يتم استخدام خزف الزركونيا في مجموعة كبيرة من التطبيقات الصناعية التي تشمل مكونات المحرك، وأدوات القطع عالية السرعة، وبطانات مقاومة للحرارة في الأفران، وحاويات للمعادن المنصهرة والدروع الحرارية للفضاء والمركبات. يستخدم أكسيد الزركونيوم أيضًا في طب الأسنان لتتويج الأسنان بسبب توافقه الحيوي وقوته ومظهره [37]. من الاستخدامات الحديثة لأوكسيد الزركونيوم ما قامت به شركة آبل بوضع براءة اختراع له وذلك في مجال تغليف أجهزة الهاتف المحمول بمادة الزركونيا . حيث أن استعمال السيراميك المصنوع من الزركونيا بدلا من أغلفة الألمنيوم يحسن من انتقال أمواج الراديو دون الحاجة لاستخدام هوائي خارجي بل يكون داخل الجهاز [38].

- [1] W Kingery, H Bowen and D Uhlmann, Grain growth sintering and vitrification, Introduction to Ceramics, 1976. 2: p. 448–515.
- [2] JH Chesters, Refractories–production and properties, Iron and Steel Institute, London,1973: p553
- [3] M Chaupai, Technique de l'ingénieur. 1996.
- [4] JL Chermant, Les céramiques thermomécaniques,1989: Presses du CNRS
- [5] DW Richerson , Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design, 2005:CRC press.
- [6] J. Philbert, " Recueil de communication ", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2–16, (1985).
- [7] F. Bouzerara, "Porous ceramic supports membranes prepared from Kaolin and mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie ,pp1–171. (2005).
- [8] G. ALIPRANDI, " Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. Septima, Paris, P.238–260 (1979).
- [9] J. M DORLOT, J. P BAILON et J. MASOUNAVE," des matériaux ", Ed. E'col Poly, Montréal, p. 385–405 (1986).
- [10] D.W.Richerson ," Modern Ceramic Engineering", Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
- [11] A. Zenikhri, " Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin ( $DD_3$ ) et  $CaCO_3$ " Thèse de doctorat, Université, de Constantine, Algérie (2015).
- [12] M.Chaupai, " Technique de L'ingénieur ", A.2010, P.1–9(1996).
- [13] Q Yin, B Zhu and H Zeng , Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics.,2010: Springer Science & Business Media.
- [14] M labidi , Etude du comportement en frottement et usure des matériaux céramiques  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$ , These Magister, Université Badji Mokhtar– Annaba ,(2008).

- [15] J Eckert, L Schultz, and K Urban, Formation of quasicrystals by mechanical alloying. Applied physics letters, 1989. **55**(2): p. 117–119
- [16] H Belhouchet, Elaboration Et Characterisation D'un Composite A Dispersoides A Base D'alumine Et De Zircon, These Doctorat En Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, (2008)
- [17] H Kimura, Process design for solid state amorphization in high–energy ball milling. in Solid State Phenomena. Trans Tech Publ, 1990. **8**: p. 47–60.
- [18] E Gaffet, and G Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, in Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. 2004, American Scientific Publishers Stevenson Ranch, calif, USA. p. 91–129.
- [19] Z Spârchez and I Chicinas. Powder Manufacturing–Processing: Method for Minimising the Powders Contamination During the Ball Milling Process. in European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. 2005. The European Powder Metallurgy Association.
- [20] R Riedel and IW Chen, Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties.2011: John Wiley and Sons.
- [21] A. Vatain, " Manuel et Sédimentologie ", Edi. Technip, (1967).
- [22] C. A.Jouenne "Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux» ; édition septima, Paris, 2001.
- [23] B.Mansour,conditions de dépôt de diatomite messéniennes en contexte de plat de forme carbonatée d'après l'étude des assemblages de diatomée exemple :djebel mardjajou université es–senia Oran,1998.
- [24] Khaldi Khadidja, thèse de Doctorat , Elimination de polluants en milieu aqueux par matériaux aluminosilicates d'origine algérienne : diatomite et diatomite activée, Université USTO Oran 2019.
- [25] S.Saint Martin,G.Conesa ,J.P. Saint Martin.(2003) ;signification pléo–écologique des assemblages de diatomées du messénien dans le bassin de mellila –Nadore ,Revue de Micropaléontologie 46(2003)161–190.
- [26] H.E.G.M. Bakr, Diatomite: its characterization, modifications and applications Asian J. Mater. Sci., 2 (3.) (2010), pp. 121–136



- [27] M.M. Ghobara, A. Mohamed, Diatomite in Use: Nature, Modifications, Commercial Applications and Prospective Trends Scrivener Publishing LLC, Beverly, CA, USA (2019), pp. 471–509,
- [28] Fayçal Aouadja, Ferhat Bouzerara, Cetin Meric Guvenc, Mustafa M. Demir, Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2021,
- [29] Rapport BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières)
- [30] N Louet, Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine–alpha ultra pure. 2003, Thèse de doctorat , Insa de Lyon.
- [31] Y Joran , Elaboration et caractérisation de composites dispersoides ternaires base alumine zircone a vocation thermomécanique. 1991,Villeurbanne, Insa.
- [32] W Lee and K. Lagerlof, Structural and electron diffraction data for sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Microscopy Research and Technique, 1985. 2(3): p. 247–258.
- [33] B Hadj, Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile: Application au cas d'une céramique de type alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Université Ferhat Abbas de Sétif 1.
- [34] C Piconi and G Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, 1999. 20(1): p. 1–25
- [35] L. Kunal P. Panos "Complete arch implant rehabilitation using subtractive rapid prototyping and porcelain fused to zirconia prosthesis: A clinical report". The Journal of Prosthetic Dentistry 100 (3). (2008).165–172.
- [36] RH Hannink, PM Kelly, and BC Muddle, Transformation toughening in zirconia containing ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2000. 83(3): p. 461–487.
- [37] AppleInsider Staff , Apple seeks patent on radio–transparent zirconia CE casings ,Thursday, November 30, 2006
- [38] IBMEM–La séparation membranaire Germany (2006).

## الفصل الثاني

### عموميات حول المرشحات

## 1. II مقدمة

ظهرت أول أغشية ترشيح دقيق تجارية في مطلع القرن في ألمانيا مصنوعة من بوليمرات عضوية مصممة خصيصًا لخصائصها شبه النفوذة. حوالي عام 1930 قام William.J. Elford على وجه الخصوص بعمل مهم في صب أغشية أسيتات السليلوز والنترات التي مكنته من حل معظم المشكلات النظرية المرتبطة بالترشيح الفائق ورغم ذلك لم تسمح المواد الجديدة وتقنيات التصنيع الجديدة حتى الستينيات بظهور أغشية عضوية متجانسة ذات مقاومة أفضل. بدأ تطوير الأغشية غير العضوية في نفس الوقت في فرنسا (مفوضية الطاقة الذرية) والولايات المتحدة (يونيون كاربايد) مع تطوير أغشية مخصصة للصناعة النووية لفصل نظائر اليورانيوم [1]. في عام 1980، بدأت الشركة الفرنسية SFEC (TECH-SEP) في إنتاج أغشية الكربوسب Carbosep غير العضوية، بناءً على تصميم دعائم الكربون الأنبوبية الكبيرة التي يتم ترسيب طبقة رقيقة مسامية من  $ZrO_2$  عليها. ثم ظهرت بعد ذلك العديد من الأغشية غير العضوية. وكان أكثرها استخدامًا هي الألومينا والزركونيا والزرجاج والمعادن على شكل أنابيب أو أقراص أو ألياف مجوفة. تميزت أغشية السيراميك، على الرغم من تكلفتها العالية، بعمرها الطويل واستقرارها الكيميائي والميكانيكي والحراري. ولتحسين القوة الميكانيكية لهذه الأغشية، التي تتكون من غشاء رقيق جدًا، استخدمت الدعائم أو المساند الأنبوبية المسامية كدعم ميكانيكي عالي النفاذية [2].

انتشر استخدام أنظمة الأغشية في معالجة المياه وتحليلتها في ستينيات القرن الماضي وتطور مع الوقت حيث تنوعت التطبيقات التي تستخدم فيها تكنولوجيا الأغشية حتى أصبحت في الوقت الحاضر التقنية الواعدة في مجال تطهير وإنتاج المياه الصالحة للشرب، ولكن رغم ذلك يبقى الأشكال الأساسي هو ظاهرة انسداد مسامات هذه الأغشية أثناء عمليات الترشيح، مما يقلل من إنتاجية هذه الأغشية ويزيد في تكاليف استهلاك الطاقة وعمليات التنظيف، لذلك فقد اهتم العديد من الباحثين بكيفية التغلب على هذه المشاكل،

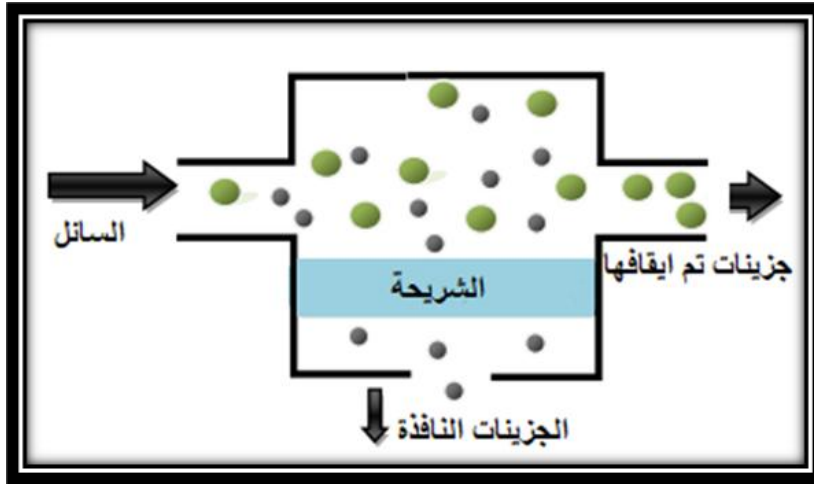
وعلى سبيل الذكر تم اجراء العديد من الدراسات التي تناولت نمط الجريان حيث توصلوا إلى أن استبدال الترشيح المماسي بدل الترشيح المباشر ( الجبهي ) لتجنب الانسداد السريع لمسامات الشرائح. تركز دراستنا في هذا الفصل على تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل، بنيتها وكذلك شكلها، كما يتم التطرق إلى تطبيقاتها في مجال معالجة المياه ومبدأ عملها وكذلك بعض خواصها.

## 2.11 تعريف الترشيح

الترشيح أو التصفية هو عملية فصل الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة في سائل وذلك باستخدام غشائي مسامي انتقائي يمنع مرور هذه الجزيئات في حين يسمح بمرور باقي جزيئات السائل، تعد عملية الترشيح عملية مهمة لفصل المواد ذات التركيب الكيميائي المختلف أو التركيب الفيزيائي المختلف [3]، ويهدف الترشيح للحصول على سوائل نقية، ذات جودة عالية خلال فترة زمنية قصيرة وبأقل تكلفة ممكنة، ولديه العديد من التطبيقات المختلفة مثل معالجة المياه، الصناعات الكيميائية والصيدلانية، والتكنولوجية الحيوية، صناعة الأغذية والمشروبات... إلخ

## 3.11 تعريف الغشاء أو الشريحة

الشريحة عبارة عن سطح مادي رقيق جدا شبه نفوذ (ذو سمك من رتبة الميكرون أو بعض عشرات الميكرون)، يفصل بين وسطين ويعمل كحاجز نشط أو سلبي لنقل المواد بين هاذين الوسطين بانتقائية بحيث تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة بحيث تسمح بمرور منتظم للمادة عبرها بمعنى إذا كانت المادة تحتوي على جزيئات مختلفة فإنها تقوم بإيقاف بعض الجزيئات وتسمح بمرور جزيئات أخرى (الشكل II - 1) [3]. يمكن أن تكون الشريحة عبارة عن طبقة بيولوجية أو طبقة محضرة من مواد عضوية أو غير عضوية (معدنية أو خزفية).



الشكل II - 1 رسم توضيحي لشريحة.

#### II.4 تصنيف الأغشية

يتم تصنيف الشرائح والأغشية المتواجدة في الوقت الحالي حسب آلية الفصل أو حسب طبيعتها الكيميائية أو حسب بنيتها أو حسب طريقة تحضيرها.

#### II.4.1 تصنيف الأغشية حسب آلية الفصل

تعتبر آلية الفصل في الأغشية (الشرائح) معقدة وغير معروفة بشكل دقيق نتيجة تعدد واختلاف العوامل المؤثرة في عملية الفصل باستخدام الشرائح، نذكر منها على سبيل المثال تصادم الجزيئات مع جدران مسامات الشريحة، الانتشار داخل مسامات الشريحة أو مادة الشريحة، قوى السطح الدافعة أو الجاذبة وبالأخص قوى التدافع الكهربائي ..... إلخ [4]. وهي أصناف عديدة من بينها:

#### II.4.1.1 الأغشية المسامية

عبارة عن حاجز مسامي يقوم بعملية فصل انتقائية حيث يعمل على توقيف جسيمات معينة في حين يسمح بمرور جسيمات أخرى وذلك تحت تأثير فرق الضغط بين الوسطين أو نتيجة تدرج في التركيز أو الجهد .... إلخ [4].

تستخدم الأغشية المسامية في العديد من عمليات الفصل والتركيز وتستخدم في صناعات مختلفة في مجالات مثل الترشيح الدقيق (MF)، والترشيح الفائق (UF)، والترشيح النانوي (NF)، لتركيز أو فصل عدة مركبات عن الماء أو السوائل الأخرى في مجالات متنوعة مثل الغذاء والمنسوجات، الصيدلة، الكيماويات أو الصناعات الجلدية [5]. وكذلك في تطبيقات البيئة والطاقة في عمليات المعالجة أو الفصل للغاز والبخار والماء [5].

من أهم أنظمة الترشيح (الجدول II-1) كما ذكرنا سابقا هناك:

#### II. 1.1.1.4 الترشيح الدقيق أو الميكروني (Microfiltration).

الترشيح الدقيق هو تقنية لفصل المادي للعناصر. تستخدم أغشية الترشيح بقطر مسامي يتراوح بين 0.1 و 10 ميكرومتر. وبالتالي، فإن الترشيح الدقيق يزيل المواد العالقة والطحالب الدقيقة والبكتيريا الموجودة في السائل. يستخدم الترشيح الدقيق للمعالجة المسبقة للمياه ومعالجتها، والقضاء على البكتيريا والطحالب والجسيمات الصلبة في سوائل الطعام (الحليب والزيت) ولتطهير النفايات السائلة. بالمقارنة مع أنواع أخرى من تكنولوجيات الأغشية، فإن الترشيح الدقيق أقل استخداما في الوقت الحاضر [6].

#### II. 2.1.1.4 الترشيح الفائق (Ultrafiltration).

الترشيح الفائق هو تقنية لفصل العناصر الموجودة في السائل. تستخدم أغشية شبه منفذة يتراوح قطر مسامها بين 0.001 و 0.1 ميكرومتر. وبالتالي، فإن هذه الأغشية تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل الماء والأملاح وتوقف الجزيئات الكبيرة، ولا سيما البروتينات والفيروسات، ولكن أيضًا الجزيئات الأكبر التي تقلت من الترشيح الدقيق: بعض الطحالب والبكتيريا، والجراثيم، وحبوب اللقاح ... إلخ. ينتج الترشيح الفائق سائلاً صافياً خالياً من مسببات الأمراض من ناحية، لذلك تُستخدم هذه التقنية لمعالجة المياه الملوثة والنفايات السائلة، ولكن أيضًا لترشيح الدم وتصفية سوائل الطعام (عصير الفاكهة) وتركيز الحليب لإنتاج الجبن [7-8].

### II. 3.1.1.4 الترشيح النانومتري (Nanofiltration)

الترشيح النانوي هو تقنية لفصل العناصر الموجودة في السائل. تستخدم أغشية شبه منفذة يتراوح قطر مسامها بين 0.001 و 0.01 ميكرومتر. تزيل هذه التقنية عوامل التلوين والأيونات متعددة التكافؤ (المعادن الثقيلة) والملوثات العضوية الدقيقة (المبيدات الحشرية) والنترات. من أهم تطبيقاتها إزالة العناصر المعدنية من الماء، وبالتالي إزالة لونه و الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية [7-8].

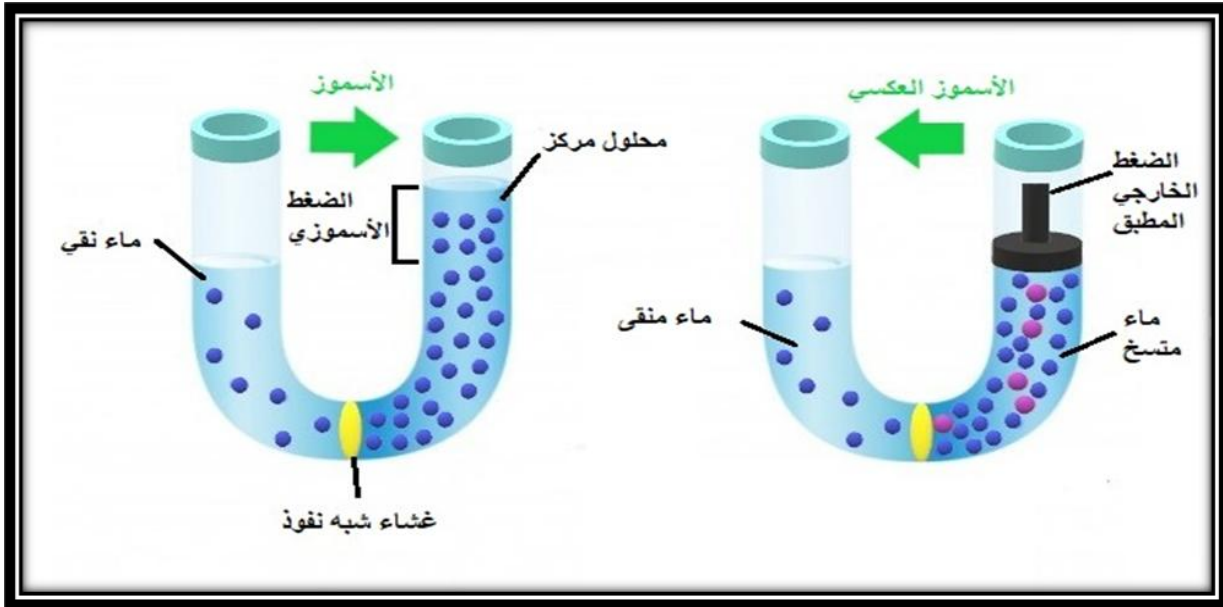
### II. 2.1.4. الأغشية المنعدمة المسامية (التناضح العكسي Osomose inverse)

التناضح العكسي هو نظام لتنقية المياه المحتوية على مواد منحلة بواسطة نظام ترشيح يسمح فقط لجزيئات الماء بالمرور. يحدث التناضح عندما يتوازن سائلين يفصل بينهما غشاء شبه نافذ ويحتويان على تركيزات مختلفة (ملح على سبيل المثال) وبالتالي يصبح تركيز الملح في الجزئين متكافئاً. هناك تناضح عكسي (الشكل III-2) عندما نجبر هذه العملية على عكس اتجاهها وذلك بتطبيق ضغط عالي، حيث تمر جزيئات الماء فقط عبر غشاء تتعدم به المسامات عدا فراغات البنية البلورية. أغشية الأسموز العكسي كثيفة ولها عتبة قص في حدود 300 Dalton [9]. تحضر هذه الأغشية غالباً من مواد عضوية و تمتاز بدرجة انتقاء عالية و نفاذية ضعيفة، تعتمد آلية الفصل فيها على ظاهرة الانتشار، تستخدم هذه الأغشية في العديد من المجالات من بينها تحلية مياه البحر. مياه التناضح العكسي نقية وبالتالي تتطلب إعادة التعدين للاستهلاك اليومي.

الجدول II-1 بعض خصائص أنظمة الترشيح [9].

أنظمة الترشيح	صنف الغشاء	أصل الانتقائية	ضغط التشغيل	المواد المحتجزة
الترشيح الدقيق (MF)	مسامي	حجم الجسيمات أو الجزيئات	تدرج الضغط $0,1 < DP < 5 \text{ bars}$	المواد الصلبة المعلقة الصغيرة جدا ، بعض المواد الغروانية ، أغلب أنواع البكتيريا
الترشيح الفائق (UF)	مسامي	حجم الجسيمات أو الجزيئات	تدرج الضغط $1 < DP < 10 \text{ bars}$	المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي أكبر من 1000 ، الفيروسات ، البكتيريا ، الغروانيات
الترشيح النانوي (NF)	مسامي	حجم الجسيمات أو الجزيئات	تدرج الضغط $10 < DP < 40 \text{ bars}$	المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي أكبر من 300 ، بعض المواد الصلبة المنحلة، مواد أخرى
التناضح العكسي (RO)	صلب	إختلاف الذوبانية وظاهرة الإنتشار	تدرج الضغط $30 < DP < 100 \text{ bars}$	المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي أكبر من 100 ، الشوارد





الشكل II - 2 مبدأ الأسموز والأسموز العكسي.

METER MICRON	$1 \times 10^{-3}$ 0.001	$1 \times 10^{-6}$ 0.01	$1 \times 10^{-7}$ 0.1	$1 \times 10^{-6}$ 1.0	$1 \times 10^{-5}$ 10	$1 \times 10^{-4}$ 100	$1 \times 10^{-3}$ 1000
SEPARATION PROCESS	Reverse Osmosis (RO)	Ultrafiltration (UF)				Particle Filtration	
		Nanofiltration (NF)		Microfiltration (MF)			
RELATIVE SIZE OF MATERIALS	Atom Radius	Aqueous Salt	Carbon Black	Paint Pigment	Red Blood Cell	Pollen	Granular Activated Carbon
	Metal Ion	Synthetic Dye	Virus		Bacteria	Human Hair	Anthracite
	Molecular Diameter		Endotoxin Pyrogen		Giardia Cysts		IX Resin
		Herbicide	Colloidal Silica	Asbestos		Cryptosporidium	Mist
		Pesticide		Tobacco Smoke		Ground Talcum Power	Drizzle-Rain
				Latex Emulsion			

الشكل II-3 تصنيف الأغشية إنطلاقاً من أحجام الجزيئات المرشحة.

II. 5 أهم تطبيقات الترشيح بواسطة الشرائح

هناك مجال واسع من التطبيقات الصناعية للترشيح بواسطة الأغشية، يمكن تلخيصها في الجدول II-2.

الجدول II-2 أهم مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الأغشية [10-12].

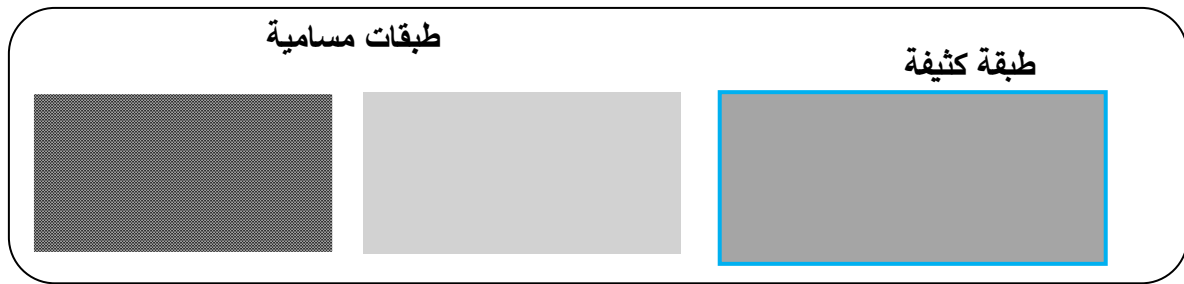
القطاع الصناعي	مجال التطبيق	الترشيح الدقيق	الترشيح الفائق	الترشيح النانوي	الأسموز العكسي
حماية البيئة	- معالجة مياه المجاري والمدابع	X	X	X	X
	- إزالة اللون من الماء			X	X
	- إزالة الصبغيات		X		
	- فصل الغرويات	X	X	X	
التغذية	- تركيز عصير الفواكه	X	X		X
	- استخلاص الخمائر	X			
	- تركيز بعض منتجات الحليب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

## II. 2.5 تصنيف الأغشية حسب بنيتها

تصنف الأغشية الرقيقة من النحية البنيوية إلى ثلاث أصناف رئيسية وهي الأغشية المتناظرة أو المتجانسة، الأغشية غير المتناظرة، الأغشية المركبة و الأغشية الليفية المجوفة.

### II. 1.2.5 الأغشية المتناظرة (المتجانسة)

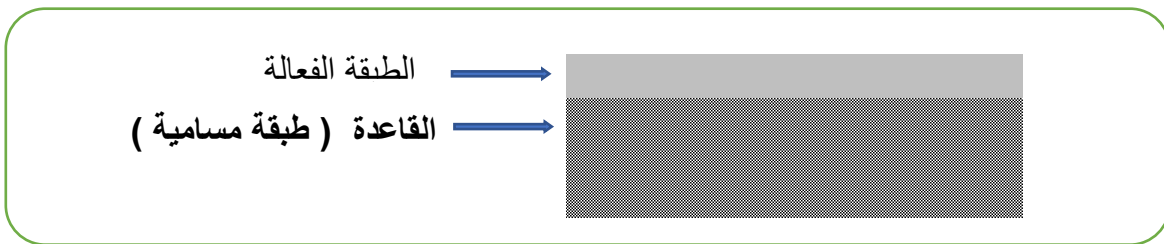
تمتاز ببنية موحدة حيث تتكون من طبقة واحدة وهي في غالبها عبارة عن طبقات عضوية وتستخدم في التنقية الدقيقة عادة [11]. (الشكل II-4).



الشكل II-4 مخطط يوضح بنية الشرائح المتناظرة [11].

### II. 2.2.5 الأغشية غير المتناظرة (محضرة من مادة واحدة)

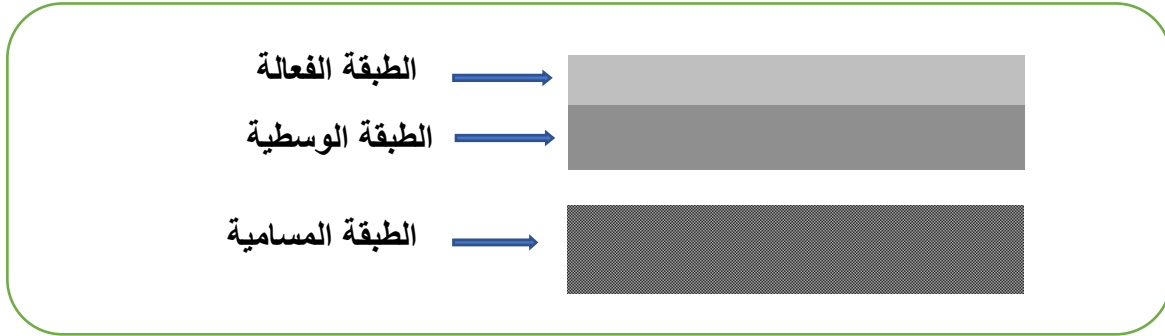
تتألف من طبقتين أو أكثر محضرة من نفس المادة، موضوعتين فوق بعضهما البعض. الطبقة العلوية أو الطبقة الفعالة سمكها رقيق جدا ( $0.1-10\mu\text{m}$ ) و الطبقة السفلية سمكها أكبر ( $100-200\mu\text{m}$ ) ومساميتها عالية (الشكل II-5)، تتحكم الطبقة الفعالة في خصائص الترشيح (النفاذية ، الانتقائية ... إلخ) في هذا النوع من الأغشية [11].



الشكل II-5 شريحة ذات بنية غير متناظرة [11].

### II. 3.2.5 الأغشية المركبة (محضرة من مواد مختلفة)

تتألف من طبقتين على الأقل محضرتين من مادتين مختلفتين، الطبقة العلوية الفعالة موضوعة على مسند ذو نفاذية ومسامية عاليتين (الشكل II -6)، يمتاز المسند بخصائص ميكانيكية جيدة في حين تمتاز الطبقة الفعالة بانتقائية جيدة. [13].



الشكل II -6 شريحة ذات بنية مركبة [13].

### II. 3.2.5 الأغشية الليفية المجوفة

تتألف من طبقات غير متناظرة تتوضع في أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين 50 و 1000  $\mu\text{m}$  والداخلي بين 25 و 800  $\mu\text{m}$  [14]. وتحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية وتوضع الطبقات والطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب وذلك حسب الحاجة والتطبيق.

### II. 3.5 تصنيف الأغشية حسب شكلها

تصنف الأغشية حسب الشكل التي تم صناعتها عليه إلى ثلاث أصناف رئيسية:

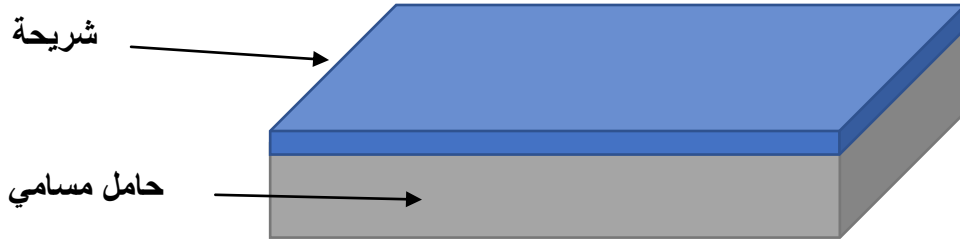
1- الأغشية المستوية

2- الأغشية الحلزونية

3- الأغشية الأنبوبية

### 1.3.5. II الأغشية المستوية

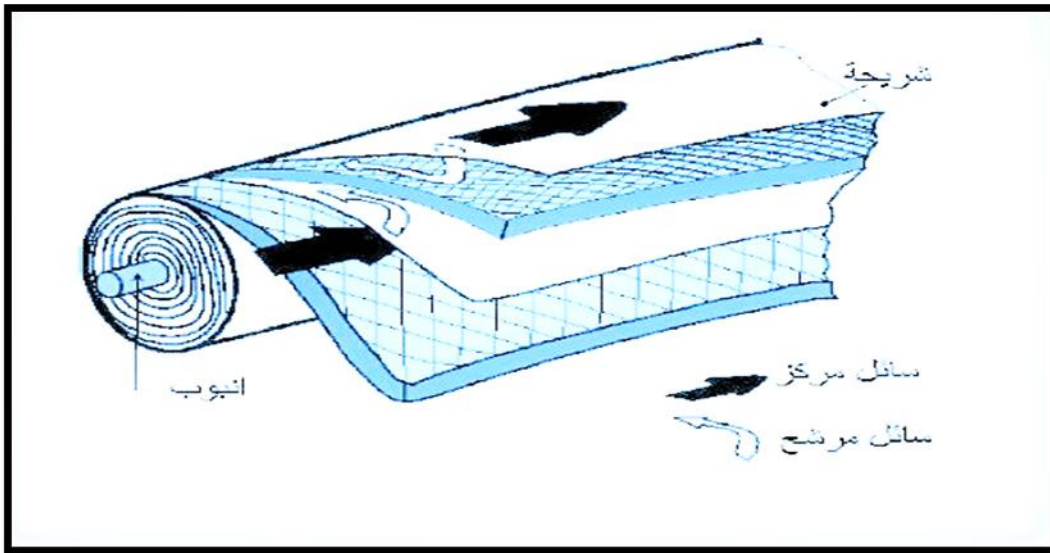
يعد هذا النوع من الأغشية (الشكل II -7) أبسط الأشكال وأقدمها وتكون على شكل صفيحة واحدة مستوية أو بعدة طبقات.



الشكل II -7 شريحة مستوية [15].

### 2.3.5. II الأغشية الحلزونية

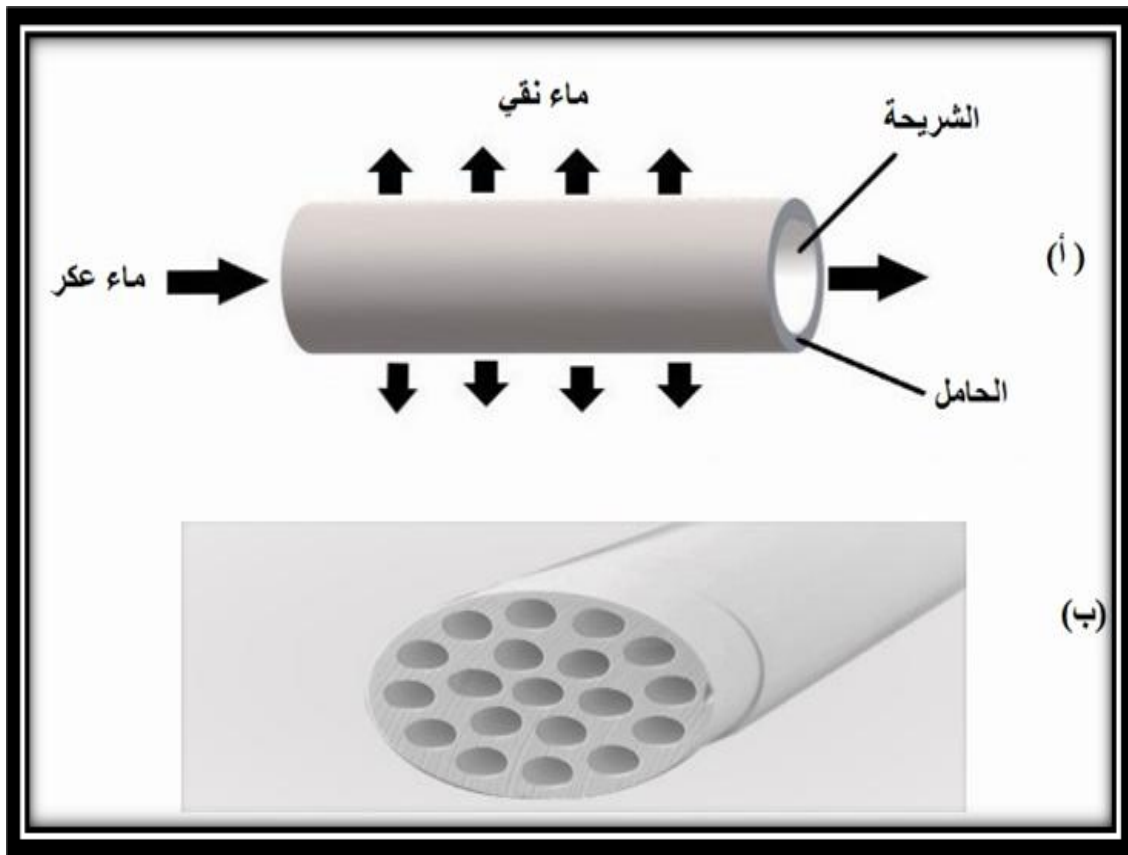
تتألف هذه الأغشية من عدة طبقات رقيقة مستوية يتم لفها حول أنبوب به فتحات تسمح بنفاد المادة المرشحة (الشكل II-8). توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع [16].



الشكل II -8 شريحة حلزونية [16].

### II. 3.3.5 الأغشية الأنبوبية

تتألف هذه الأغشية من حامل أنبوبي يتميز بمسامية ونفاذية عاليتين توضع عليه طبقة أو عدة طبقات شبه نفوذة، قد يكون الحامل أحادي القناة أو متعدد القنوات [14-16]. (الشكل II -9)، يتم اختيار ابعاد الحامل حسب الحاجة، وإن كان الأبعاد الصغيرة تقلل من كلفته الإنتاجية ومن استهلاك الطاقة.



الشكل II -9 شرائح ذات شكل أنبوبي (أ) أحادي القناة ، (ب) متعدد القنوات [14-16].

### II. 4.3.5 الأغشية الليفية

تتألف من مجموعة كبيرة من الأنابيب تشبه الألياف تتميز بصغر قطرها الذي يتراوح من بضعة أعشار الميكرن إلى بضعة مليمترات [14]. تلعب هذه الأنابيب الليفية دور الحامل والشريحة في نفس الوقت (الشكل II -10) ويبين الجدول II-3 من حيث المحاسن والمساوئ مختلف أشكال المرشحات.



الشكل II -10 نموذج لأغشية أنبوبية ليفية

الجدول II-3 مقارنة بين مختلف أشكال المرشحات من حيث المحاسن والمساوئ [14].

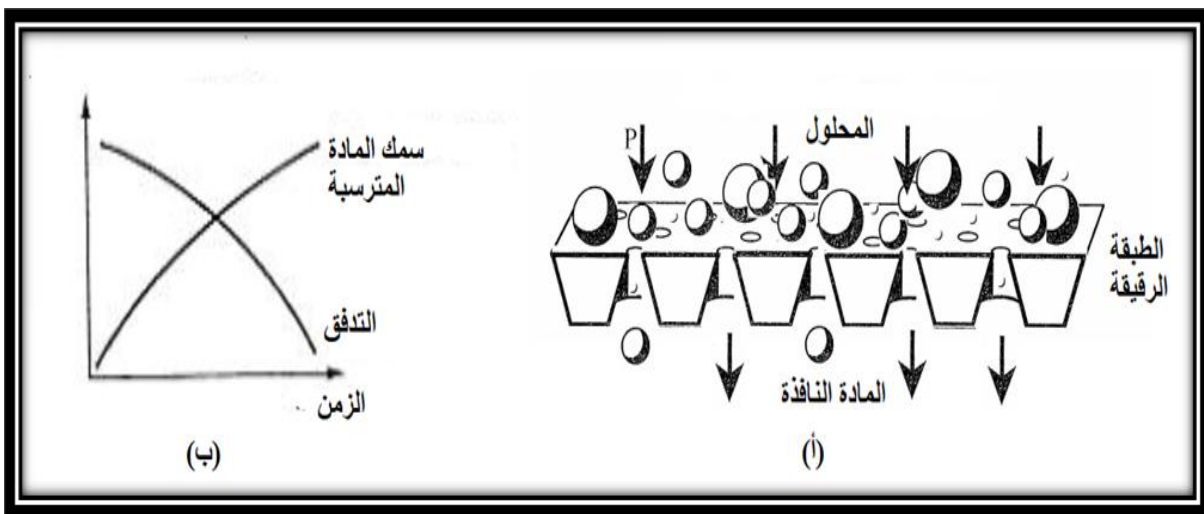
الشكل	المحاسن	المساوئ
أنبوبية	- سهولة التنظيف - سهولة استبدال أحد الأنابيب في حالة إصابته	- حجم ميت - ثمنها مرتفع - صعوبة وصل الأنابيب ببعضها
مستوية	- سهولة الصنع والتركيب	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة كبيرة جدا
حلزونية	- ثمنها منخفض -تشغل حيزا صغيرا	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة -عملية التنظيف صعبة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

## 6.11 أنماط الترشيح

هناك نوعان رئيسيان هما الترشيح المباشر (الجبهي) والترشيح العرضي (المماسي)، الميزة الأساسية للترشيح العرضي مقارنة بالترشيح المباشر هو ظاهرة انسداد الفراغات حيث يحد من تراكم الجزيئات ويقلل من ظاهرة انسدادها.

### 1.6.11 الترشيح الجبهي (المباشر) (Filtration frontale)

يعرف بالترشيح التقليدي حيث يتم إجراء الترشيح عموديا على سطح الشريحة ( الشكل 11-11 أ)، ليمر المحلول عبر المرشح في نفس الاتجاه تحت تأثير الضغط المطبق، فيحتفظ الغشاء بجميع الجزيئات المحبوسة على سطحه مشكلة طبقة من الترسبات غير مرغوب فيها لأنها تعيق مرور السائل وتخفيض من نسبة النفاذية، هذا النمط من الترشيح يحتاج بشكل مستمر لتنظيف متسلسل ( تعاقب الترشيح - إجراءات التنظيف ) مما جعله محدود الاستعمال في المجال الصناعي، لكنه يستخدم بكثرة في المخابر، نتيجة بساطة تركيبته حيث لا توجد حاجة لإعادة تدوير السائل المراد ترشيحه. فلا توجد ضرورة لتوفير مضخة، بل مجرد وجود مصدر ضغط هيدروستاتيكي لتوفير القوة المحركة اللازمة لعملية الترشيح.

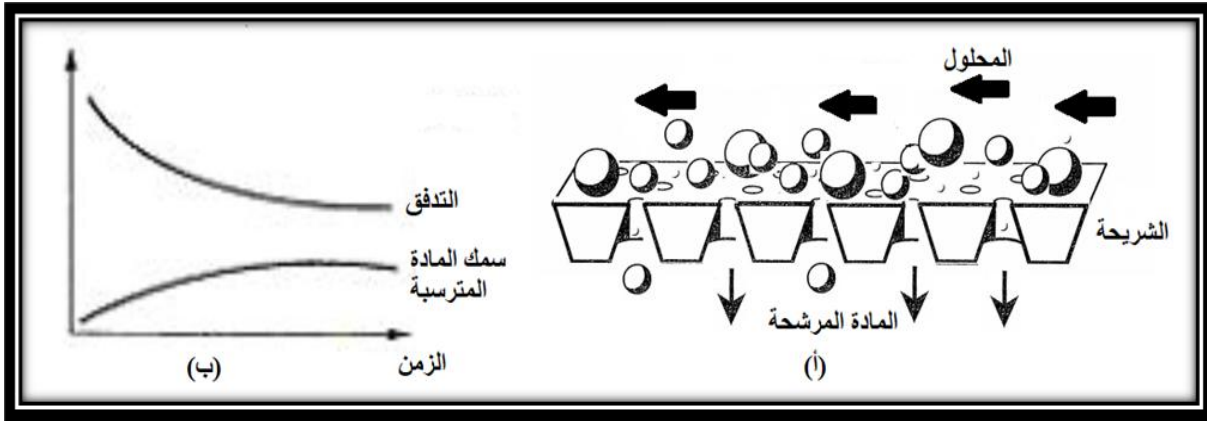


الشكل 11-11 أ - نموذج توضيحي لنمط الترشيح الجبهي. ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الشريحة [17].



## 2.6.11 الترشيح العرضي (Filtration tangentielle)

في هذا النمط من الترشيح يجري السائل على سطح الشريحة بشكل مماسي، بفعل الضغط المطبق تجري الجزيئات المحجوزة مع السائل مما يمنع من تراكمها على سطح الشريحة ويقلل من مشكلة انسداد المسامات ( الشكل 11-12 أ)، في هذا النوع يتم ترشيح المحلول بصفة متواصلة من خلال تدويره مما يقلل من عمليات التنظيف وهو يستخدم كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية النانومترية و الأسموز العكسي.



الشكل 11-12 أ - نموذج توضيحي لنمط الترشيح العرضي. ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الشريحة [17].

## 7.11 أهم طرق تحضير الأغشية ودراساتها

تطورت الأغشية بشكل متسارع خلال العشر السنوات الأخيرة، حيث انتشر استخدامها في العديد من الميادين المختلفة منها على الخصوص معالجة المياه [18]. الأغشية وباعتبارها طبقات رقيقة لا تتحمل الضغط المطبق بين طرفيها فهي توضع فوق حامل يضمن لها القوة الميكانيكية [19]. المواد الخزفية مثل (  $TiO_2$ ،  $SiO_2$ ،  $SiC$ ،  $Al_2O_3$  ) يمكن استعمالها في تحضير الحوامل، كما يمكن تحضير الشرائح كذلك منها، وذلك لأنها تمتلك العديد من الخصائص منها مقاومتها الميكانيكية الجيدة، صلابتها العالية، استقرارها الكيميائي ومقاومتها للأوساط الحامضية والقاعدية وكذلك إمكانية استخدامها في درجات حرارة

عالية ولكن رغم كل ميزاتھا الإيجابية، يبقى ثمنھا المرتفع هو المشكلة وهذا ما دفع بالباحثين للبحث عن بدائل من مواد خام رخيصة [20]. المرشحات الخزفية تتألف من حامل (مسند) مسامي توضع عليه شريحة أو مجموعة من الشرائح، هذه الحوامل أو المساند يمكن تحضيرها بعدة طرق وسنتطرق فيما يلي لأهم طريقتين مستعملتين في ذلك.

## 7.11. طريقة الاستخراج (البثق)

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع وفي عدة ميادين صناعية، ويعود ذلك للعديد من الميزات والتي أهمها

- الحصول على مساند خزفية ذات كثافة عالية و منتظمة.

- الحصول على مساند خزفية ذات شكل هندسي معقد ومقطع منتظم.

- إنتاج مساند خزفية كبيرة وبكلفة منخفضة [20].

في هذه الطريقة يتم التعامل مع عجينة خزفية محضرة مسبقا من خلال وضعها في جهاز الاستخراج ذو

فتحة معدة للحصول على الأبعاد والشكل المطلوبين (الشكل II -13).



الشكل II-13 جهاز الاستخراج (البثق).

و تمر عملية تحضير الحوامل الخزفية باستعمال طريقة الاستخراج عبر مجموعة من المراحل تتمثل في:

**1- تحضير المسحوق الجاف**

يتم تحضير مساحيق المواد الأولية من أجل الحصول على مساحيق لها حجم حبيبات محدد ثم تضاف لها مواد عضوية صلبة (مسحوقة) والتي تكون بقيم جد محددة، وهذا للحصول على توزيع متجانس لجميع المكونات (العناصر).

**2- الخليط المميّه**

يتم إضافة الماء إلي المسحوق الجاف على مراحل متتالية، وبكميات مضبوطة حتى الحصول على تبليل متجانس للمسحوق.

**3- العجن**

بعد تميّه الخليط ، يتم بعد ذلك عجنه لمدة زمنية كافية حتى الحصول على عجينة متماسكة ذات تجانس مقبول للمكونات.

**4- طور الاستقرار**

بعد العجن تحفظ العجينة في وسط رطب، وهذا ما يسمح بانتشار الماء و المواد العضوية، و ضمان الحصول على أفضل تجانس.

**5- الاستخراج (البثق)**

قبل القيام بعملية الاستخراج يتم التخلص من كل الغازات الموجودة في العجينة، وهذا لمنع تشكل الفجوات والتي تقلل من الخصائص الميكانيكية للحوامل الخزفية ، تتم عملية الاستخراج بتطبيق ضغط على العجينة في اتجاه يؤدي إلي الحصول على المساند الخزفية ذات الشكل المرغوب فيه، ومن أجل الحصول على مساند خزفية بمواصفات جيدة يجب إيلاء العناية اللازمة لكل المراحل السابقة.

## 6- التجفيف

عند استخراج المساند الخزفية تكون رخوة جدا، ولهذا يجب وضعها لتجف في الهواء الطلق، مما يسمح بخروج الماء تدريجيا، حتى تتصلب القطعة الخزفية بالشكل الذي استخرجت عليه، يفضل تجفيفها بشكل دوراني بحيث تجف من كل الجهات بشكل متجانس وهذا يمنع حدوث تشوه لها خلال هذه المرحلة.

## 7- المعالجة الحرارية

من أجل الحصول على مساند خزفية ذات خصائص ميكانيكية جيدة يجب معالجتها حراريا، في بداية المعالجة الحرارية تزال الإضافات العضوية، و درجات حرارة إزالتها تحدد بواسطة التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي وبارتفاع درجة الحرارة تتم عملية التليد التي تؤدي إلى تماسك حبيبات المادة، مع حدوث تغير في الأطوار، وتحدد درجة حرارة اللازمة للتليد غالبا بدلالة: التقلص و حجم الفراغات وكذلك قطر الفراغات في المساند الخزفية المنتجة.

## 7.2.11 طريقة الطرد المركزي

في هذه الطريقة يتم التعامل مع مسحوق للمادة الأولية تم تشتيته في الماء وتحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة وينتج عن ذلك حامل أنبوبي الشكل (الشكل 11-14).

تتميز هذه الطريقة مقارنة مع طريقة الاستخراج بكون نوعية العينات المحضرة منها:

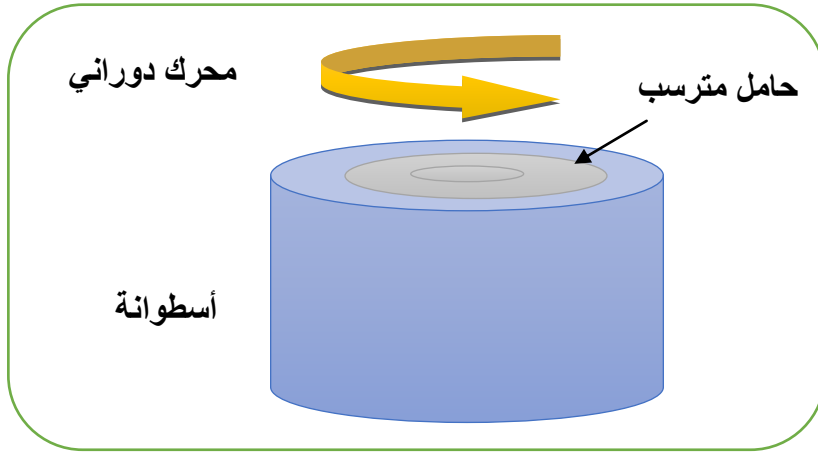
- سطح الحامل أملس وناعم جدا [20].

- مجال توزيع الفراغات في الحامل ضيق جدا [21].

هذين الخاصيتين لهما أهمية كبيرة فنوعية سطح الحامل تساعد في التحكم في سمك الشريحة. والسمك له

علاقة مباشرة بالنفذية فكلما قل السمك ازدادت النفذية وبالتالي ارتفع مردود المرشح. أما مجال توزيع

الفراغات فكلما كان ضيقا سمح بتحديد وبدقة نوعية الجزيئات التي يمكن فصلها [21].



الشكل II -14 مبدأ عمل جهاز الطرد المركزي.

## 7. II. 2. طريقة تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب

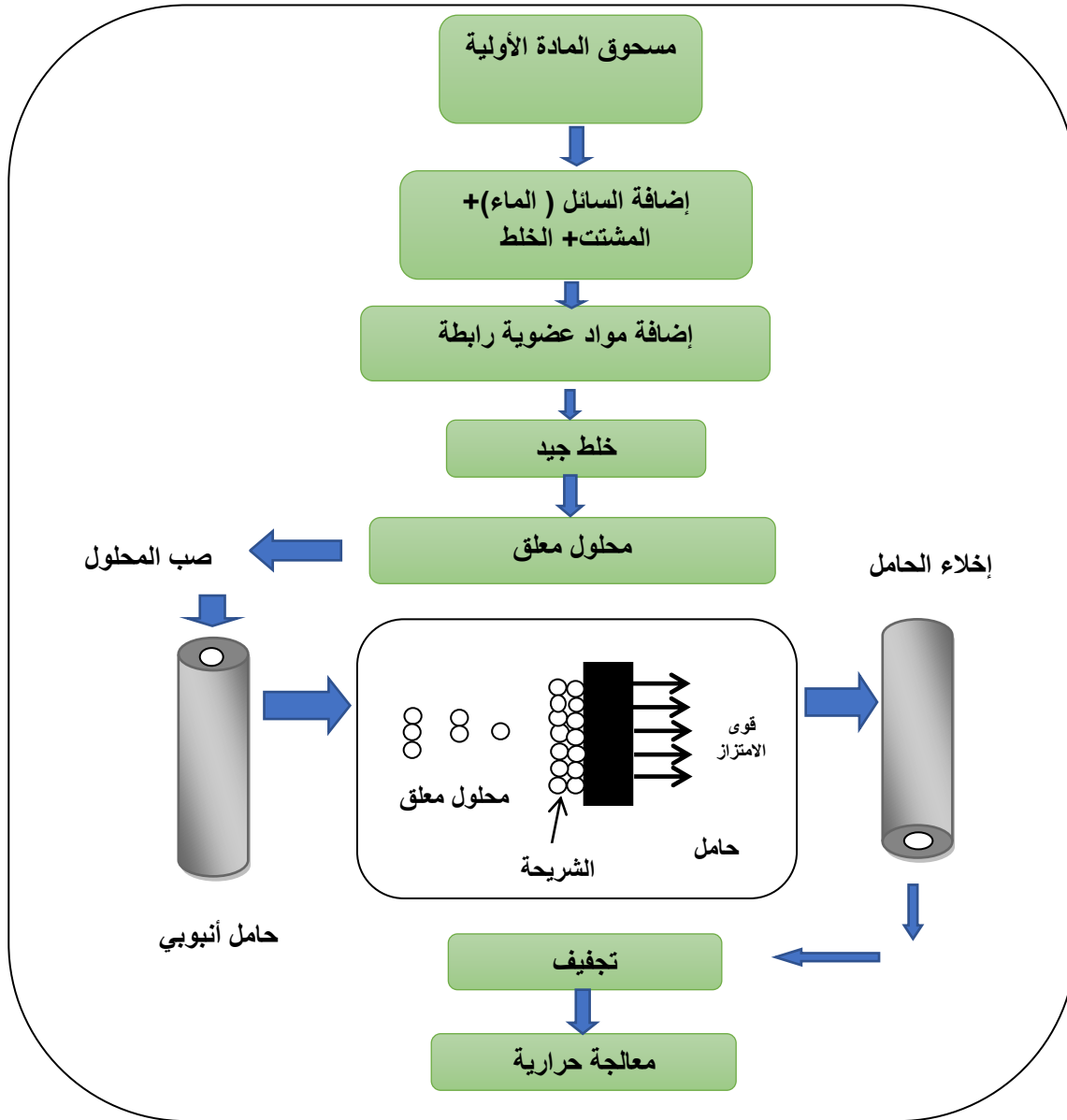
تستخدم طريقة الصب منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية وذلك لتحضير قطع معقدة الشكل. أما في مجال صناعة المرشحات فتستخدم هذه التقنية لوضع شرائح أو عدة شرائح (بضع ميكرونات) على سطح

حامل مسامي [21]. تمر هذه العملية بعدة مراحل والتي يلخصها الشكل II-15

أولاً: يتم تحضير محلول معلق. وذلك بتشتيت المادة الأولية في الماء ثم إضافة مواد عضوية (مادة رابطة، مادة ملدنة)

ثانياً: صب المحلول في مسند مسامي هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية وهذا يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح المسند وتشكيل الشريحة.

ثالثاً: إخلاء المسند من المحلول وذلك عند الحصول على السمك المناسب للشريحة الذي يزداد مع زيادة الزمن وأخيراً يوضع المرشح (المسند + الشريحة) في درجة حرارة عادية ليجف ببطء ثم يعالج حرارياً.



الشكل II -15 أهم مراحل تحضير الشريحة [16].

## 7.11 بعض الخصائص الأساسية والمميزة للمرشحات

## 7.11.1 المسامية وطريقة حسابها

لدراسة المسامية في المرشحات يستعمل جهاز معد خصيصا لهذا العمل هو جهاز قياس المسامات الزئبقي (mercury porosimetry) ، هذه التقنية تسمح لنا بمعرفة المسامية في العينات وكذلك متوسط قطر المسامات ونمط توزيع هذه المسامات في العينة، يعتمد مبدأ عمل الجهاز على خاصية الزئبق فهو لا يبيل المواد المتصل بها ، فإذا وضعت عينة مسامية داخل وعاء يحتوي على كمية من الزئبق فإنه لا يتوغل في مساماتها إلا إذا تم تطبيق ضغط عليه [16].

العلاقة التي تربط الضغط اللازم ببعده المسامات أعطيت من قبل واشبورن Washburn

$$Pr = 2\sigma \cdot \cos\theta$$

حيث  $r$  : يعبر عنه بالأنغشتروم

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

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

بالنسبة لحجم الزئبق الذي توغل في مسامات العينة تتم معرفته بقياس سعة مكثفة عمود الزئبق في

$$Vp \left( \frac{\text{mm}^3}{g} \right) = 10.18 (\sum \Delta C/m)$$

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

$m$  : تمثل كتلة العينة.

## 7.11. 2. النفاذية

يتم الحصول على قيمة النفاذية بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي المرشح

$$A = \frac{\phi}{\Delta P} \dots \dots \dots 1$$

ويعرف التدفق  $\phi$  على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح  $V$  ومساحة سطح الشريح  $S$ .

$$\phi = \frac{V}{S} \dots \dots \dots 2$$

بتعويض العلاقة 1 في 2 نجد :

$$A = \frac{V}{\Delta P \cdot S}$$

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

الدالة:

$$\phi = f(\Delta P)$$

## 7.11. 3. تأثير درجة الحرارة في النفاذية

على اعتبار أن درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير في بنية الشريحة فإن النفاذية في الشريحة تتناسب

عكسيا مع لزوجة السائل المرشح [21]. إذا اعتبرنا أن السائل المرشح هو الماء، فإنه مع ارتفاع درجة

الحرارة تنخفض لزوجته وبالمقابل تزداد نفاذيته.

$$A_{T_1} \cdot \eta_{T_1} = A_{T_2} \cdot \eta_{T_2}$$

## 7.11. 4. درجة الإنتقائية ( نسبة التوقيف )

الانتقائية في شريحة معينة لمادة عنصر ما تعرف على أساس كمية المادة (حبيبات، جزيئات، أملاح

....) التي لم تسمح تلك الشريحة بمرورها وتعرف بالمعامل  $TR$ .

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

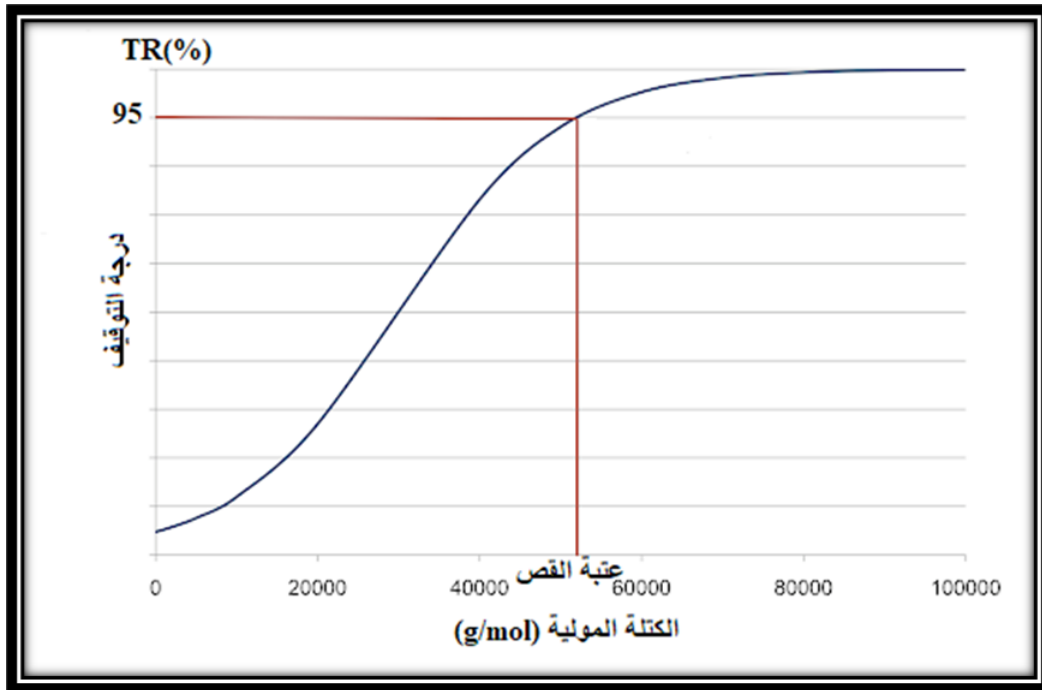
$C_0$  : التركيز الابتدائي للعنصر في المحلول



$C_p$  : تركيز العنصر في المحلول المرشح (النافذ من الغشاء).

### 5. 7. II عتبة القص (SC)

يتم تعريف عتبة القص على أنها الكتلة المولية الحرجة لأصغر الجزيئات التي يمنع الغشاء مرورها بنسبة تفوق 95% ، هذا المفهوم يخص شرائح التنقية الميكرونية الفائقة (UF) ويميزها عن باقي الأغشية ويعبر عن إحدى خواصها ولها علاقة مباشرة بأبعاد مسامات الشريحة ولكن هناك عوامل أخرى مؤثرة منها شكل وأبعاد وشحنة الجزيئات المرشحة بالإضافة إلى ضغط الترشيح [21]. فعتبة القص تعتبر معيارا مهما ولكنه ليس صارما علميا تماما ويستعمل كثيرا للتمييز بين الشرائح. تقاس عتبة القص بالجرام / مول أو الدالتون ( $1\text{Da} = 1\text{g/mole}$ ) كما يوضحه الشكل III -17.



الشكل II -16 تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجزيئات. [21].

## 6. 7. II مقاومة شريحة

تعرف المقاومة الهيدروليكية لشريحة ( $R_m$ ) على أنها المقاومة التي تبديها شريحة ما لجريان المرشح من خلالها وهي مقلوب النفاذية. [21].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \cdot \Delta P}{V}$$

على اعتبار فرضاً أن مسامات الشريحة أسطوانية الشكل ومستقيمة فإن قانون بواسييه Poiseuille يسمح لنا بالتعبير عن المقاومة الهيدروليكية بالعلاقة

$$R_m = \frac{8\delta}{n \cdot \pi \cdot r^4}$$

حيث  $\delta$  : يمثل سمك الشريحة.

$n$  : عدد الفراغات في وحدة السطح.

$r$  : قطر الفراغات.

وبأخذ مقلوب العلاقة السابق نتحصل على علاقة النفاذية [22].

$$A = \frac{n \cdot \pi \cdot r^4}{8\delta}$$

من خلال العلاقة الأخيرة يتبين لنا أن النفاذية تتناسب طردياً مع نسبة وإبعاد مسامات الشريحة وعكسياً مع سمكها.

- [1] C. GUIZARD, F. GARCIA, A. LARBOT, L.COT. Symp First International Conference on inorganic Membranes, Montpellier, 3-6(1989), 405-409.
- [2] S. KHEMAKHEM, R.BEN AMAR, R. BEN HASSEN, A. LARBOT, M. MEDHIOUB, A. BEN SALAH, L.COT, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination 167(2004) 58-63.
- [3] C. Prieur, Industrie Céramique, N° 693, (1976).
- [4] J.Pierre BRUN. " Procédés de séparation par membranes. (Transport Techniques membranaires Application)". MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico, 1-241 (1989).
- [5] Fayçal Aouadja, Ferhat Bouzerara, Cetin Meric Guvenc, Mustafa M. Demir, Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2021,
- [6] T. A Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface "., Thèse doctorat , Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval,. France. (2004).
- [7] J. L branlt, " Memento Technique De L'eau ", Edition du Cinquanteaire, P 176- 220 (1989).
- [8] J. Bertrand et all ." Génie Des Procédés ". TEC.DOC., (p 137-200), Paris (1992).
- [9] A.R Alturkmani, "Membranes Bioreactor Sewage Treatment for Sustainable Effluents Reused" MBR WWTRS,2011
- [10] Tomas. Adrian Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface". Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).
- [11] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).

- [12] Joell Bertrand et all ." Génie De Procédés ". TEC. DOC. Lavoisier, (pp 137–200), Paris (1993).
- [13] A.Larbot. " Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology ". Elsevier, pp 119–139 (1996).
- [14] A. maurel., "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application"., Technique de l'ingénieur. J 2796, P 1–16
- [15] L. M Camacho , L. Dumée, J Zhang, J. Li , M. Duke, J. Gomez and S. Gray. " Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications". Water 2013, 5, 94–196.
- [16] A. Zenikhri, " Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin (DD<sub>3</sub>) et CaCO<sub>3</sub>" Thèse de doctorat, Université, de Constantine, Algérie (2015).
- [17] A. maurel., "Technique séparatives à membranes, Considérations théoriques", Technique de l'ingénieur. J 2790, P 1–24
- [18] IBMEM–La séparation membranaire germany (2006).
- [19] P.M.Biesheuvel, V. Breedveld, A.P. Higler and H. Vewelij. Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. Chemical Engineering Science., 56, 3517–3525 (2001).
- [20] F.bouzerara Thèse de doctat, Université, de Constantine, Algérie (2005).
- [21] J. Mllevalle, J.L. Bersillon, C. Anselme, and P. Aptel, " Membrane Filtration in Drinking Water Treatment: A Case Story" In Influence and Removal of Organics in Drinking Water, Lewis publisher, Chap 2, pp 299–310, (1992)
- [22] M. Lorente–ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez , Comparison of extruded and pressed low–cost ceramic supports for microfiltration membranes J. Eur. Ceram. Soc., 35 (2015), pp. 3681–3691.

## الفصل الثالث

### الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة

#### المستعملة

## مدخل

نتناول في هذا الفصل التطرق للمواد الأولية المستخدمة في تحضير العينات. وإلى أهم تقنيات التحليل والأجهزة المستعملة كما تطرقنا إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة في تحضير المساند والمرشحات، بنوع من التفصيل.

## III. 1 تقنيات التحليل والأجهزة المستعملة

## III. 1.1 التحليل بالأشعة السينية

يعطي التحليل بالأشعة السينية معلومات حول البنية البلورية للعينات وتركيب المواد والأطوار الناتجة عن التفاعلات أثناء المعالجة الحرارية وكذلك التركيب الكيميائي للمساحيق. هناك تقنيتان، الأولى تعرف بتقنية انعراج الأشعة السينية حيث تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج و معرفة الفاصلة ( $d_{hkl}$ ) حسب قانون براغ  $2d\sin\theta=\lambda$  وعليه و بمقارنة معطيات خطوط الانعراج مع قاعدة البيانات (بطاقات A.S.T.M.) يمكن معرفة الطور أو العنصر الموافق لها.

جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل من نوع ULTIMA IV Rigaku والطول الموجي هو

$$\lambda_{CuK\alpha}=1.54093\text{\AA}$$

أما التركيب الكيميائي لمساحيق المواد الأولية فتم تحديده باستخدام الفلورة السينية. والجهاز المستخدم لذلك هو Spectro iQ II X-Lab apparatus.

### III. 2.1. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الكتلتي (TGA)

أثناء المعالجة الحرارية تحدث تحولات طوريه أو تفاعلات كيميائية أو انبعاث للغازات (مثل ثاني أكسيد الكربون أو بخار الماء) تكون مصدرا لامتناس او انبعاث للحرارة [1]. يقوم مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة من العينة أثناء حدوث هذه التحولات أو التفاعلات أو الانبعاثات أو أي تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث او امتصاص للحرارة ويتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة خاملة أخرى تستخدم كشاهد. وهي تظهر على منحنى التحليل على شكل نبضة (أو خط مميز) مقارنة مع منحنى التحليل الحراري لمركب قياسي (تعد المقارنة ضرورية لتمييز وتوضيح التغيرات الحاصلة في العينة).

أما التحليل الحراري الكتلتي فيسمح بدراسة الضياع في كتلة العينة خلال المعالجة الحرارية، وهو يساعد على معرفة درجات الحرارة التي يحدث عندها نقصان في الكتلة وهي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي. حيث يسمحان بتحديد مجالات درجة الحرارة الحساسة التي تحدث عندها التفاعلات والتي يجب أخذ بعض الاحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [2]. الجهاز المستخدم في هذا البحث يمكنه القيام بتحليل مزدوج DSC-TGA وهو من نوع

.DT Q600 TA Instruments

### III. 3.1. المسامية

لتحديد نسبة المسامية ومتوسط قطر الفراغات ونمط توزيع حجم المسام في العينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة تم استخدام جهاز قياس المسام الزئبقي (Mercury intrusion porosimetry) وهو من

نوع: Micromeritics, Model Autopore 9220

### III. 3.1. دراسة بنية العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

استخدم المجهر الإلكتروني الماسح لملاحظة شكل ونمط توزيع حجم حبيبات المساحيق المستعملة. وكذلك لدراسة البنية المجهرية وطبوغرافية العينات [4] وغياب التشوهات في الحوامل والشرائح حيث تم فحص مقطع وسطح العينات وقياس سمك الشريحة (Membrane).

وهناك العديد من الأجهزة استعملت لهذا الغرض FEI QUANTA 250 FEG وكذلك Zeiss Evo

Ma 25 و FEG JEOL JSM 7800F

### III. 4.1. السطح النوعي للمساحيق:

السطح النوعي لمادة معينة هو مجموع مساحة سطوح الحبيبات الموجودة في واحد غرام ويعبر عنه ب  $m^2/g$  أو  $cm^2/g$ . يعتمد السطح النوعي على شكل وأبعاد حبيبات المادة فكلما كانت الحبيبات صغيرة زاد السطح. قياس مساحة السطح النوعي BET لمختلف المساحيق المستخدمة في هذا البحث تمت باستخدام تقنية ادمصاص غاز  $N_2$  عند درجة حرارة 78 K وقد تم استخدام جهاز من نوع: Micromeritics ASAP 2020.

### III. 5.1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء

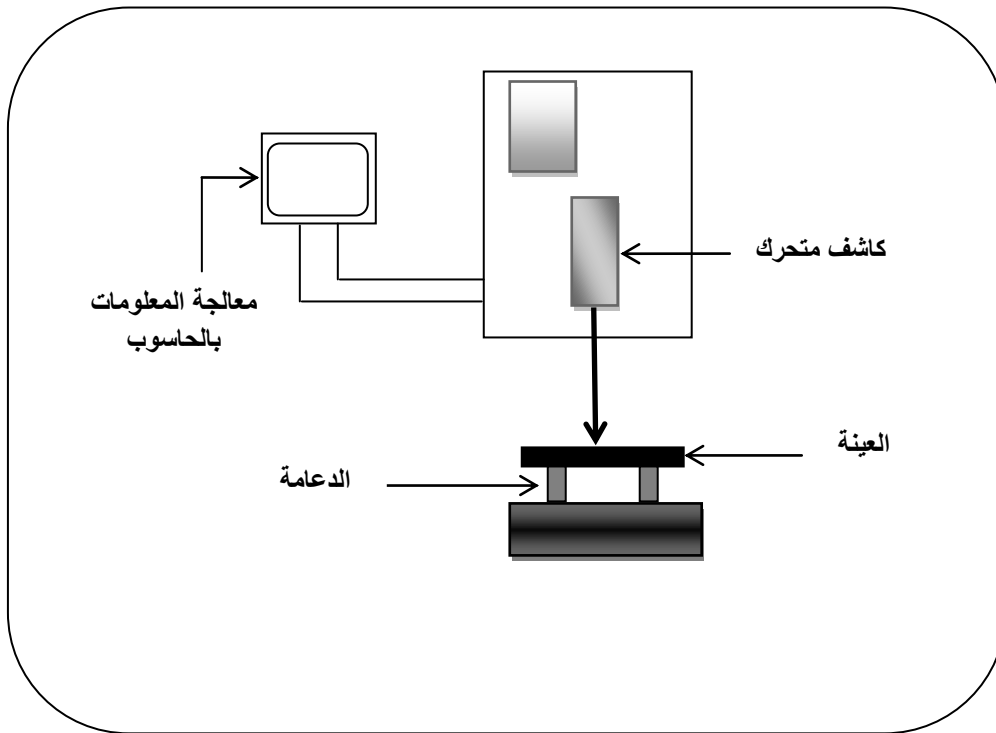
الأشعة تحت الحمراء هي إشعاع كهرومغناطيسي بطول موجي أكبر من الضوء المرئي ولكنه أقصر من الموجات الميكروية أي بين الطول الموجي 400 إلى  $4000\text{ cm}^{-1}$  وهو مجال غني بالمعطيات في الميدان التطبيقي. عندما يكون الطول الموجي (الطاقة) الذي يوفره شعاع الضوء قريباً من طاقة اهتزاز الجزيء، فإن الأخير سيمتص الإشعاع وسيكون هناك انخفاض في كثافة الأشعة المنعكسة أو المنتقلة. الأطوال الموجية التي تمتص العينة عندها الإشعاع هي خصائص المجموعات الكيميائية الموجودة في المادة التي تم تحليلها. عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، تحدث اثاراً لجزيئات المادة



نتيجة لهذه الطاقة الممتصة [3]، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بينها في الجزيء، وتتوقف طول الموجة الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على كتلة الذرات وقوة الروابط المكونة للجزيء. يعتبر التحليل الطيفي لامتناس الأشعة تحت الحمراء IR من بين الطرق الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب الجزيئات دون التأثير على خصائصها.

### III 6.1. اختبار مقاومة الشني

لحساب قيم مقاومة الشني تم تحضير عينات لها شكل متوازي المستطيلات، يتم قياس ابعادها النهائية (الطول والعرض والسمك) بعد المعالجة الحرارية باستخدام القدمة القنوية بدقة 0.01mm. أستخدم جهاز اختبار الشني من نوع Zwick 10KN.



الشكل III - 1 آلية عمل اختبار مقاومة الشني.

### III .7.1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

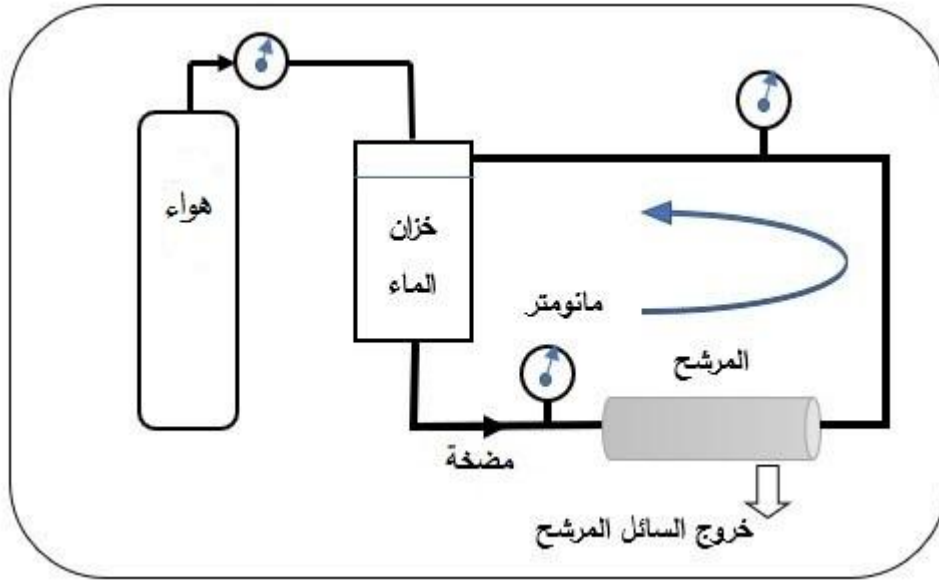
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية هي مطيافية هي نوع من أنواع المطيافيات والتي تصنف تحت مطيافية الامتصاص، والذي يحدث في مجال طيف الأشعة فوق البنفسجية وفي الطيف المرئي. إن الامتصاص أو الانعكاس في المجال المرئي يؤثر على الإحساس باللون الظاهر على المواد الكيميائية، حيث تحدث انتقالات إلكترونية نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي. في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تتعرض الجزيئات إلى أشعة كهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، مما يؤدي إلى تهيج وإثارة إلكترونات التكافؤ ، أي أنها تكتسب طاقة ويحدث لها انتقال إلكتروني ضمن المستويات الطاقة للجزيء. إن طاقة الفوتون التي تمتص لحدوث هذا الانتقال تكون موافقة للفرق الطاقي بين المستويات الطاقة التي يتم فيها الانتقال. تستعمل المطيافية لقياس الامتصاصية أو الكثافة لمحلول كيميائي، حيث أن المحلول يمتص الضوء حسب تركيز المحلول، أي تختلف درجة الامتصاصية باختلاف تركيز المحلول. الجهاز المستعمل من نوع JENWAY -UV-VIS 7315 .

### III .8.1. قياس حجم الحبيبات

تم قياس معدل الحجم الحبيبي للمواد الأولية، باستعمال جهاز من نوع Horiba laser scattering particle size distribution analyser LA 960 يعتمد مبدأ عمل الجهاز على تحليل نمط الانعراج لشعاع الليزر المعدل بواسطة الجسيمات الموجودة في الماء. يقيس كمية الجسيمات وتوزيع حجمها.

### III .9.1. اختبار النفاذية والترشيح

التركيبية المستعملة في اختبار النفاذية والترشيح موضحة في الشكل III -2 أدناه



الشكل III -2 رسم تخطيطي مبسط يوضح التركيبة المستعملة في اختبار النفاذية والترشيح.

### III. 2. المواد الأولية المستخدمة

#### III. 1.2. الدياتوميت

استخدمت مادة الدياتوميت وهي مادة ذات مسامية عالية والغنية بثاني اوكسيد السيليسيوم  $SiO_2$  وبنسبة أقل مادة الكالسيت ( $CaCO_3$ ) كمادة أولية أساسية لتحضير المساند (الحوامل) الخزفية. وكذلك لتحضير الشرائح البيئية (الطبقة الوسطى)، تمتاز بلونها الأبيض المائل للبنى الفاتح، هذه المادة تم الحصول عليها من المؤسسة الوطنية للمنتجات المنجمية غير الحديدية والمواد النافعة (ENOF) وهي في الأصل قادمة من منطقة سيق بولاية معسكر. المادة لونها بني فاتح تتحول نحو الاصفرار بعد معالجتها حرارياً.

#### III. 2.2. أكسيد الألمنيوم

تم استخدام مادة أكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$ ، من أجل إضافتها لمادة الدياتوميت، وذلك من أجل تحسين الخصائص الميكانيكية والرفع من متوسط قطر الفراغات، مادة أكسيد الألمنيوم المستعملة من شركة سيقما ألدريش Sigma Aldrich ، متوسط حجم حبيبات  $9 \mu m$  ، الكتلة المولية لها  $101.96 g/mol$ .

## III 3.2. أوكسيد الزركونيوم

لتحضير الشرائح الميكرونية الدقيقة تم استعمال مادة أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  وهذا لكونها مادة ذات استقرار حراري وكيميائي جيد ، مادة أكسيد الزركونيوم المستخدمة في هذا البحث لها سطح نوعي 13  $m^2/g$  ومتوسط قطر حبيباتها  $0.2\mu m$  . وكتلته الحجمية تقدر ب  $1.2 g/cm^3$  .

## III 4.2. متعدد ثنائي ميثيل السيلوكسان (PDMS)

متعدد ثنائي ميثيل السيلوكسان أو بولي ديمثيل سيلوكسان، يعرف اختصارا ب PDMS ينتمي إلى مجموعة المركبات العضوية المعروفة عادة باسم السيليكون. PDMS هو الأكثر استخداما على نطاق واسع من بين البوليميرات القائمة على السيليكون وهو بصفة عامة خامل ، وغير سام وغير قابل للاشتعال. ويسمى أيضا الميثيكون، وهو واحد من عدة أنواع من زيت السيليكون. مادة PDMS المستعملة من شركة سيلقارد SYLGARD.

## III 5.2. الإضافات

أ- ميتيل سيليلوز Méthylcellulose يضاف بغرض تحسين خواص المرونة وقابلية التشكيل للعجينة الخاصة بالمساند.

ب- المادة المستعملة كمادة رابطة في أغشية الدياتوميت وأغشية  $ZrO_2$  هي هيدروكسيل السيليلوز (HEC) Hydroxyéthyl cellulose وهي مادة قابلة للذوبان في الماء والكحول وتم انتاجها من قبل شركة Fluka biochemica. درجة تفككها تقع في حدود  $250^\circ C$ ، النسبة الوزنية لمادة (HEC) في المحلول المحضر تقدر تركيزه ب 4% .

ج- n -الهكسان (n-hexan) وهو عبارة عن ألكان غير نشط ، ولذا غالبا ما تستخدم كمذيب

خامل في التفاعلات العضوية لأنها غير قطبية . يستعمل كمذيب لمادة PDMS المركزة والنسبة

الوزنية له هي 10% تضاف إلى 90% وزنا من مادة PDMS للحصول على مادة أكثر سيولة.

د- رباعي إيثيل أورثوسيليكاتي (TEOS) هو سائل عديم اللون يتحلل في الماء يستخدم كعامل ربط

وتشابهك في بوليميرات السيليكون (PDMS) .

هـ- ديبوتيلتين ديالورات ويسمى أيضا ثنائي بيوتيل التينديلورات (Dibutyltin dilaurate) يستخدم

كمحفز ومعامل أستره وتقسية لبوليميرات السيليكون (PDMS)، مادة الديبوتيلتين ديالورات

المستعملة من شركة سيلقارد SYLGARD.

### III. 2. طرق التحضير

#### III. 1.2. طريقة تحضير المساند

تم تحضير العينات في خطوات. تتمثل الخطوة الأولى في تحضير العجينة عن طريق خلط الدياتومايت

كمادة خام رئيسية وكميات مختلفة من مساحيق الألومينا. تم تحضير خمس تركيبات مختلفة عن طريق

تغيير الكمية النسبية للألومينا (من 0 إلى 20% بالوزن) كنسب: 100:0، 95:5، 90:10 و 80:20

(بالوزن). تمت تسميتها : A0، A5، A10 وA20، على التوالي. تم خلط مواد البدء مع 4 بالوزن% من

ميثيل سليولوز كمادة رابطة. مع الإضافة التدريجية للماء، تم تعتيق خليط المسحوق للحصول على عجينة

بلاستيكية ذات تجانس عالي والسماح بالتشكيل. تمت إضافة الماء إلى المخاليط بنسبة تتراوح بين 35%

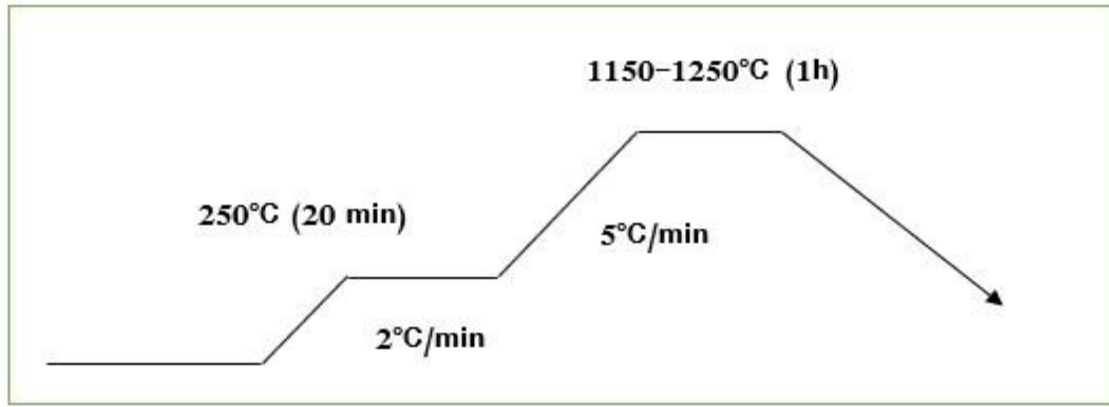
و40% بالوزن للحصول على معجون بلاستيكي يحتوي على نسبة عالية من التجانس

والرطوبة. الخطوة الثانية هي تشكيل مساند الأعشية باستخدام طريقة الاستخراج (البثق) (الشكل III-3 أ).



الشكل III-3 أ - آلة الاستخراج ، ب - مساند أنبوبية ، ج - مساند مستطيلة الشكل.

بعد التجفيف عند درجة حرارة الغرفة، تم تلييد الدعامات (الشكل III-3 ب، ج) عند درجات حرارة تتراوح من 1150 إلى 1250°C لمدة ساعة واحدة. أولاً، يتم تطبيق معدل تسخين 2°C / دقيقة في النطاق 30-250°C؛ بعد ذلك، يتم زيادة معدل التسخين إلى 5°C / دقيقة من 250°C إلى درجة الحرارة المطلوبة (الشكل III-4). تم تشكيل العجينة في شكلين، أنبوبي ومستطيل الشكل. تم استخدام العينات المستطيلة المسطحة للاختبارات الميكانيكية (اختبار الانحناء ثلاثي النقاط). للحصول على التجانس والتجفيف الجيد، قمنا بقص الدعامات الأنبوبية للأطوال المرغوبة في نهاية فوهة جهاز الاستخراج ووضعها على بكرات من الألومنيوم تدور بالتساوي حتى لا تتشوه الأنابيب. الدعامات الأنبوبية لها أقطار داخلية 6 مم و 10 مم خارجية، حيث أن السمك المثالي يتراوح بين 1 و 2 mm [5] بينما يتم اختيار الطول وفقاً لاحتياجاتنا. والشكل III-5 يوضح المراحل المتبعة في عملية تحضير المساند.



الشكل III -4 برنامج المعالجة الحرارية للمساند.

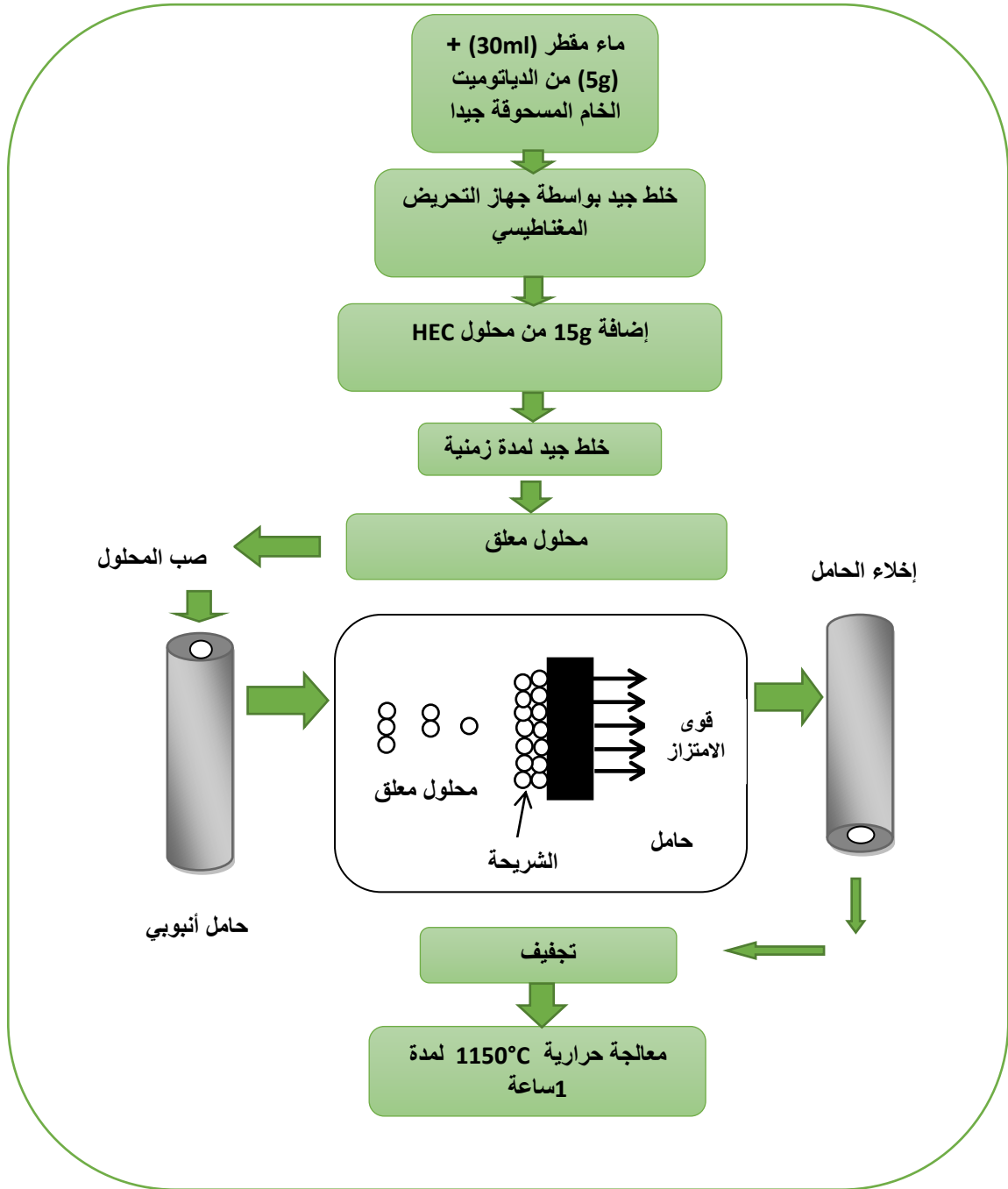


الشكل III -5 مخطط يوضح المراحل المتبعة في عملية تحضير المساند.

## III 2.2. طريقة تحضير الأغشية البينية من الدياتوميت

قبل تحضير الغشاء يتم أولاً تحضير مسحوق الدياتوميت وذلك من خلال غربلة مسحوق الدياتوميت الخام في غربال ذو قطر مسامات  $40\mu\text{m}$ ، بعدها يتم طحن وسحق المسحوق لمدة ساعتين في جهاز السحق الجاف باستخدام كريات من الزركونيا أقطارها حوالي 10 mm وبسرعة 800 دورة / دقيقة، والجهاز المستعمل هو من نوع (micro-broyeur planétaire Pulveristte 7 premium line). بعد تحضير مسحوق الدياتوميت تأتي بعدها عملية تحضير الأغشية. يلخص لنا الشكل III -6 أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الأغشية ، حيث نأخذ 30g او 30ml من الماء المقطر ونضيف له 5g من مسحوق الدياتوميت ، المسحوق لمدة ساعتين لتتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد بوسطة جهاز الخلط بالتحريض المغناطيسي ، ثم نقوم بإضافة 15g من محلول HEC (Hydroxyéthyl cellulose) ، ثم تتم عملية الخلط لمدة 12 ساعة وذلك للحصول على محلول معلق متجانس ، هذا الأخير يتم صبه داخل الأنبوب ( مسند الغشاء) ثم يترك لمدة زمنية تقدر بحوالي 5 دقائق ، بعدها يتم تفريغ هذا الأنبوب ويترك حتى يجف لتتم بعد ذلك معالجته حرارياً عند  $1150^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة .تم اختيار هذه الأخيرة لأنها أقل درجة حرارة تلتصق بها الشريحة بالحامل بشكل جيد، كما انها اقل من درجة حرارة تليد الحامل وهذا حتى لا تتغير بنية الحامل .

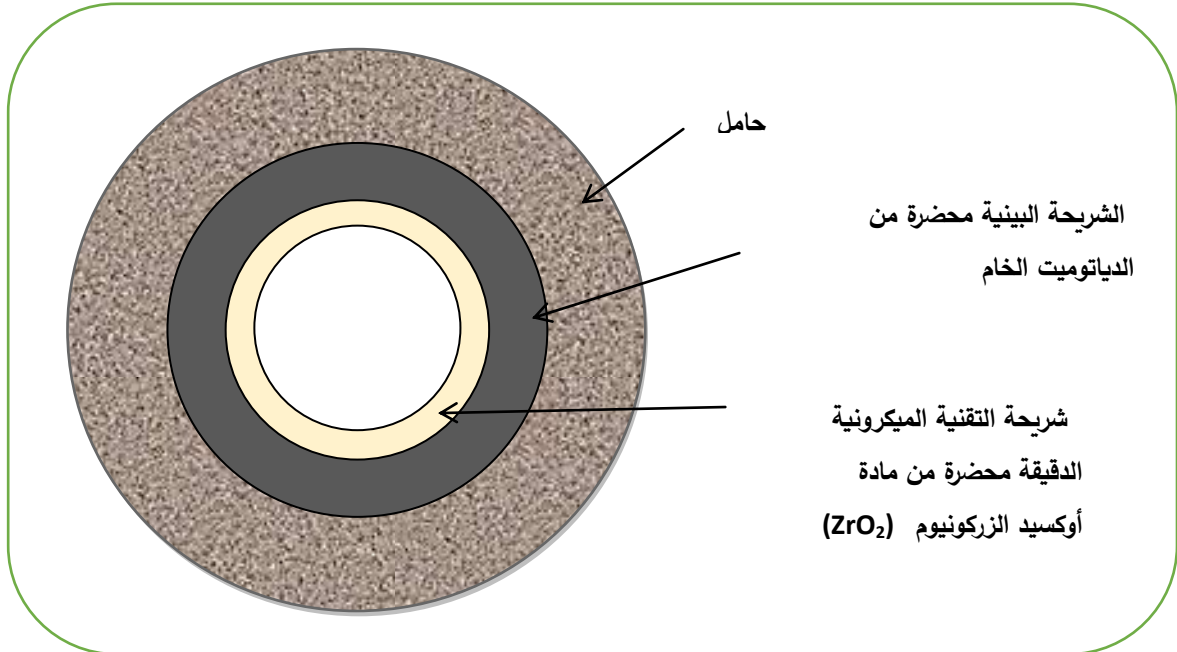




الشكل III -6 أهم مراحل تحضير شريحة الدياتوميت.

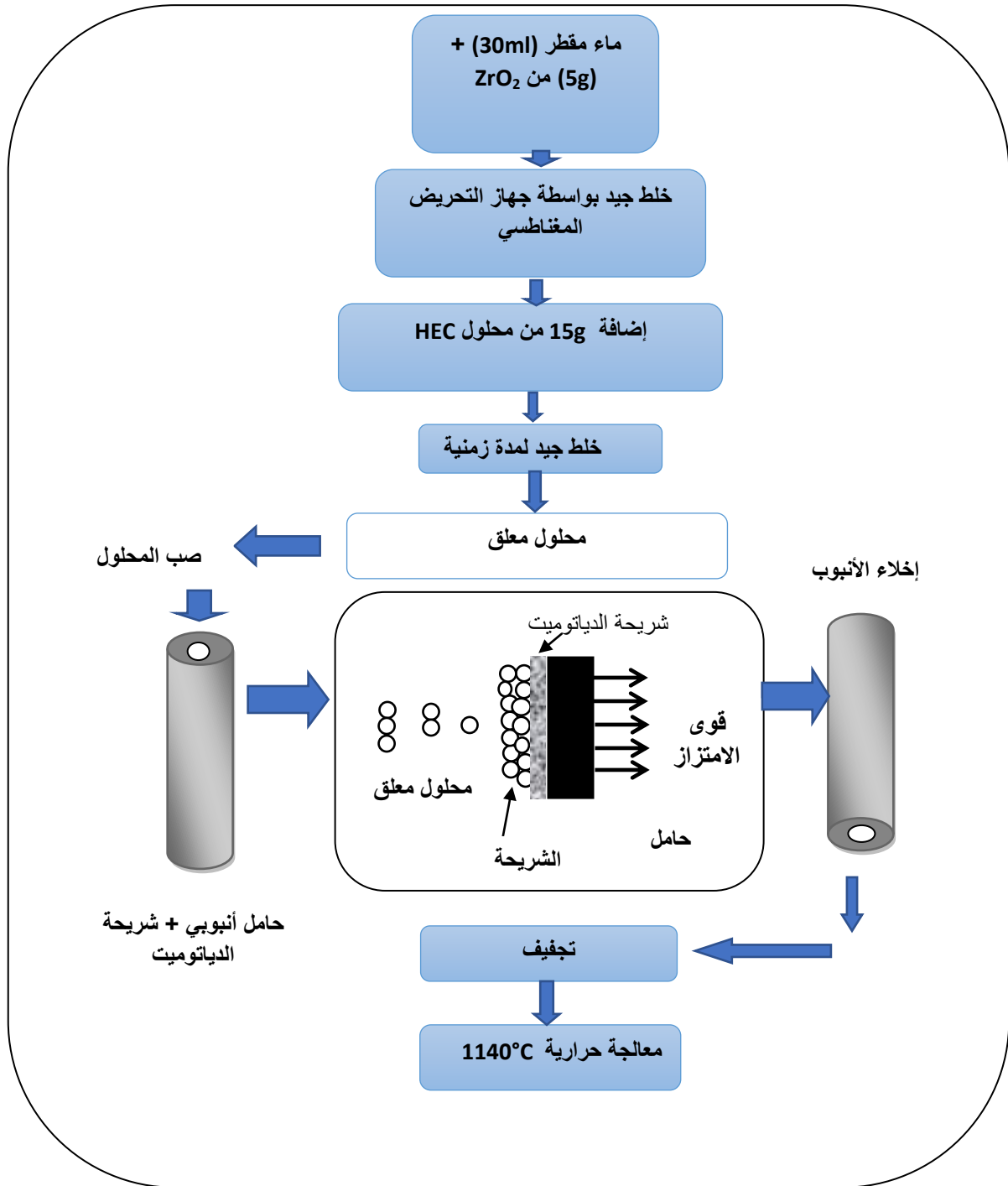
### III 3.2. طريقة تحضير أغشية التصفية الميكرونية الدقيقة من $ZrO_2$

تم وضع شريحة  $ZrO_2$  على شريحة الدياتوميت التي تم تحضيرها سابقا (الشكل III -7).



الشكل III -7 رسم تخطيطي للمرشحات المحضرة

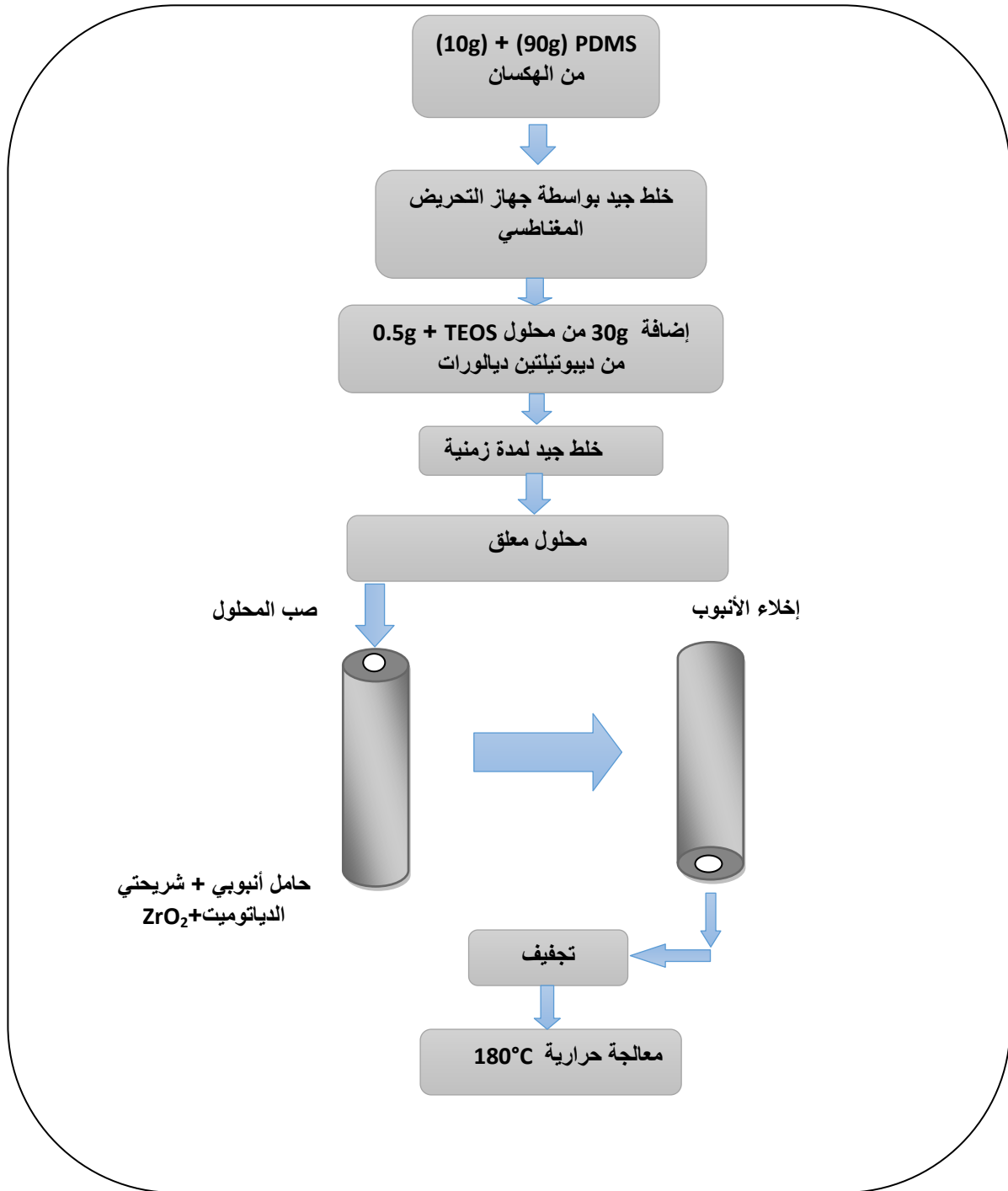
يلخص لنا الشكل III -8 أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير أغشية  $ZrO_2$ . بداية نأخذ 30g أو 30ml من الماء المقطر ونضيف له 5g من مسحوق  $ZrO_2$  ثم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد بواسطة جهاز الخلط بالتحريض المغناطيسي ، ثم نقوم بإضافة 15g من محلول HEC (Hydroxyéthyl cellulose) ، ثم تتم عملية الخلط لمدة 12 ساعة وذلك للحصول على محلول معلق متجانس ، هذا الأخير يتم صبه داخل الأنبوب (المتكون من المسند + غشاء الدياتوميت) ثم يترك لمدة زمنية تقدر بحوالي 5 دقائق ، بعده يتم تفريغ هذا الأنبوب ويترك حتى يجف لتتم بعد ذلك معالجته حراريا عند  $1140^{\circ}C$  لمدة ساعة واحدة .



الشكل III - 8 أهم مراحل تحضير شريحة ZrO<sub>2</sub>.

## III. 4.2. طريقة تحضير الأغشية العضوية (PDMS)

يلخص لنا الشكل III-9 أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير أغشية PDMS ، حيث يتم أولاً إذابة 90g من PDMS في 10g من الهكسان (n-hexan) ونقوم بخلط المزيج جيداً يدوياً لمدة كافية إلى غاية الحصول على محلول متجانس ثم نقوم بإضافة 30g من رباعي إيثيل أورثوسيليكاتي (TEOS) و 0.5g من ديبوتيلتين ديالورات (Dibutyltin dilaurate) بعد ذلك نقوم بخلط المزيج بواسطة جهاز الخلط بالتحريض المغناطيسي لمدة ساعتين [6-7] ، وذلك للحصول على محلول معلق متجانس ، هذا الأخير يتم صبه داخل الأنبوب (المتكون من المسند + غشاء الدياتومييت + غشاء  $ZrO_2$ ) ثم يترك لمدة زمنية تقدر بحوالي دقيقة واحدة ، بعده يتم تفريغ هذا الأنبوب ويترك حتى يجف لتتم بعد ذلك معالجته حرارياً عند  $180^{\circ}C$  لمدة 3 ساعات .



الشكل III - 9 أهم مراحل تحضير شريحة PDMS .

- 
- [1] John A. Dean, The Analytical Chemistry Handbook, New York, McGraw – Hill, 1995 p. 15.1–15.5
- [2] K.Traore, Thèse de Doctorat, " Frittage a' basse température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
- [3] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Willey (2004).
- [4] J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, Ed Wiley (1974).
- [5] A.Larbot., " Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology" . Edited by L.cot , Elsevier, P 119–139 (1996).
- [6] Fenjuan Xiangli, Yiwei Chen, Wanqin Jin, and Nanping Xu , Polydimethylsiloxane (PDMS)/Ceramic Composite Membrane with High Flux for Pervaporation of Ethanol–Water Mixtures, Industrial & Engineering Chemistry Research 2007 46 (7), 2224–2230.
- [7] Gongping Liu, Lin Gan, Sainan Liu, Haoli Zhou, Wang Wei, Wanqin Jin, PDMS/ceramic composite membrane for pervaporation separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) aqueous solutions and its application in intensification of ABE fermentation process, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 86, 2014, 162–172,

## الفصل الرابع

### النتائج ومناقشتها

## الفصل الرابع

### المحور الأول

#### دراسة المواد الأولية



## مدخل

نتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير العينات. حيث نتطرق إلى كل التحاليل التي تم إجرائها على العينات المدروسة، من التحليل الكيميائي، إلى التحليل الحراري التفاضلي والكتلي وكذلك التحليل بالأشعة السينية ونمط توزيع حبيبات المساحيق المستعملة و التحليل بالأشعة تحت الحمراء.

## 1. IV تحليل ودراسة المواد الأولية

المواد الأولية الأساسية المستعملة في البحث هي: مادة الدياتوميت ومادة الألومينا ومادة أكسيد الزركونيوم.

## 1.1. IV مادة الدياتوميت (diatomite)

استخدمت مادة الدياتوميت كمادة أولية أساسية في تحضير المساند وهذا نتيجة توفرها كمادة أولية طبيعية.

## 1.1.1. IV التحليل الكيميائي للدياتوميت

يوضح الجدولين (1- IV) و (2- IV) نتائج التحليل الكيميائي لمادة الدياتوميت (diatomite) الخام والدياتوميت المكلسنة على التوالي حيث تظهر النتائج أن نسب العناصر متقاربة لكليهما مع اختلاف طفيف بينهما، حيث تتكون الدياتوميت أساساً من السيليس ( $\text{SiO}_2$ ) والكالسيت ( $\text{CaO}$ ) مع وجود شوائب من الألومينا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) وأكسيد الحديد ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) وأكسيد المغنيزيوم ( $\text{MgO}$ ).

الجدول IV - 1: التركيب الكيميائي للدياتوميت الخام.

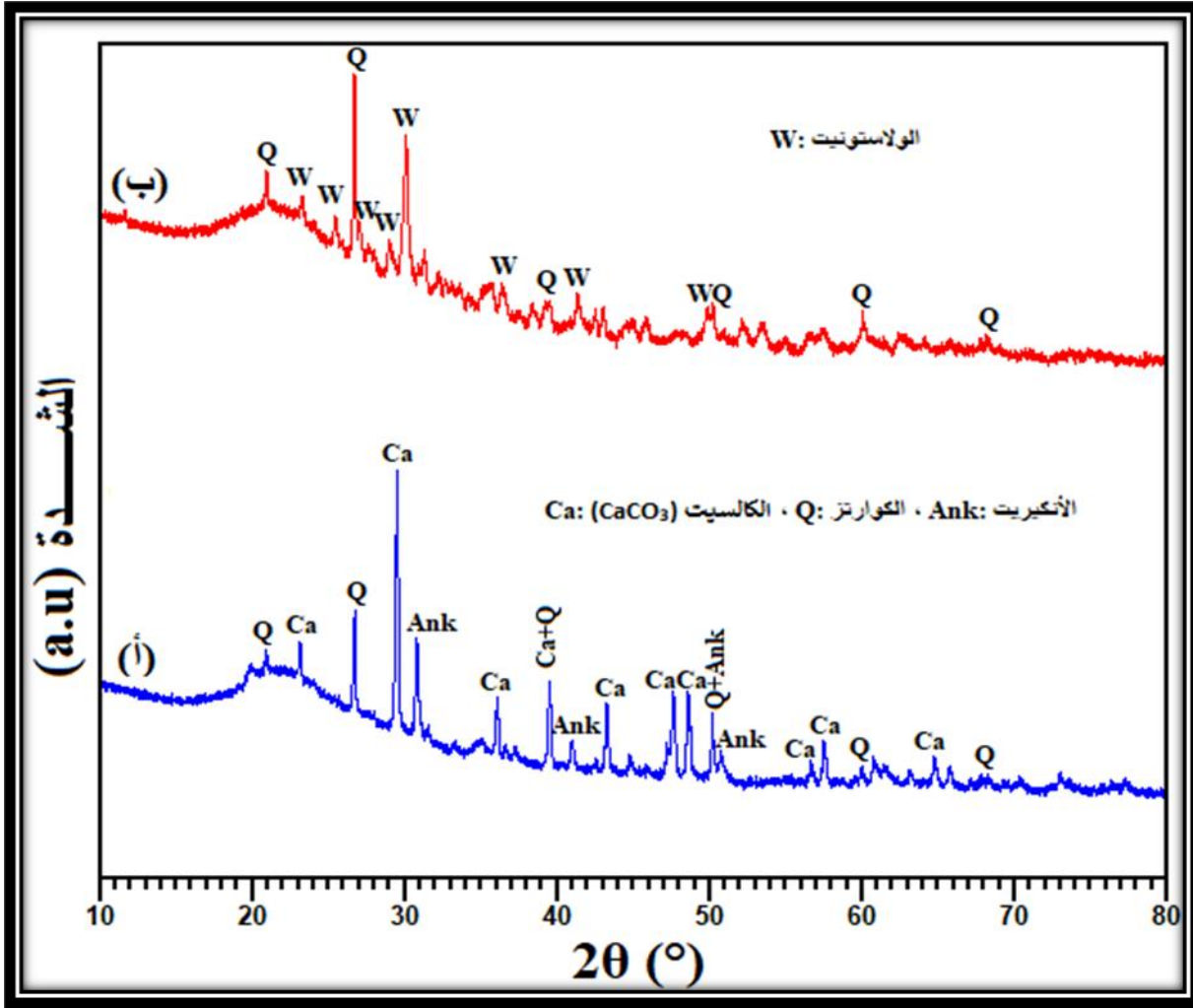
الأكاسيد	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	CuO
النسب الوزنية	81.98	2.46	1.19	12.63	0.99	0.02	0.10	0.11	0.30	0.03	0.17	0.04

الجدول IV - 2: التركيب الكيميائي للدياتوميت المكلسنة.

الأكاسيد	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	CuO
النسب الوزنية	82.74	2.4	0.93	11.98	1.27	0.03	0.13	0.11	0.28	0.02	0.11	0.04

IV 2.1.1. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند 800°C لمدة 1 ساعة.

يوضح الشكل IV - 1 طيف انعراج الأشعة السينية لعينة من الدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند 800°C. الأطوار الرئيسية المشكلة للدياتوميت هي السيليس غير المتبلور SiO<sub>2</sub>، و الكوارتز SiO<sub>2</sub>، والكالسيت (CaCO<sub>3</sub>)، والأنكيريت (Ca(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (من أشكال الدولوميت) [1-3]. يوضح الشكل IV - 1 ب أنه عند الكلسنة عند 800 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة، يمكن ملاحظة زيادة في شدة ذروة الكوارتز، واختفاء طوري كربونات الكالسيوم CaCO<sub>3</sub> والأنكيريت، وظهور طور الولاستونيت CaSiO<sub>3</sub>.

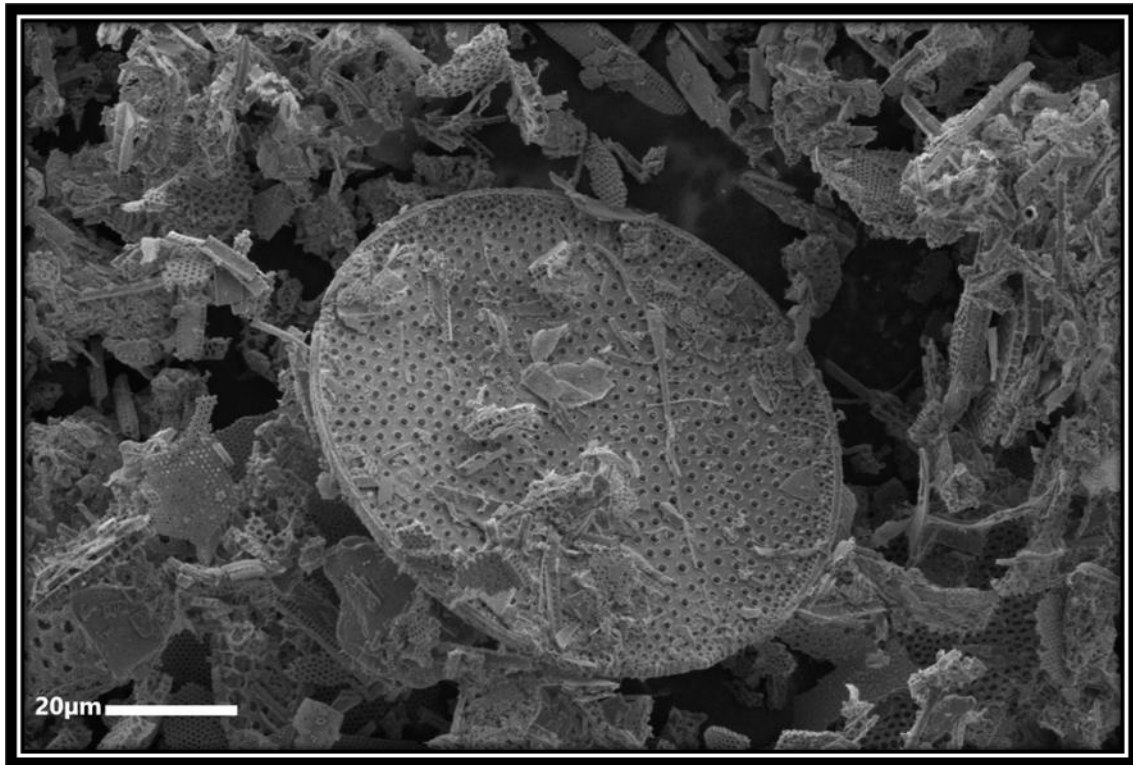
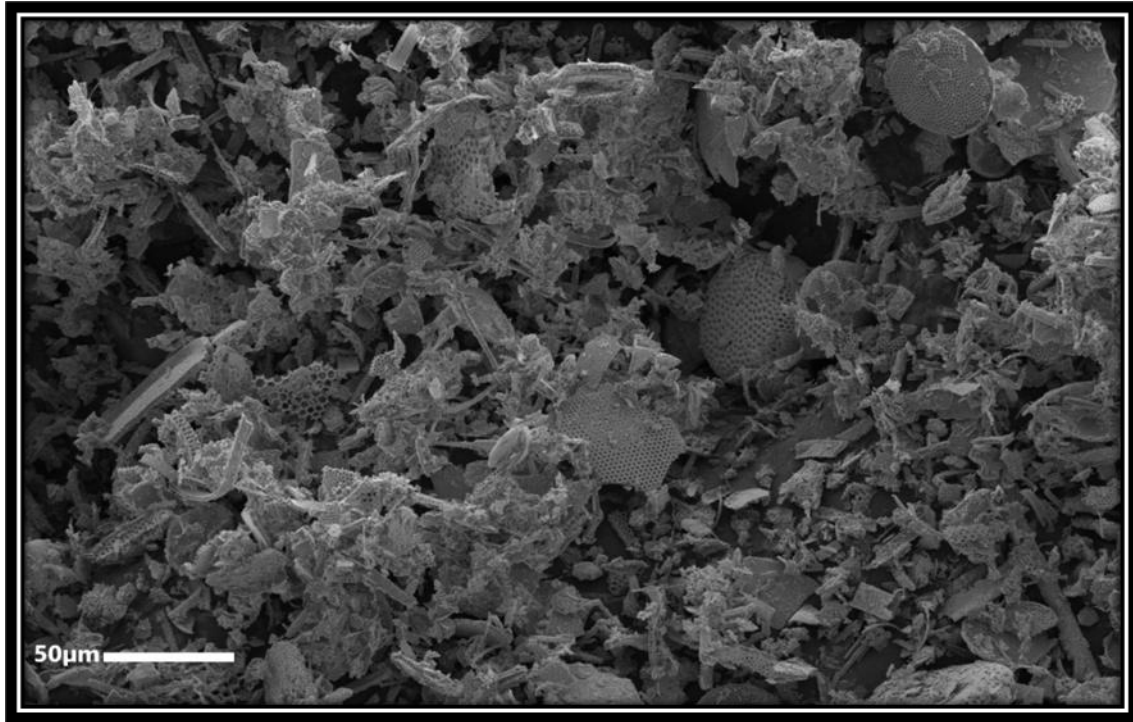


الشكل IV-1 : طيف انعراج الأشعة السينية (أ) للدياتوميت الخام و(ب) الدياتوميت المكلسنة عند

800°C.

#### IV 3.1.1 التحليل بالمجهر الإلكتروني

يوضح الشكل IV-2 صورتين بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات مسحوق الدياتوميت الخام، وكما تبينه الصورتان يتكون مسحوق الدياتومايت الخام من جزيئات بأشكال وأحجام مختلفة مثل الأقراص والأشكال الريشية والأنبوبية. بالإضافة إلى ذلك، يحتوي الدياتوميت على بنية مجهرية مسامية، وبعض الجسيمات الكبيرة عبارة عن تكتل من الجسيمات الأصغر.

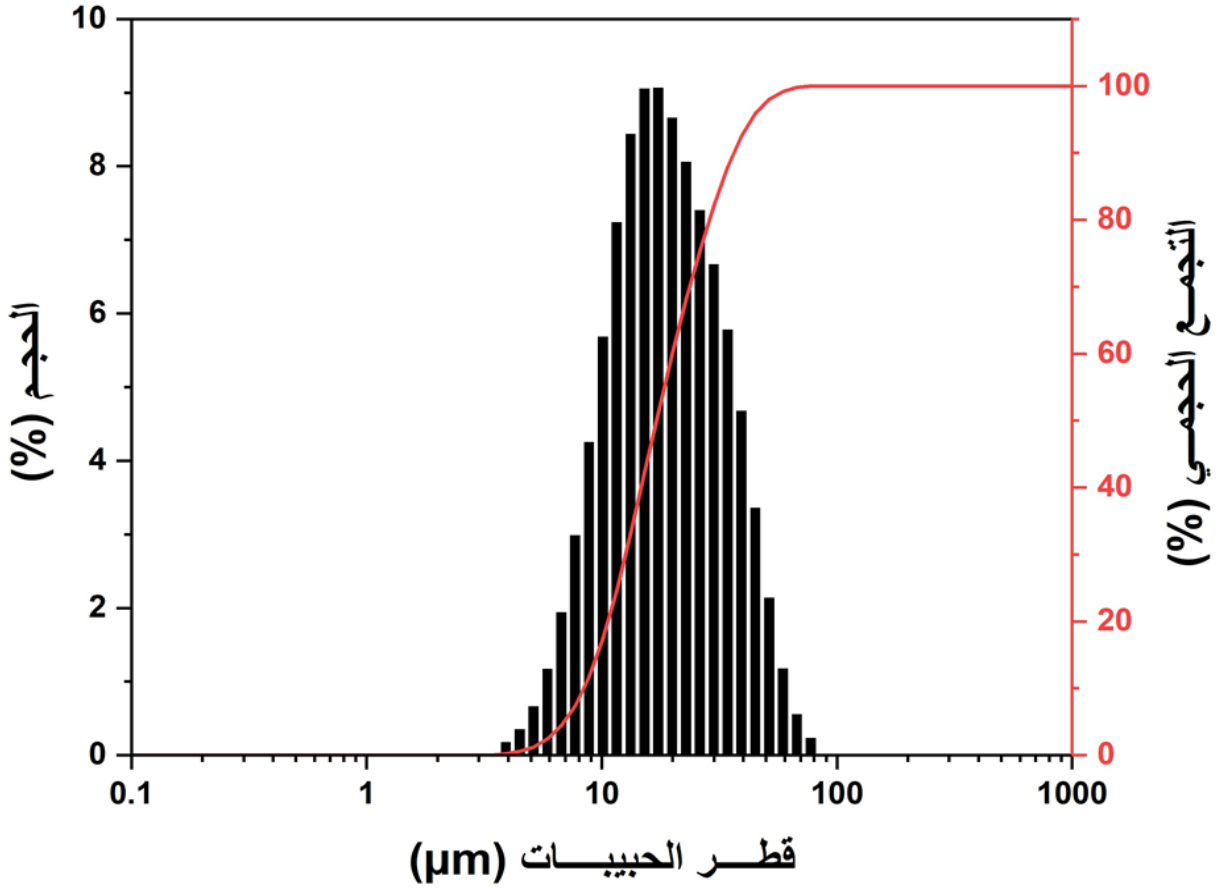


الشكل IV - 2 صورتان بالمجهر الإلكتروني لحبيبات مسحوق الدياتومييت.

#### 4.1.1. IV حجم حبيبات ومساحة السطح النوعي لمادة الدياتوميت الخام

مساحة السطح النوعي لمسحوق مادة الدياتوميت قدرت بـ  $35\text{m}^2/\text{g}$  أما متوسط قطر حبيبات

المسحوق فقدر بحوالي  $20\mu\text{m}$ . كما يوضحه الشكل IV -3.



الشكل IV -3 نمط توزيع حبيبات الدياتوميت

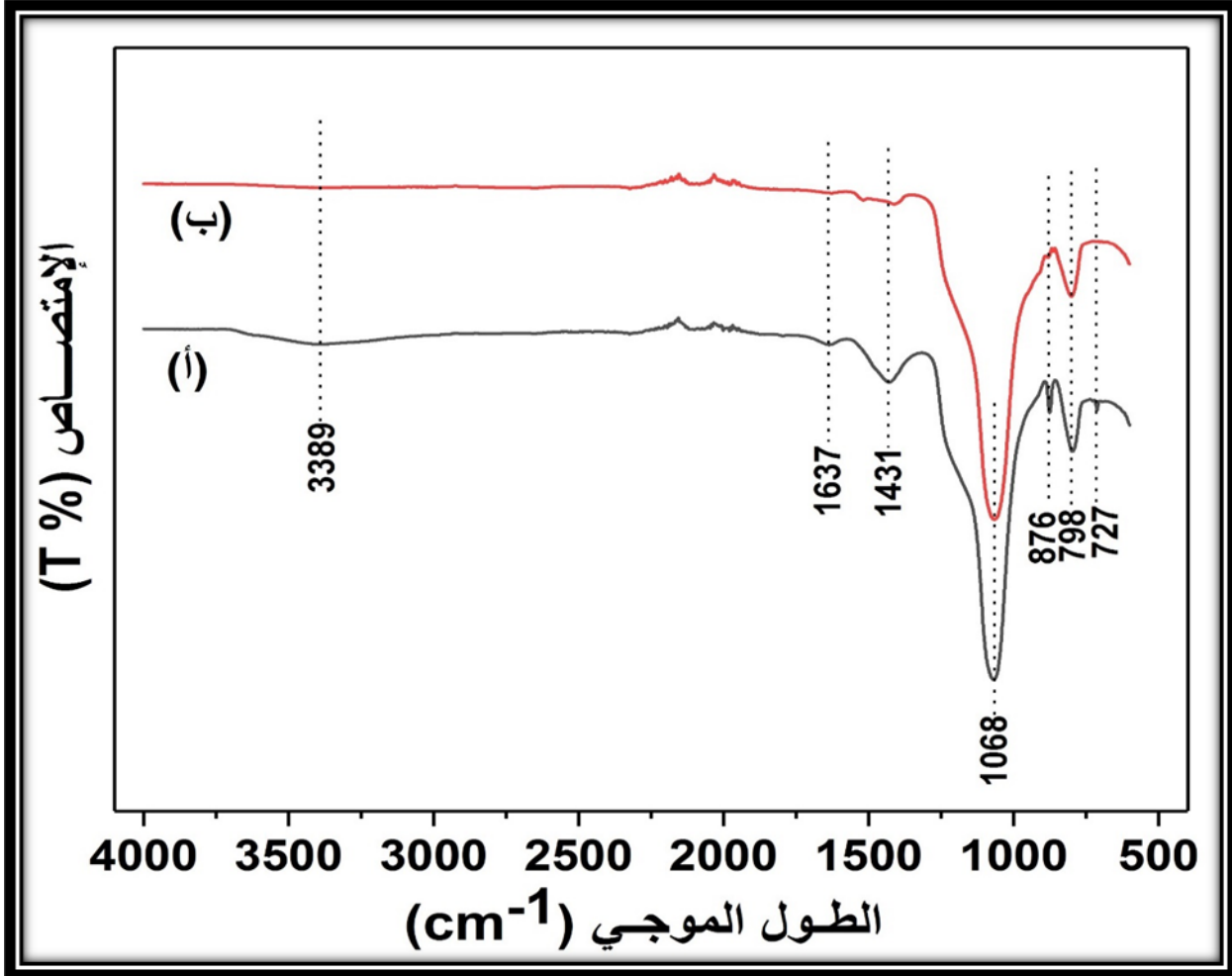
#### 5.1.1. IV التحليل بواسطة FTIR لمادة الدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند $800^\circ\text{C}$

أعطى طيف الأشعة تحت الحمراء لمادة الدياتوميت ومادة الدياتوميت المكلسنة عصابات الامتصاص

الموضحة في الشكل IV -4 والملخصة في الجدول IV -2 هناك سبع عصابات امتصاص تظهر وجود

السيليس وكربونات الكالسيوم والماء ، بعد الكلسنة تختفي عصابات الامتصاص الخاصة بكربونات

الكالسيوم وذلك بتحللها وارتباطها مع السيليس مشكلة الولاستونيت و كذلك اختفاء العصابات الخاصة بالماء وهذا نتيجة تجزئه بعد الكلسنة.



الشكل IV- 4 : طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند

800°C.

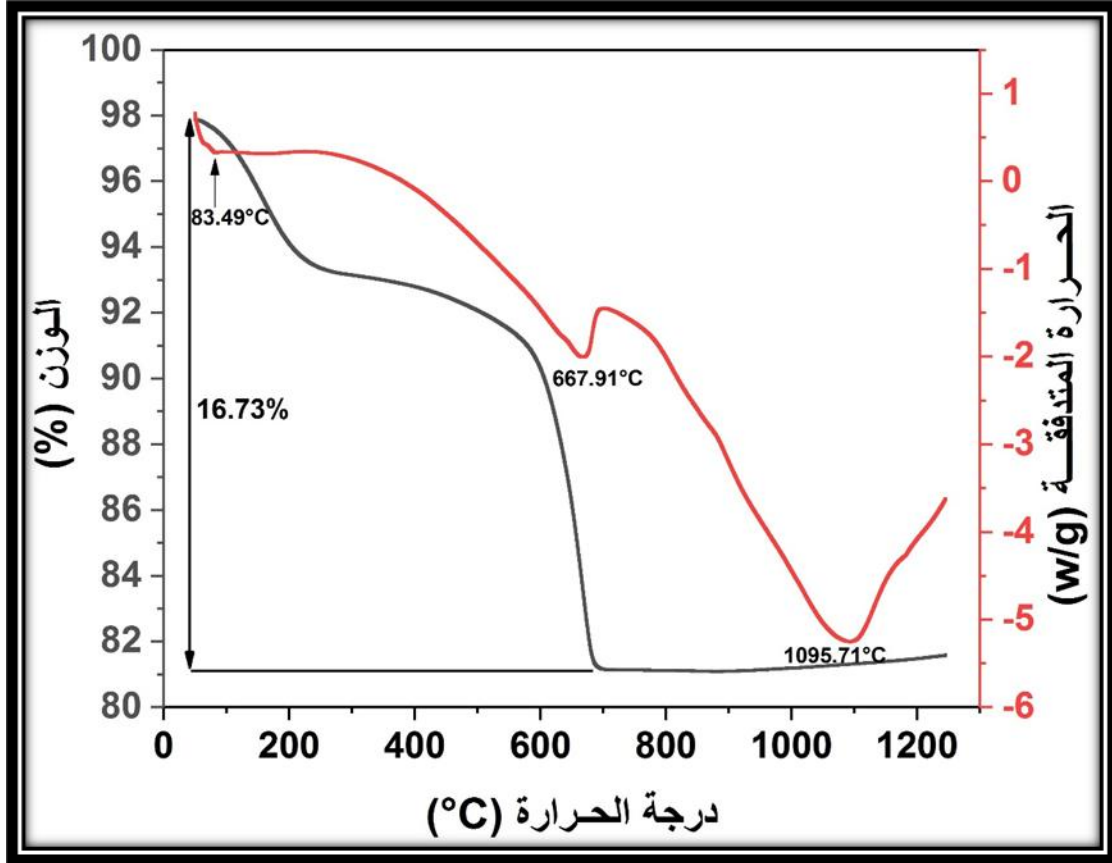
الجدول IV - 3 : عصابات الامتصاص المميزة لطيف الأشعة تحت الحمراء لمادة الدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة .

الرابطة	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CO}_3^{2-}$	727
Si-O	798
$\text{CO}_3^{2-}$	876
Si-O-Si	1068
$\text{CO}_3^{2-}$	1431
O-H	1637
O-H	3389

#### IV 6.1.1 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و التحليل الحراري الكتلتي (ATG) للدياتوميت

تم استخدام التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الكتلتي (TGA) لتحديد التطور الهيكلي لمسحوق الدياتوميت الخام أثناء المعالجة الحرارية (الشكل IV - 5) تم إجراء هذين التحليلين تحت وسط مشبع بالأزوت في حدود 30-1250 درجة مئوية. يوضح الشكل IV - 5 نتائج الدياتوميت الخام؛ تظهر ثلاث قمم ماصة للحرارة على منحنى DSC. يشير منحنى التحليل الحراري الكتلتي إلى أن العمليتين الأولى والثانية للحرارة مصحوبة بانخفاض في كتلة العينة. يمكن تفسير الذروة الأولى عند حوالي 83 درجة مئوية، المرتبطة بفقدان الوزن بنحو 4.4٪، نتيجة خروج المياه السطحية الممتصة. الذروة الماصة للحرارة الثانية عند حوالي 668 درجة مئوية مع فقدان الوزن بحوالي 12٪ يمكن أن يُعزى إلى تحول

كربونات الكالسيوم من  $(CaCO_3)$  إلى  $CaO$  (تفكك الكربونات المصحوب بإطلاق ثاني أكسيد الكربون). يمكن أن يكون سبب التفاعل الماص للحرارة، عند حوالي 1096 درجة مئوية، هو تحول الكوارتز إلى كريستوباليت [5].



الشكل IV - 5 : التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (ATG) لمسحوق الدياتوميت.

#### IV. 2.1 مادة أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

استخدمت مادة الألومينا كإضافة في تحضير المساند وذلك لغرضين أساسيين وهما: تحسين قطر المسامات وتحسين الخواص الميكانيكية للمساند.



### 1.2.1. IV التحليل الكيميائي لمادة أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

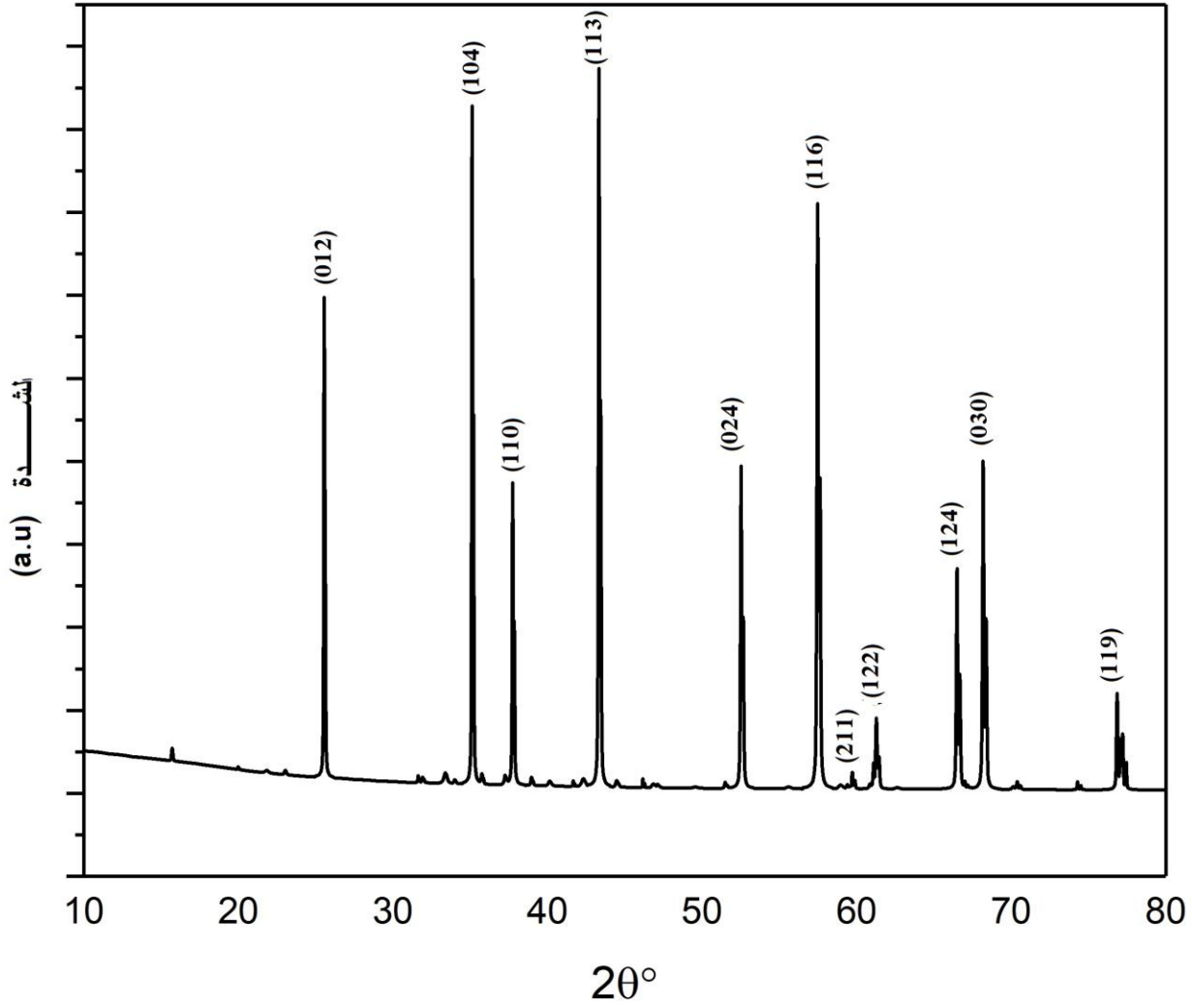
أعطى التحليل الكيميائي لمادة أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ ) النتائج المبينة في الجدول 3-IV والتي تبين بوضوح وجود نسبة ضئيلة من الشوائب في شكل أكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) و أكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ ) أساساً.

الجدول (3-IV): التركيب الكيميائي للألومينا المستعملة ( $Al_2O_3$ ).

الأكسيد	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$MnO$	$K_2O$	$Na_2O$	$P_2O_5$	$TiO_2$	$Cl$	$CuO$
النسب الوزنية	-	99.44	0.01	0.02	0.24	0.03	-	0.11	0.22	-	-	0.02

### 2.2.1. IV التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لمادة أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

لدراسة مادة الألومينا تم استخدام شعاع سيني ذو طول موجي  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$  ، فتحصلنا على مخطط إنعراج الأشعة المبين في الشكل 6- IV ، بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M للكشف على نوع الأطوار المشكلة للمادة تبين أن جميع خطوط الإنعراج تابعة لمادة الألومينا وهذا يدل على نقاوتها.



الشكل IV-6 : طيف إنعراج الأشعة السينية لأوكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

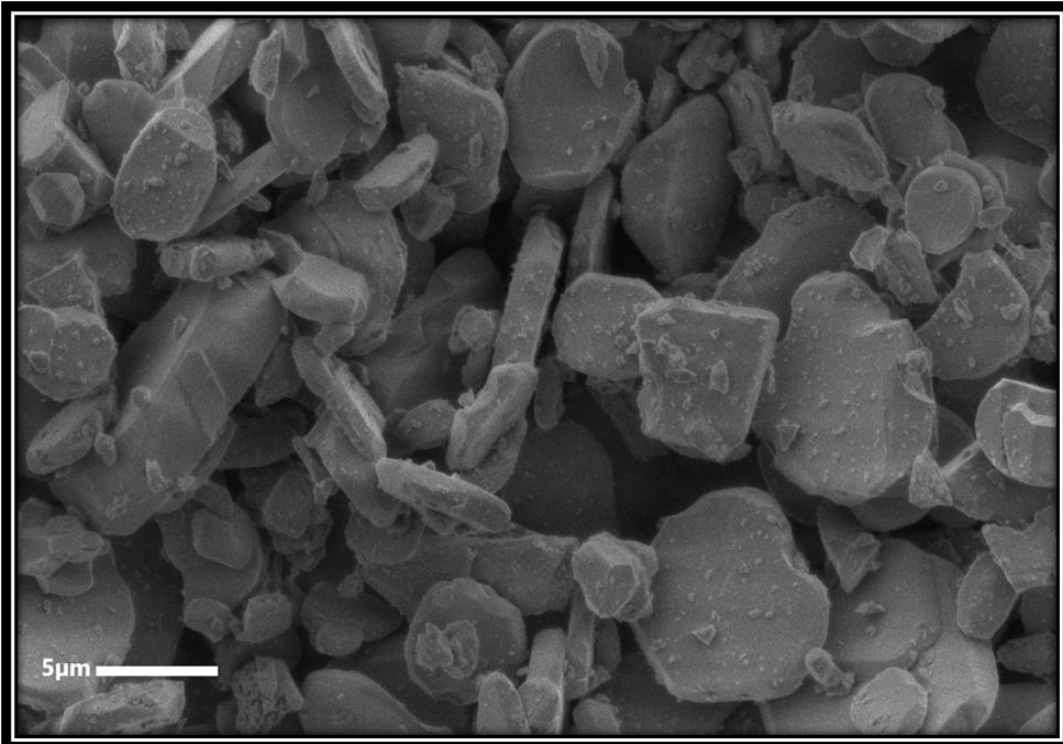
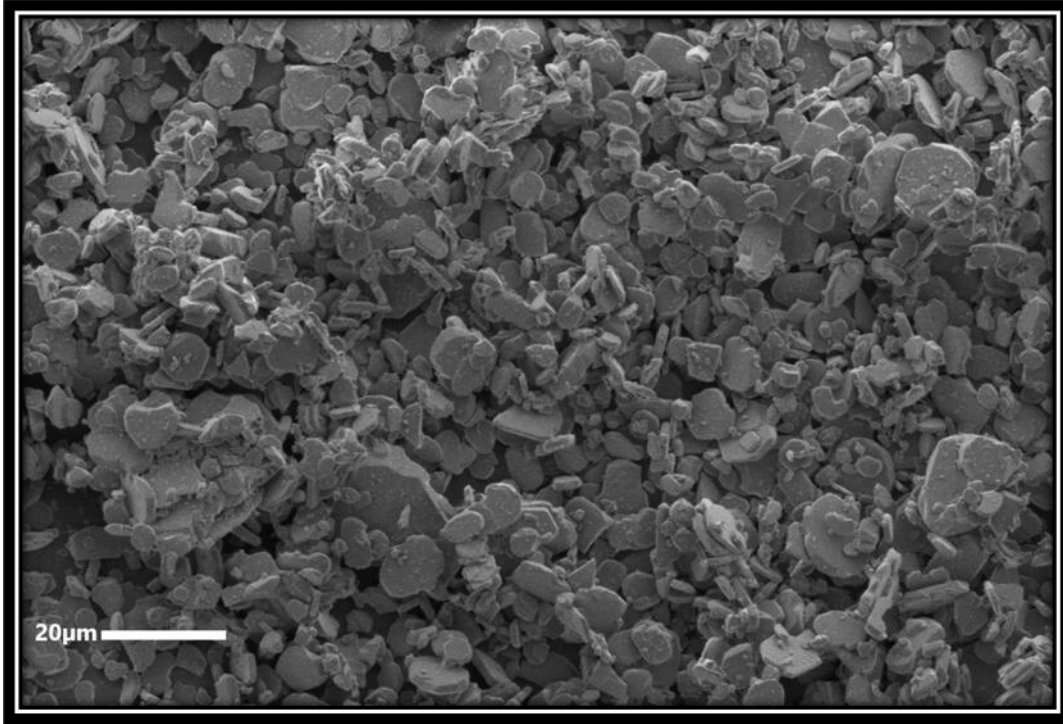
#### 3.2.1. IV دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق أوكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

الشكل IV-7 عبارة عن صورتين بواسطة المجهر الإلكتروني لمسحوق أوكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )،

وكما هو موضح على الصورتين فمسحوق هذه المادة مكون من حبيبات مختلفة في الحجم والشكل.

يوضح الشكل IV-7 أن جسيمات الألومينا لها أشكال غير منتظمة وأحجام متغيرة؛ كما توجد جسيمات

تشبه الألواح.



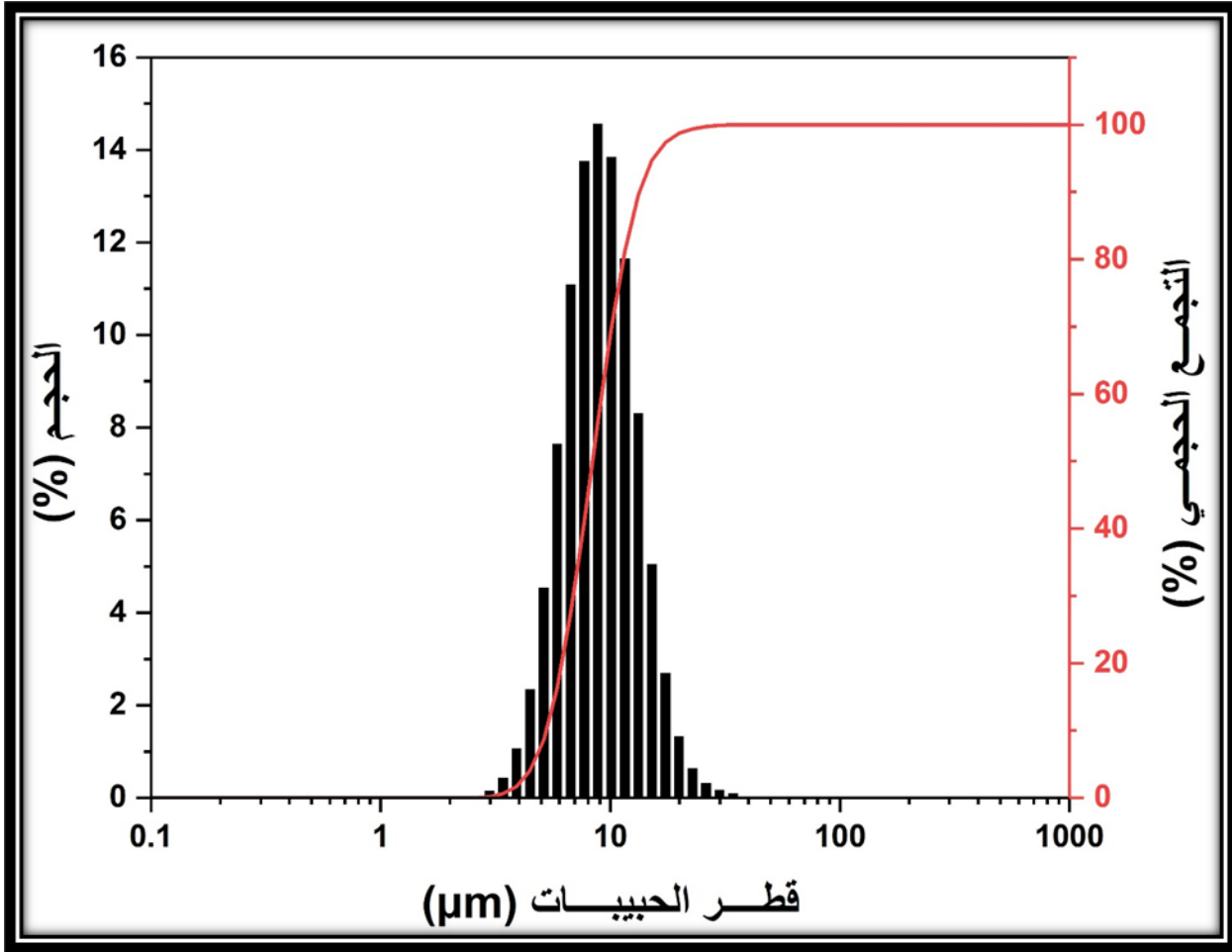
الشكل IV -7: صورتان بواسطة المجهر الإلكتروني لحبيبات الألومينا

#### IV. 4.2.1. متوسط قطر حبيبات مسحوق أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

يمثل الشكل III-8 نمط توزيع حبيبات مادة الألومينا وكما يوضحه المنحنى فحبيبات المسحوق مختلفة

الحجم وقطرها محصور في المجال من 3 إلى  $34 \mu m$  أما متوسط قطر حبيباته فقدر بحوالي  $8 \mu m$

كما أن أكثر من 90% من الحبيبات أقل من  $13.4 \mu m$ .

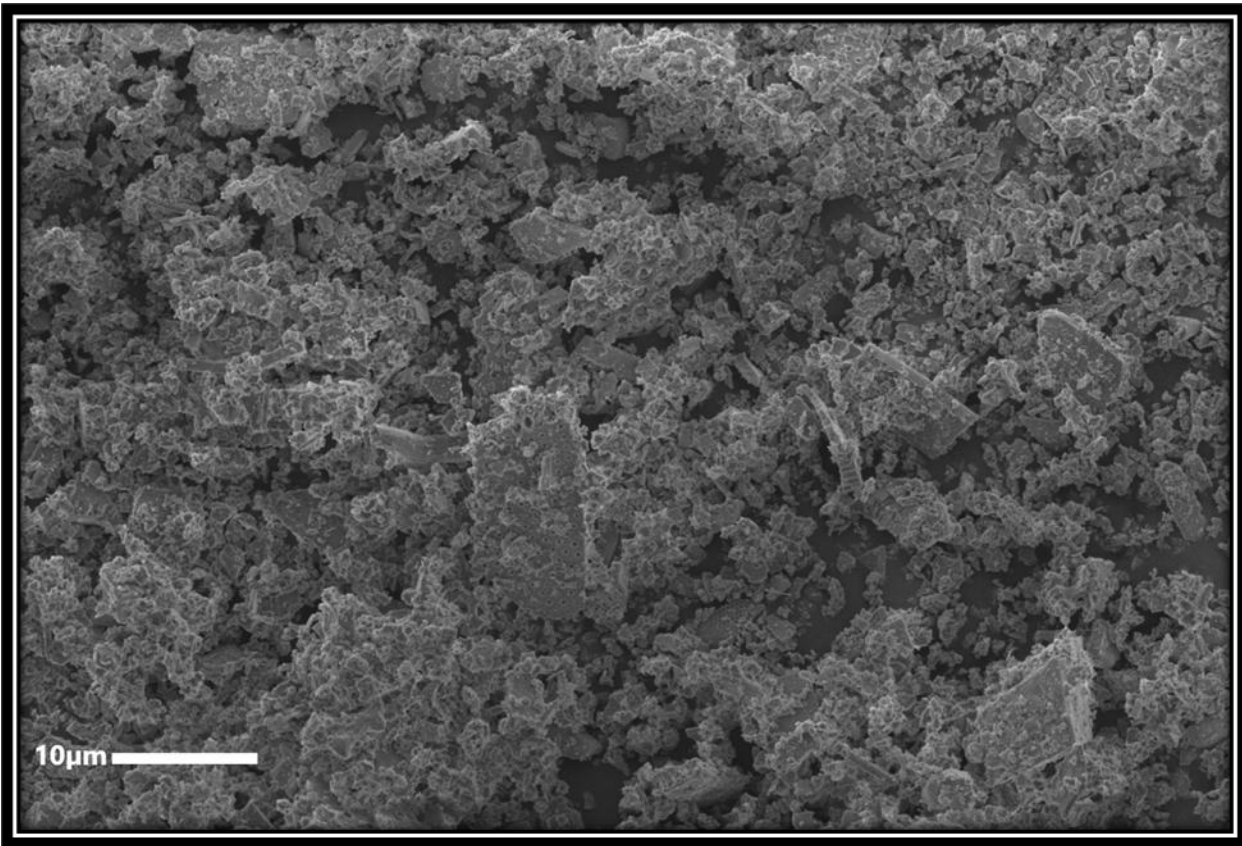


الشكل IV-8: نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق لمادة أكسيد الألومنيوم ( $Al_2O_3$ )

## 3.1. IV مسحوق مادة الدياتوميت المستخدم في تحضير الشريحة البينية

## 1.3.1. IV دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق الدياتوميت للشريحة البينية

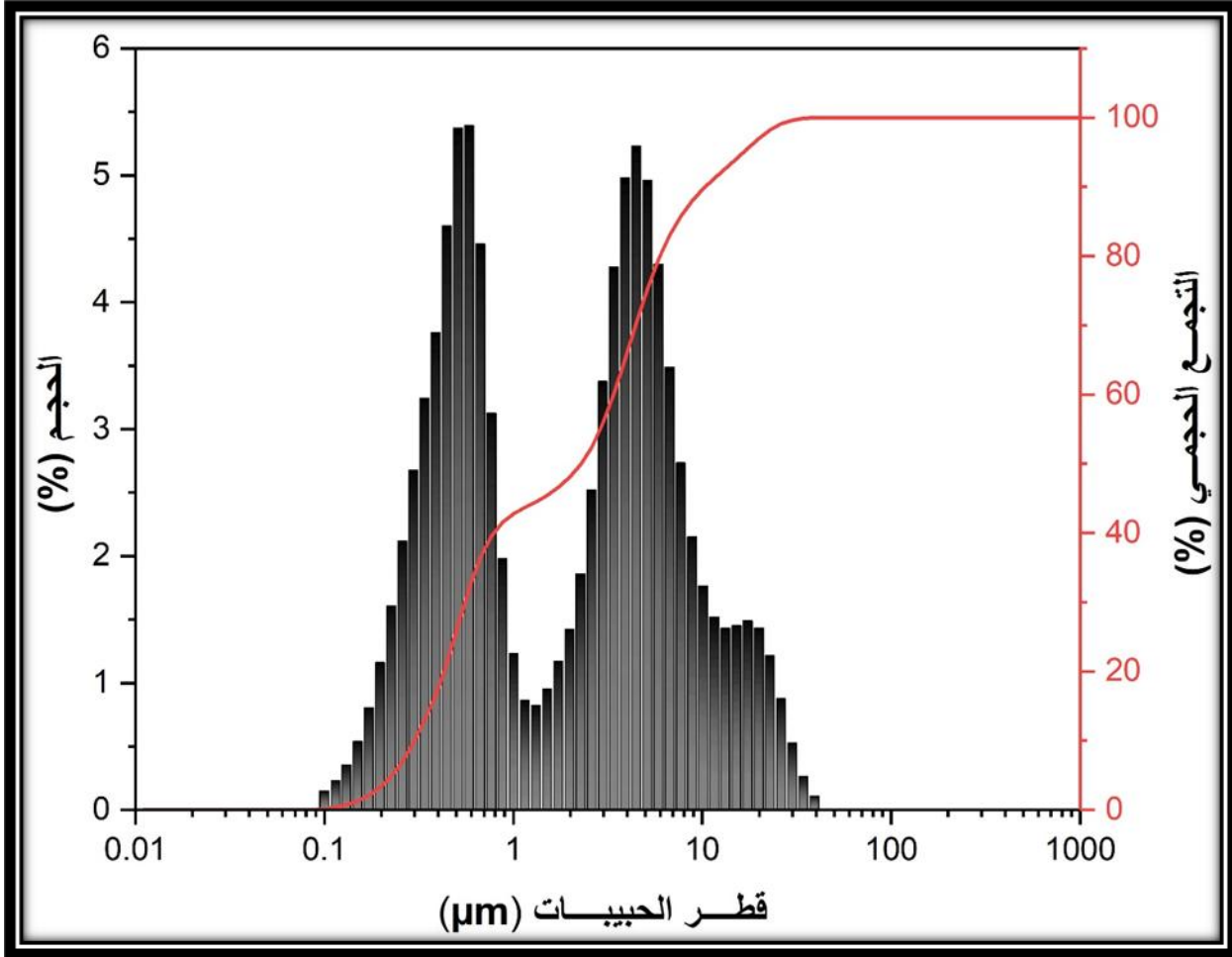
الشكل IV-9 عبارة عن صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لمسحوق الدياتوميت الخاص بالشريحة البينية ، وكما هو موضح على الصورة فمسحوق هذه المادة مكون من حبيبات مختلفة في الحجم وتظهر نمطين هناك حبيبات صغيرة أقل من  $1\mu\text{m}$  وهناك حبيبات كبيرة نوع ما لا تتعدى  $10\mu\text{m}$ .



الشكل IV-9: صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لحبيبات الدياتوميت الخاصة بالشريحة البينية

### 2.3.1. IV متوسط قطر حبيبات مسحوق الدياتوميت الخاص بالشريحة البينية

يمثل الشكل IV-10 نمط توزيع أبعاد حبيبات الدياتوميت المستعملة لتحضير الشريحة البينية حيث يقدر متوسط قطر الفراغات بحوالي  $4\mu\text{m}$  كما تظهر نمطين من التوزيع الأول محصور بين 0.1 إلى  $1\mu\text{m}$  والثاني محصور بين 1 و  $30\mu\text{m}$ .



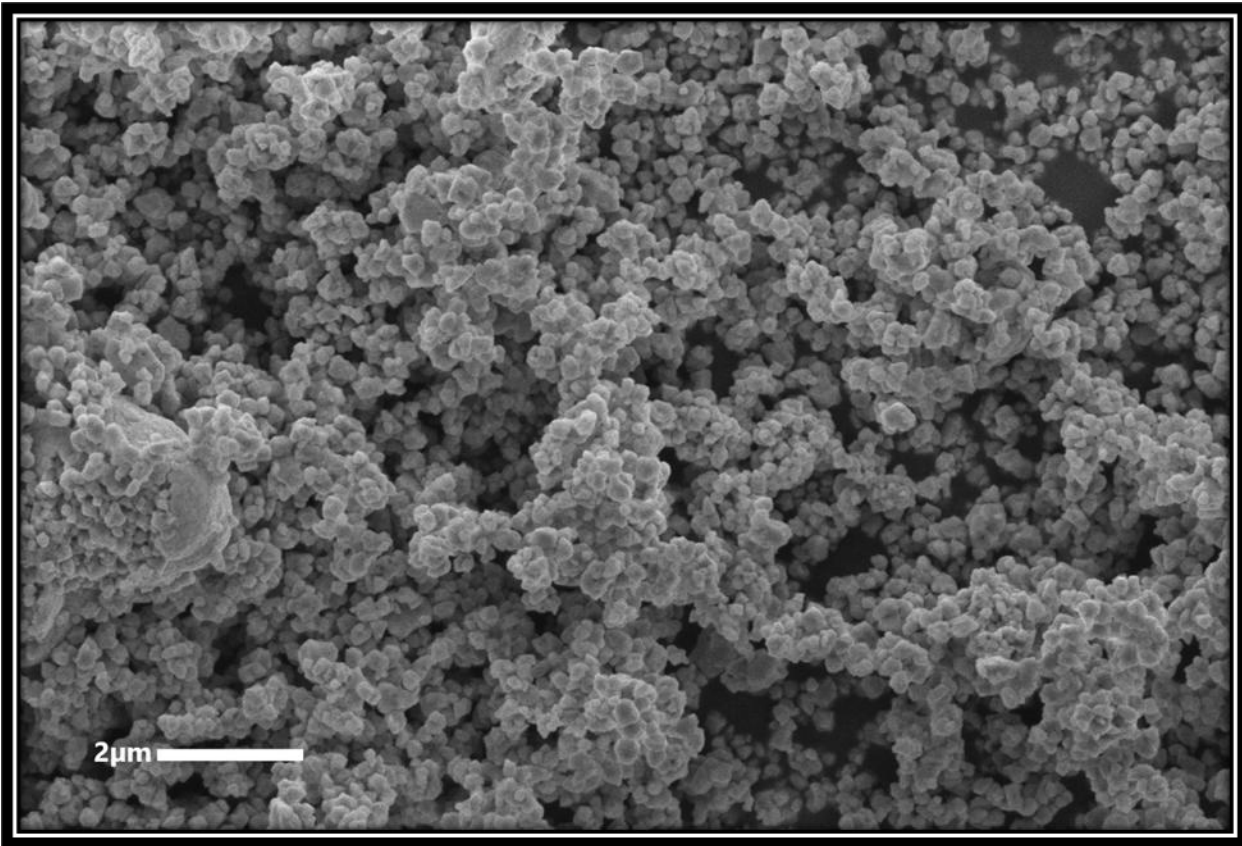
الشكل IV-10: نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق الدياتوميت الخاصة بالشريحة البينية.

**3.1. IV مسحوق مادة أكسيد الزركونيوم المستخدم في تحضير الشريحة الميكرونية الدقيقة****1.3.1. IV دراسة البنية المورفولوجية لمسحوق أكسيد الزركونيوم**

الشكل IV-11 عبارة عن صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لمسحوق أكسيد الزركونيوم المستعمل في

تحضير الشريحة الميكرونية، وكما هو موضح على الصورة فمسحوق هذه المادة مكون من حبيبات

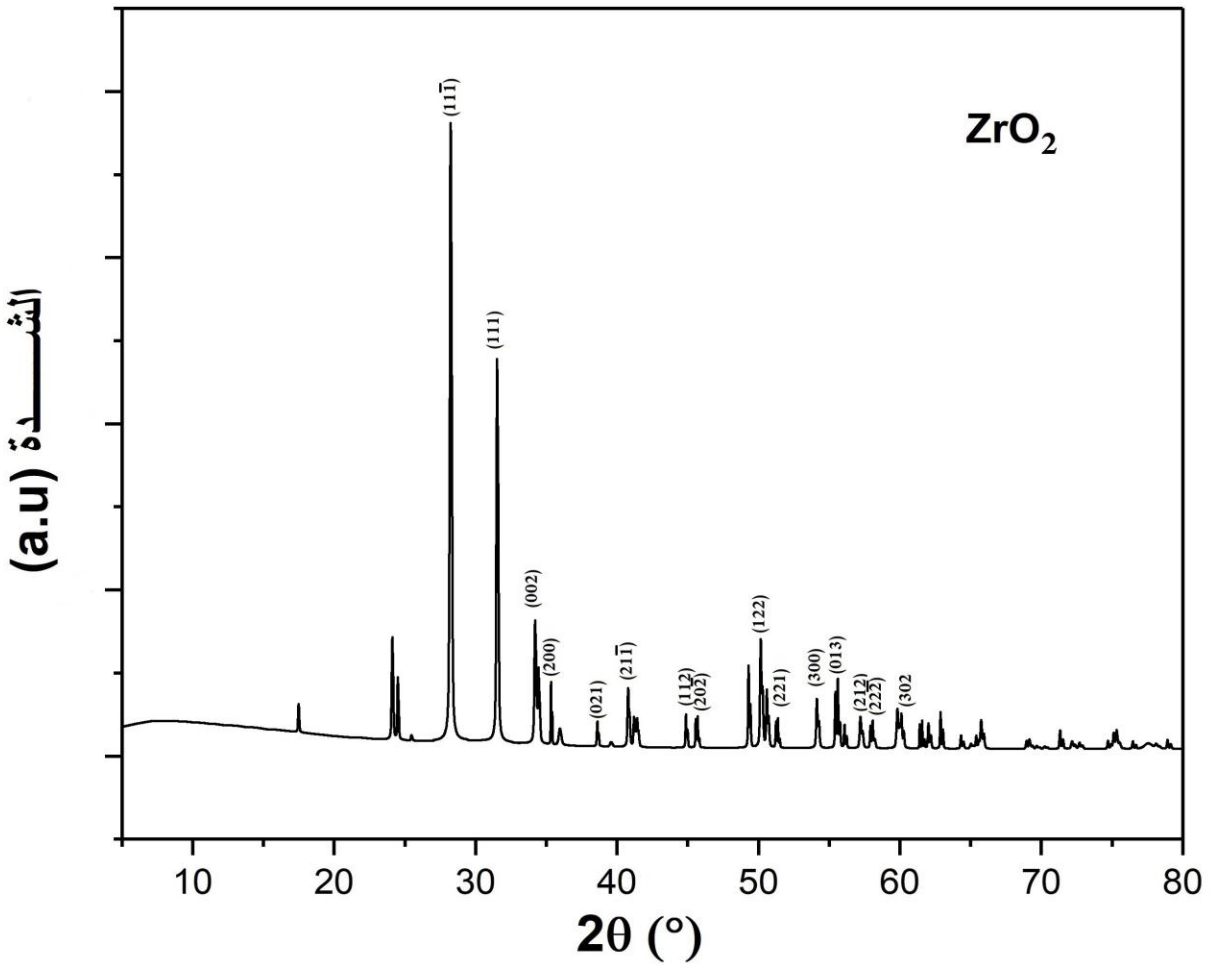
متساوية تقريبا في الحجم وتقدر بحوالي  $0.2 \mu\text{m}$ .



الشكل IV-11: صورة بواسطة المجهر الإلكتروني لحبيبات أكسيد الزركونيوم الخاصة بالشريحة الدقيقة .

3.3.1. IV التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لمادة أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ )

يظهر مخطط إنعراج الأشعة المبين في الشكل IV -12، وبالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M للكشف على نوع الأطوار المشكلة للمادة، تبين أن جميع خطوط الإنعراج تابعة لأوكسيد الزركونيوم وهذا يدل على نقاوتها.



الشكل IV -12 : طيف إنعراج الأشعة السينية لأوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ )



## الفصل الرابع - المحور الثاني دراسة المساند

## 2.IV مقدمة

نتناول في هذا الفصل دراسة الحوامل انطلاقاً من الدياتوميت مع إضافة نسب ضئيلة نسبياً من الألومينا من أجل تحسين خصائصها من حيث متوسط قطر المسامات وكذلك الخواص الميكانيكية مع المحافظة على نسب جيدة من المسامية، وعلى أساس النتائج يتم اختيار أحسن الحوامل من حيث الخصائص لنقوم باستخدامها لوضع مختلف الشرائح.

### 1.2. IV دراسة تأثير كلسنة مسحوق الدياتوميت في بعض خصائص الحوامل او المساند

#### (Supports)

#### 1.1.2. IV خصائص الفراغات

بعد تحضير الحوامل انطلاقاً من الدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة عند  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  حسب طريقة الاستخراج المذكورة في الفصل السابق، تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (4-IV) والخاصة بالنسبة الحجمية ومتوسط قطر الفراغات للعينتين المدروستين.

**الجدول 4-IV: النسبة الحجمية ومتوسط قطر الفراغات للحوامل المحضرة من الدياتوميت الخام**

والدياتوميت المكلسنة.

نمط توزيع الفراغات	النسبة الحجمية للفراغات Vp(%)	متوسط قطر الفراغات ( $\mu\text{m}$ )	نوعية الدياتوميت	درجة حرارة التليد ( $^{\circ}\text{C}$ )
توزيع ثنائي	65.66	2.53	غير مكلسنة	1200
توزيع احادي	55.83	3.30	مكلسنة عند $800^{\circ}\text{C}$	

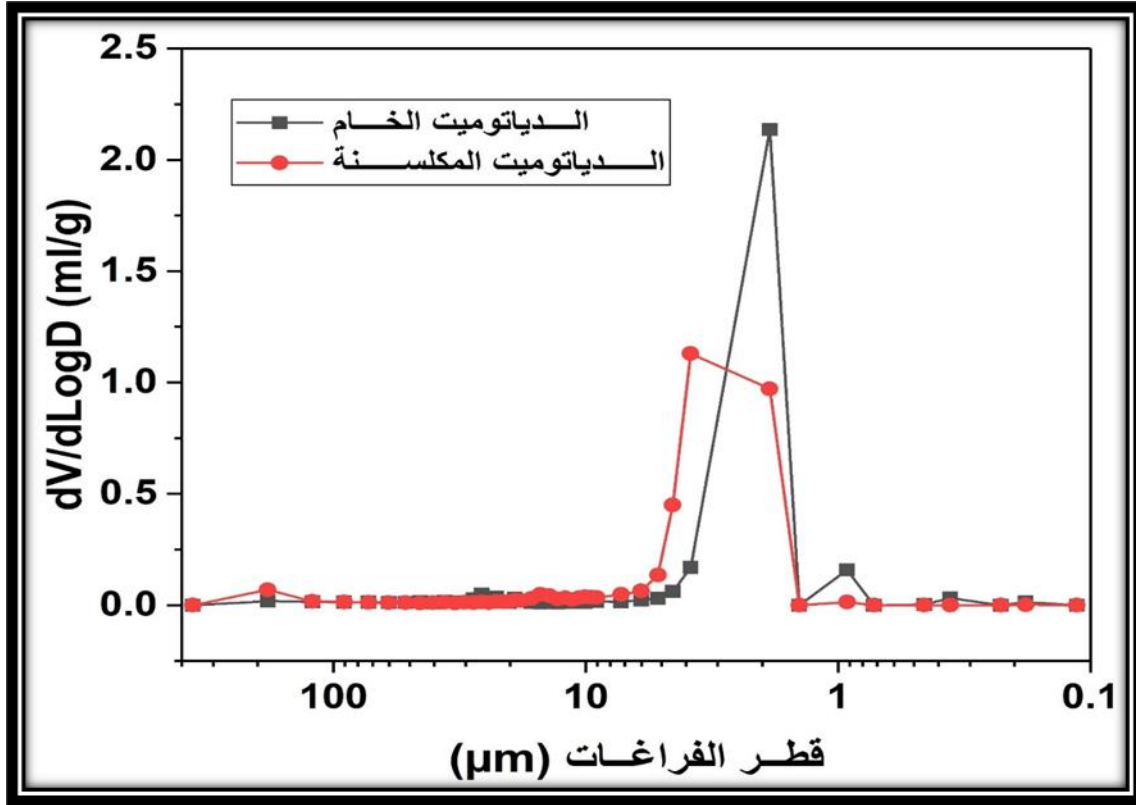
نلاحظ من خلال الجدول (4-IV) تحسن في متوسط قطر الفراغات عند كلسنة الدياتوميت حيث ارتفع

متوسط قطر الفراغات من  $2.53\mu\text{m}$  بالنسبة للحوامل المصنوعة من الدياتوميت الخام إلى  $3.30\mu\text{m}$

بالنسبة للحوامل المصنوعة من الدياتوميت المكلسنة، في المقابل انخفضت النسبة الحجمية للفراغات من  $65.66\mu\text{m}$  الى  $55.83\mu\text{m}$  ويعزى ذلك ان كربونات الكالسيوم في الدياتوميت الخام تتفكك إلى أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  والذي يتحرر ويخرج من العينة أثناء تلييد العينات مخلفا فراغات في العينة. في حين بالنسبة للدياتوميت المكلسنة فإن كربونات الكالسيوم تكون قد تفككت أثناء كلسنة الدياتوميت وبذلك فإن تأثيرها معدوم في خلق الفراغات داخل الحوامل، في المقابل فإن خروج غاز  $\text{CO}_2$  منها وهي في حالة مسحوق قد يكون رفع من السطح النوعي لحبيبات الدياتوميت مما زاد من عملية الانتشار أثناء تلييد الحوامل وأدى إلى خلق فراغات أكبر مع نسبة تلييد أعلى خفضت من نسبة الفراغات.

#### IV. 2.1.2. نمط توزيع الفراغات

نمط توزيع الفراغات في العينتين المحضرتين ممثل في الشكل (IV-13) والذي يظهر توزيع احادي للعينة المحضرة من الدياتوميت المكلسنة، أما العينة المحضرة من الدياتوميت الخام فتظهر توزيع ثنائي وهذا يدل على أن توزيع الفراغات يكون في مجال واحد للعينة المحضرة من الدياتوميت المكلسنة وهذا النوع من التوزيع مفضل في المرشحات [6]. كما أن قيمة متوسط قطر الفراغات يمكن تقديرها في التوزيع الأحادي عكس التوزيع المتعدد التي يصعب تقديرها فيه [7].



الشكل IV-13 نمط توزيع الفراغات لعينات الدياتوميت الخام والدياتوميت المكلسنة والمعالجة عند

1200°C

#### IV 2.2. دراسة تأثير إضافة الألومينا في خصائص الحوامل

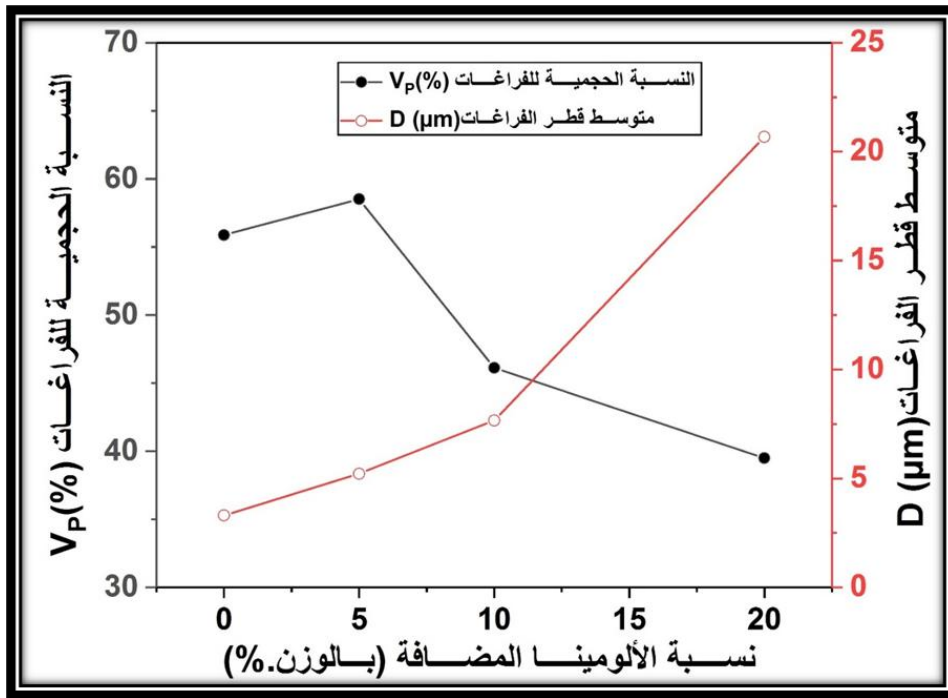
##### IV 1.2.2. خصائص الفراغات

يظهر الجدول IV-5 والشكل IV-15 بوضوح أن إضافة الألومينا للدياتوميت ساهمت في تحسين متوسط قطر المسامات في العينات بشكل واضح في حين أنه هناك انخفاض في النسبة الحجمية للمسامات حيث ارتفع متوسط قطر الفراغات من  $3.3\mu\text{m}$  في العينة التي لا تحتوي على الألومينا إلى  $20.68\mu\text{m}$  في العينة التي تحتوي على 20% وزنا من الألومينا المضافة ، إذا تعمل الألومينا على الرفع من حجم الفراغات في المقابل تخفض من النسبة الحجمية للفراغات، يمكن تفسير المسامية المفتوحة المنخفضة للعينات 10A و 20A الملبدة عند 1200 درجة مئوية أنه قد يعود لتشكيل الطور السائل بعد التفاعل

بين الولاستونيت - السيليس - الأنورثيت. بشكل عام ، تلعب المرحلة الذائبة للخليط دورًا رئيسيًا ؛ يجعل المادة أكثر كثافة يكون لدينا تكوين الطور السائل في الحبوب الغنية بالسيليس مما يؤدي إلى اتساع المسام [8-10].

الجدول IV-5: النسبة الحجمية ومتوسط قطر الفراغات للحوامل المحضرة من الدياتوميت بإضافة نسب مختلفة من الألومينا.

نمط توزيع المسامات	متوسط قطر المسامات $\mu\text{m}$	النسبة الحجمية للفراغات $V_p(\%)$	نسبة الألومينا المضافة % وزنا	درجة حرارة التليد
ت.أ	3.30	55.88	0	1200°C
ت.أ	5.22	58.51	5	
ت.أ	7.66	46.12	10	
ت.أ	20.68	39.50	20	

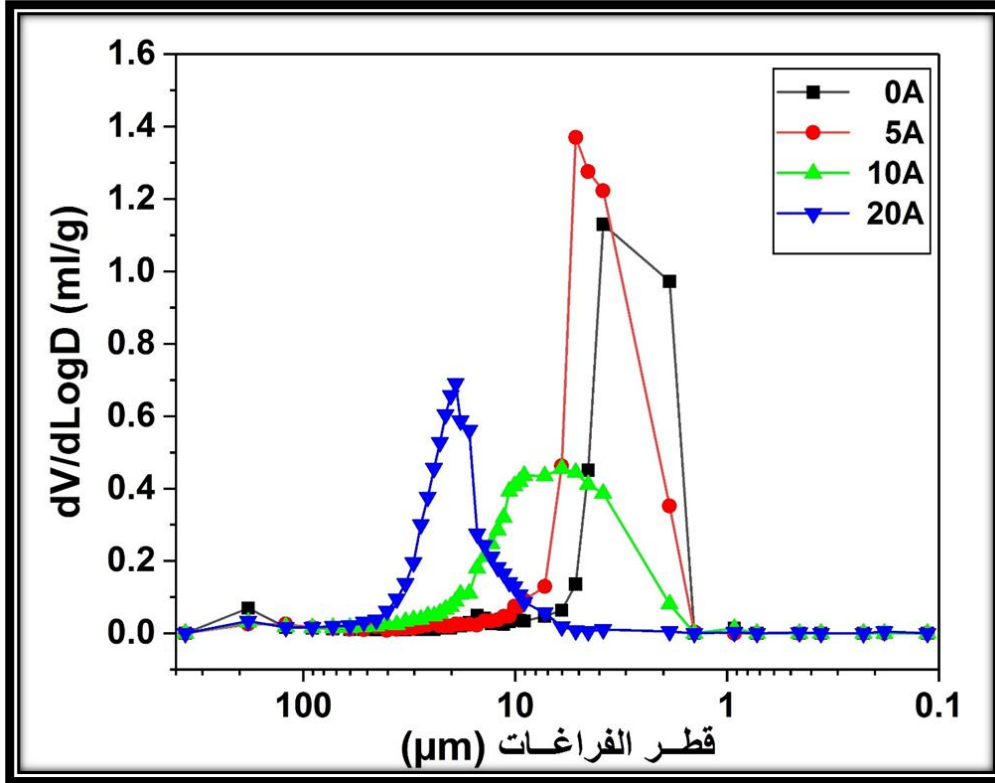


الشكل 14-IV تغير النسبة الحجمية ومتوسط قطر الفراغات بدلالة نسبة الألومينا المضافة لمسحوق

الدياتوميت.

## 2.2.2. IV نمط توزيع الفراغات

يظهر الشكل 15-IV نمط توزيع الفراغات لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة والمعالجة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة. أن نمط توزيع الفراغات هو نمط أحادي كما أنه محدود في مجال عرضه حوالي  $10\mu\text{m}$  وهو مجال ضيق نسبيا وهذا يعني أن المسامات لها أبعاد متقاربة [7]



الشكل 15-IV نمط توزيع الفراغات لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة والمعالجة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة.

## 3.2.IV دراسة تأثير درجة الحرارة في بعض خصائص العينات المحضرة من الدياتوميت المكلسنة

المضاف لها 10 % وزنا من الألومينا

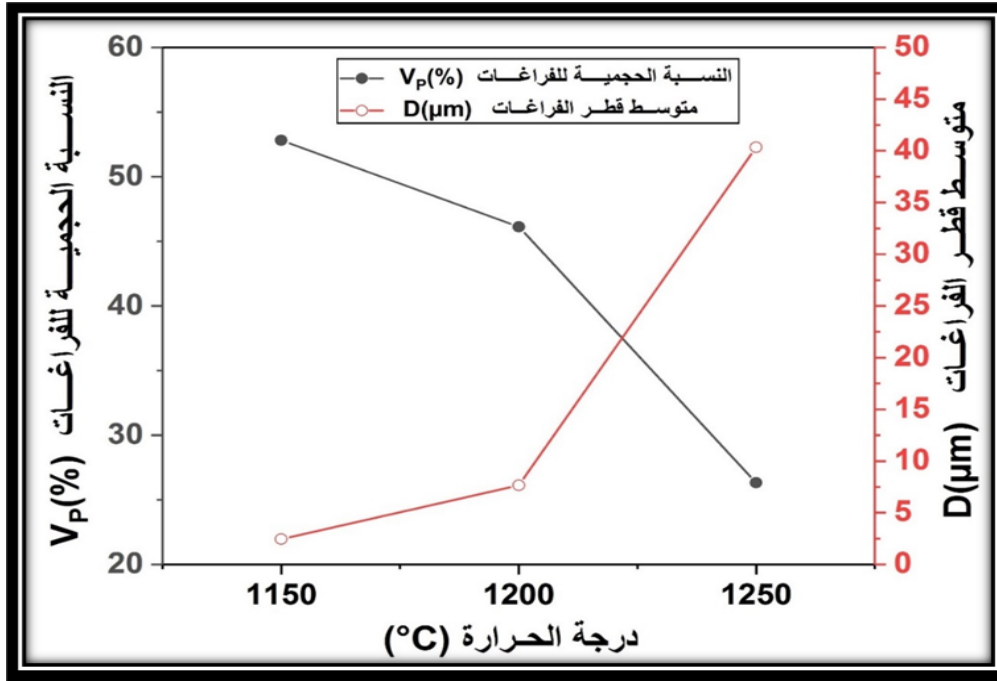
وكما يظهره الجدول 6-IV والشكل 16-IV فنسبة الفراغات تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يعني زوال الفراغات وتكثف المادة، حيث تنخفض من 52.81% عند الدرجة  $1150^{\circ}\text{C}$  إلى 26.32% الدرجة

1250°C ، في مقابل انخفاض نسبة الفراغات نسجل زيادة في متوسط قطر الفراغات حيث ارتفعت من 2.45µm عند 1150°C إلى 40.35 عند 1250°C ، حيث أنه مع ارتفاع درجة حرارة التلييد تبدأ المادة في التكثف حيث تزول بعض الفراغات الصغيرة تلتحم فراغات أخرى مشكلة فراغات أكبر ما يمكن تسجيله هنا أنه من خلال تغيير درجة حرارة التلييد يمكن التحكم في نسبة الفراغات وكذلك في متوسط قطر الفراغات . يبين لنا الشكل IV-17 أن نمط توزيع المسامات لمجموعة من العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة حيث نلاحظ نمط توزيع أحادي في جميع العينات. كما نلاحظ نقصان في عرض مجال التوزيع مع ارتفاع درجة حرارة التلييد والذي يرجع إلى زوال الفراغات صغيرة الحجم وكلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقاً هذا يعني أن المسامات لها أبعاد متقاربة كما سبق ان ذكرناه سابقاً.

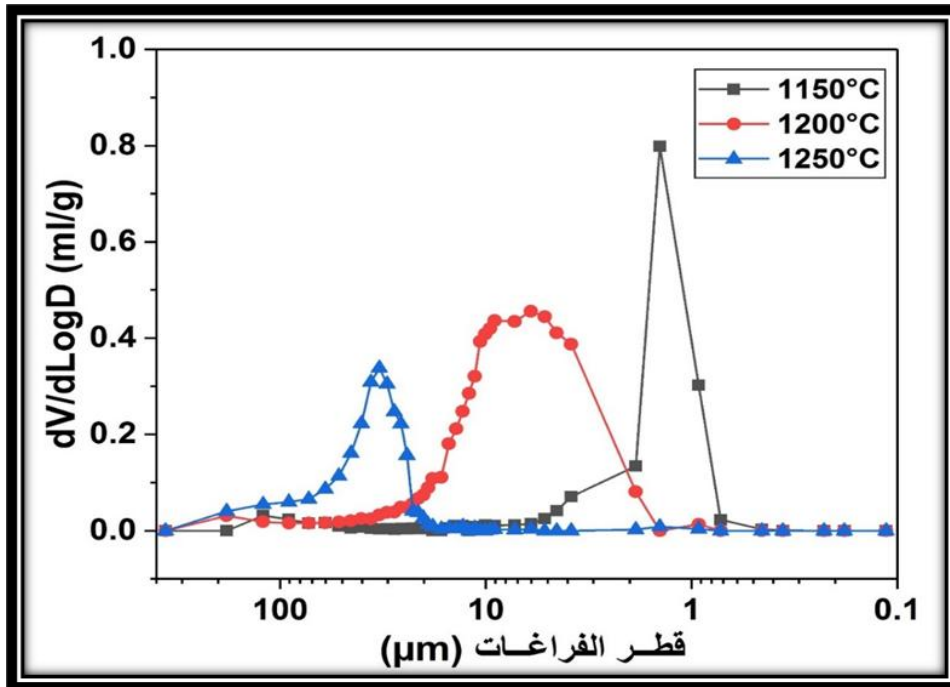
**الجدول IV-6:** النسبة الحجمية ومتوسط قطر الفراغات للحوامل المحضرة من الدياتوميت المكلسنة

المضاف لها 10 % وزنا من الألومينا وكما يظهره الجدول

نمط توزيع المسامات	متوسط قطر المسامات µm	النسبة الحجمية للفراغات (Vp%)	درجة حرارة التلييد °C	نسبة الألومينا المضافة % وزنا
ت.أ	2.45	52.81	1150	10
ت.أ	7.66	46.12	1200	
ت.أ	40.35	26.32	1250	



الشكل IV-16 نمط توزيع الفراغات لعينات الدياتوميت المضاف لها 10 % وزنا من الألومينا ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل IV-17 نمط توزيع الفراغات لعينات الدياتوميت +10% الألومينا المضافة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.



**4.2.IV البنية المجهرية للمساند المحضرة من الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة**

يظهر في الشكل وصف نموذجي للبنية المجهرية للعينات A 0 و A 10 و A 20 ملبدة عند 1200 درجة مئوية. يوضح هذا الرسم البياني نوع توزيع حجم المسام داخل المصفوفة. تم العثور على فراغات صغيرة في البنية المجهرية للعيينة A 0 توجد مسامية مفتوحة أقل وأحجام مسام أكبر في البنية المجهرية للعينات A 10 و A 20؛ وذلك لأن إضافة الألومينا تساعد في تسهيل نمو الحبوب، وبالتالي تشجيع اندماج المسام، مما يؤدي بدوره إلى زيادة حجم المسام المتوسطة. في الواقع، فإن المرحلة السائلة سهلة الانصهار بين الألومينا والعناصر المكونة للدياتومايت تعزز نمو الحبوب وانتشارها عند حوالي 1200 درجة مئوية وتسبب أيضًا توسيع المسام [9-10].

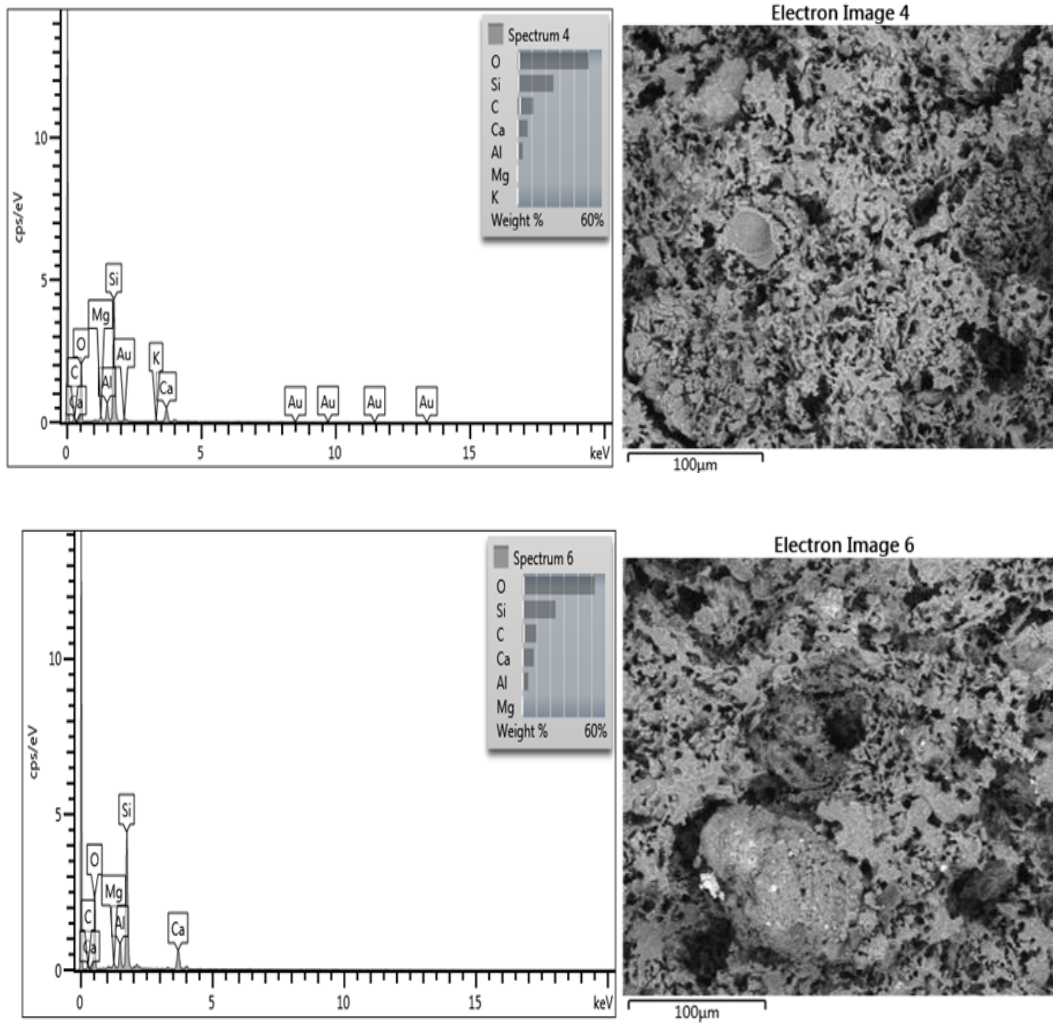


الشكل 18-IV البنية المجهرية لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة

والمعالجة عند 1200°C لمدة ساعة.

### 5.2.IV تحليل EDX للمساند المحضرة من الدياتوميت + 10% وزنا من الألومينا المضافة

يظهر الشكل 19-IV تحليل EDX لمنطقتين في حامل يحتوي على 10% وزنا من الألومينا المضافة والمبلدة عند 1200°C لمدة 1 ساعة. حيث تقارب في نسب العناصر المتواجدة في المنطقتين وهذا يدل أن توزيع العناصر منتظم في الحامل الخزفي مع اختلاف طفيف في وجود عنصر البوتاسيوم في منطقة واختفائه في منطقة أخرى.

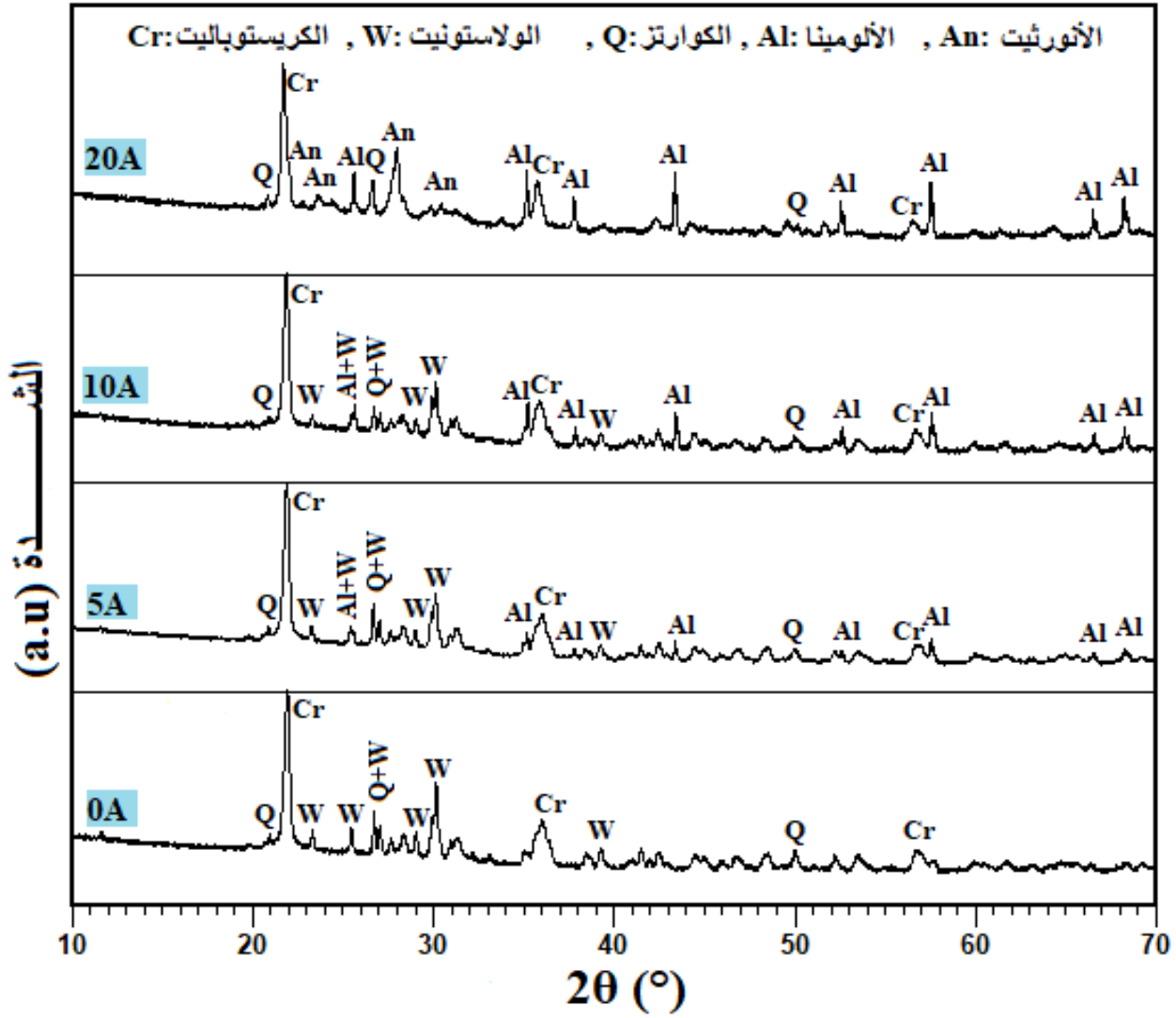


الشكل 19-IV تحليل EDX لمنطقتين في حامل يحتوي على 10% من الألومينا المضافة

والمبلدة عند 1200°C لمدة 1 ساعة.

## 6.2.IV التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة والمعالجة عند 1200°C لمدة ساعة.

يعد تحديد الأطوار ذو أهمية كبيرة لفهم النموذج الأولي المُعد وتحديد التطبيقات الممكنة له. قد يحد وجود أطوار معينة من استخدامها في ترشيح المحاليل المختلفة. لقد استخدمنا التحليل بواسطة الأشعة السينية للتحقق من تأثير إضافات الألومينا على الأطوار المتشكلة. يوضح الشكل IV-20 طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للعينات الملبدة عند 1200°C لمدة ساعة واحدة. الأطوار الرئيسية التي تمت ملاحظتها هي الكريستوباليت، والكوارتز، والألومينا  $Al_2O_3$ ، والولاستونيت  $(CaSiO_3)$ ، والأنورثيت.  $(SiO_2 \cdot nH_2O)$  يتشكل طور الكريستوباليت نتيجة تحول طور السيليكا غير المتبلور  $(SiO_2 \cdot nH_2O)$  إلى كريستوباليت، بالإضافة إلى جزء من الكوارتز [8]. في جميع العينات المدروسة، تحول طور السيليكا غير المتبلور  $(SiO_2 \cdot nH_2O)$  إلى كريستوباليت بدلاً من أطوار السيليكا الأخرى أثناء التليد، ويرجع ذلك أساساً إلى أن الطور غير المتبلور كان عبارة عن تجمع بلورات متناهية الصغر من الكريستوباليت. يميل الكوارتز الموجود في الدياتومايت الخام إلى التحول كرسوباليت عند المعالجة الحرارية بدلاً من التريديميت بسبب وجود نوى بلورية من الكريستوباليت الناتجة عن انتقال طور السيليكا غير المتبلورة الدقيقة إلى الكريستوباليت؛ يُعتقد أن هذه العملية تقلل من طاقة التنشيط [8]. بالنسبة للعينات التي تحتوي على 20% بالوزن من الألومينا، يتفاعل الأخير مع  $CaO$  و  $SiO_2$  لإنتاج طور الأنورثيت  $(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ ؛ يختفي طور الولاستونيت أيضاً عند هذه النسبة، ويصبح الأنورثيت أكثر تبلوراً. على النقيض من ذلك، عندما يتم تحضير الدعائمات من الدياتوميت فقط، فإن المراحل الرئيسية التي لوحظت هي ولاستونيت، وكوارتز، وكريستوباليت.



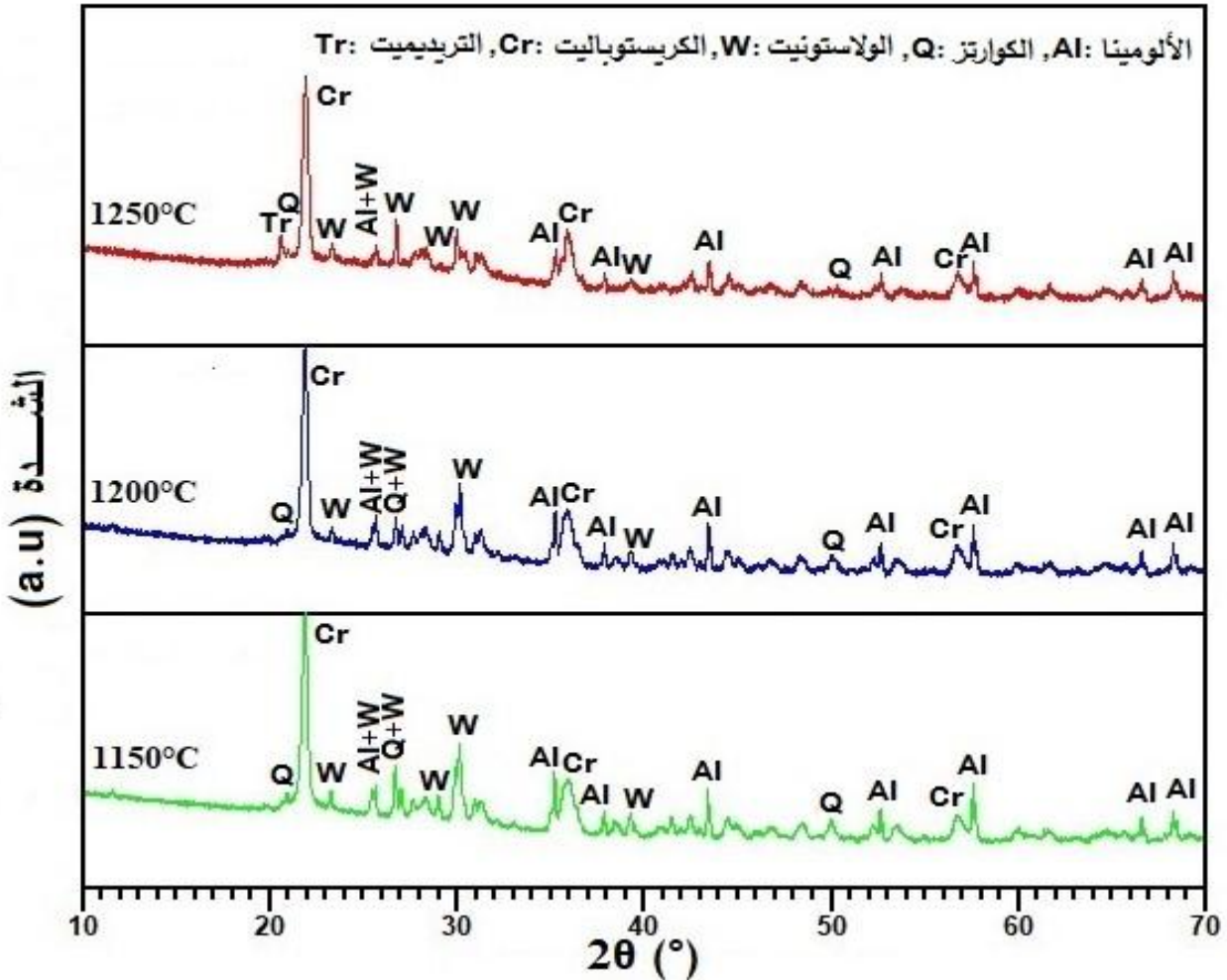
الشكل 20-IV التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا

المضافة والمعالجة عند 1200°C لمدة ساعة.

## 7.2.IV التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + 10% وزنا من الألومينا المضافة

والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.

يظهر الشكل IV-21 أن هناك استقرار في الأطوار مع تغير درجة الحرارة حيث نلاحظ تواجد كل من الألومينا والولاستونيت وطور الكريستوباليت في جميع العينات ماعدا عند الدرجة  $1250^{\circ}\text{C}$  أين يلاحظ تشكل طور التريديميت مع تناقص شدة خطوط الانعراج لطور الكوارتز، قد يعزى ظهور طور التريديميت إلى تحول الكوارتز إلى تريديميت عند درجة الحرارة هته.

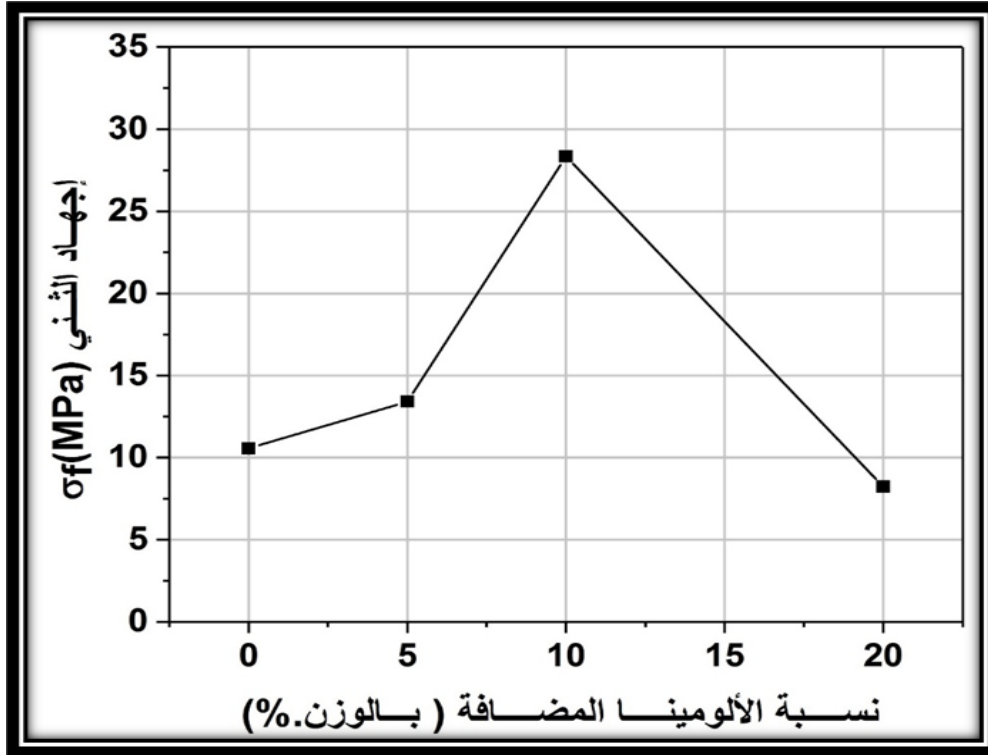


الشكل IV-21 التحليل بواسطة الأشعة السينية لعينات الدياتوميت + 10% وزنا من الألومينا

المضافة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.

## 8.2.IV تأثير إضافة الألومينا على المقاومة الميكانيكية للحوامل

يوضح الشكل 22-IV قوة الانحناء للعينات الملبدة عند 1200 درجة مئوية كدالة للألومينا المضافة (بالوزن%). يمكن ملاحظة مرحلتين منفصلتين. أولاً، عند إضافة الألومينا، تزداد قوة الانحناء فجأة، حتى 28 MPa للحامل 10A ، قبل أن تبدأ في التناقص في المرحلة الثانية عندما يتجاوز محتوى الألومينا 10% بالوزن. قد تكون الزيادة الأولية في القوة مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بتأثير التلبيد الذي يتسبب في تكثيف الحبوب. التلبيد هو عامل تحكم يمكن أن يعزز الخواص الميكانيكية. ومع ذلك، عند إضافة 20% بالوزن من الألومينا، تنخفض قيمة القوة بشكل حاد إلى 8 MPa. وفقاً لذلك، يمكن القول إن قوة الانحناء يتم التحكم فيها عن طريق محتوى الألومينا والتلبيد. تم إثبات أن المسامية المفتوحة وحجم المسام يرتبطان بمقاومة المادة. كما هو متوقع، فإن العينات ذات المسامية المفتوحة العالية (أي العينات التي تحتوي على 0 و5% بالوزن من  $Al_2O_3$ ) وحجم المسام الكبير (أي العينات التي تحتوي على 20 بالوزن من  $Al_2O_3$ ) لها أقل مقاومة للثني.



الشكل IV-22 إجهاد الشني لعينات الدياتوميت + نسب مختلفة من الألومينا المضافة والمعالجة

عند  $1200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة.

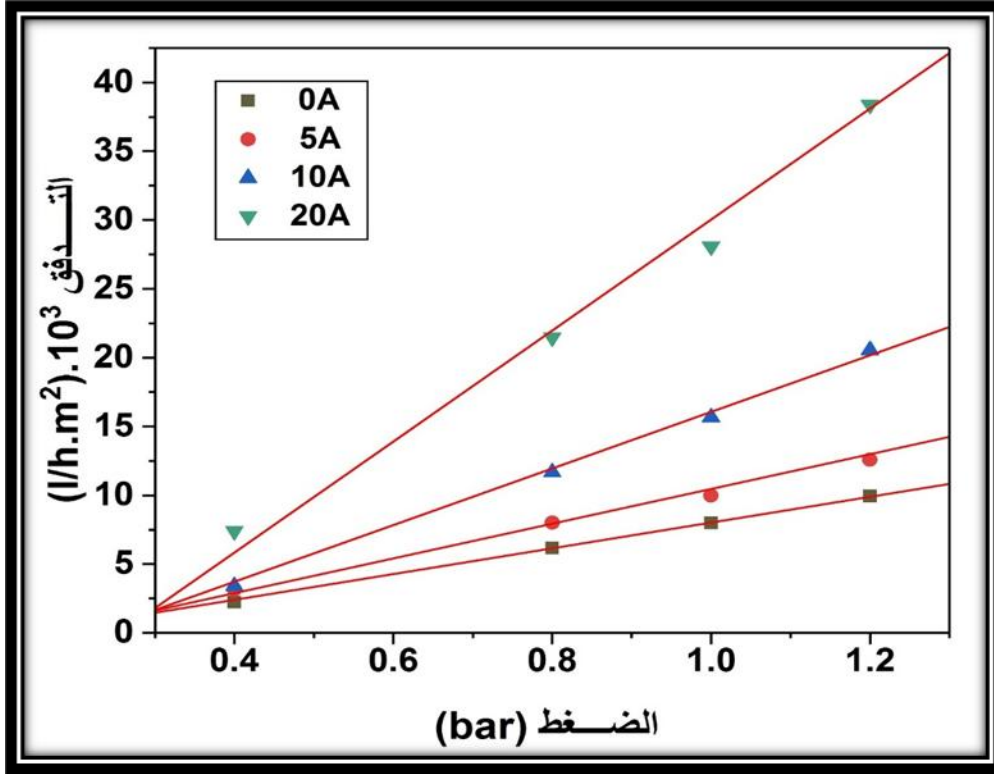
#### 9.2.IV دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط لمختلف نسب الألومينا المضافة في الحوامل.

يوضح الشكل IV-22 تدفق الماء المقطر عبر الدعامات 0 و 5 و 10 و 20A كدالة للضغط المطبق. كما يتضح من الشكل IV-22 فإنه مع زيادة فرق الضغط المطبق (من 0.4 إلى 1.2 bar)، يزداد التدفق خطيًا لجميع العينات؛ يشير هذا إلى أن فرق الضغط هو القوة الدافعة الوحيدة للتغلغل. قيم متوسط النفاذية هي 8، 10، 15،  $28 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  للحوامل A0، A5، A10، A20، على التوالي. يرجع هذا الاتجاه إلى تأثير حجم المسام الأكبر الذي يتسبب في زيادة تدفق المياه. بسبب انخفاض متوسط حجم المسام ( $\approx 3 \mu\text{m}$ )، وجد أن تدفق نفاذية الماء منخفض نسبيًا، كما هو متوقع للحامل A0. حقيقة أخرى هي أن تدفق الماء يزيد بشكل متناسب مع الألومينا المضافة. تشير نتائج توصيف قياس المسامية إلى أن متوسط قطر الفراغات يختلف بشكل كبير مع كمية الألومينا المضافة. يجب أن نتذكر أيضًا أن



العامل الأكثر أهمية الذي يؤثر على التدفق والنفذية هو حجم المسام، كما يتضح من معادلة Hagen-

Poiseuille [11-13].



الشكل IV-22 تغيرات التدفق بدلالة الضغط المطبق لحوامل مختلفة في نسبة الألومينا المضافة

#### 10.2.IV دراسة مقاومة الحوامل للأوساط الكيميائية

لدراسة مقاومة الحوامل للأوساط الكيميائية المختلفة سواء القاعدية أو الحامضية، تم وضع قطع صغيرة من المساند المحضرة في محاليل مختلفة درجة الحموضة لمدة 20 يوم ونقيس دورياً نسبة الضياع الكتلي. النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول IV-7. نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها حدوث تغير طفيف جداً في قيمة الكتلة في الوسط الحمضي وكذلك في الوسط القاعدي. فنستنتج ان العينات لها مقاومة في الأوساط الحمضية والقاعدية على السواء.

الجدول 7-IV نسبة الضياع الكتلي % ( $\Delta m/m$ ) في أوساط كيميائية مختلفة

( $\Delta m/m$ )% NaOH (Ph=11.11)	( $\Delta m/m$ )% HCl (Ph=2.45)	الزمن (اليوم)
$5.37 \cdot 10^{-4}$	$8.08 \cdot 10^{-4}$	2
$5.37 \cdot 10^{-4}$	$9.23 \cdot 10^{-4}$	4
$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	8
$1.48 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	10
$1.61 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	14
$1.74 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	18
$2.01 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	20

## الفصل الرابع – المحور الثالث

### دراسة المرشحات

## 3. V مقدمة

لأن الشرائح سمكها رقيق جدا فهي لا تتحمل الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح لذلك يتم وضعها على حامل يوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة ويمتص الاجهاد الخارجي المطبق، كما أن نفاذيته يجب ان تكون أكبر من نفاذيته أكبر من نفاذية الشريحة حتى لا يعيق جريان المادة المرشحة التي عبرت من خلال الشريحة وهذا يتوقف على خصائص الحامل أو المسند من بينها سمكه والذي الأحسن ان لا يتعدى 2 mm وكذلك خصائصه المسامية من ابعاد ونسبة الفراغات به

سوف نتطرق في هذا المحور إلى دراسة الشرائح البينية المحضرة انطلاقا من الدياتوميت والشرائح الميكرونية الدقيقة باستخدام مادة أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$ .

## 1.3. V اختيار الحامل

تم إختيار الحامل المحضر من الدياتوميت المضاف إليها 10% وزنا من الألومينا  $Al_2O_3$  والمعالج عند  $1200^\circ C$  ، وله الخصائص المبينة في الجدول 8-IV لوضع الشرائح عليه

## الجدول 8-IV أهم خصائص الحامل

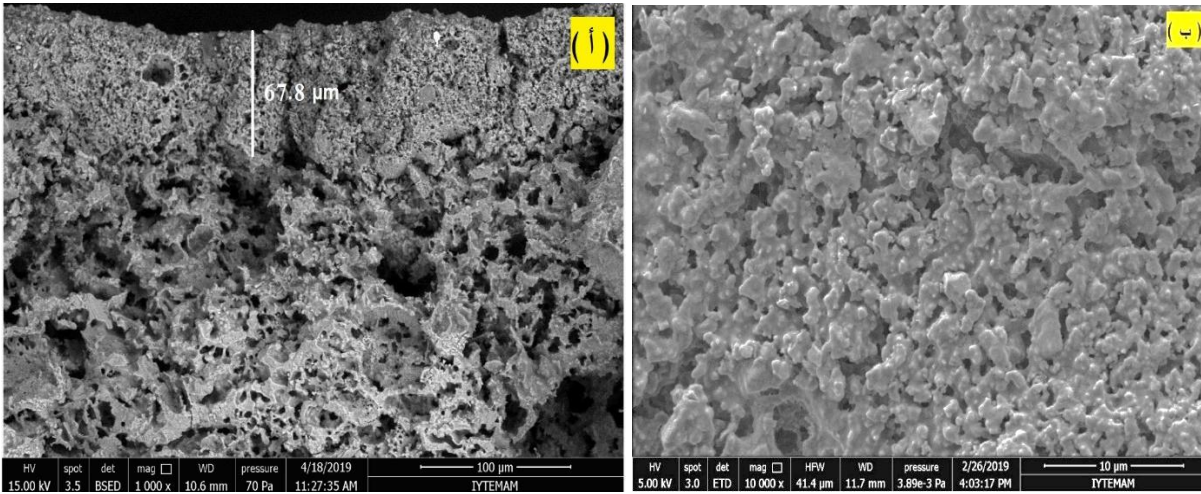
إجهاد الشتي $\sigma_F$ (MPa)	نمط التوزيع	متوسط قطر الفراغات	نسبة المسامات	درجة حرارة التلييد	الحامل
28	ت.أ	7.66 $\mu m$	46.12 %	1200 $^\circ C$	الدياتوميت $Al_2O_3$ 10%+

## V 2.3. دراسة الشرائح البينية من الدياتوميت

## V 1.2.3. البنية المجهرية للشريحة

تم دراسة البنية المجهرية لأغشية المحضرة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح، يوضح الشكل IV-23 مظهر عام لسطح الشريحة ومقطع في الشريحة والحامل أيضا.

تبين الصورة (أ) الالتحام الموجود بين الطبقة والحامل وكذا الفرق الواضح بين حجم فراغات الشريحة وفراغات الحامل، كما ان سمك الشريحة يقدر بحوالي  $68 \mu\text{m}$  ، كما توضح صورة المجهر الالكتروني الصورة (ب) التجانس الكبير في سطح الشريحة وخلوها من العيوب المجهرية والفراغات ذات الأبعاد الكبيرة



الشكل IV-23 البنية المجهرية للشريحة البينية من الدياتوميت.

## V. 2.2.3. اختبار النفاذية

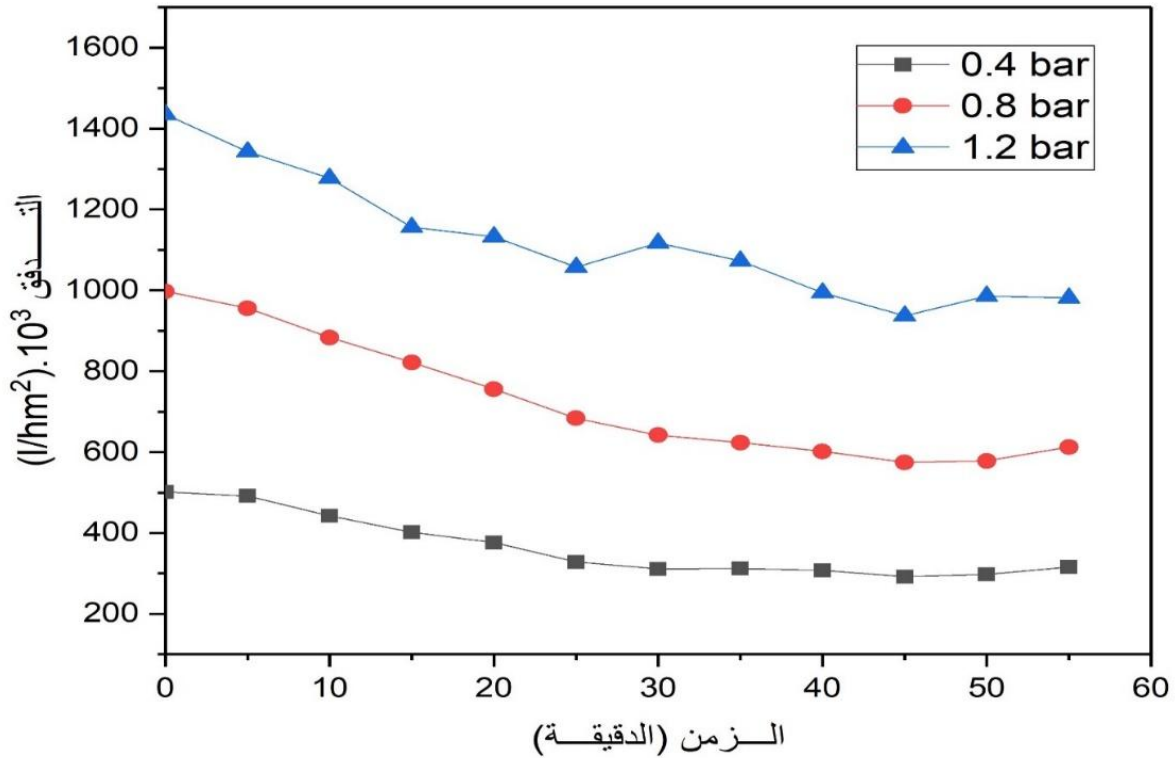
## V. 1.2.2.3. دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

الشكل IV-24 يبين تغير الضغط بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة من الضغط، حيث يلاحظ تناقص

للتدفق خلال الفترات الأولى ليستقر بعد حوالي 30 دقيقة، كما نسجل تزايد قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة

الضغط، فمن أجل قيمة ضغط تقدر بـ 0.4 bar نسجل قيمة للتدفق تقدر بـ  $365 \text{ l/h.m}^2$  ومن أجل

قيمة للضغط تقدر بـ 1.2 bar نسجل قيمة للتدفق تقدر بـ  $1124 \text{ l/h.m}^2$ .



الشكل IV-24: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

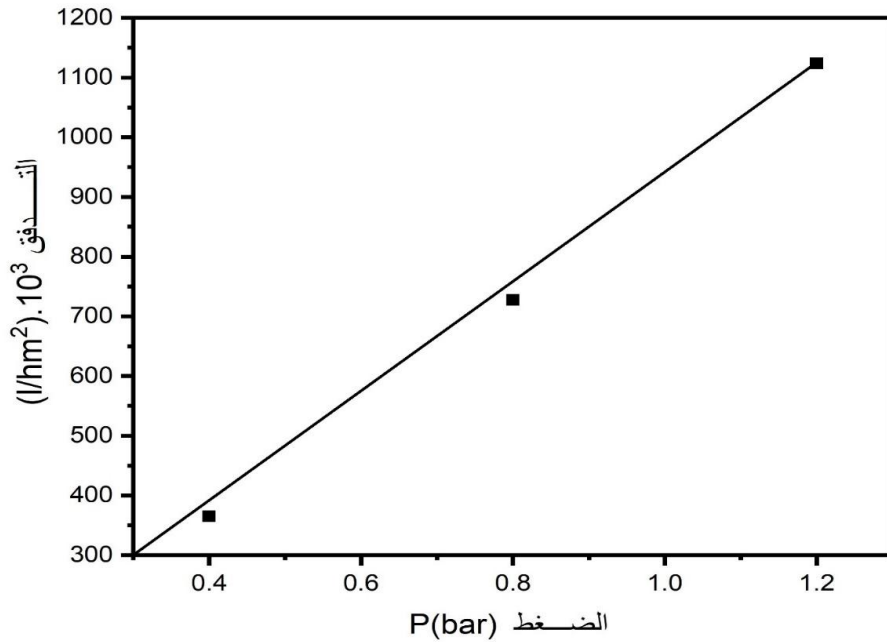
### V 2.2.2.3 حساب معامل النفاذية K

النفاذية هي النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة ويعبر عنها بالعلاقة التالية

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

من اجل تحديد معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق، نتائج هذا الاختبار موضحة في

الشكل IV-25 ، من خلال هذا المنحنى يتم استنتاج قيمة معامل النفاذية والتي قدرت بـ  $940 \text{ l/h.m}^2$



الشكل IV-25 تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

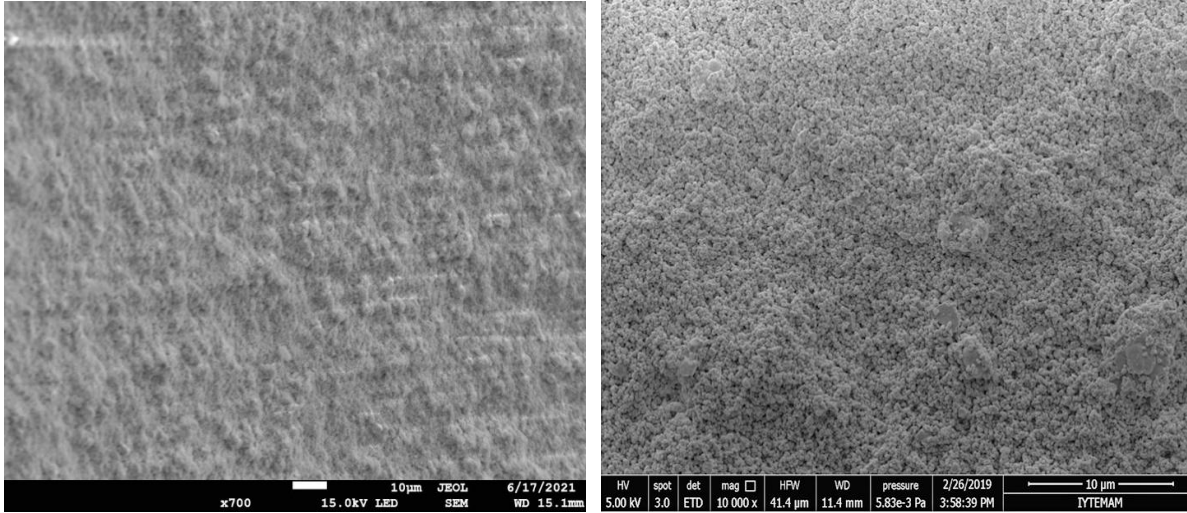
### V 3.3 دراسة الشرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (MF) باستخدام مادة أوكسيد الزركونيوم $\text{ZrO}_2$

#### V 1.3.3 البنية المجهرية للشريحة

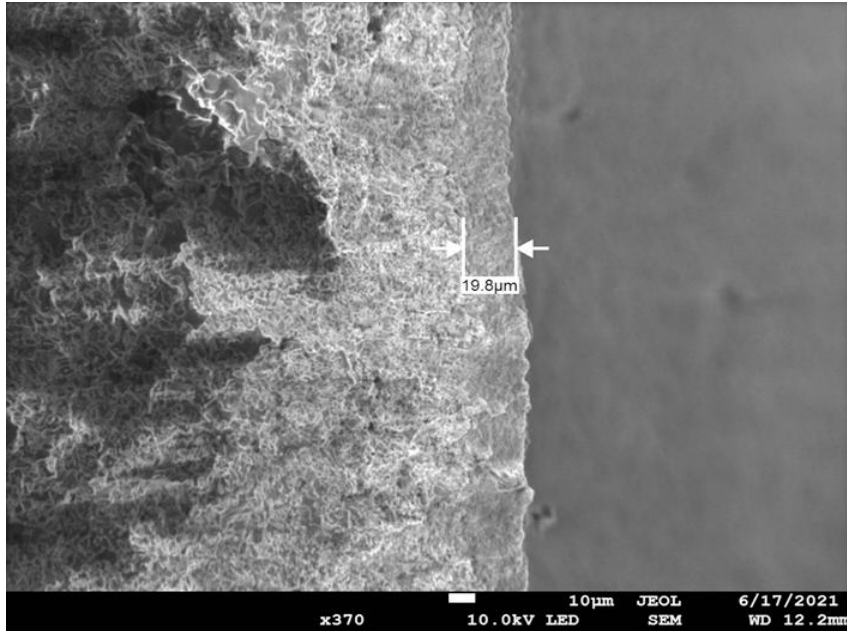
تم دراسة البنية المجهرية لأغشية المحضرة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح، يوضح الشكل IV-26

مظهر عام لسطح الشريحة ويوضح الشكل IV-27 مقطع في الشريحة والشريحة البيئية ايضا أيضا.

تبين الصورتين في الشكل 26-IV التجانس الكبير في سطح الشريحة وخلوها من العيوب المجهرية والفراغات الكبيرة ، كما تبين الصورة في الشكل 27-IV الالتحام الموجود بين الطبقة والشريحة البينية من الدياتوميت وكذا الفرق الواضح بين حجم فراغات الشريحة وفراغات الشريحة البينية، كما ان سمك الشريحة يقدر بحوالي  $19.8 \mu\text{m}$  ، كما يمكن تقدير قطر الفراغات للشريحة في حدود  $0.1-0.2 \mu\text{m}$



الشكل 26-IV صورتان لسطح الشريحة الميكرونية من مادة أوكسيد الزركونيوم.

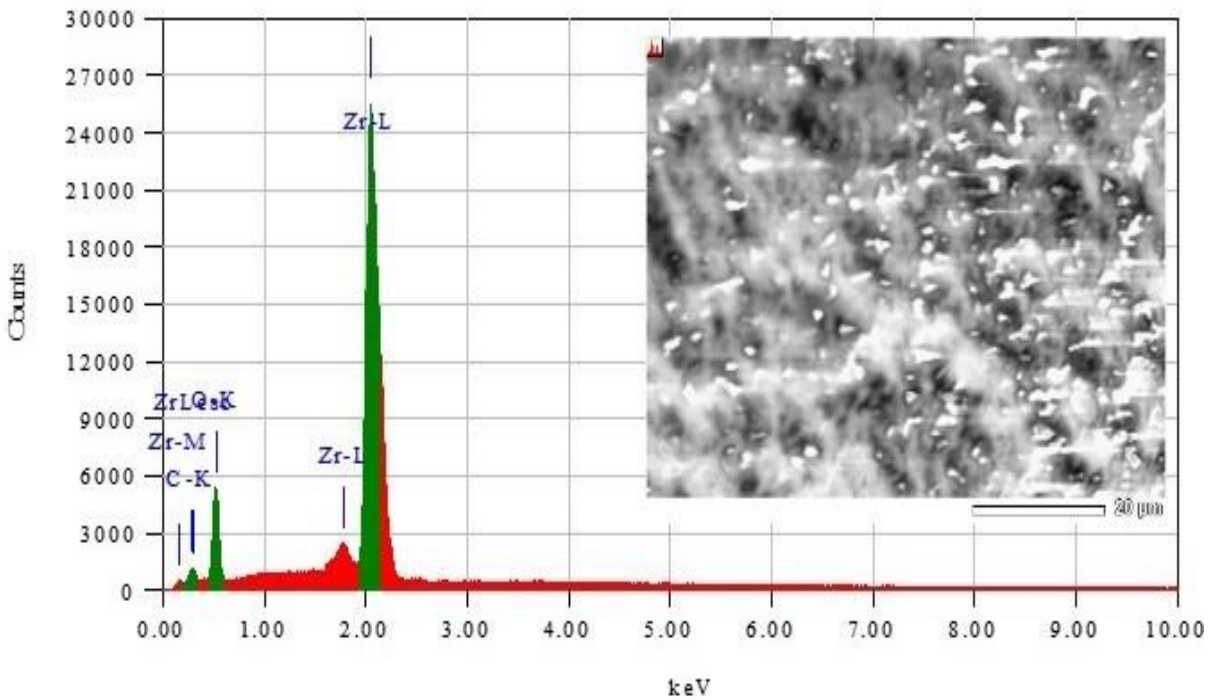


الشكل 27-IV صورة لمقطع الشريحة الميكرونية من مادة أوكسيد الزركونيوم.



### 2.3.3.V. تحليل EDX للشرائح الميكرونية المحضرة من أكسيد الزركونيوم

يظهر الشكل 28-IV تحليل كمي بالأشعة السينية ، حيث يلاحظ أن العناصر المكونة للشريحة هي ذرات عنصر أكسيد الزركونيوم فقط ، ذرات الزركونيوم وذرات الأكسجين ، عنصر الكربون الذي يظهر هو فقط ناتج عن عملية معدنة العينة بعنصر الذهب (Métallisation) . إذا الشريحة نقية ولا تحتوي على أي شوائب ، وهذا ما يجعلها عملية في ترشيح السوائل الحساسة للشوائب.



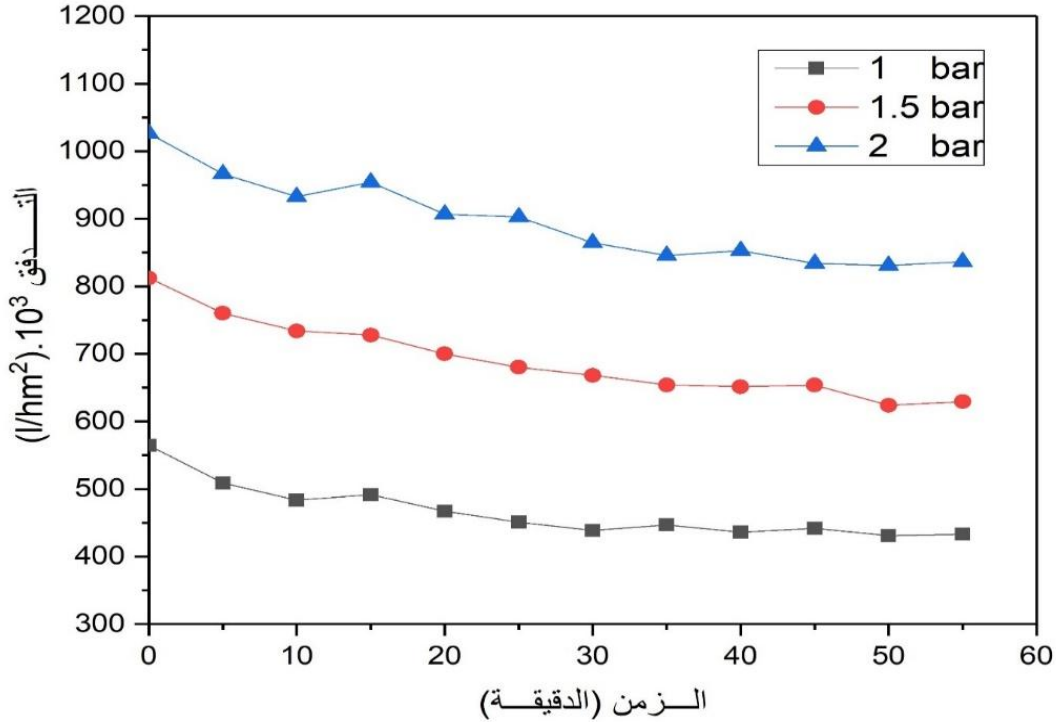
الشكل 28-IV: تحليل EDX للشرائح الميكرونية المحضرة من أكسيد الزركونيوم

### 3.3.3.V اختبار النفاذية

#### 1.3.3.3.V دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

يبين الشكل 29-IV تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ثلاث قيم مختلفة للضغط المطبق، نشاهد على المنحنى ن تزايد قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط، فمن أجل ضغط قدره 1 bar نسجل قيمة

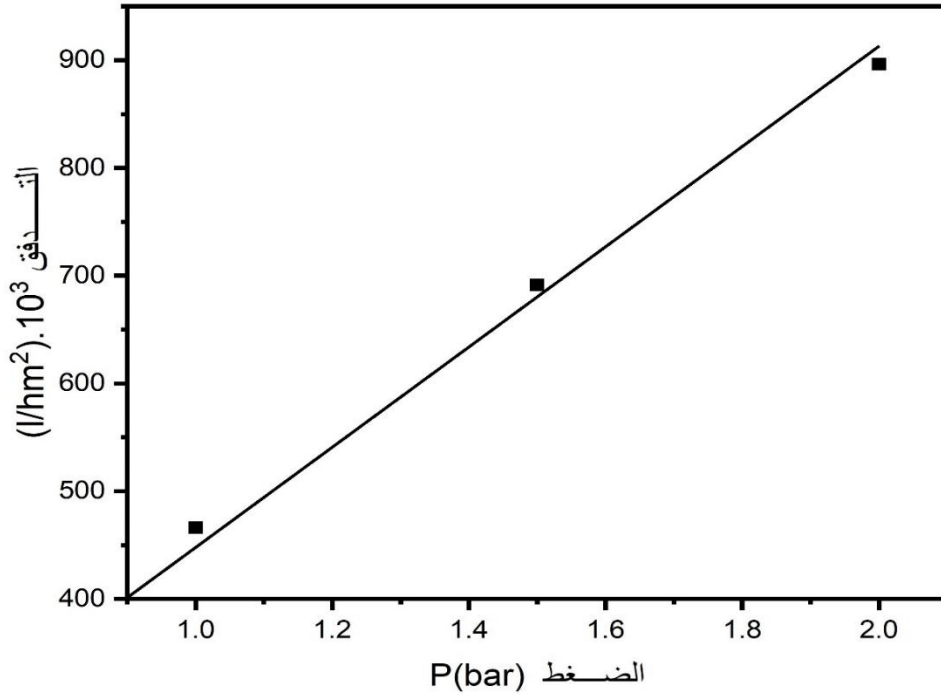
للتدفق تقدر بـ  $466 \text{ l/h.m}^2$  ومن أجل قيمة للضغط تقدر بـ  $1.5 \text{ bar}$  نسجل قيمة للضغط تقدر بـ  $691 \text{ l/h.m}^2$  ومن أجل ضغط قيمته تقدر بـ  $2 \text{ bar}$  نسجل قيمة للضغط تقدر بـ  $896 \text{ l/h.m}^2$ .



الشكل IV - 29: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط لشريحة أوكسيد الزركونيوم

#### V. 2.3.3.3. حساب معامل النفاذية K

بعد دراسة تأثير الضغط على قيم التدفق كما هو موضح في الشكل IV-30 والمنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية ويقدر بـ  $K=466 \text{ l/h.m}^2 \cdot \text{bar}$ . قيمة النفاذية هذه تعتبر مقبولة وهي تمثل نصف قيمة النفاذية للشريحة البيئية تقريبا وهذا منطقي على اعتبار ان قطر فراغاتها أقل وكذلك كلما زاد سمك الشرائح وتوضعها فوق بعضها على الحامل زادت المقاومة الهيدروليكية وبالتالي ينخفض التدفق.



الشكل IV-30 : تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

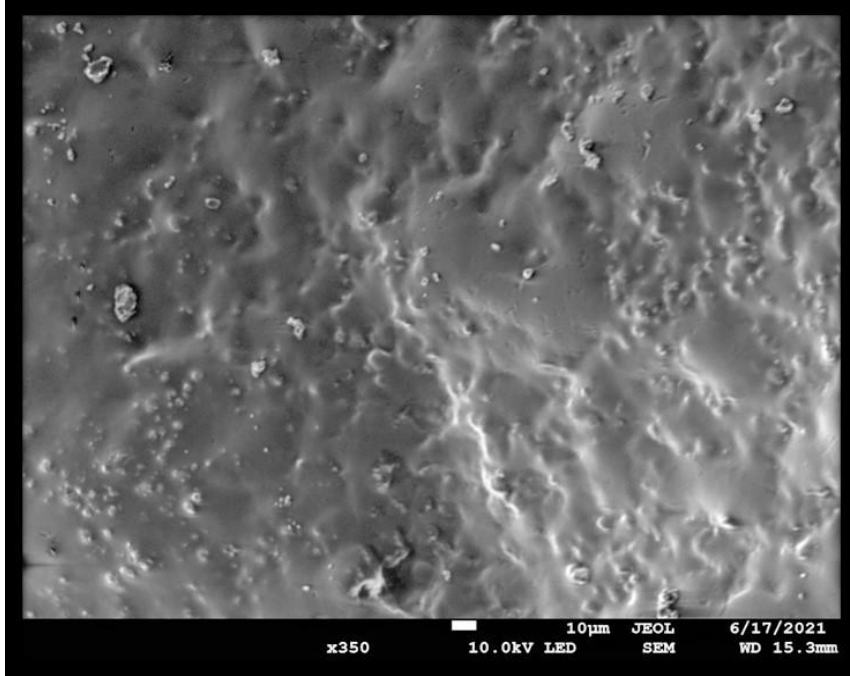
#### 4.3. V دراسة الشرائح العضوية PDMS

#### 1.4.3. V البنية المجهرية لشريحة PDMS

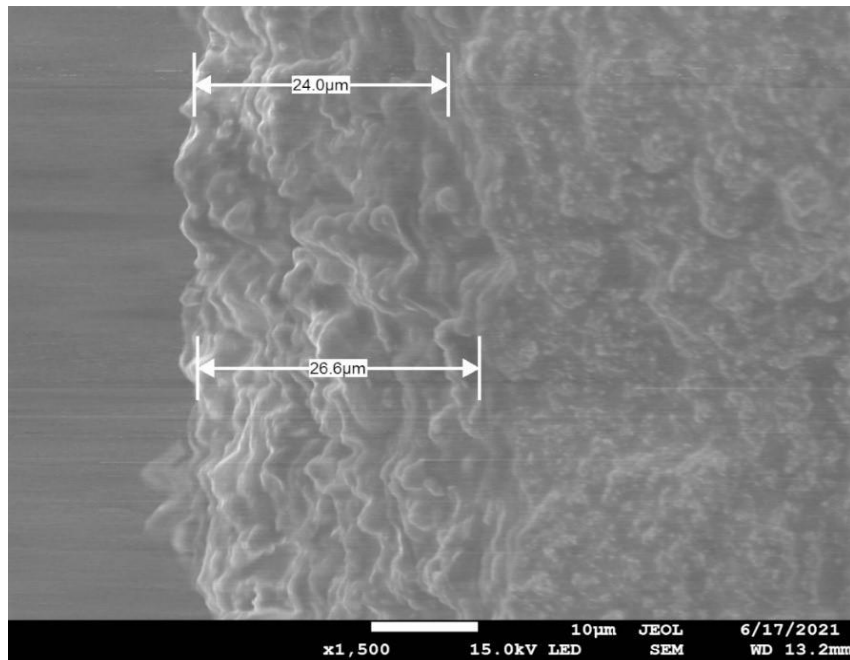
تم دراسة البنية المجهرية لأغشية PDMS المحضرة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، يوضح الشكل 31-IV مظهر عام لسطح الشريحة ويوضح الشكل 32-IV مقطع في الشريحة والشريحة الميكرونية الدقيقة لأوكسيد الزركونيوم أيضا.

تبين الصورة في الشكل 31-IV التجانس الكبير في سطح الشريحة وخلوها من العيوب المجهرية والفراغات ، كما تبين الصورة في الشكل 27-IV الالتحام الموجود بين الطبقة والحامل وكذا الفرق الواضح بين حجم فراغات الشريحة وفراغات الحامل، كما ان سمك الشريحة يتراوح بين 24 إلى 26  $\mu\text{m}$  ، تستخدم عادة شرائح PDMS في فصل الكحول عن الماء باختبارها مادة كارهة للماء وذلك برفع درجة

المحلول المراد ترشيحه إلى درجة تبخر الكحول المراد ترشيحه ، على اعتبار أن درجة تبخر الحول أقل من درجة تبخر الماء، فيتبخر الكحول ويخرج عبر الغشاء في حين لا يستطيع الماء اختراق الغشاء.



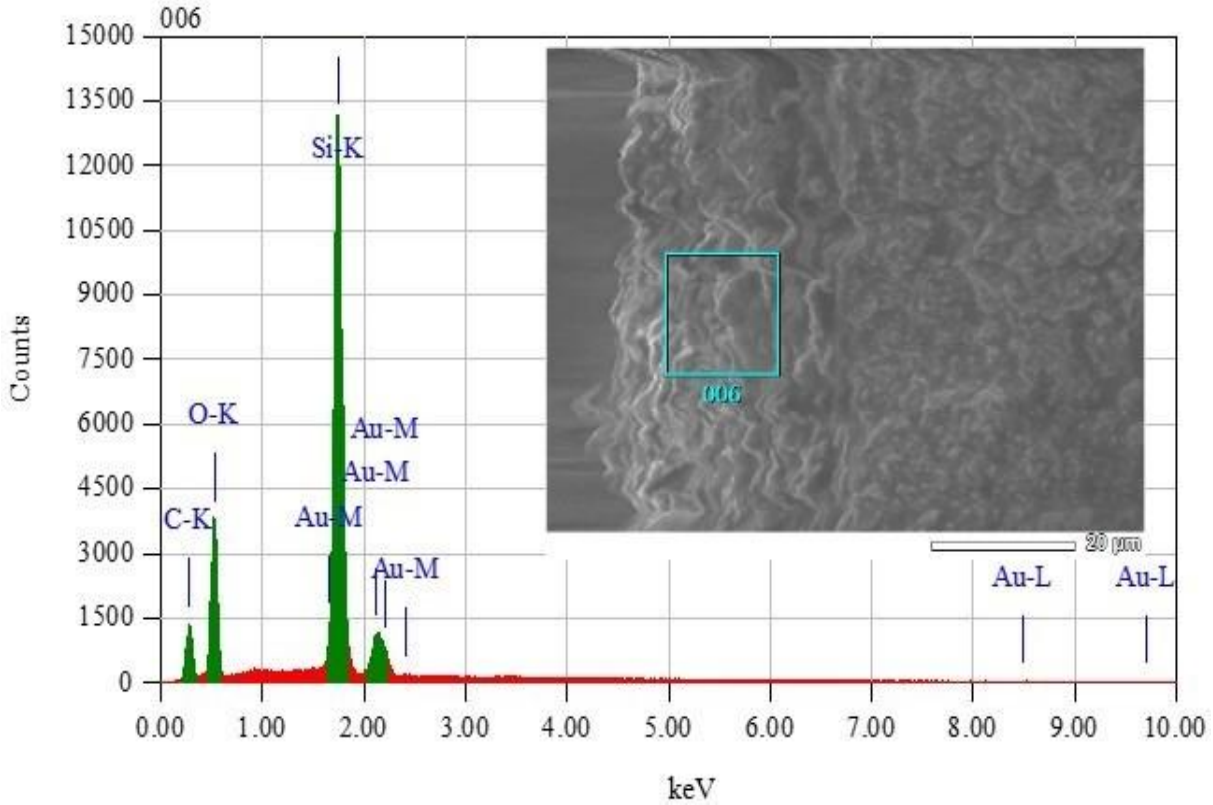
الشكل IV-31 صورة لسطح الشريحة العضوية لمادة PDMS.



الشكل IV-32 صورة لمقطع في الشريحة العضوية لمادة PDMS.

## 2.4.3.V تحليل EDX للشرائح العضوية المحضرة من مادة PDMS

يظهر الشكل 23-IV تحليل كمي بالأشعة السينية للشريحة المحضرة من مادة PDMS ، حيث يلاحظ أن العناصر المكونة للشريحة هي ذرات السيليسيوم وذرات الأكسجين وذرات عنصر الكربون وهي ذرات المواد الداخلة في تركيب الشريحة، عنصر الذهب ناتج عن عملية معدنة العينة به (Métallisation) . إذا الشريحة نقية ولا تحتوي على أي شوائب خارجية يمكن أن تلحق الضرر ببنية الشريحة أو طريقة فصل العناصر من خلالها.

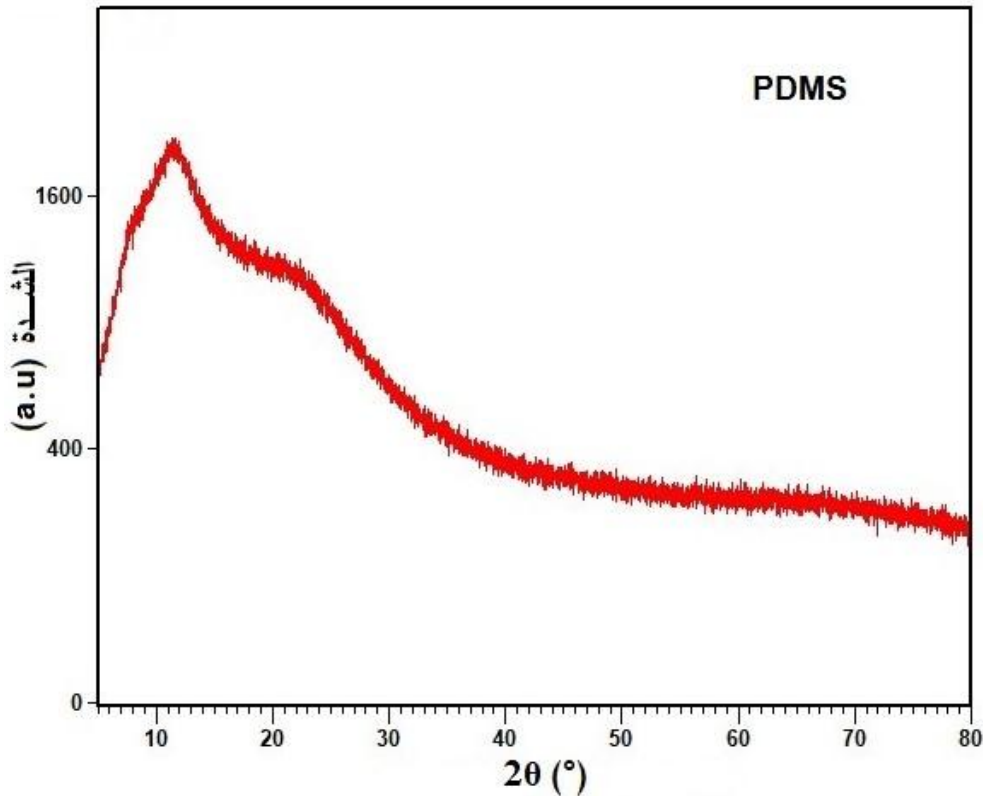


الشكل 33-IV تحليل EDX للشرائح العضوية المحضرة من مادة PDMS.

### 3.4.3.V . تحليل الشرائح العضوية المحضرة من مادة PDMS بالأشعة السينية DRX

من أجل تحليل شريحة PDMS قمنا بصب محلول الشريحة داخل أنبوب مخبري زجاجي ثم تفرغناه لنحصل على طبقة للشريحة داخل السطح الداخلي للأنبوب الزجاجي، ثم نقوم بوضع الأنبوب في الفرن عند نفس درجة الحرارة التي عالجتنا بها الشريحة الموضوعة فوق المرشح الخزفي ( حامل + شريحة بينية + شريحة ميكرونية) أي عند  $180^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة ، أستعملنا الأنبوب الزجاجي حتى يسهل علينا انتزاع شريحة PDMS الملتصقة على السطح الداخلي له وتحليلها بالأشعة السينية XRD .

يظهر الشكل 34-IV أن خطوط انعراج الأشعة السينية خاصة كلها بشريحة PDMS [14]، كما أنها تملك بنية غير متبلورة ، تؤكد هذه النتيجة النتائج السابقة.



الشكل 34-IV تحليل XRD للشرائح العضوية المحضرة من مادة PDMS.

## الفصل الرابع – المحور الرابع

### تطبيقات

## V . 4 مقدمة

بعد تعرفنا على خصائص الحوامل والأغشية التي قمنا بتحضيرها، ولأجل التأكد من فاعلية للترشيح للمرشح المركب (حامل - شريحة بينية - شريحة ميكرونية دقيقة) قمنا بتجريب المرشح في ترشيح مياه الوادي الكبير بمنطقة بني مسلم ولاية جيجل، بالإضافة إلى ذلك قمنا بترشيح لون أزرق المثيلين من المياه.

## V . 4.1 تصفية مياه وادي الكبير

قمنا بترشيح ماء وادي الكبير بواسطة الأغشية الميكرونية الدقيقة لأوكسيد الزركونيوم والنتائج ملخصة في

الجدول 9-IV

الجدول 9-IV نتائج ترشيح ماء الوادي الكبير

بعد الترشيح	قبل الترشيح	
7.74	7.02	Ph
$2.5 \cdot 10^2$	$1.168 \cdot 10^3$	الجراثيم الهوائية
لا توجد	$3.68 \cdot 10^2$	القلونيات البرازية
لا توجد	$1.0 \cdot 10^1$	مجموع القلونيات
لا توجد	موجودة	الجراثيم العقدية
8	1080	الحديد ( $\mu\text{g/l}$ )
0.9	8	النترت ( $\text{mg/l}$ )



تبين هذه النتائج أن استخدام تقنية الترشيح الدقيق بالمرشح المركب (حامل - غشاء بيني - غشاء دقيق)

فعالة في معالجة مياه الوديان لإزالة البكتيريا و العديد من الشوائب والعناصر الضارة والتخلص من

العكارة (الشكل IV - 34 ) لتصبح صالحة للاستخدام البشري ، كما تبين ان هذه التقنية يمكن استخدامها

في معالجة مياه الصرف الصحي من أجل إعادة استخدامها مرة أخرى خصوصا لأغراض الري في

المناطق الجافة ، وشبه الجافة.



الشكل IV - 34 صورة لمياه الوادي قبل وبعد الترشيح

#### V 2.4. إزالة اللون

##### طريقة تحضير المحلول

بعد ترشيح مياه الوادي، تم استخدام الأغشية الميكرونية لإزالة اللون، استخدمنا في بحثنا هذا مادة أزرق

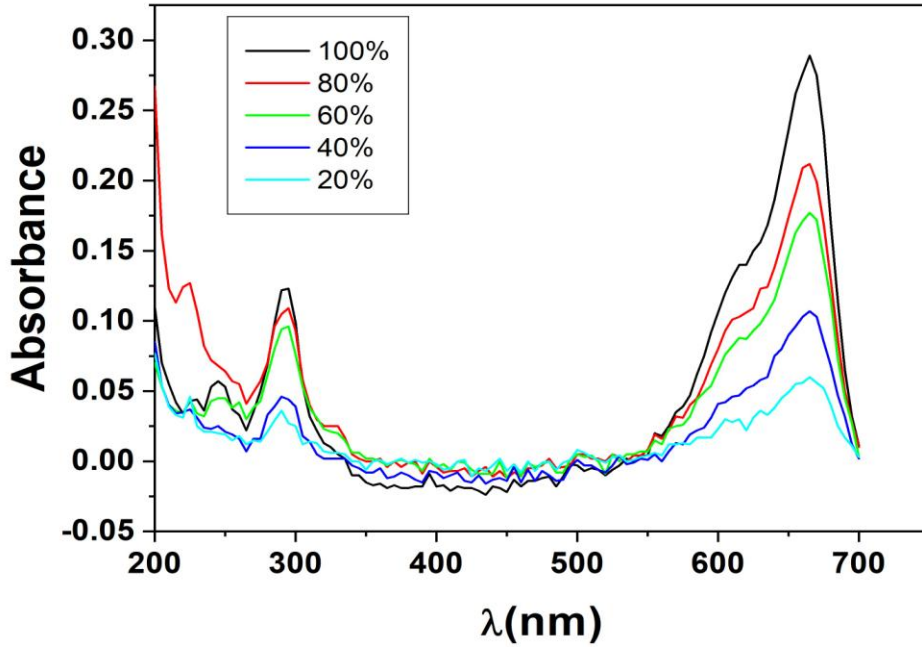
الميثيلين كمادة ملونة، حيث اخدنا 0.5 ml منه وأدبناه في 1 لتر من الماء والقيام بالخلط الجيد

باستعمال جهاز الخلط (agitateur) لمدة كافية من الزمن. انطلاقا من هذا المحلول قمنا بتحضير

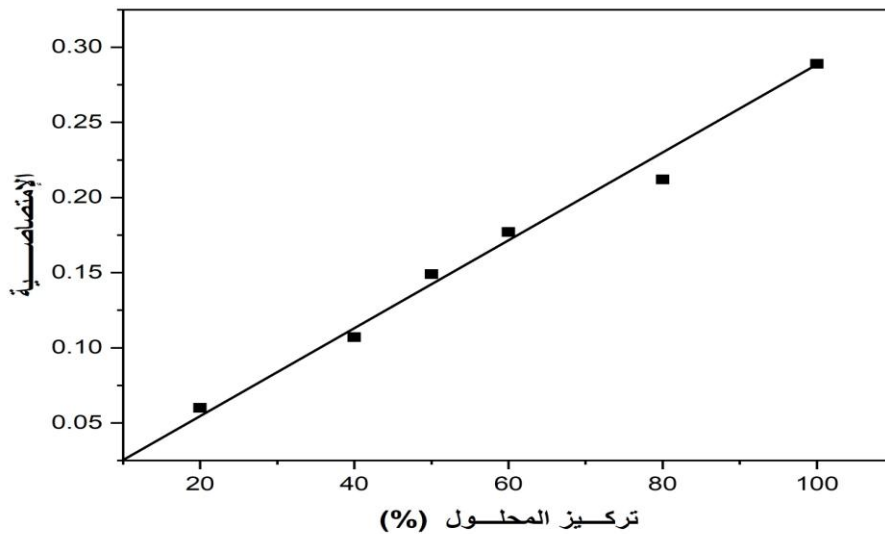
عينات أخرى ذات تراكيز مختلفة ( قمنا بتخفيف المحلول الأصلي).

#### V. 1.2.4. منحنى المعايرة

تم الحصول على منحنى المعايرة من خلال قياس الامتصاصية لعينات معلومة التركيز وهذا باستخدام جهاز **Spectrophotomètres UV -VIS**. المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم، تتناسب فيه قيم الامتصاصية مع التركيز (الشكلين IV - 35 و 36) وهو يحقق قانون بيير لامبرت الذي ينص على ان تركيز المادة الكيميائية يتناسب طرديا مع امتصاصية المحلول وهو صالح في المحاليل ضعيفة التركيز نسبيا.



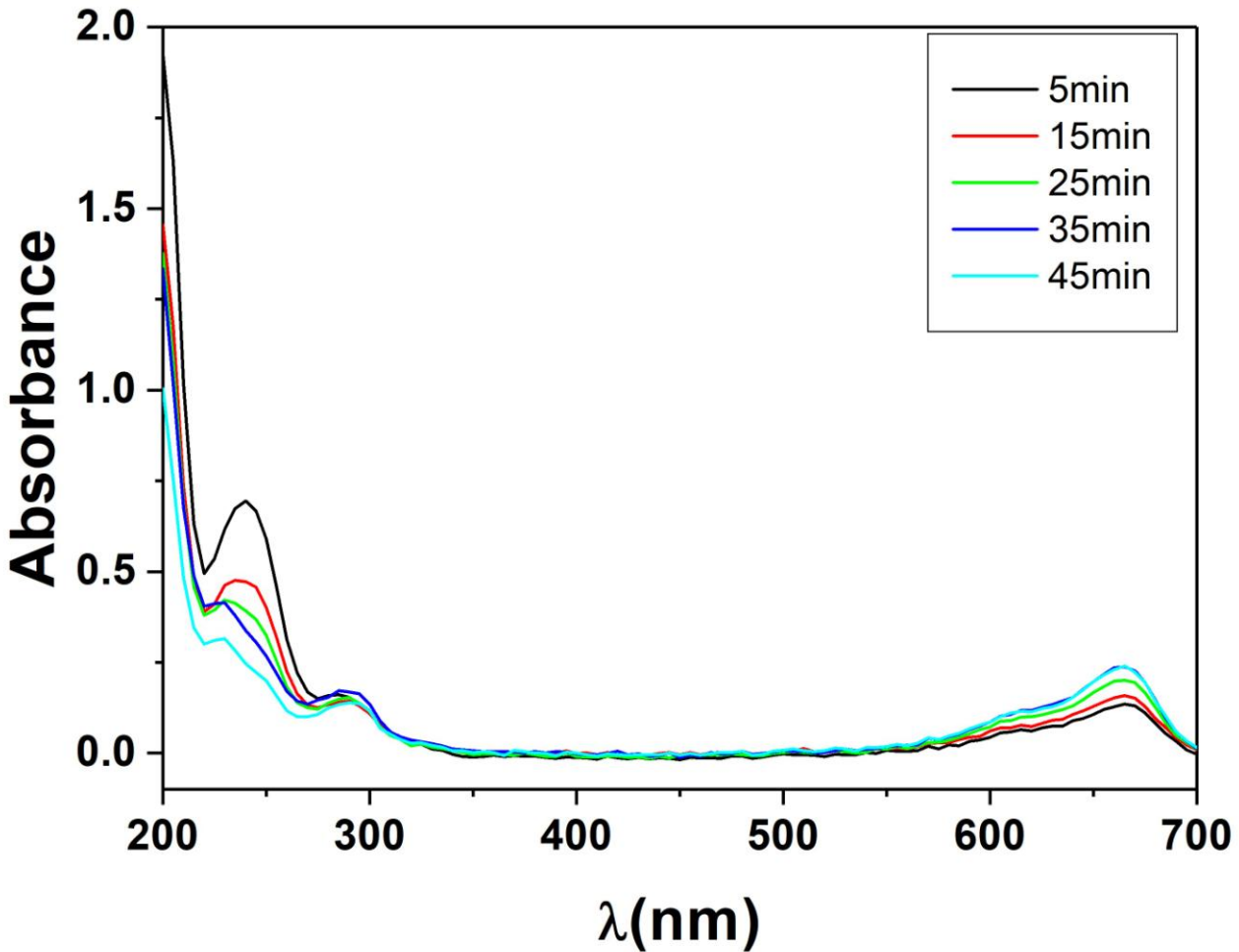
الشكل IV - 35 طيف الامتصاصية لمادة أزرق الميثيلين عند تركيز مختلفة



الشكل IV - 36 بيان المعايرة

## V . 2.2.4 نسبة الانتقائية لأزرق الميثيلين

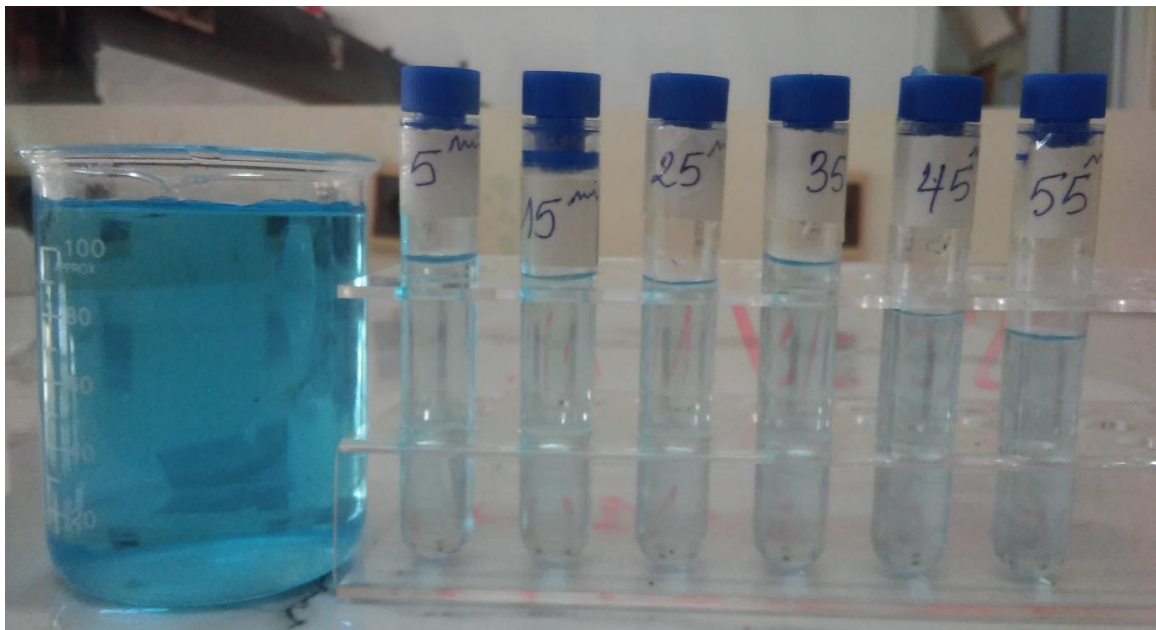
في هذه الحالة قمنا بأخذ عينات من المحلول المرشح كل 5 دقائق لأجل دراسة نسبة توقيف شريحة الكاولان لمحلول أزرق الميثيلين. بعد ذلك تم تحليلها بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من خلال حساب الامتصاصية عند طول الموجة 650 nm النتائج موضحة في الجدول IV-10 من خلال الجدول IV-10 نلاحظ أن نسبة توقيف الشريحة للون كانت 55% عند 5 دقائق وهي قيمة جيدة باعتبار أن قيمة الضغط المطبق كان 1.5 bar هو ضغط كبير نسبياً، مما يدفع جزيئات اللون إلى اختراق الشريحة بصورة أكبر ، تنخفض نسبة التوقيف إلى 17% بعد مرور 45 دقيقة وهذا دليل على بداية تشبع الغشاء بأزرق الميثيلين.



الشكل IV - 37 طيف الامتصاصية لمادة أزرق الميثيلين قبل وبعد الترشيح عند أزمنة مختلفة

الجدول 10-IV نسبة ترشيح الشريحة لأزرق الميثيلين خلال فترات زمنية متلاحقة.

المدة الزمنية	نسبة الترشيح (%)
5 دقيقة	55
15 دقائق	48
25 دقيقة	31
35 دقيقة	20
45 دقيقة	17



الشكل IV - 38 صورة تمثل أزرق الميثيلين قبل وبعد الترشيح.

- [1] T. Benkacem, B. Hamdi, A. Chamayou, H. Balard, R. Calvet  
Physicochemical characterization of a diatomaceous upon an acid treatment: a focus on surface properties by inverse gas chromatography  
Powder Technol., 294 (2016), pp. 498–507
- [2] H. Hadjar, B. Hamdi, M. Jaber, J. Brendlé, Z. Kessaïssia, H. Balard, J.B. Donnet  
Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal  
Micropor. Mesopor. Mater., 107 (2008), pp. 219–226
- [3] O. Hadjadj–Aoul, R. Belabbes, M. Belkadi, M.H. Guermouche  
Characterization and performances of an Algerian diatomite–based gas chromatography support  
Appl. Surf. Sci., 240 (2005), pp. 131–139
- [4] S. Benayache, S. Alleg, A. Mebrek, J.J. Suñol  
Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite  
Vacuum, 157 (2018), pp. 136–144
- [5] R. Zheng, Z. Ren, H. Gao, A. Zhang, Z. Bian  
Effects of calcination on silica phase transition in diatomite  
J. Alloys Compd., 757 (2018), pp. 364–371
- [6] A. Zenikhri, "Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin (DD<sub>3</sub>) et CaCO<sub>3</sub>" Thèse de doctorat, Université, de Constantine, Algérie (2015).
- [7] A. Larbot. "Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology". Elsevier, pp 119–139 (1996).
- [8] F. Akhtar, Y. Rehman, L. Bergström  
A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength  
Powder Technol., 201 (3) (2010), pp. 253–257
- [9] Fayçal Aouadja, Ferhat Bouzerara, Cetin Meric Guvenc, Mustafa M. Demir,  
Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2021

- [10] X. Wang, J. Fuh, Y. Wong, *et al.* Laser sintering of silica sand–mechanism and application to sand casting mould Int. J. Adv. Manuf. Technol., 21 (2003), pp. 1015–1020
- [11] Harjot Kaur, Vijaya Kumar Bulasara, Raj Kumar Gupta, Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low–cost ceramic membrane supports, J. Ind. Engin Chem, 44, 2016, 185–194,
- [12] M. Lorente–ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez Comparison of extruded and pressed low–cost ceramic supports for microfiltration membranes J. Eur. Ceram. Soc., 35 (2015), pp. 3681–3691
- [13] N. Kouras, A. Harabi, F. Bouzerara, L. Foughali, A. Policicchio, S. Stelitan o, F. Galiano, A. Figoli , Macro–porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures, J. Eur. Ceram. Soc., 37 (2017), pp. 3159–3165
- [14] Ferreira, Paula & Carvalho, Álvaro & Correia, Tiago & Antunes, Bernardo & Correia, Ilídio & Alves, Patrícia. (2013). Functionalization of polydimethylsiloxane membranes to be used in the production of voice prosthesis. Science and Technology of Advanced Materials. 14. 10.1088/1468–6996/14/5/055006.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة أغشية خزفية مركبة، قمنا كمرحلة أولى بتحضير مساند خزفية انطلاقا من مادة الدياتوميت مع تحسين خصائصها بإضافة نسب صغيرة من الألومينا ( $Al_2O_3$ )، حيث تحصلنا على خصائص جيدة للمساند بإضافة 10% وزنا من الألومينا فقط، حيث تحصلنا على مساند لها قطر فراغت يبلغ  $7.66 \mu m$  ، ونسبة مسامات تبلغ 46.12% في مرحلة ثانية قمنا بتحضير أغشية خزفية انطلاقا من مادتي الدياتوميت وأوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) ، أغشية الدياتوميت هي أغشية بينية الهدف توضع بين المسند وأغشية أوكسيد الزركونيوم لكي تمنع من انسداد فراغات المسند بمادة أوكسيد الزركونيوم كما تهدف كذلك إلى تسوية سطح المسند ، تتمتع أغشية الدياتوميت بنفاذية جيدة بلغت 940  $l/h.m^2.bar$  وبسمك بلغ  $67.8 \mu m$ ، تمكنا بعدها من وضع أغشية أوكسيد الزركونيوم عليها بلغت نفاذيتها 460  $l/h.m^2.bar$  و بسمك بلغ  $19.8 \mu m$ ، تم استغلال أغشية أوكسيد الزركونيوم في تصفية مياه وادي الكبير وإزالة اللون حيث اظهرت نتائج مشجعة. في مرحلة أخيرة قمنا بتحضير أغشية عضوية من مادة PDMS، قمنا بوضعها فوق أغشية أوكسيد الزركونيوم، أظهرت الاغشية العضوية التحاما جيدا وبسمك لا يتعدى  $26 \mu m$ .

**الكلمات المفتاحية:** مرشحات، مسامات، خزفية ، مركبة.

## Résumé

Le but de ce travail est de préparer et d'étudier des membranes céramiques composites. Dans un premier temps, nous avons préparé des supports céramiques à partir de diatomite en améliorant leurs propriétés en ajoutant de faibles pourcentages d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), où nous avons obtenu de bonnes propriétés pour les supports en ajoutant 10 % en poids d'alumine uniquement. Les supports ont un diamètre des pores de  $7,66 \mu\text{m}$  et un rapport de porosité de 46,12 %. Dans un deuxième temps, nous avons préparé des membranes céramiques à base de diatomite et d'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ). Les membranes de diatomite sont des membranes intermédiaires placées entre le support et les membranes d'oxyde de zirconium. Les membranes de diatomite ont une bonne perméabilité de  $940 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ , et une épaisseur de  $67.8 \mu\text{m}$ . Après cela, nous avons pu y mettre des films d'oxyde de zirconium, avec une perméabilité de  $460 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ , et une épaisseur de  $67.8 \mu\text{m}$ . Dans une dernière étape, nous avons préparé des membranes organiques à partir de PDMS, que nous avons déposés sur des membranes d'oxyde de zirconium. Les membranes organiques présentaient une bonne adhérence avec une épaisseur ne dépassant pas  $26 \mu\text{m}$ .

**Mot clés :** membranes, porosité, céramiques, composite.



---

## Abstract

The aim of this work is to prepare and study composite ceramic membranes. Initially, we prepared ceramic supports from diatomaceous earth by improving their properties by adding low percentages of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), where we obtained good properties for the supports by adding 10% by weight of alumina only. The supports have a pore diameter of  $7.66 \mu\text{m}$  and a porosity ratio of 46.12%. Secondly, we prepared ceramic membranes based on diatomite and zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ). Diatomite membrane are intermediate membrane placed between the support and the zirconium oxide membrane. Diatomite membrane have a good permeability of  $940 \text{ l / h.m}^2.\text{bar}$ , and a thickness of  $67.8 \mu\text{m}$ . After that, we were able to put zirconium oxide membrane there, with a permeability of  $460 \text{ l / h.m}^2.\text{bar}$ , and a thickness of  $67.8 \mu\text{m}$ . In the last step, we prepared organic membranes from PDMS, which we deposited on zirconium oxide membrane. The organic membrane exhibited good adhesion with a thickness not exceeding  $26 \mu\text{m}$ .

**Keywords:** membranes, porosity, ceramics, composite.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة أغشية خزفية مركبة، قمنا كمرحلة أولى بتحضير مساند خزفية انطلاقا من مادة الدياتوميت مع تحسين خصائصها بإضافة نسب صغيرة من الألومينا ( $Al_2O_3$ )، حيث تحصلنا على خصائص جيدة للمساند بإضافة 10% وزنا من الألومينا فقط، حيث تحصلنا على مساند لها قطر فراغت يبلغ  $7.66 \mu m$  ، ونسبة مسامات تبلغ 46.12% في مرحلة ثانية قمنا بتحضير أغشية خزفية انطلاقا من مادتي الدياتوميت و أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) ، أغشية الدياتوميت هي أغشية بينية الهدف توضع بين المسند وأغشية أكسيد الزركونيوم لكي تمنع من انسداد فراغات المسند بمادة أكسيد الزركونيوم كما تهدف كذلك إلى تسوية سطح المسند ، تتمتع أغشية الدياتوميت بنفاذية جيدة بلغت  $940 l/h.m^2.bar$  وبسمك بلغ  $67.8 \mu m$ ، تمكنا بعدها من وضع أغشية أكسيد الزركونيوم عليها بلغت نفاذيتها  $460 l/h.m^2.bar$  وبسمك بلغ  $19.8 \mu m$ ، تم استغلال أغشية أكسيد الزركونيوم في تصفية مياه وادي الكبير وإزالة اللون حيث اظهرت نتائج مشجعة. في مرحلة أخيرة قمنا بتحضير أغشية عضوية من مادة PDMS ، قمنا بوضعها فوق أغشية أكسيد الزركونيوم ، أظهرت الاغشية العضوية التحاما جيدا وبسمك لا يتعدى  $26 \mu m$ .

**الكلمات المفتاحية:** مرشحات، مسامات، خزفية ، مركبة.

## Résumé

Le but de ce travail est de préparer et d'étudier des membranes céramiques composites. Dans un premier temps, nous avons préparé des supports céramiques à partir de diatomite en améliorant leurs propriétés en ajoutant de faibles pourcentages d'alumine ( $Al_2O_3$ ), où nous avons obtenu de bonnes propriétés pour les supports en ajoutant 10 % en poids d'alumine uniquement. Les supports ont un diamètre des pores de  $7,66 \mu m$  et un rapport de porosité de 46,12 %. Dans un deuxième temps, nous avons préparé des membranes céramiques à base de diatomite et d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ). Les membranes de diatomite sont des membranes intermédiaires placées entre le support et les membranes d'oxyde de zirconium. Les membranes de diatomite ont une bonne perméabilité de  $940 l/h.m^2.bar$ , et une épaisseur de  $67.8 \mu m$ . Après cela, nous avons pu y mettre des films d'oxyde de zirconium, avec une perméabilité de  $460 l/h.m^2.bar$ , et une épaisseur de  $19.8 \mu m$ . Dans une dernière étape, nous avons préparé des membranes organiques à partir de PDMS, que nous avons déposés sur des membranes d'oxyde de zirconium, Les membranes organiques présentaient une bonne adhérence avec une épaisseur ne dépassant pas  $26 \mu m$ .

**Mot clés :** membranes, porosité, céramiques, composite.