



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي



قسم: الفيزياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

مقدمة من طرف الطالبة

بويشر هدى

تحت عنوان

تحضير ودراسة مرشحات خزفية إنطلاقا من الكاولان

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا

أستاذ تعليم عالي

بوززارة فرحات

مشرفا

أستاذة محاضرة -ب-

بولعناصر سعاد

ممتحنا

أستاذة محاضرة -ب-

مجمع نبيلة

السنة الجامعية: 2022/2021 م

شكر وتقدير

قال الله تعالى: ﴿وَلَنُؤْتِيَنَّكُمْ لَآزِيدَنَّكُمْ﴾ (سورة إبراهيم الآية 07).

وقال رسول الله ﷺ: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل".

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا على توفيقه لي وتيسير أمري من أجل إكمال هذا العمل الذي أتمنى أن ينال رضاه.

لا يسعني إلا أن أقرّ بالمعروف لكلّ من ساهم في مساعدتي لتخريج هذا البحث، وأخصّ بالذكر:

أستاذتي المشرفة "بولعناصر سعاد"، على دعمها المتواصل لي والنصح والإرشاد

والتوجيه والإشراف على هذا العمل حتى خرج إلى النور، فلها مني كل الشكر والاحترام والتقدير والثناء الحسن.

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ "بوزرارة فرحات" على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. وأتوجه

بشكري أيضا إلى الأستاذة "مجمم نبيلة" على موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر للأستاذتين الفاضلتين بودربوع وردة ومجمم نبيلة على إرشادتهما ونصائحهما القيمة.

والشكر موصول أيضا لكلّ من مدّ لي يد العون، خاصة أساتذة قسم الفيزياء وكلّ الزملاء.

في الأخير أشكر الزميلة والصديقة ولطاف شبيلة على مرافقتها لي طوال إنجاز هذا العمل.

بوركتكم جميعا جزاكم الله عني خير الجزاء.

إهداء

إلى أطهر قلبين، والدي حفظهما الله ورعاهما.
إلى من دفعوني قدما إخوتي وأخواتي وإلى أزواجهم وزوجاتهم وأبنائهم
وبالأخص البراعم الصغار
عبد الستار، عبد اللطيف، لينة، هبة الرحمن، رؤية، رقية، مروة،
أمينة، فراس.

إلى أساتذتي وكل الأصدقاء وصديقات
درب الدراسة والعشرة
وكل من أهداني كلمة نصيحة..... ابتسامة.

فهرس المحتويات

شكر وتقدير

إهداء

مقدمة

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات والمرشحات

- 1-I-1- الخزفيات 1
- 1-I-1-1- تعريف الخزفيات 1
- 1-I-2-1- خصائص الخزفيات 1
- 1-I-2-1-1- الخصائص الكيميائية 1
- 1-I-2-1-2- الخصائص الكهربائية 1
- 1-I-2-1-3- الخصائص الميكانيكية 1
- 1-I-2-1-4- الخصائص الحرارية 2
- 1-I-2-1-5- الخصائص الضوئية 2
- 1-I-2- دراسة عامة لبعض المواد الخزفية 2
- 1-I-2-1- الكاولان 2
- 1-I-2-1-1- البنية البلورية 3
- 1-I-2-1-2- خصائصها 4
- 1-I-2-1-3- التحولات الحرارية للكاولان 4
- 1-I-2-2- كربونات الكالسيوم 6
- 1-I-2-2-1- خصائصها الفيزيائية 6
- 1-I-2-2-2- خصائصها الميكانيكية 6
- 1-I-2-2-3- خصائصها الكيميائية 6
- 1-I-3- الشرائح (الأغشية) 7
- 1-I-3-1- تعريف الترشيح 7
- 1-I-3-2- تعريف الشريحة ومميزاتها 7
- 1-I-3-2-1- تعريفها 7
- 1-I-3-2-2- مميزاتها 8

9	4-I تصنيف الشرائح
9	1-4-I تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل
9	1-1-4-I الشرائح المسامية
9	2-1-4-I الشرائح المنعدمة المسامية (الكثيفة)
9	3-1-4-I الشرائح ذات التبادل الأيوني
9	2-4-I تصنيف الشرائح حسب بنيتها
10	1-2-4-I الشرائح المتجانسة (المتناظرة)
10	2-2-4-I الشرائح الغير متجانسة (غير متناظرة)
10	3-2-4-I الشرائح المركبة
11	3-4-I تصنيف الشرائح حسب الشكل
11	1-3-4-I الشرائح المستوية
12	2-3-4-I الشرائح الحلزونية
12	3-3-4-I الشرائح الأنبوبية
13	4-3-4-I الشرائح الليفية المجوفة
13	5-I مستويات الترشيح
14	6-I أنماط الترشيح
14	1-6-I الترشيح المباشر (الجهي)
15	2-6-I الترشيح المماسي
16	المراجع

الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

21	1-II الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية
21	1-1-II انعراج الأشعة السينية
21	1-1-1-II مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية :
22	2-1-1-II جهاز الانعراج :
23	2-1-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
23	3-1-II التحليل الحراري التفاضلي والكتلي
24	4-1-II جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية
25	2-II دراسة المواد الأولية
25	1-2-II الكاولان F ₂

25	1-1-2-II تحليل الكاولان F_2 بواسطة انعراج الأشعة السينية
25	2-1-2-II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (F_2)
26	3-1-2-II التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي
28	2-2-II كربونات الكالسيوم
28	1-2-2-II انعراج الأشعة السينية
29	2-2-2-II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء
30	3-2-2-II التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي
31	3-2-II الكاولان (DD_2)
31	1-3-2-II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء
32	2-3-2-II التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي
34	3-II بعض الاختبارات و الأجهزة المستعملة
35	2-3-II اختبار النفاذية
35	3-3-II الفرن
36	4-3-II جهاز السحق
36	5-3-II الميزان الالكتروني الحساس
37	6-3-II القدم القنوية
37	7-3-II جهاز البثق وتجفيف الانابيب
39	المراجع

الفصل الثالث: تحضير ودراسة الأغشية وحواملها

42	1-III- تحضير ودراسة الحوامل
42	1-1-III الخطوات المتبعة لتحضير الحوامل
41	2-1-III- اختبار النفاذية :
41	1-2-1-III-دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق ودرجة الحرارة التي تمت عندها معالجة العينات
42	2-2-1-III-حساب معامل النفاذية
45	3-1-III-اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط :
47	4-1-III دراسة مقاومة الحوامل للمحاليل الكيميائية
48	2-III-تحضير ودراسة الشرائح
48	1-2-III-اختيار الحامل
48	2-2-III-تحضير الشريحة البيئية

50.....	III-2-3-تحضير شريحة DD ₂ الفعالة
52.....	III-2-4-اختبار النفاذية
52.....	III-2-4-1-دراسة تأثير سمك الشريحة في تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط
54.....	III-2-4-2-حساب معامل النفاذية K
54.....	III-3-دراسة فعالية شريحة DD ₂ في إزالة الالوان
56.....	المراجع
57.....	خلاصة عامة



مقدمة



مقدمة

يعتبر تلوث المياه أحد أنواع التلوث البيئي، إذ يعد مشكلة عالمية تترك جميع دول المعمورة، وهذا لما له من تأثير سلبي كبير على الحياة بمختلف أنواعها (البشرية، الحيوانية والنباتية). ويعرف تلوث المياه أنه دخول مواد غريبة على مركبات المياه. سواء كانت المياه العذبة أو مياه البحار والأنهار والمحيطات والمياه الجوفية، مما يؤثر بالسلب على جودتها وخصائصها فتشكل مصدرا خطيرا على صحة الإنسان والحيوان والنبات.

يرجع هذا التلوث إلى مصادر مختلفة منها الناتجة عن فضلات الكائنات الحية، ومنها ما سببه بعض الأنشطة البشرية، وهو الأكثر انتشارا مثل: مياه الصرف الصحي والأسمدة الزراعية والمعادن الثقيلة،..... إلخ. ولأجل المحافظة على هذه الثروة المائية والحد من المخاطر التي تهددها لجأت الدراسات إلى إيجاد حلول تقضي على هذه المشكلة. ومن بين هذه الحلول اللجوء إلى عملية تطهير المياه الملوثة باستخدام المرشحات الخزفية التي تعد موضوع دراستنا.

تهدف هذه الدراسة إلى إبراز مجال الاستخدام الواسع للمصفيات الخزفية سواء كان في المنزل أو الصناعة أو البيئة، فهي تستخدم في إزالة الشوائب العالقة مهما كانت (صلبة، سائلة أو غازية)، الروائح الكريهة والكيماويات العضوية وكذا المبيدات..... وغيرها من المواد المنتشرة في المياه الملوثة، دون إضافة أي مواد كيميائية قصد تطهيرها وتحسين نوعيتها واستعمالها بشكل طبيعي في حياتنا اليومية.

تتميز المرشحات الخزفية بخصائص ميكانيكية وحرارية قوية استقرار كيميائي جيد حيث يمكن استخدامها في أوساط حمضية أو قاعدية من جهة، ومن جهة أخرى يمكن تنظيفها عند درجات حرارة عالية، كما تتميز بتميز بتمنيتها البخش وسهولة استخدامها، إلا أن عملية تحضيرها تتطلب عناية وجهد كبيرين. فعملية تحضير المسحوق وتشكيله ومعالجته حراريا تعتبر مراحل أساسية ومهمة للحصول على مرشحات أكثر فعالية وذات جودة عالية، مما أهلها لتكون محل إقبال كبير بسبب تطبيقاتها في شتى المجالات الصناعية والاقتصادية. فمن بين هذه التقنيات نجد التقنية الميكرونية التي تعمل على إزالة البكتيريا والفيروسات بانتظام وتقلل من عكارة المياه..... وغيرها من التطبيقات الأخرى.

تعتمد دراستنا هذه على مواد أولية محلية متمثلة في مادة الكاولان (صنف DD_2) والتي تم الحصول عليها من منطقة جبل دباغ بضواحي مدينة قالمة والكاولان (F_2) التي تم جلبها من منجم يقع بمنطقة الميلية ولاية جيجل وكربونات الكالسيوم التي جلبت من محجرة بونوار بوضواحي ولاية قسنطينة.

تنقسم دراستنا إلى ثلاثة فصول، الفصل الأول دراسة نظرية حول الخزفيات وأهم خصائصها وكذلك دراسة نظرية حول المرشحات الخزفية، الفصل الثاني يعالج دراسة وتحليل المواد الأولية المستعملة إضافة إلى الوسائل المستخدمة

في تحضير الحوامل والأغشية الخزفية، وأما في الفصل الثالث تناولنا تحضير المساند والأغشية ودراسة بعض خصائصها بالإضافة الى تحليل ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها.



الفصل الأول

عموميات حول

الخرافات والأغشيق



I-1- الخزفيات

I-1-1- تعريف الخزفيات

اشتق اسم الخزفيات (السيراميك) من الاسم الإغريقي كيراموس (KERAMO) والذي يعني المواد المحترقة أو التربة المحترقة، ويعرف من الناحية التقليدية بأنه مواد ذات طبيعة صلصالية أو غضارية والذي يعطي مع الماء عجينة قابلة للتشكيل تصبح ذات بنية كثيفة وصلبة بعد معالجتها حراريا [1] وهي عبارة عن مواد صلبة تتكون أساسا من مواد غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية [2.3].

I-1-2- خصائص الخزفيات

I-1-2-1 الخصائص الكيميائية

تتميز المواد الخزفية بمقاومتها الحرارية والكيميائية العالية، والتي ميزتها عن باقي المواد الصلبة [4]، وترجع أساسا إلى روابطها البلورية القوية ذات الطبيعة التكافؤية أو الأيونية وفي بعض الأحيان تجمع الرابطتين معا الأيونية والتكافؤية وهي المسؤولة عن تماسك المواد [5].

I-1-2-2 الخصائص الكهربائية

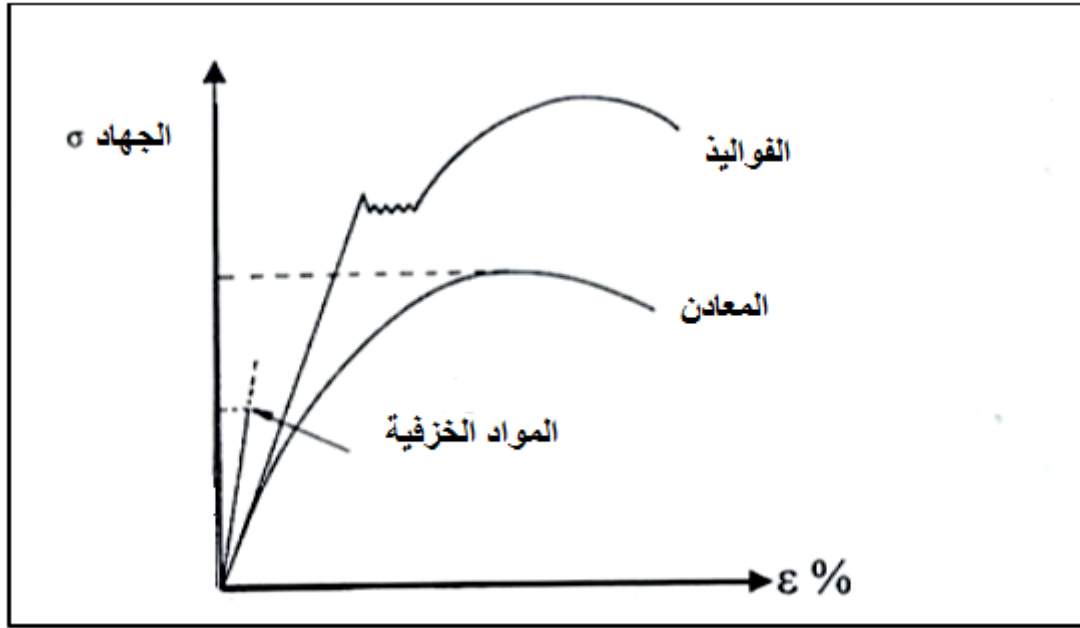
تنقسم الخزفيات إلى ثلاث فئات من المواد مواد عازلة ومواد شبه ناقلة ومواد ناقلة [6]. ولكن عموما الخزفيات مواد عازلة كهربائيا وناقليتها منخفضة جدا مقارنة مع المعادن وذلك بسبب طبيعة الروابط الكيميائية القوية وغياب الالكترونات الحرة [7]، والجدول (I-1) يمثل ثابت العزل لبعض المركبات الخزفية.

الجدول (I-1): ثابت العزل لبعض المركبات الخزفية.

المركب	Al_2O_3	MgO	ZrO_2	الميليت
ثابت العزل الكهربائي	8.6-10.6	9.6	8.8	15-17

I-1-2-3 الخصائص الميكانيكية

تتميز الخزفيات بقوة رابطتها الكيميائية التي تنتج عنها معاملات مرونة عالية، وهذه القوة لا تسمح بحدوث انزلاق للمستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، كما تتميز بأنها مواد قصفة [9.8]، ومجال لدونة هذه المواد في درجات الحرارة العادية غائب مقارنة بالمعادن كما هو موضح في الشكل (I-1) [11.10].



الشكل (1-1): منحني الشد والتشوه للمواد الخزفية وبعض المعادن [11]

I-1-2-4 الخصائص الحرارية

إن أهم الخصائص الحرارية للمواد الخزفية هي ناقليتها الحرارية، ومعامل تمددها الحراري الضعيفين، كما تمتاز بدرجة حرارة انصهار عالية تتجاوز 1400°C [12]، ومعظم المواد الخزفية عازلة حرارياً وهذا يعود إلى طبيعة روابطها القوية أيونية كانت أو تكافؤية أو أيونية- تكافؤية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس والزركونيوم [13].

I-1-2-5 الخصائص الضوئية

الألوان من أهم الخصائص البصرية التي تميز مختلف منتجات المواد الخزفية حيث تنتج عن امتصاص أطوال موجية معينة حسب البنية الذرية والأيونات المتواجدة في المادة [14].

I-2- دراسة عامة لبعض المواد الخزفية

I-1-2-1 الكاولان

تعتبر الكاولان من أهم المواد المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية والحديثة، ومن أهم تطبيقاتها صناعة الخزفيات وصناعة الورق والعوازل والإسمنت... إلخ [15].

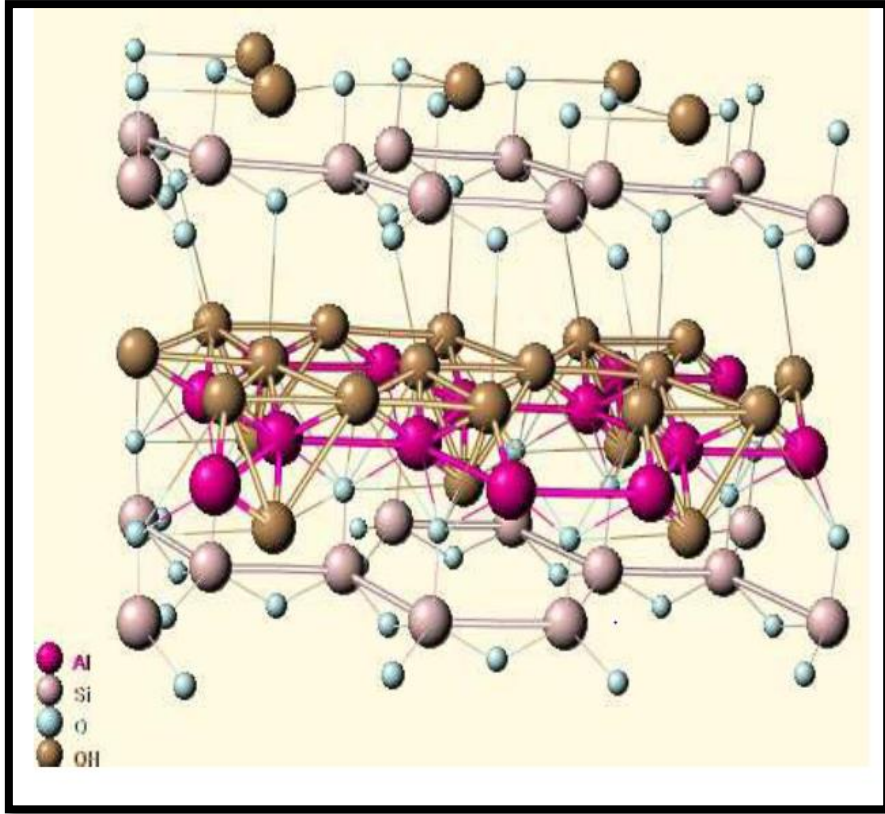
إن أصل كلمة كاولان هو اسم مدينة صينية، أين تم استخراج هذه المادة لأول مرة

[17.16]، وتعتبر أساس الخزف الصيني المسمى البو رسولان و الكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل صلصال أو طين في القشرة الأرضية، يميل لونها إلى الأبيض، وفي بعض الأحيان تكون رمادية أو ملونة قليلا (أصفر، أحمر، برتقالي أو أخضر) وهذا بسبب تواجد المواد العضوية و بعض الشوائب بها [19.18]، كما أنها سهلة التفتت أي نستطيع تكسيدها أو تفتيتها، صيغتها الكيميائية هي: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ووزنها المولي: 258 g/mol ، أما كتلتها الحجمية النظرية فتتغير قيمتها ما بين 2.1 و 2.6 g/cm^3 [20].

يطلق اسم الكاولينيت على الجزء المتبلور من مادة الكاولان والفخار $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ وهذا يوافق النسب التالية: %39.5 وزنا من Al_2O_3 ، %46.6 من SiO_2 و %13.9 من H_2O ، وإلى جانب هذه العناصر الأساسية المكونة لمادة الكاولان هناك نسب معينة من الشوائب وهي في العموم عبارة عن أكاسيد مثل MgO و CaO و Na_2O و K_2O و TiO_2 . وتلعب هذه الشوائب دورا مهما في خفض درجة حرارة التليد.

I-2-1-1 البنية البلورية

تتكون الكاولان بصفة عامة من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث تتوضع فوق بعضها البعض، أبعادها تتغير بين 0.3 و 10 um بالنسبة للقطر ومن 0.05 الى 2 um بالنسبة للسماك [21]. تتكون الصفائح عن طريق تجمع طبقات ثمانية الوجوه لعنصر Al الواقعة تحت الطبقة السادسة لرباعي السيليكون، حيث تحتل أيونات الهيدروكسيد (OH^-) رؤوس الثمانيات الغير مرتبطة برباعي وجوه السيليكون، كما يمكن أن تتبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل، والشكل (I-2) يوضح ذلك.



الشكل (I-2): البنية البلورية للكاولان [22].

I-2-1-2 خصائصها

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من الصلادة ومقاومة الشد، كما أن لها معامل تمدد حراري ضعيف وناقلية حرارية منخفضة، وتمتاز أيضا بمقاومتها لدرجات الحرارة العالية [23].

✓ الصلادة	(2.5-2.0) GPa
✓ مقاومة الشد	(210 - 50) MPa
✓ معامل التمدد الحراري	$(7 - 5) 10^{-6} / C^{\circ}$
✓ ناقلية حرارية	$(5 - 4) 10^{-3} (cal/cm s^{\circ}C)$

I-2-1-3 التحولات الحرارية للكاولان

خلال المعالجة الحرارية، تطرأ على الكاولان تغيرات في البنية واللون. وهذه التغيرات نتيجة مروره بسلسلة من التفاعلات أثناء مراحل عملية التسخين، حيث نجد على العموم ثلاثة تحولات ناشرة للحرارة تحدث عند حوالي $C^{\circ} 980$ ، $C^{\circ} 1200$ ، و $C^{\circ} 1300$ وتحول ماص للحرارة في المجال المحصور بين $C^{\circ} 450$ و $C^{\circ} 600$ [25.24]. كما أن درجات الحرارة هذه ليست دائما ثابتة فهي تختلف باختلاف التركيبة الكيميائية للكاولان وخاصة نسبة الألومين الموجودة بها [26].

- التحويل الأول تحول ماص للحرارة نتيجة لفقدان الكاولان للماء وبالتالي تتحول إلى ميتاكاولان $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ وهذا حسب التفاعل الكيميائي التالي:

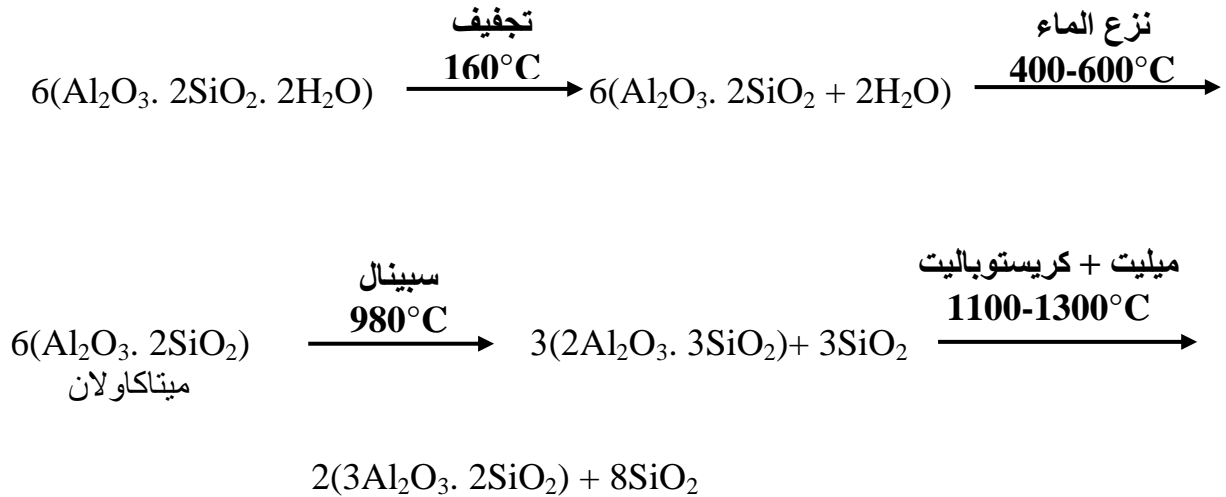


- التحويل الثاني تحول ناشر للحرارة عند حوالي $980^\circ C$ وهو محل اختلاف العديد من الباحثين [27]. حيث أن هناك من يرى أنه عند درجة الحرارة هذه يبدأ تشكل الميليت، وهناك من يرجح تشكل طور الألومين من النوع $\gamma-Al_2O_3$ الذي يساعد بدوره في تكوين الميليت وآخرون يذهبون إلى أن الميليت المتشكل ناتج عن تشكل السبينال ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$).

- التحويل الثالث يعتبر هذا الأخير الطور الوحيد المستقر نتيجة تشكل الميليت ويقع في المجال الحراري من $1100^\circ C$ إلى $1300^\circ C$.

كما تجدر الإشارة إلى إمكانية تشكل الميليت قبل هذه الدرجة وذلك حسب نسبة الألومين الداخل في تركيب الكاولان وكذا درجة نقاوتها [28].

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



I-2-2 كربونات الكالسيوم

تعرف كربونات الكالسيوم بأنها مركب كيميائي يحمل الصيغة الكيميائية CaCO_3 ، يتكون من ثلاثة عناصر هي الكربون، الأكسجين، والكالسيوم، وهي مادة شائعة موجودة في الصخور في جميع أنحاء العالم منها الجزائر، تتميز باللون الأبيض في حالة نقاوتها وزنها المولي يقدر بحوالي ($M=100.1\text{g/mol}$) وكتلتها الحجمية النظرية حوالي (2.71g/cm^3) [29].

يمكن أن تصل درجة نقاوتها الطبيعية إلى أكثر من 98% فهي تعتبر عالية جدا بالمقارنة مع بقية المواد الأولية الاخرى أما النسبة المتبقية 2% فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل SiO_2 و Fe_2O_3 و Al_2O_3 [29].

I-2-2-1 خصائصها الفيزيائية

من أهم خواصها الفيزيائية أنه في الحالة الطبيعية لا يمكن أن تكون كثافة كربونات الكالسيوم تساوي الكثافة النظرية، وذلك لتواجد فراغات بين وداخل حبيباتها ناتجة عن تكوينها الأولي، تختلف نسبة هذه الفراغات باختلاف مناطق تواجدها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي [31.30].

I-2-2-2 خصائصها الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية جيدة حيث نجد:

- صلابتها ما بين (80-190)GPa
- معامل التمدد ($5.10^{-6}\text{m/C}^\circ$)
- معامل يونغ ما بين ($2.2 \cdot 10^4 - 8.48 \cdot 10^4$) N/m²

I-2-2-3 خصائصها الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا خاملا لهذا فاستعمالها الفيزيائية أكثر من استعمالها الكيميائية، من أهم خواصها الكيميائية تفككها بارتفاع درجة الحرارة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية:



تتفاعل كربونات الكالسيوم بسهولة مع الأحماض القلوية، لتعطي ملحا زائدا غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار الحرارة وتتفاعل مع أكسيد الكبريت عند حرارة عالية نسبيا
 (T ≥ 95°C) [32] فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وفق المعادلة التالية:



I-3-3- الأغشية (الشرايح)

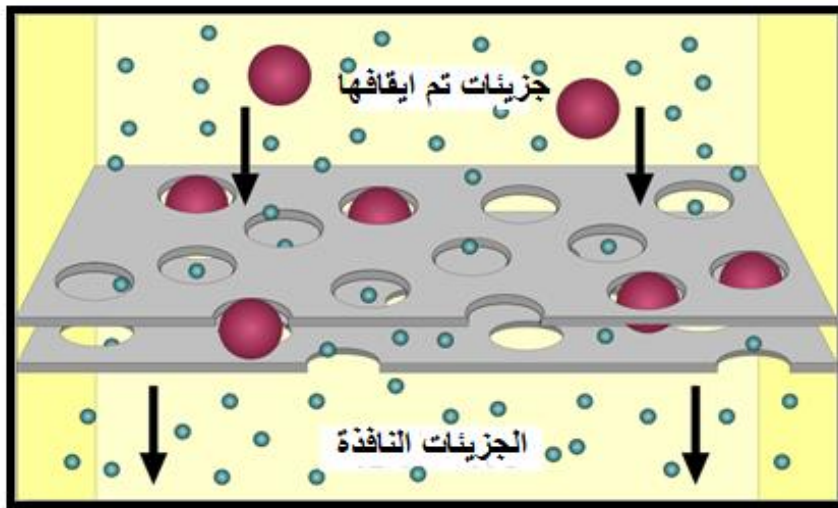
I-3-1- تعريف الترشيح

الترشيح أو التصفية هو عملية ميكانيكية أو فيزيائية تستخدم لفصل المواد الصلبة من الموائع (سوائل أو غازات) وذلك بوضع أداة (مرشح) تسمح للمائع بالتدفق والمرور خلالها، وتعتمد على حجم المسام وسماعة المرشح. والهدف من هذه العملية هو الحصول على سائل نقي خالي من الشوائب خلال وقت قصير ومجهود أقل وكلفة منخفضة.

I-3-2- تعريف الشريحة ومميزاتها

I-3-2-1- تعريفها

الشريحة هي سطح مادي رقيق جدا يمكن أن تكون عبارة عن غشاء بيولوجي أو عبارة عن غشاء محضر من مادة عضوية أو غير عضوية (معدنية أو خزفية)، تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلّة أو عالقة تحت تأثير قوى محرّكة [33]. كما في الشكل (I-3).



الشكل (I-3): رسم توضيحي للغشاء.

I-3-2-2 مميزات

تتميز الأغشية بخصائص ذاتية منها: عتبة القص وأبعاد المسام والمسامية... الخ.

أ - عتبة القص

تمثل الكتلة المولية لأصغر الجسيمات التي يتم إيقافها من قبل الغشاء [34]، وهي تتعلق بأبعاد الجسيمات من جهة ومن جهة أخرى بأبعاد مسامات الغشاء. تقاس عتبة القص بوحدة الجرام/مول أو الدالتون .

ب - نسبة الانتقائية

وهي عبارة عن قدرة الغشاء على إيقاف أو تمرير المحاليل عبره، وذلك حسب كتلتها المولية [35] وتعرف بالمعامل :

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

C_p : تركيز المحلول النافذ عبر الغشاء.

C_0 : التركيز الابتدائي للمحلول .

ج - المسامية

يستخدم جهاز قياس الفراغات الزئبقي لقياس مسامية الأغشية. هذه التقنية الدقيقة تسمح بمعرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر الفراغات المفتوحة التي يمكن أن تصل أبعادها حتى 5 nm. يعتمد مبدأ هذا الجهاز على الخاصية التي تملكها مادة الزئبق عند ملامستها للمواد. فعند وضع عينة مسامية في وعاء به زئبق فإن هذا الأخير لا يتوغل في مساماتها إلا بتطبيق ضغط معين.

د - النفاذية

النفاذية هي خاصية من خصائص الأغشية عمليا نحصل عليها بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة:

$$A = \varphi / \Delta p \quad \dots \dots \dots (1)$$

كما يعرف التدفق على انه النسبة بين حجم السائل المرشح V خلال زمن t و سطح الغشاء S . وحدته $(l/(h.m^2))$

$$\varphi = V / S \cdot t \quad \dots \dots \dots (2)$$

بتعويض 2 في 1 نجد:

$$A = V / (\Delta p \cdot s \cdot t) \quad \dots \dots \dots (3)$$

يعبر عن نفاذية الشريحة ب مقدار K يسمى معامل النفاذية وهو ميل المستقيم الممثل للدالة:

$$\varphi = f(\Delta p)$$

I-4-1 تصنيف الشرائح

يمكن تصنيف الشرائح (الطبقات الرقيقة) المتواجدة حاليا حسب الشكل أو طريقة تحضيرها أو حسب آلية الفصل أو بنيتها.

I-4-1-1 تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل

I-4-1-1-1 الشرائح المسامية

هي عبارة عن غشاء مسامي، يعمل على توقيف أو تمرير الجزيئات ذات الكتل والأحجام المختلفة، تتميز الأغشية المسامية بفراغات أكبر من البعد الحبيبي للمادة. تستخدم في فصل الغازات والترشيح الدقيق والترشيح النانوي.

I-4-1-1-2 الشرائح المنعدمة المسامية (الكثيفة)

يتطلب استخدام هذا النوع من الأغشية تطبيق ضغط مرتفع مقارنة مع الأغشية المسامية وذلك راجع لخلو الغشاء من المسامات ما عدا فراغات البنية البلورية. تحضر هذه الشرائح غالبا من مواد عضوية وتمتاز بدرجة انتقاء عالية ونفاذية ضعيفة، وآلية الفصل فيها تعتمد على آلية الانتشار [36].

I-4-1-3 الشرائح ذات التبادل الايوني

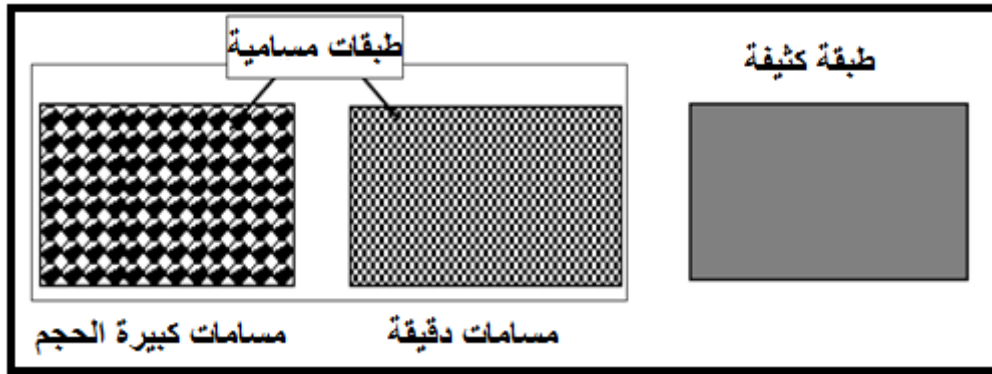
أغشية التبادل الايوني هي نوع خاص من الأغشية غير المسامية [33]. تعمل تحت مبدأ فصل الأيونات بفضل شحناتها [37]. فهي تتكون أساسا من البوليمار ويمكن الحصول عليها ابتداء من مركبات التبادل ذات الحبيبات الدقيقة جدا [38].

I-4-2 تصنيف الشرائح حسب بنيتها

يتم تصنيف الشرائح حسب بنيتها المجهرية إلى أصناف أساسية أهمها: المرشحات المتجانسة وغير المتجانسة، المرشحات المركبة.

I-4-2-1 الشرائح المتجانسة (المتناظرة)

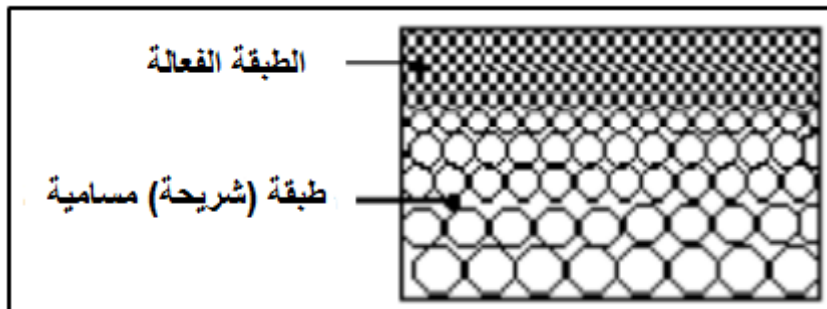
تتكون من طبقة واحدة، وفي غالبيتها هي طبقات عضوية وتستخدم خاصة في التنقية الميكرونية وتتميز بنفاذية ضعيفة نسبياً [35]، كما أن هذا النوع من الأغشية يتعرض بسهولة لظواهر الانسداد وبالتالي يقل استعمالها، بينما الأغشية المتجانسة الأكثر استعمالاً هي الأغشية الكثيفة وذلك أن مساميتها تكاد تكون منعدمة [39].



الشكل (I-4): مخطط يوضح بعض نماذج للشرائح المتناظرة [40].

I-4-2-2 الشرائح الغير متجانسة (غير متناظرة)

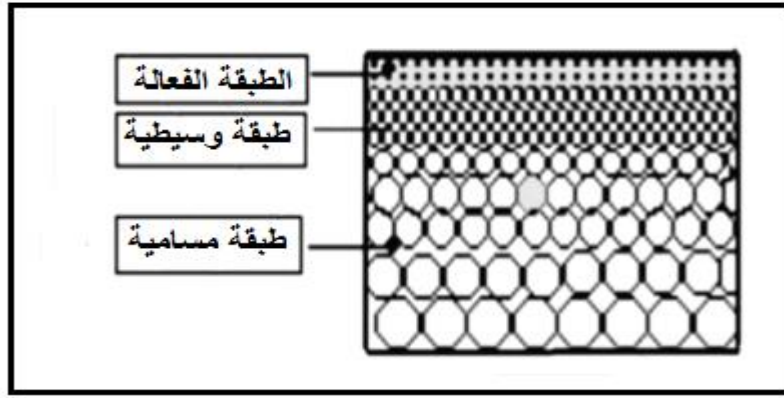
تتكون من طبقتين موضوعتين فوق بعضهما البعض، بحيث تكون الطبقة السفلية سميكة ومسامية دورها هو ضمان القوة الميكانيكية للأغشية [39] بينما تحدد الطبقة العلوية الفعالة مستوى نفاذية المرشح وتتحكم في خصائص الترشيح (النفاذية الانتقائية.....).



الشكل (I-5): مخطط يوضح بنية طبقة غير متناظرة [40].

I-4-2-3 الشرائح المركبة

تتكون من طبقات موضوعة فوق بعضها البعض (طبقتين على الأقل) يمكن أن تكون هذه الأغشية إما عضوية أو خزفية [37]. تم تطويرها بهدف الرفع من قيمة النفاذية مقارنة مع الأغشية غير المتناظرة وذلك بتخفيض سمك الطبقة الفعالة (القشرة) [35].

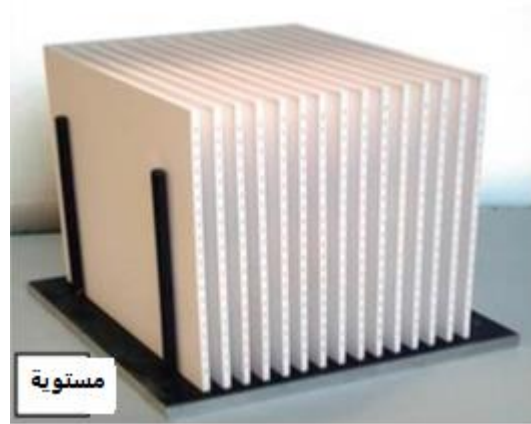
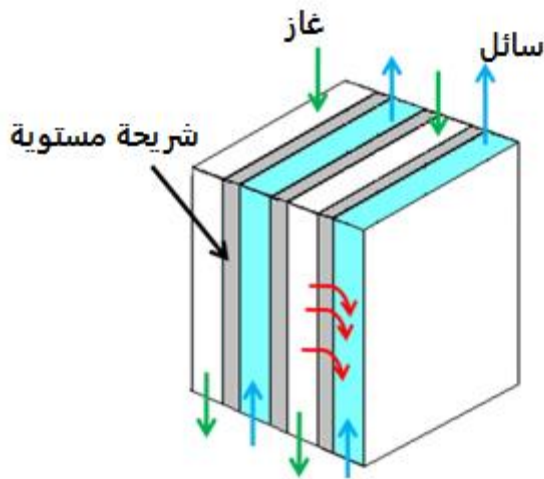


الشكل (I-6): مخطط يوضح بنية طبقة مركبة [40].

I-4-3 تصنيف الشرائح حسب الشكل

I-4-3-1 الشرائح المستوية

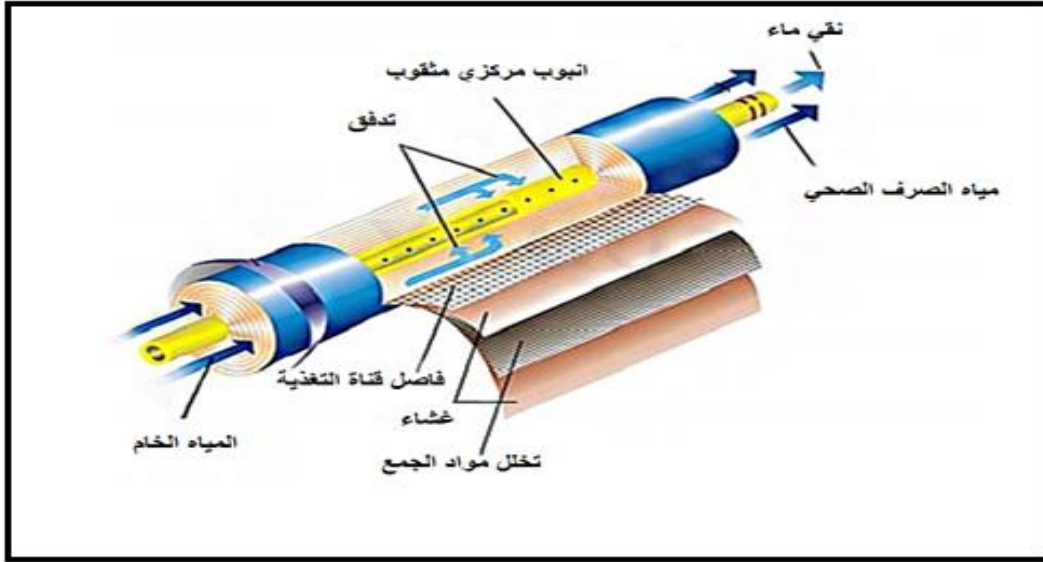
إن الشرائح ذات الشكل المستوي هي أقدم وأبسط الشرائح، حيث توضع الأغشية على شكل طبقة واحدة أو عدة طبقات مدعومة على مساند مستوية، وتوجد طريقتين لتحضيرها: طريقة الضغط الهيدروستاتيكي وطريقة التصفيح، من مميزاتهما أنها سهلة الصنع والتركيب [41].



الشكل (I-7): شكل توضيحي لشريحة مستوية [42].

I-4-3-2 الشرائح الحلزونية

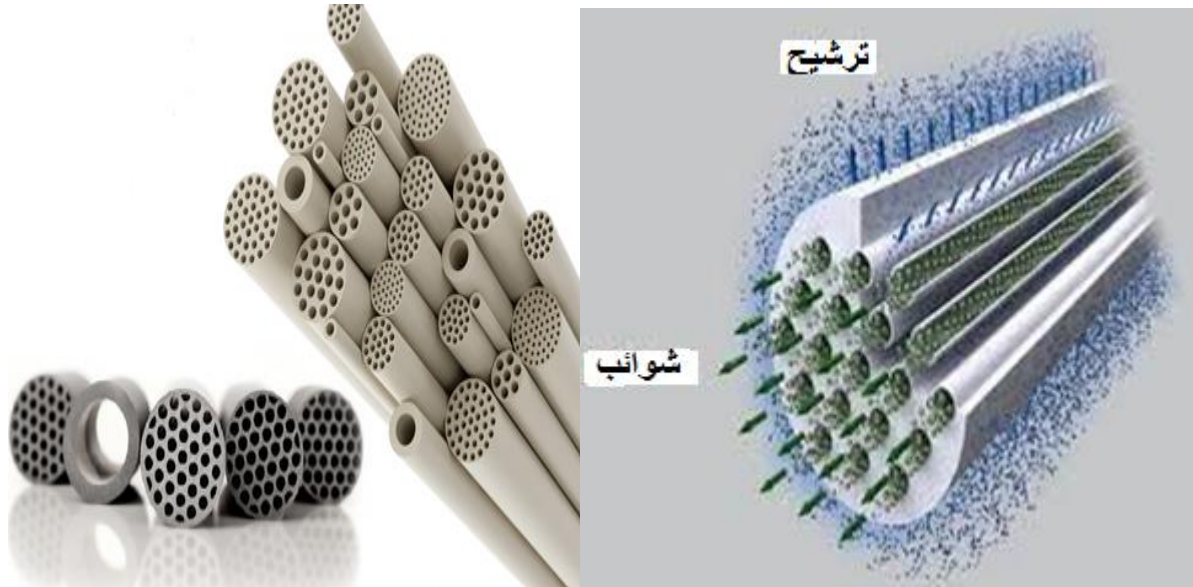
إن الشرائح ذات الشكل الحلزوني عبارة عن مجموعة من الطبقات الرقيقة المستوية تم لفها حول أنبوب يحتوي سطحه على فتحات تنفذ من خلالها المادة المرشحة توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع وتتميز بأنها تشغل حيز صغير [43].



الشكل (I-8): شكل توضحي لشريحة حلزونية [44].

I-4-3-3 الشرائح الأنبوبية

يتكون هذا النوع من أنبوب له مسامية ونفاذية عاليتين (مسند) توضع عليه طبقة أو عدة طبقات نصف نفوذه. أبعاد الأنبوب (الطول ونصف القطر) يتم اختيارها حسب الحاجة والكلفة. قد يكون المسند الأنبوبي أحادي القناة أمتعدد القنوات [45] كما هو مبين في الشكل (I-9).



الشكل (9-I): شكل توضحي للشرائح الأنبوبية أحادي القناة ومتعددة القنوات [46].

I-4-3-4 الشرائح الليفية المجوفة

الألياف المجوفة عبارة عن مجموعة من الأنابيب لها قطر صغير يتراوح بين بضعة أعشار الميكرونات وبضع مليمترات [34]، بالإضافة أن هذه الألياف المجوفة تلعب دور الحامل والشريحة في نفس الوقت.



الشكل (10-I): صورة الشرائح الليفية.

I-5 مستويات الترشيح

يمكن تصنيف أغشية الترشيح المتوفرة حالياً إلى عدة أنماط، وذلك حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها والضغط

المطبق وهي:

- الترشيح الدقيق.
- الترشيح الفائق.
- الترشيح النانوي.
- الارتشاح العكسي.

الجدول (I-2): يمثل أنماط الترشيح مع بعض المواد التي يمكن إيقافها حسب قطر المسامات والضغط المطبق.

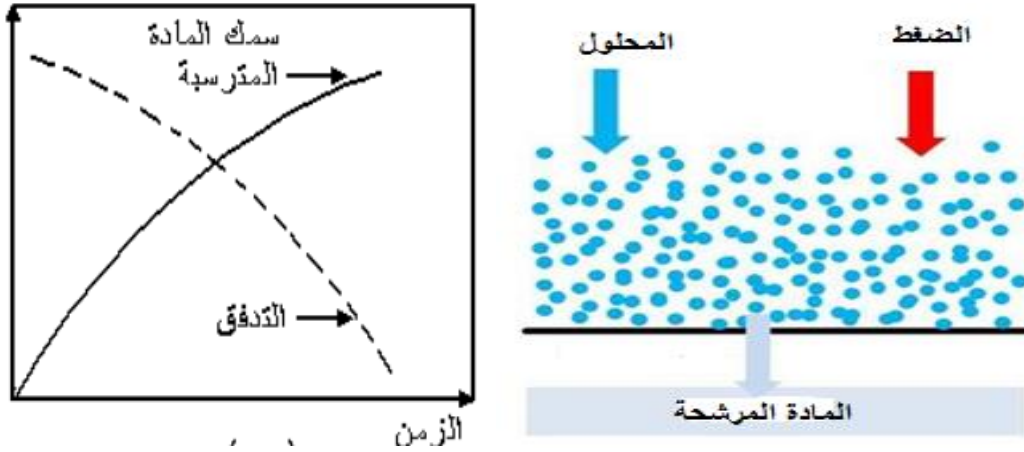
نمط الترشيح	قطر المسامات	الضغط	تطبيقاته
الترشيح الدقيق	$\mu\text{m} (10 - 0.1)$	أقل من 1 bar	- تعقيم الماء. - معالجة مياه المجاري والمدابغ. - التخلص من البكتيريا
الترشيح الفائق	$\text{nm} (10 - 1)$	(6 - 1) bar	- الرفع من تركيز المضادات الحيوية - التخلص من الفيروسات - إزالة الصبغيات
الترشيح النانوي	تقريبا 1 نانومتر	(5-15) bar	- فصل وزيادة تركيز البروتينات - إزالة العناصر المعدنية من الماء.
التناضح العكسي	-----	20 bar فما فوق	- تحلية مياه البحر - إزالة الأملاح من الماء.

I-6 أنماط الترشيح

يوجد نمطان رئيسيان هما الترشيح المباشر (جبهى) والترشيح المماسى.

I-6-1 الترشيح المباشر (الجبهى)

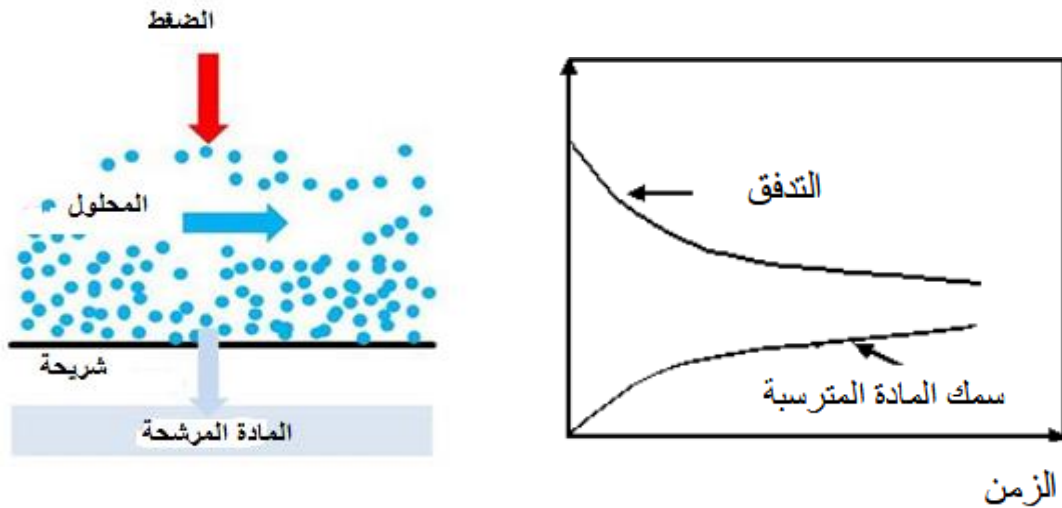
يرد السائل في هذا النمط بشكل عمودي على سطح الغشاء الشكل (I-11) حيث أن بقايا الترشيح كلها تتجمع فوق سطح الغشاء. هذا النوع من الترشيح لا يمكنه أبدا الوصول إلى الحالة المستقرة. فالترشيح الجبهى هو عبارة عن تقنية تتطلب رعاية وكلفة طاغوية للاشتغال ضعيفتين بالمقارنة مع الترشيح المماسى.



الشكل (I-11): نموذج توضيحي لطريقة الفصل المباشر.

I-6-2 الترشيح المماسي

يكون جريان السائل في الترشيح المماسي موازيا لسطح الغشاء، فتدرج الضغط المطبق على سطح الغشاء من شأنه الحد من تكديس المادة المراد ترشيحها. عند تغير الضغط فإن أصناف الترسبات التي تصل إلى سطح الغشاء تستغرق وقتا لتكوينها، وبالتالي فإن التدفق يبدأ في التناقص إلى أن يصل إلى حالته المستقرة الشكل (I-12)، إن الترشيح المماسي غالبا ما يستخدم في الصناعة ذلك أنها تعمل تحت نظام ذو تدفق ثابت للنفاذية.



الشكل (I-12): نموذج توضيحي لنمط الترشيح المماسي.



المراجع

- [1] -Fabrication des céramiques République Française Ce document est la traduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne qui seule fait foi Août, (2007).
- [2]- W. D. Kingrey, H .K. Bowen and D. R. Uhlmn «Introduction to Ceramics» 2nd Ed, John Wiley, and Sons .New York, p. 540-560 (1975).
- [3]- L. Rebiai, Mémoire de Magister des Université Mentouri Constantine, Algérie, (2006).
- [4]- L. Ecraivain, “Technique de l’Ingénieur ”, A 7290, p 1-23, (1956).
- [5]- M. Chaupai, Technique de l’ingénieur, A. 2010, P. 1-9, (1996).
- [6] M. Chaupai, "Technique de l’Ingénieur", A. 2010, p 10-17 (1996).
- [7] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [8]- J. Dejou, Les Céramiques Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2009-2010).
- [9]- G. Aliprandi, " Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. Septima, Paris, P.238-260 (1979).
- [10] - Q. Yin, B. Zhu, H. Zeng , Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics, (2010).
- [11] - G. Aliprandi, M.A. Porfirione, C.A. Jouenne, D. Beruto , Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramique et de technologie :Septima. (1996).
- [12] - F. Zengiri , Mémoire de Magister de l’ Université de Mentouri Constantine, Algérie, (2008).
- [13] - F. Karfa, Thèse de Doctorat de L’université Hadj Lakhdar Batna1, Algérie, (2017).



- [14] R.J.Brook,Ed., "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", Pergamon - p499, New York, (1991).
- [15] A. I. Jounne, Frittage d'un ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des porcelaines, L'école Nsup. De Ceram. Industrielle (1991)
- [16] - M. J. Sepulveda, M.D. Attfield, L. Piacitelli, J.H. Tucker, American Review of Respiratory Disease, 127- 231, (1983).
- [17] - A. Jourdain, et F. Bento-Catio, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires", Paris, 20-40, (1993).
- [18] - D. Rees, R. Cronje, R.S.J. du Toit, British Journal of Industrial Medicine, 49- 459 , (1992).
- [19] - A. Baronnet, Minéralogie, Collection géosciences, Dunod, (1988).
- [20] - Z. Adamis, R. B. Williams, Bentonite, Kaolin, selected Clay Minerals, Geneva: World Health Organization (2005).
- [21] N. J. Show, R. J. Brook, Structure of grain Coarsening during the sintering of alumina, J. Am. Ceram. Soc. 69 (2) (1986) 107-110.
- [22]-D. L Bish, R. B. Von Dreele , Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, p. 289-296, (1989).
- [23] C.Liv, G.Thomas, A.Caballero, G. S. Moya and S. Dezza, J. Am Ceram. Soc, 77(1994
- [24] R. Arthar et V. Hippel, " Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunot, Paris (1961) 232-234.
- [25] I. Seraj, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2013).
- [26] J. Peyssou, Le Frittage, Institut de Céramique Française, France, (1968) 42.
- [27] G. Baudet - M. Morio, Méthodes de valorisation des kaolins, (1974).
- [28] J. PINKAS, chemistry of silicates and aluminosilicates, Ceramics Silikáty 49 (4) (2005) 287-298.
- [29] Y. G. Shi and G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., p 67-109, (1984).

- [30] J. ARDON, `` Traité Pratique Sur L'Utilisation des Produits Refractaires `` , Paris, p.21-22 (1982).
- [31] J. H. CHESTER `` Refractories production and proprieties `` ‘The Iron and Steel Institute,London, 177-180 (1973).
- [32] W. Wendlandt, Thermol Methods of Analysis, John wiley a Sons. (1974) 16.
- [33] R. palanivel, G. Velraj, FTIR and FT-Raman spectroscopic studies of fired clay
- [34] J. Mllevalle,, P.E. Odendall, and M.R. Wiesner, "Water treatment membrane processes",McGraw-Hill, New York. (1996).
- [35] Alain Maurel, Technique de l'ingénieur, "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application"., J2796, pp. 1-16, (1988).
- [36] J. L branlt, " Memento Technique De L'eau ", Edition du Cinquantenaire, P 176-220 (1989).
- [37] J.M.Berland, et C. Jeury, "Les procédés membranaires pour le traitement del'eau". Document technique N°14, Fonds nationale pour le développement des adducations d'eau.FNDAE, France. (2002).
- [38] Valérie Jacquet Violleau," Demineralisation par electro dialyse en présence d'un complexant application au lactoserum «, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, pp 17-18. (1999).
- [39] Ika Amalia KARTIKA., " Nouveau procédé de fractionnement des graines de Tournsol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol", Institut national polytechnique de Toulouse, Cedex 04, pp1-339. (2005).
- [40] Valery Biryukov. The theory of the centrifugal mechanism of feeding-in in bent crystals .Physics Letters, A 205, 343-348 (1995).
- [41] F. Bouzerara, " Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie, pp1-171. (2005).

-
- [42] A. Ghotov, "Chimie physique pour les géologue", Ed. OPU, p 130-170, (1989)
- [43] J.M.Berland, et C. Jeury, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau".Document technique N°14, Fonds nationale pour le développement des adductions d'eau. FNDAE, France. (2002).
- [44] A. Ghotov, "Chimie physique pour les géologue", Ed. OPU, p 130-170, (1989).
- [45] F. Bouzerara, " Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie ,pp1-171. (2005).
- [46] International Journal of Modem Engineering Research (IJMER), Vol 2, Issue 4, July-Aug, 2012, pp 1492-1506, ISSN : 2249-6645. (www.ijmer.com)



الفصل الثاني
الطرق التجريبية
المتبعة والأجهزة
المستعملة



تناولنا في هذا الفصل ماهية المواد الأولية المستعملة والطرق المتبعة في تحليلها مع عرض متكامل لمختلف الأجهزة المستعملة في هذا التحليل.

II-1 الطرق التجريبية المتبعة في دراسة المواد الخزفية

II-1-1 انعراج الأشعة السينية

يعتبر انعراج الأشعة السينية إحدى الطرق التجريبية للكشف عن البنى البلورية، ويتم ذلك بتحديد كل الأبعاد التي تتعلق بالبلور والزوايا.....إلخ.

وقبل اكتشاف هذه الطريقة ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي وكانت المعلومات التي يستقيها العلماء آنذاك من دراستهم معلومات بسيطة ليست كافية لوصف البلورات وتفسير الظواهر، إلا أن هناك بعض الافتراضات في ذلك الوقت تنبأت بالشكل الداخلي للبلورات على أنها ترتيب دوري منتظم لوحدة معينة من جزيئات أو ذرات، ولم تكن هذه الطريقة معروفة إلا بعد اكتشاف الأشعة السينية من قبل ويليام كونراد رونتجن سنة 1895.

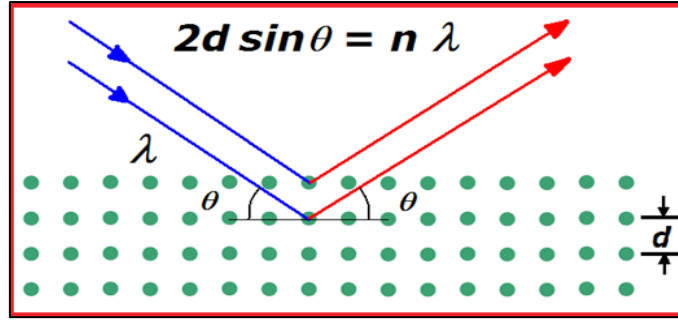
فقد نبعت فكرة انعراج الأشعة السينية في عام 1912م من طرف ماكس فون [1]. والتي تعتبر إحدى التقنيات الأساسية المستخدمة في دراسة المواد الصلبة من الناحية البنوية وكذلك المجهرية.

II-1-1-1 مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية :

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ.

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة.

ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل (II-1) .



الشكل (1-II): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ.

والشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثل في علاقة براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث:

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

II-1-1-2 جهاز الانعراج :

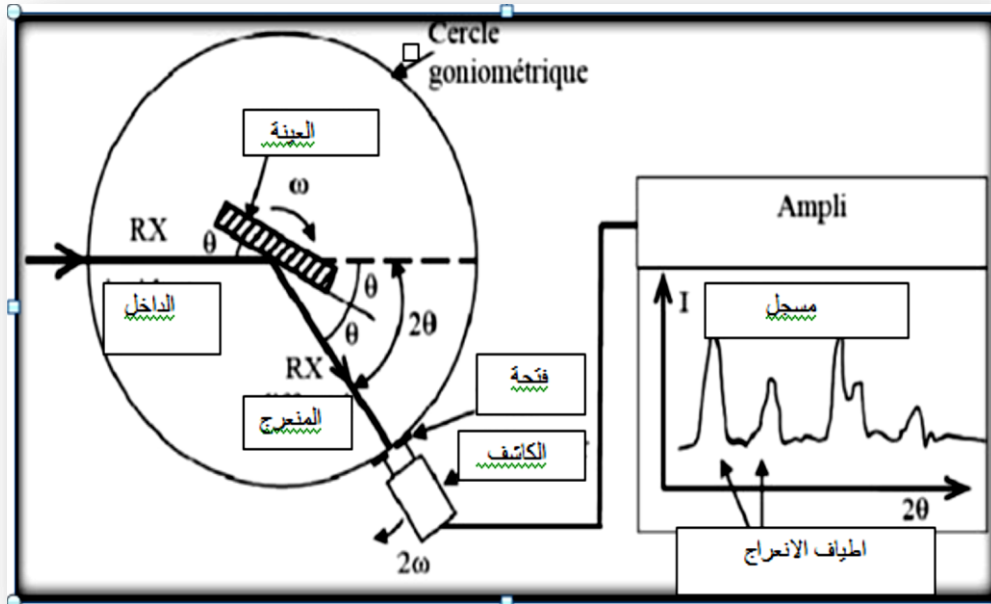
يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (2-II) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية 2θ

التي تمثل سقوط حزمة هذه الأشعة. حيث تسمح مخططات الانعراج هذه باستخلاص عدد كبير من المعلومات حول

الخصائص البنوية والمجهرية للعينة منها بنية البلورات حجم البلورات... إلخ. كما تتيح لنا المواضع الزاوية لخطوط

الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية، وبالتالي فدراسة مواضع هذه الخطوط تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة

للعينة كما يمكن حساب المسافة الشبكية من المواضع الزاوية لخطوط الانعراج.



الشكل (II-2): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج.

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات (F. ASTM) وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [2].

II-1-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه

تهدف مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتعرف على بنية المادة المدروسة من دون التأثير على خصائصها، والتعرف على الأطوار البلورية واللابلورية بإعطاء معلومات عن الجسيمات الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في العينة. نستخدم لهذا مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأخيرة على الكاشف لتحويلها إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة المتقطعة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد موجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعلية، وقد تم وضع جداول خاصة لمعرفة ماهية الكيمائية للمادة [3].

II-1-3 التحليل الحراري التفاضلي والكتلي

يعتمد مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة وذلك عند حدوث أي تحول فيزيائي أو كيميائي أثناء المعالجة الحرارية، فأى تغير يحدث في العينة المدروسة يكون مصدرا

لانبعاث أو امتصاص الحرارة، حيث يتم تسجيل الفرق بين درجة حرارة هذه العينة وعينة أخرى خاملة تستخدم كمرجع [4].

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

II-1-4 جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية

يستخدم الطيف الضوئي المرئي والأشعة فوق البنفسجية لدراسة الخصائص الضوئية مثل الامتصاص والنفذية الضوئية... إلخ. يعتمد مبدأ عمله على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى [5]، وتقع هذه التحولات في نطاق الطول الموجي للمجال المرئي (350 nm- 800 nm) والأشعة فوق البنفسجية (200 nm – 350 nm) [6].

والجهاز المستعمل هو من نوع JENWAY 7315 Spectrophotomètre الشكل (II-3).



الشكل (II-3): صورة لجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.

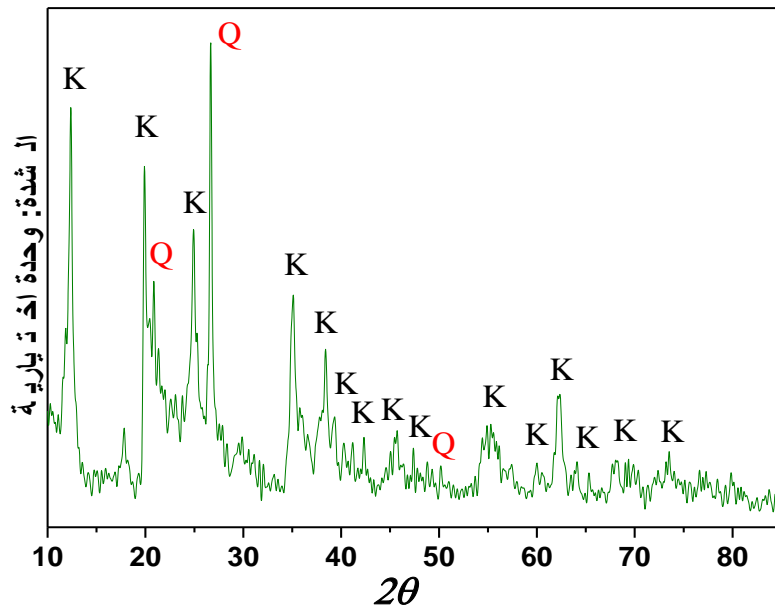
II-2 دراسة المواد الأولية

II-2-1 الكاولان F₂

يعد الكاولان F₂ المادة الأساسية في بحثنا من أجل تحضير المساند الخزفية، حيث تم الحصول عليها من ضواحي مدينة المليية. تكتسي عملية دراسة وتحضير مسحوق الكاولان F₂ أهمية كبيرة لما لها من تأثير على جودة المساند.

II-2-1-1 تحليل الكاولان F₂ بواسطة انعراج الأشعة السينية

لمعرفة البنية البلورية ومدى نقاوة الكاولان F₂، تم إجراء التحليل باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. حيث تم استعمال الطول الموجي $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ، والنتائج المحصل عليها للكاولان الخام موضحة في الشكل (II-4)، حيث نلاحظ أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود خطوط تابعة للكوارتز.



الشكل (II-4): مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق مادة الكاولان الخام F₂.

حيث: K: كاولينيت - بطاقة رقم: 0164-14، Q: الكوارتز - بطاقة رقم: 1045-46.

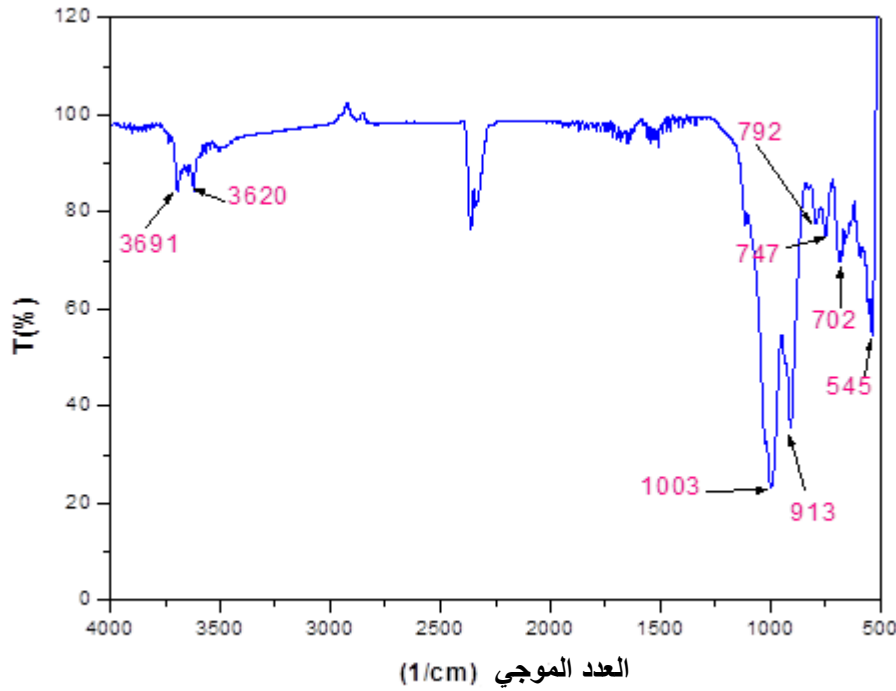
II-2-1-2 التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (F₂)

بالإضافة للأشعة السينية تم كذلك تحليل مادة الكاولان باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه على المادة الخام حيث تم مسح مجال الترددات ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$).

يمثل الشكل (II-5) طيف الامتصاص المحصل عليه، أين نلاحظ عصابات الامتصاص والروابط المميزة لها

وهي:

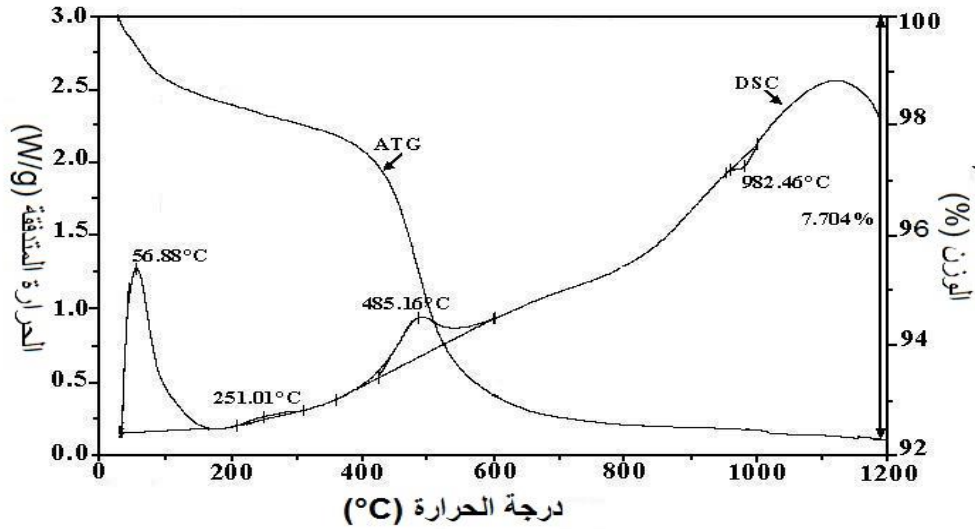
- ✓ عصابات الامتصاص $(538-758) \text{ cm}^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [7] Si-O-Al.
- ✓ عصابات الامتصاص $(694-794) \text{ cm}^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [7] Al-OH.
- ✓ عصابة الامتصاص 913 cm^{-1} تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [7] Al-OH-Al.
- ✓ عصابة الامتصاص 1003 cm^{-1} تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [8] Si-O-Si [9].
- ✓ عصابات الامتصاص $(3620-3692) \text{ cm}^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [8] OH [9].



الشكل (II-5): طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الكاولان الخام F₂.

II-2-1-3 التحليل الحراري التفاضلي و الكنلي

لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، تم إجراء التحليل الحراري الكالوميترى (DSC) والتحليل الحراري الكنلي (TGA)، والنتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (II-6).



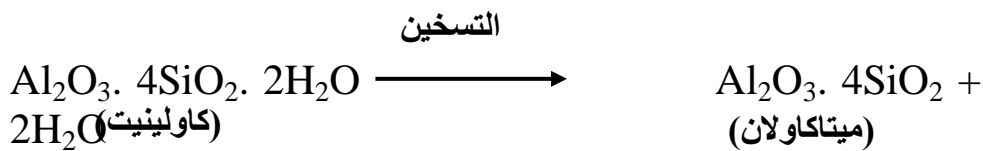
الشكل (II-6): التحليل الحراري الكالوميتر (DSC) والكتلي (TGA) للكاولان F₂.

من خلال منحنى التحليل الحراري الكتلي نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي للكاولان من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1200C° تقدر ب 7.704%، وعملية فقدان الوزن تمت خلال ثلاثة مراحل:

✓ المرحلة الاولى: تفاعل ماص للحرارة يقع في المجال من درجة حرارة الغرفة إلى 100C° ، ويرجع إلى خروج ماء الرطوبة [10-11].

✓ المرحلة الثانية: تفاعل ماص للحرارة عند درجة الحرارة 251C°، يرجع إلى احتراق المواد العضوية.

✓ المرحلة الثالثة: تفاعل ماص للحرارة يقع عند درجة الحرارة 485C°. يعود فقدان الكتلة إلى خروج الماء الداخلى في التركيب الكيميائي للكاولان نفسها وتحولها الى ميثاكولان [10. 12] وفق معادلة التحول التالية:



كما يوضح منحنى التحليل الحراري الكالوميتر (DSC) حدوث أربع تفاعلات، ثلاثة ماصة للحرارة (سابقة الذكر) وتفاعل ناشر للحرارة الذي يظهر عند درجة الحرارة 982C° وهو نقطة خلاف العديد من الباحثين

ويعود حسب بعضهم إلى بداية تشكل طور السبينال أو طور المليت [13.10]، والتحولات الحاصلة للكاولان (F2) لخصت في الجدول (2-II).

الجدول (2.II): التغيرات الحاصلة في عينة من الكاولان أثناء المعالجة الحرارية.

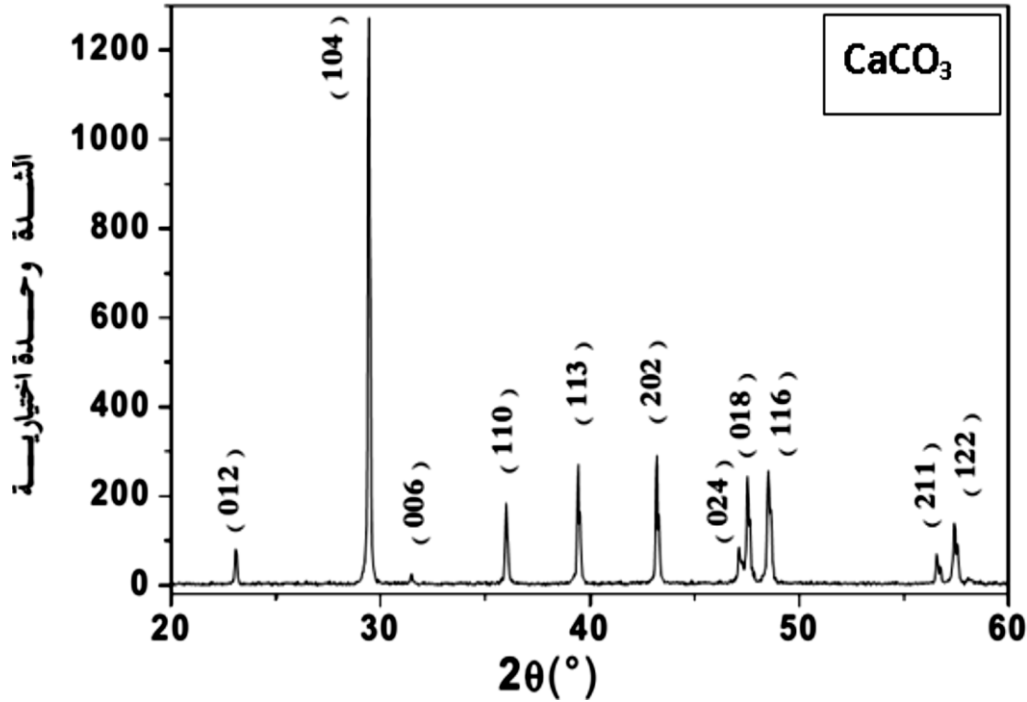
الظاهرة	TDA	TGA	مجال درجة الحرارة (C°)
تبخر ماء الرطوبة	تفاعل ماص للحرارة	ضياع في الكتلة	100-25
احتراق المواد العضوية	تفاعل ماص للحرارة	ضياع في الكتلة	251
خروج الماء الداخلى في تركيب الكاولان	تفاعل ماص للحرارة	ضياع في الكتلة	485
بداية تشكل طور السبينال أو طور المليت.	تفاعل ناشر للحرارة		982

II-2-2-2 كربونات الكالسيوم

تعتبر كربونات الكالسيوم جزءاً أساسياً من أجل تحضير المساند الخزفية، حيث تم الحصول عليها من محجرة بنوارة الخروب ضواحي مدينة قسنطينة، وذلك لأنها تساعدنا في الحصول على مساند ذات مسامية بعد المعالجة الحرارية، وهي عبارة عن مسحوق ذو لون أبيض ناصع.

II-2-2-1 انعراج الأشعة السينية

بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل (7-II) بعد تحليلها بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أن كل خطوط الانعراج تابعة لكربونات الكالسيوم، كما أنه يوجد تطابق تام مع طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم المخبرية والتي تصل درجة نقاوتها إلى 99.89% وهذا يدل على نقاوتها.



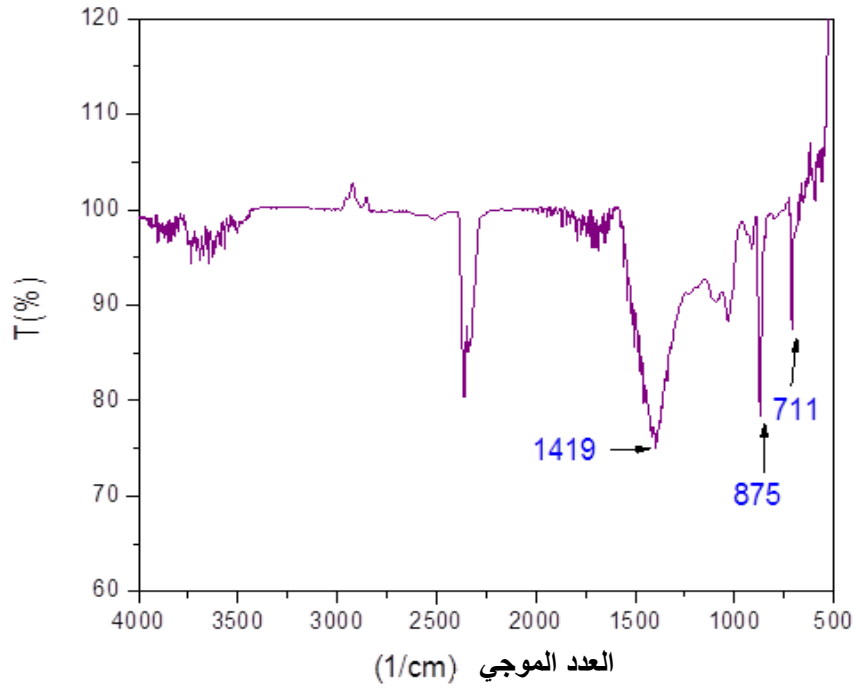
الشكل (II-7): طيف إنعراج الأشعة السينية لمادة كربونات الكالسيوم CaCO_3

II-2-2-2 التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه على المادة الخام فتحصلنا

على النتائج الموضحة في الشكل (II-8) أين نلاحظ عصابات الامتصاص التالية:

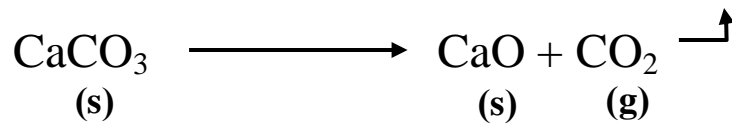
- ✓ عصابة الامتصاص 711 cm^{-1} تعبر عن وجود الكالسيت [14].
- ✓ عصابة الامتصاص 875 cm^{-1} تعبر عن وجود CO_3 [15].
- ✓ عصابة الامتصاص 1419 cm^{-1} تعبر عن اهتزازات توافقية للرابطة O-C-O [15].

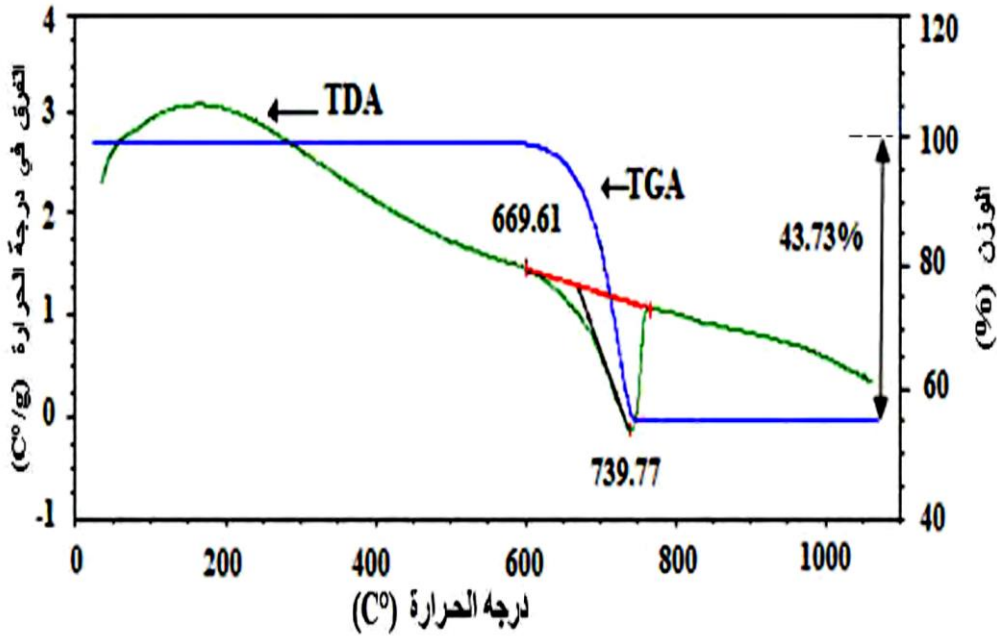


الشكل (8-II): طيف الأشعة تحت الحمراء لكريونات الكالسيوم CaCO_3 .

II-2-2-3 التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

يبين الشكل (9-II) منحنى التحليل الحراري (TDA-TGA) لكربونات الكالسيوم. نسبة الضياع الكتلي بعد المعالجة الحرارية تقدر بحوالي 44% وهي نسبة معتبرة، سبب هذا النقصان يعود إلى خروج غاز ثاني أكسيد الكربون، وهذا ما يثبتته التفاعل الماص للحرارة الذي تقع قيمته في حدود 740C° والذي يعبر عن تفكك كربونات الكالسيوم وخروج ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية [15]:





الشكل (9-II): التحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم CaCO_3

3-2-II الكاولان (DD₂)

استعملنا في بحثنا هذا مادة الكاولان DD₂ كمادة أساسية من أجل تحضير الشريحة، تم الحصول عليها من منطقة جبل دباغ بضواحي مدينة قلمة تمتاز بلونها الأبيض وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي 2.53g/cm^3 .

1-3-2-II التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء

لتحديد التركيب الكيميائي ومعرفة الروابط الكيميائية المشكلة للمادة الأولية، قمنا بدراسة عينة من مسحوق الكاولان DD₂ باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FTIR)، حيث تم مسح مجال الترددات من 400 إلى $4000\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (10-II).

عصابات الامتصاص المميزة على الشكل هي نفسها تقريبا التي تم ملاحظتها في عينة الكاولان F₂ والمتمثلة

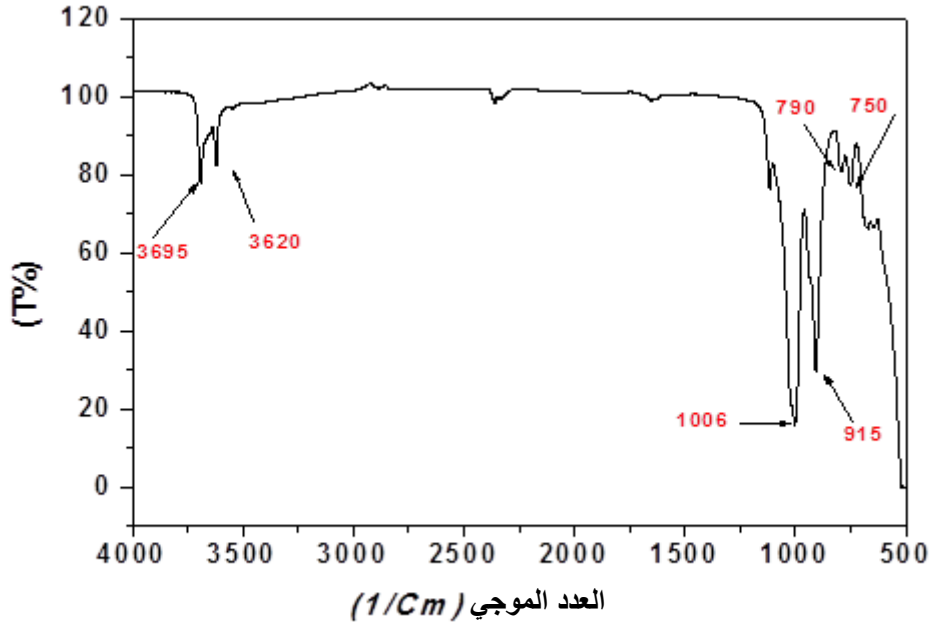
في:

✓ عصابات الامتصاص $750-546\text{ cm}^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة

[7] Si-O-Al.

✓ عصابة الامتصاص 790cm^{-1} تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة [7] Al-OH.

- ✓ عصابة الامتصاص 915cm^{-1} تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة Al-OH-Al [7].
 - ✓ عصابة الامتصاص 1006cm^{-1} تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة Si-O-Si [8] [9].
 - ✓ عصابات الامتصاص $(3695-3620)\text{cm}^{-1}$ تعبر عن الاهتزازات التوافقية للرابطة OH [7] [8].
- [16].



الشكل (II-10): طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الكاولان الخام DD_2 .

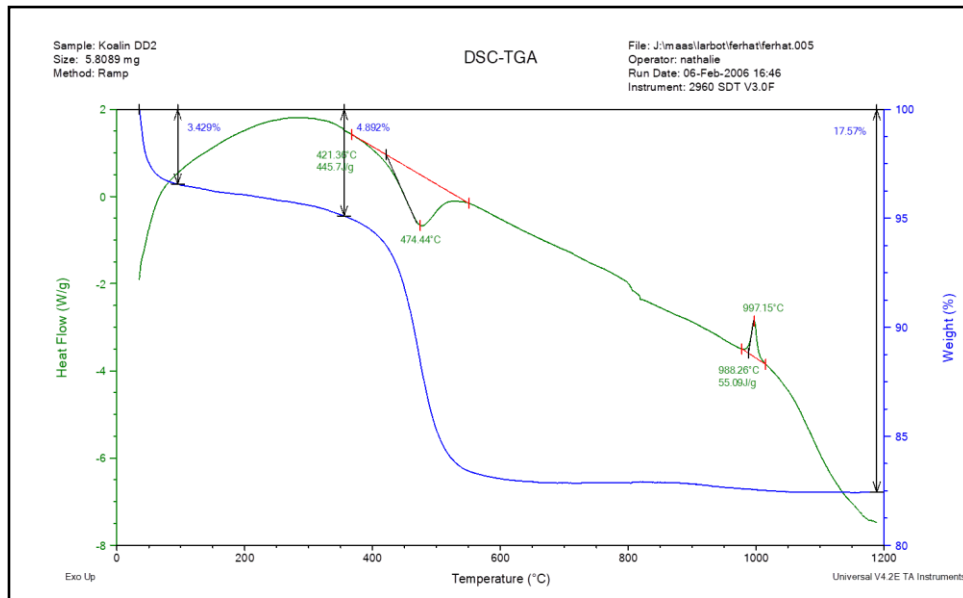
II-2-3-2 التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي

لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان (DD_2) أثناء المعالجة الحرارية، قمنا بإجراء التحليل الحراري التفاضلي

(TDA) والتحليل الحراري الكتلي (TGA)، والنتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (II-11).

يبين التحليل الحراري الكتلي أن نسبة الضياع في الكتلة أثناء المعالجة الحرارية تقدر بحوالي 17.57% وذلك يعود لحدوث تفاعلات أثناء المعالجة الحرارية، الضياع الأول في الكتلة يقدر بحوالي 3.429% ويقع في المجال من 50 إلى 100°C ويعود هذا النقصان إلى خروج ماء الرطوبة [10-11]، أما الضياع الثاني للكتلة فيقدر بحوالي 14% و يقع في المجال من 420°C إلى 600°C ويعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله إلى ميتاكاولان [10]، هذا النقصان في الكتلة يظهر في منحنى التحليل الحراري التفاضلي (TDA) على شكل تفاعلات ماصة للحرارة، الأول في حدود 474°C وهو يعبر عن خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله

من كاولان إلى ميتاكاولان [12.10]، أما التفاعل الثاني فيقع في حدود 977 C° يرجعه بعض الباحثين إلى تشكل طور السبينال أما البعض الآخر فيري أنه يعبر عن بداية تشكل الميليت [13.10]، الجدول (3-II) يلخص التغيرات الحاصلة في عينة الكاولان DD2 أثناء المعالجة الحرارية.



الشكل (11-II): التحليل الحراري الكالوميتر (DSC) والكتلي (TGA) الكاولان الخام DD₂.

الجدول (3II) : التغيرات الحاصلة في عينة من الكاولان DD₂ أثناء المعالجة الحرارية.

الظاهرة	DSC	TGA	مجال درجة الحرارة (C°)
تبخر ماء الرطوبة	تفاعل ماص للحرارة	ضياع في الكتلة	100-25
خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان	تفاعل ماص للحرارة	ضياع في الكتلة	550-350
تشكل الميليت	تفاعل ناشر للحرارة		1050-950

II-3 بعض الاختبارات و الأجهزة المستعملة

II-3-1 اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

تجرى اختبارات الانحناء بتطبيق عزم انحناء على القضبان وبالتالي فعينات هذا الاختبار تكون على شكل قضبان بطول محدد تتركز بطرفيها على ركيزتين حرتين لتجنب الاحتكاك وضمان حرية حركة العينة، ثم تحمل العينة في منتصفها بحامل يتزايد حتى نهاية التجربة سواء بكسر العينة أو الاكتفاء بمدى انفعال معين كما هو ممثل في الشكل (II-12)، ويتم حساب إجهاد الانحناء بالعلاقة التالية:

$$\sigma = 3.L.F / (2.b.h^2)$$

حيث أن:

F : هي القوة المطبقة مقاسة بالنيوتن

L : طول العينة (الجزء المحمول على المساند) مقاساً بالمليمتر

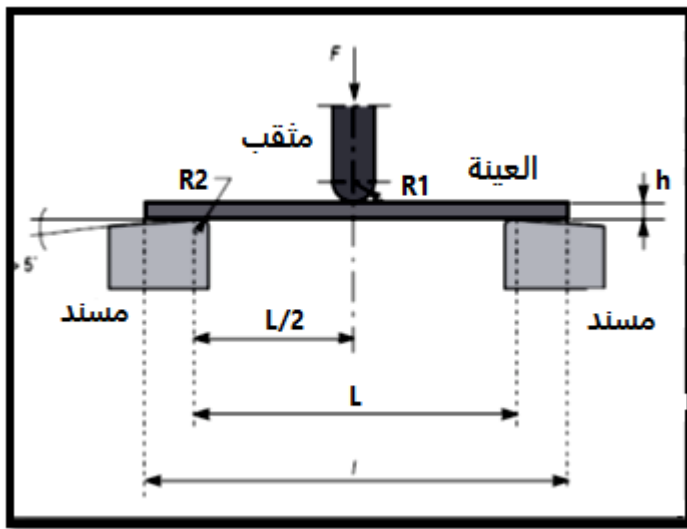
b : عرض العينة بالمليمتر

h : سمك العينة بالمليمتر

تم إجراء اختبار الثني ذو ثلاث نقاط باستعمال جهاز من نوع

Pasco materiels testing system

الشكل (II-12). أما العينات المحضرة فهي على شكل متوازي المستطيلات.



الشكل (II-12): جهاز اختبار الثني مرفوق برسم تخطيطي يبين كيفية تحقيق إجهاد الانحناء ذو ثلاث نقاط.

II-3-2 اختبار النفاذية

يهدف هذا الاختبار لمعرفة مدى فعالية المرشحات وذلك بدراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط، ومنه حساب معامل نفاذيتها، ويوضح الشكل (II-13) صورة التركيبية المستعملة.



الشكل (II-13) : جهاز اختبار النفاذية.

II-3-3 الفرن

استخدمنا في دراستنا فرنين كهربائيين أحدهما يستعمل للكلسنة، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1300°C وهو من نوع (Higtherm-Linn) أما الفرن الثاني استعمل للتليد في درجات حرارة عالية، وهو من نوع (Nabertherm-p330)، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1500°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية.



الشكل (II-14): الفرن الكهربائيين.

II-3-4 جهاز السحق

لسحق المواد الأولية تم استخدام جهاز سحق يدوي.



الشكل (II-15): جهاز السحق اليدوي.

II-3-5 الميزان الالكتروني الحساس

لقياس كتلة المساحيق وأيضا قياس الضياع في الكتلة تم استخدام ميزان حساس من نوع college والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220g ودقته إلى 0.0001g.



الشكل (II-16): الميزان الالكتروني الحساس.

II-3-6 القدم القنوية

تم استخدام قدم قنوية إلكترونية لقياس أبعاد العينات.



الشكل (II-17): القدم القنوية.

II-3-7 جهاز البثق وتجفيف الانابيب

تم تشكيل المساند باستعمال جهاز الاستخراج.

الش
كل
-II)
:(18
صورة
جهاز
الاسم
تخراج
البنق
(.





الشكل (II-19): صورة لأسطوانات التجفيف.



المراجع

- [1] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [2] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
- [3] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Willey (2004).
- [4] K. TRAORE, Thèse de Doctorat, " Frittage a' base température d'un argile kaolinitiques de Borkina Faso", Université de Limoges, France (2003).
- [5] G. Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium », thèse de doctora, university of Bordeaux, (2006).
- [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] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, "Kaolin from DjebelDebbagh Mine, Guelma, Algeria", J. Ap. Sci. 2 (4) (2007) 435-440.
- [8] S. Rakib, Thèse de doctorat, "Membranes de microfiltration et ultrafiltration sur supports d'argile et d'arène granitique",UnivSidi Mohamed ben Abdellah, Maroc, 2000.

- [9] L. Massoudi, Thèse doctorat, "Préparation des nouveaux supports ceramique pour membranes minerales a bas d'argiles marocaines", Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc, 1987.
- [10] J. Ha, E. Oh, I. Song, "The fabrication and characterization of sintered diatomite for potential microfiltration applications", *Ceram. Int.* 39 (2013) 7641-7648.
- [11] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, L. Foughali, A. Guechi, "Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO₃" *Desalination and Water Treatment*, (2015) 1–8.
- [12] Y. H. Wang, Y. Zhang, X. Liu, G. Y. Meng, "Microstructure control of ceramic membrane support from corundum-rutile powder mixture", *Pow. Tech.* 168 (2006) 125-133.
- [13] G. E. Romanos, T. A. Steriotis, E. S. Kikkinides, N. K. Kanellopoulos, V. Kasseelouri, J.D.F. Ramsay, P. Langlois, S. Kallus, "Innovative methods for preparation and testing of Al₂O₃ supported silicalite-I membranes", *J.Eur. Ceram.Soc.* 21 (2001) 119-126.
- [14] A. Cuneyt Tas, "Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 70°C in Prerefrigerated CaCl₂-Gelatin-Urea Solutions", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6 [1] 53–59 (2009)
- [15] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 1329–1340
- [16] R. D. Sahnoun, J. Bouaziz, "Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder", *Ceram. Int.* 38 (2012) 1-7 .



الفصل الثالث
تحضير ودراسة
الاعشبة



تطرقنا في هذا الجزء لعملية تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية المحضرة من مادة (DD₂) والتي تم وضعها على مساند محضرة من الكاولان وكربونات الكالسيوم، حيث تناولنا في البداية تحضير ودراسة خصائص المساند (التدفق ومعامل النفاذية والخصائص الميكانيكية والاستقرار الكيميائي) وفي الأخير تم التطرق لبعض التطبيقات العملية لهذه الأغشية.

III-1-1- تحضير ودراسة الحوامل

III-1-1-1 الخطوات المتبعة لتحضير الحوامل

لتحضير حوامل خزفية من الكاولان وكربونات الكالسيوم تم إتباع الخطوات والمراحل التالية:

1- تحضير العجينة

- ✓ سحق المادة الأولية الكاولان F2 جيدا مع غربلته بغربال قطر فتحاته 0.5 mm.
- ✓ معالجة المسحوق الناتج حراريا عند 600°C لمدة ساعة واحدة للحصول على الميثاكاولان تسمى هذه العملية كلسنة والهدف منها التخلص من الماء المشكل للكاولان واحتراق المواد العضوية.
- ✓ يغربل المسحوق للمرة الثانية لتحصل على مسحوق متجانس.
- ✓ نأخذ 75g من مسحوق الكاولان F2 ونضيف له 25g من كربونات الكالسيوم.
- ✓ يضاف إلى العينة مادة عضوية متمثلة في ال methocel ويقدر وزنها 4 g، وذلك لتحسين خصائص العجينة وتسهيل عملية التشكيل.
- ✓ مزج المسحوق المتشكل بكمية من الماء والحصول على عجينة متماسكة قابلة للتشكيل، ثم وضعها داخل كيس بلاستيكي وتترك لمدة يوم واحد (24 ساعة) لينتشر الماء داخلها بشكل جيد.

2- تشكيل الأنابيب والصفائح

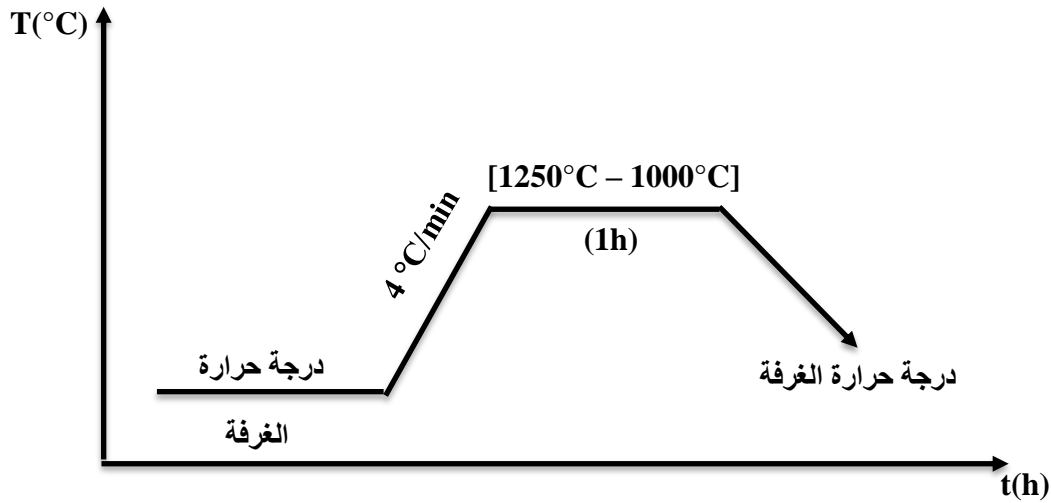
بعد تحضير العجينة يتم تقسيمها إلى جزئين:

- ✓ جزء لتحضير عينات على شكل أنابيب عن طريق الاستخراج باستخدام جهاز الاستخراج ذو ضاغط عمودي الشكل (II-18) حيث توضع العجينة داخل القالب الذي يملك فتحة خروج في الأسفل، هذه الأخيرة (فتحة) هي التي تحدد أبعاد وشكل الأنبوب المستخرج.

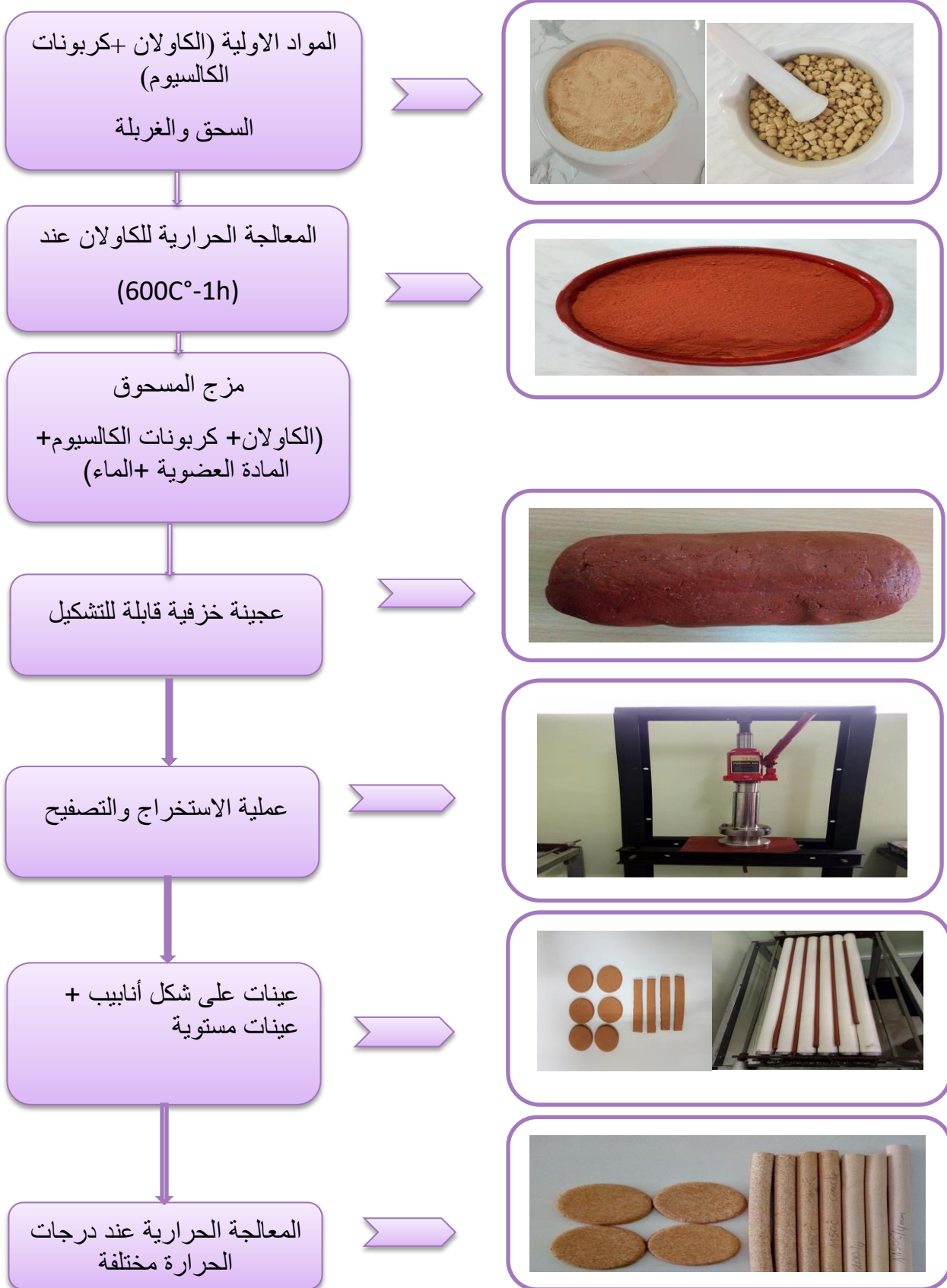
- ✓ توضع الانابيب على أسطوانات من الألمنيوم والتي تتحرك بحركة دائرية عند درجة حرارة الغرفة حتى تجف بشكل متجانس مع المحافظة على شكلها السليم.
- ✓ جزء لتحضير الصفائح باستخدام طريقة التصفيح للحصول على عينات مستوية الشكل تستخدم لدراسة الخصائص الميكانيكية والكيميائية.

3- المعالجة الحرارية

- ✓ بعد عملية التجفيف تتم المعالجة الحرارية للعينات في درجات حرارة مختلفة تتراوح في المجال $[1000^{\circ}\text{C} - 1250^{\circ}\text{C}]$ وفق برنامج التسخين التالي:



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



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

بعد تحضير المساند الخزفية انطلاقاً من الكاولان وكربونات الكالسيوم تحصلنا على حوامل ذات لون بني فاتح. بعدها قمنا بإجراء بعض الاختبارات.

III-1-2-اختبار النفاذية :

الهدف من هذا الاختبار هو الوقوف على مدى فعالية المساند المحضرة وحساب معامل نفاذيتها. بالإضافة إلى معرفة تأثير درجة حرارة تليد العينات في قيمة معامل نفاذيتها حيث تم إجراء هذا الاختبار على عينات تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة.

التركيبية المستعملة في هذا الاختبار موضحة في الشكل (II-13). قبل عملية الاختبار نقوم بوضع العينات في ماء مقطر لمدة معتبرة من الزمن من أجل الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن، كما أن الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر.

III-1-2-1-دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق ودرجة الحرارة التي تمت عندها معالجة العينات

قمنا بقياس التدفق لمجموعة من المساند الخزفية المحضرة، حيث نقوم بقياس الزمن t اللازم للحصول على حجم معين V من الماء الذي نفذ عبر سطح المسند S، وهذا عند قيم مختلفة للضغط ثم نقوم بحساب التدفق (Ø) باستخدام العلاقة:

$$\text{Ø} = V/S.t$$

$$S = 2\pi r l$$

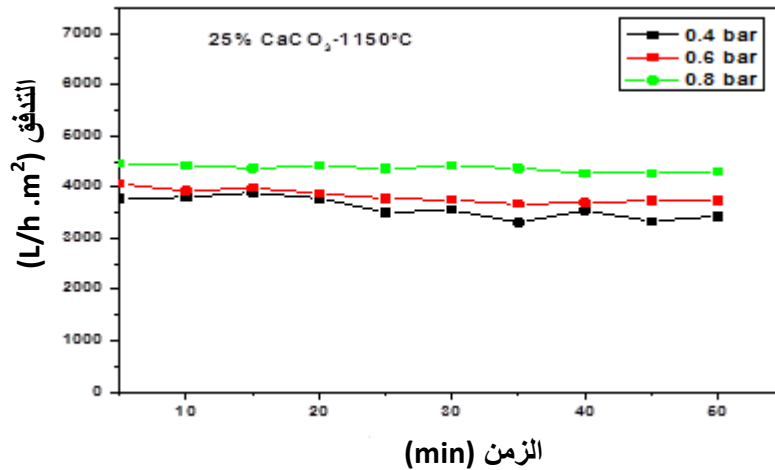
: تمثل مساحة سطح المسند

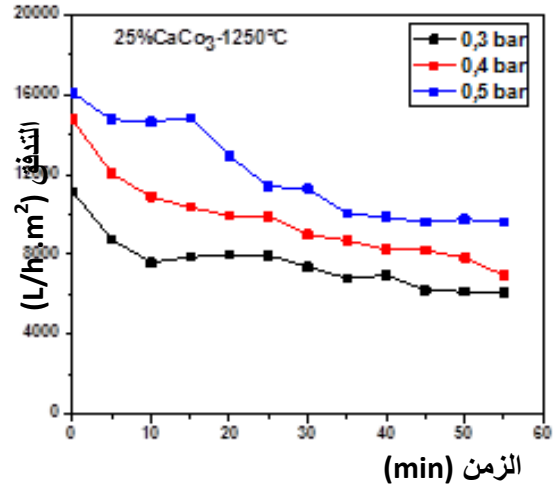
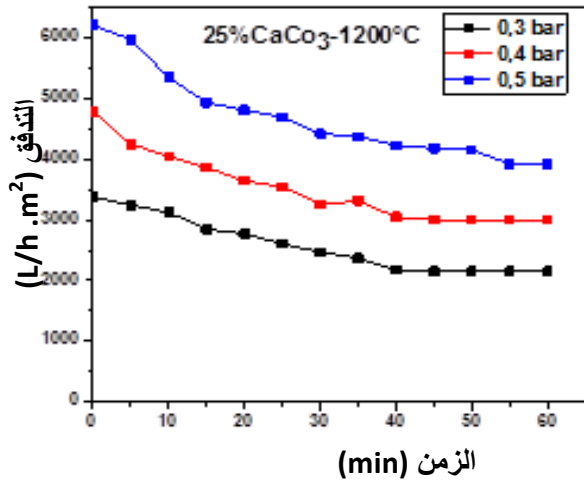
$$V$$

: حجم الماء المتدفق عبر الأنبوب

$$t$$

: زمن الحصول على الحجم V





الشكل(III-2): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

يبين الشكل(III-2) تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط بالنسبة لمساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة (1150°C-1200°C-1250°C).

من خلال المنحنيات نلاحظ ما يلي:

✓ عند درجتي الحرارة (1200°C-1250°C) انخفاض تدريجي في قيمة التدفق ليستقر بعد مدة من الزمن، في حين نلاحظ عند درجة الحرارة 1150°C أن قيم التدفق خلال فترة الاختبار شبه مستقرة، وهذا بالنسبة لكل قيم الضغط المطبقة.

✓ نلاحظ أيضا اختلاف في قيم التدفق كما تبينه المنحنيات، حيث تقدر ب 3500 و 3000 1/hm² في المساند المعالجة عند (1150°C-1200°C) على التوالي من أجل ضغط قدره 0.4bar، وترتفع قيمة التدفق في المسند المعالج عند 1250°C لتبلغ حدود 7670 1/hm².

✓ كلما زادت قيمة الضغط ازدادت قيمة التدفق.

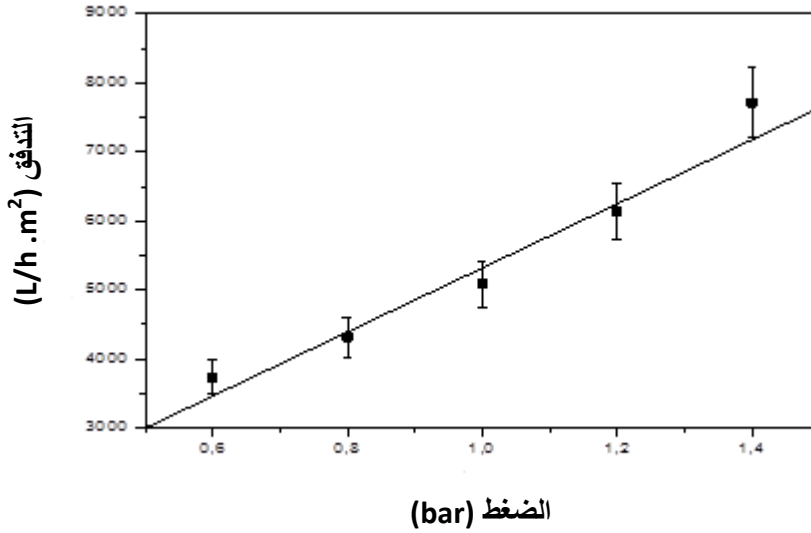
III-1-2-2 حساب معامل النفاذية

لحساب معامل النفاذية K تمت دراسة تأثير الضغط على قيمة التدفق الأشكال (III-3)،

(III-4)، (III-5)، المنحني المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم حيث أن ميله يمثل مقدار معامل النفاذية.

الجدول (III-1): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق عند 1150°C .

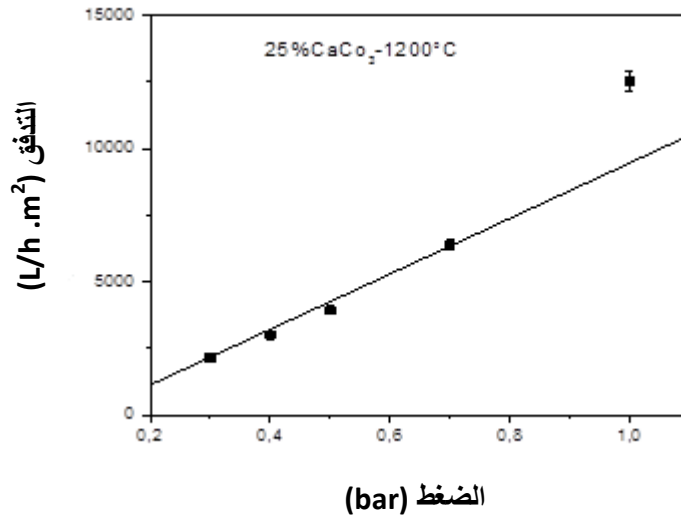
الضغط المطبق (bar)	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4
التدفق (L/h.m^2)	3430	3740	4310	5080	6130	7700



الشكل (III-3): تغير التدفق بدلالة الضغط عند 1150°C .

الجدول (III-2): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق عند 1200°C .

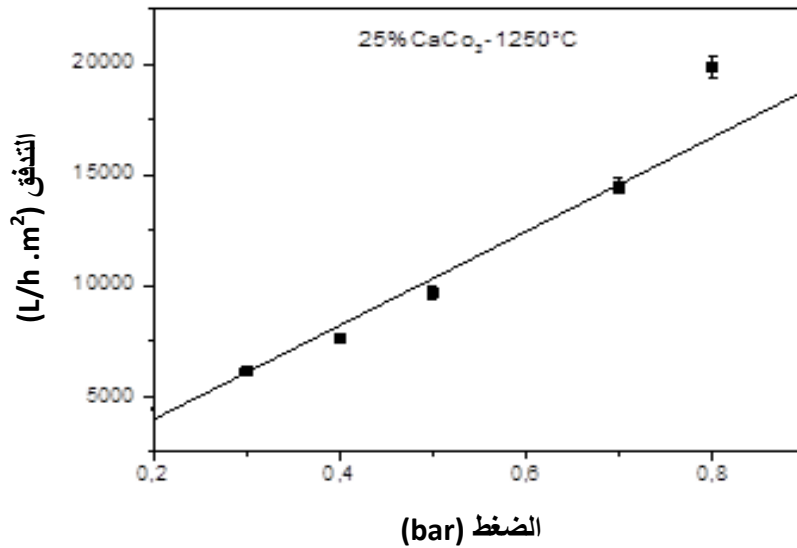
الضغط المطبق (bar)	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.2
التدفق (L/h.m^2)	2150	3000	4000	6375	12540	21250



الشكل (III- 4) : تغير التدفق بدلالة الضغط عند 1200°C.

الجدول (III- 3): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق عند 1250°C.

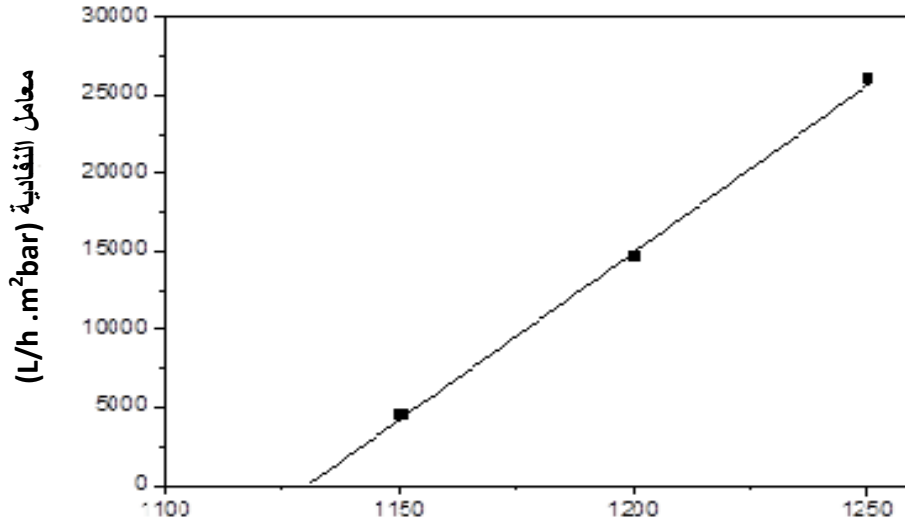
الضغط المطبق (bar)	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4	0.3	
التدفق (L/h.m ²)	21800	19810	14510	9670	7670	6150	



الشكل (III- 5): تغير التدفق بدلالة الضغط عند 1250°C.

بعد حساب قيم معامل النفاذية لكل درجة حرارة معينة لخصنا النتائج في الجدول (4-III) والشكل (6-III):
الجدول (4-III): قيمة معامل النفاذية K بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

1250	1200	1150	درجة الحرارة (C°)
26100	14720	4590	معامل النفاذية (I/h.m ² .bar)



درجة الحرارة (C°)

الشكل (6- III): قيمة معامل النفاذية K بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة مختلفة.

نلاحظ من خلال الشكل (6- III) والجدول (4-III) أن قيمة معامل النفاذية ترتفع مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة، حيث ترتفع من $K = 4590$ (I/h.m².bar) بالنسبة للمسند المعالج عند 1150C° إلى حوالي $K = 14720$ (I/h.m².bar)، ثم إلى $K = 26100$ (I/h.m².bar) بالنسبة للمسند المعالج عند 1250C°، ويمكن إرجاع هذا إلى زيادة المسامية و تغير متوسط قطر مسامات العينات.

III-1-3- اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط :

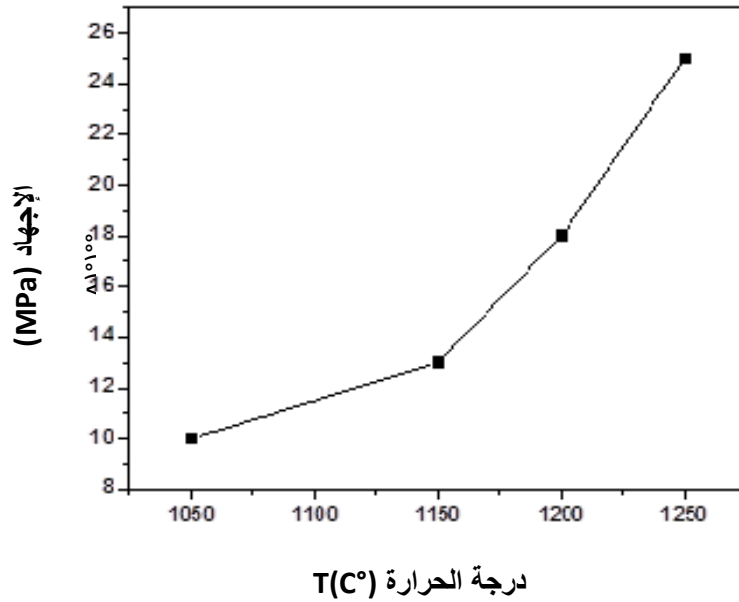
تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الثني ذو ثلاثة نقاط حيث استخدمت لهذا الغرض عينات لها شكل متوازي المستطيلات محضرة من الكاولان +25% وزنا من كربونات الكالسيوم ومعالجة عند درجات حرارة مختلفة، تم حساب مقاومة الثني بالاعتماد على العلاقة:

$$\sigma = 3. L. F / (2.b.h^2)$$

النتائج مدونة في الجدول (III-5) ومبينة في الشكل (III-7)

الجدول (III-5): إجهاد الثني للعينات الخزفية المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة (°C)	1050	1150	1200	1250
إجهاد الثني (MPa)	10	13	18	25

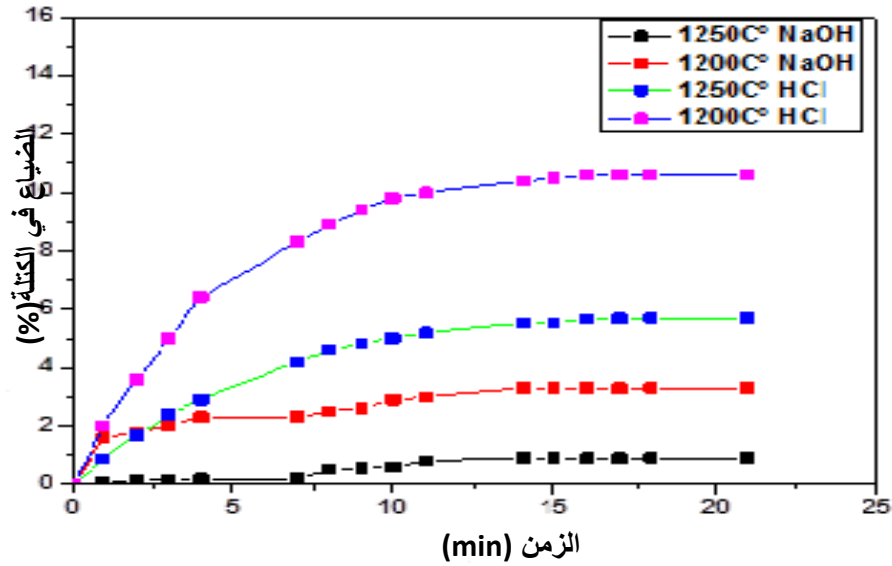


الشكل (III-7): تغير مقاومة الثني بدلالة درجة حرارة التلييد.

نلاحظ من خلال الشكل (III-7) أن هناك علاقة طردية بين إجهاد الثني ودرجة الحرارة التي تمت فيها معالجة العينات وهذا ما يفسر دور زيادة درجة الحرارة في تلييد وتكثيف المساند مما يسمح بتحسين مقاومتها الميكانيكية. كما نشير إلى وجود عدة عوامل تؤثر في الخواص الميكانيكية للعينات، من بينها المسامية ونصف قطر المسامات ونوع الأطوار المشكلة لكل عينة ونسبتها.

III-1-4 دراسة مقاومة الحوامل للمحاليل الكيميائية

لدراسة مقاومة الحوامل للمحاليل الكيميائية تم وضع قطعتين في محلول قاعدي [PH=12.84] وقطعتين في محلول حامضي [PH=2.2] معالجتين في درجة حرارة مختلفة (1200C°-1250C°) لمدة 21 يوم ونقيس نسبة الضياع الكتلي. النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (III-8).



الشكل (III-8): نسبة الضياع الكتلي في محاليل كيميائية مختلفة.

من خلال الشكل نلاحظ ما يلي:

- ✓ نسبة الضياع الكتلي تزداد بسرعة خلال الأسبوع الأول لتصبح التغيرات طفيفة في الأسبوع الثاني إلى أن نسجل استقرارها خلال الأسبوع الثالث وهذا بالنسبة لجميع العينات وعند جميع درجات الحرارة المعالجة فيها، ويرجع هذا الاستقرار إلى خاصية الخزفيات التي تتميز بمقاومتها للتآكل في الأوساط الكيميائية.
- ✓ العينات الموضوعة في المحلول الحامضي تتآكل بشكل كبير مقارنة بالعينات الموضوعة في المحلول القاعدي حيث قدرت نسبة الضياع الكتلي في المحلول الحامضي ب 5.7% وفي المحلول القاعدي ب 0.9% بالنسبة للحوامل المعالج عند 1250C° ولوحظ نفس الشيء بالنسبة للحوامل المعالج عند 1200C°.
- ✓ المقاومة الكيميائية للعينات المعالجة عند 1250C° أكبر من المقاومة الكيميائية للعينات المعالجة عند 1200C° وهذا ما يفسر دور زيادة درجة الحرارة في تليد وتكثيف الحوامل مما يسمح بتحسين مقاومتها الكيميائية.

III-2-تحضير ودراسة الشرائح

تم تحضير الأغشية باستخدام تقنية الصب، حيث تعد قوى الامتزاز السطحي هي القوى المؤثرة في عملية وضع المادة على سطح الحامل. كما نشير إلى أن سمك الشريحة يتوقف على عدة عوامل منها كمية المادة التي حضرت منها الشريحة في المحلول المعلق وكذا المدة الزمنية التي تتم خلالها عملية وضع الشريحة على الحامل إلخ

III-2-1-اختيار الحامل

لا تتحمل الشرائح لوحدها فرق الضغط المطبق عليها خلال عملية الترشيح لذلك تم وضعها على حامل يوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة ويساعدها على تحمل الإجهاد الخارجي، حيث يجب أن تكون نفاذية الحامل أعلى من نفاذية الشريحة حتى لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الشريحة وهذا يتوقف على خواص الحامل من بينها سمكه وقطر المسامات ومعامل النفاذية وخواصه الميكانيكية [1].

انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها تم اختيار الحامل المعالج عند 1250°C ذو الخواص المدونة في الجدول (III - 6).

الجدول (III-6): النتائج المتحصل عليها للحامل المعالج عند 1250°C .

الطريقة	درجة حرارة المعالجة ($^{\circ}\text{C}$)	معامل النفاذية ($\text{L/h.m}^2 \cdot \text{bar}$)	إجهاد الشبي (MPa)
طريقة الاستخراج	1250	26100	25

III-2-2-تحضير الشريحة البينية

قبل تحضير الشريحة الفعالة (شريحة DD2) تم تحضير شريحة بينية خاصة بالتنقية الميكرونية (MF) انطلاقاً من مادة الكاولان F2. العينات المحضرة تعتبر كمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية، كما يمكن اعتبارها كذلك كحوامل لشرائح أخرى لها مسامات أقل.

1 - المواد المستخدمة

أ. المادة الأولية: استخدمت نفس مادة الكاولان (الكاولان F2) المستعملة في عملية تحضير المساند حيث تم سحقها جيدا ثم غربلتها باستخدام غربال قطر فتحاته يقدر بـ $45 \mu\text{m}$.

ب -المادة الرابطة: المادة المستعملة هي هيدروكسيل السيليلوز (HEC) (hydroxyethyl cellulose) وهي مادة قابلة للذوبان في الماء والكحول.

درجة تفكك هذه المادة تقع في حدود 250C° النسبة الوزنية لمادة (HEC) في المحلول المحضر يقدر تركيزه بـ 12%.

2- خطوات تحضير الشريحة البينية

أهم الخطوات المتبعة لتحضير الشريحة البينية يلخصها لنا الشكل (III -9):

✓ نأخذ 58% وزنا من الماء المقطر ونضيف له 12% وزنا من مسحوق الكاولان ونقوم بعملية الخلط لمدة نصف ساعة.

✓ إضافة 30% من المحلول الهلامي HEC المحضر مسبقا [12g من HEC + 88g من الماء) وخطهما جيدا لمدة يوم]

✓ نقوم بعملية الخلط الجيد ولمدة 24 ساعة تقريبا حتى الحصول على محلول معلق.

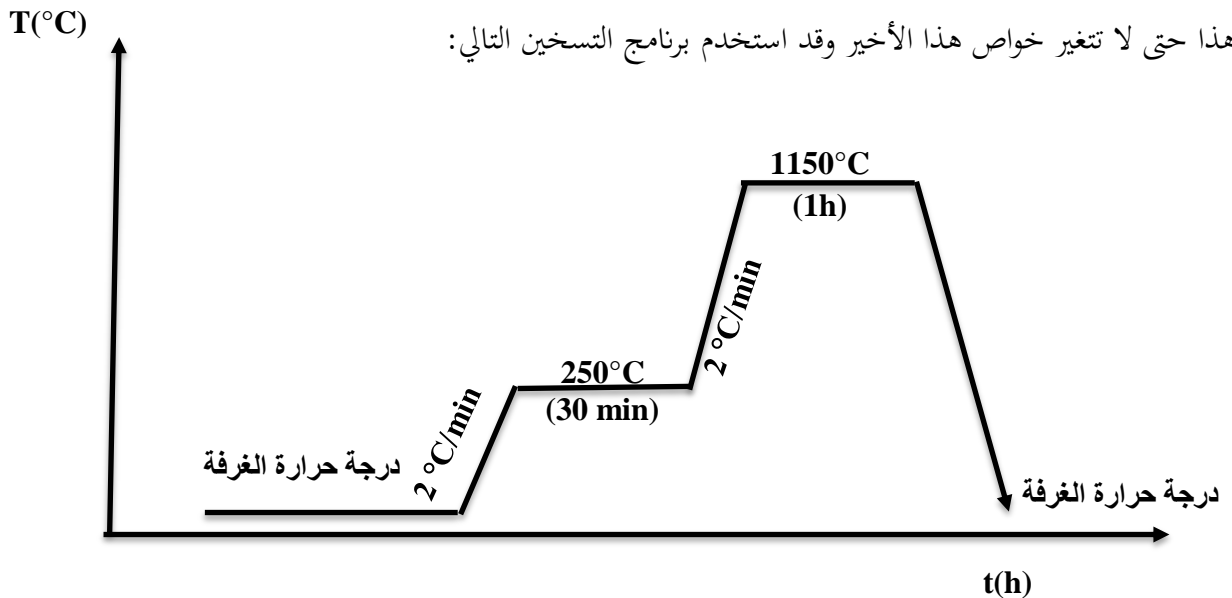
✓ يتم صب المحلول المحضر في الحوامل المعالجة عند درجة حرارة 125C° . ونتركه لمدة 5 دقائق بعد ذلك يتم إخلاءه ويترك حتى يجف.

✓ بعد مرحلة التجفيف يتم معالجة العينات في درجة حرارة 115C° .

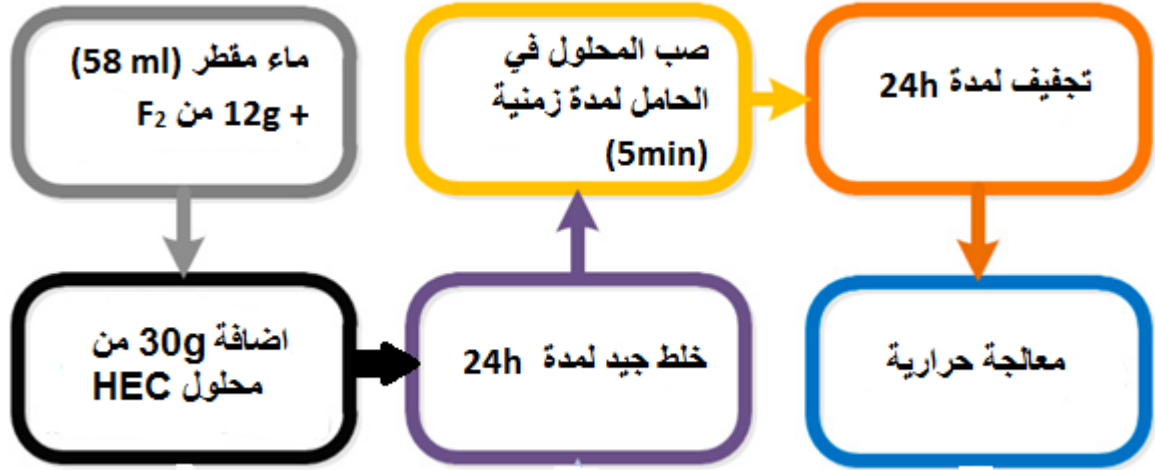
3- المعالجة الحرارية

بعد وضع الشريحة على الحامل تتم المعالجة الحرارية في درجة حرارة أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة الحامل،

وهذا حتى لا تتغير خواص هذا الأخير وقد استخدم برنامج التسخين التالي:



اخترنا سرعة التسخين $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كليا من العينة دون إحداث تشققات في الشريحة نظرا لسمكها الضعيف.



الشكل (III-9): أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح الميكرونية المحضرة من الكاولان F_2 .

III-2-3-تحضير شريحة DD_2 الفعالة

لتحضير الشرائح الفعالة تم استخدام نوع آخر من الكاولان وهي DD_2 . هذه الشرائح تم وضعها على الشرائح المحضرة سابقا باستخدام F_2 وقد استخدمت كذلك تقنية الصب لوضع الشريحة الفعالة.

1- المواد المستخدمة

أ- المادة الأولية: المادة المستخدمة لتحضير الشريحة الفعالة هي الكاولان DD_2 حيث تم سحقها جيدا، المسحوق المحصل عليه تمت غربلته على مستوى $45\ \mu\text{m}$.

ب- المادة الرابطة: المادة المستعملة هي هيدروكسيل السيليلوز (hydroxyethyl cellulose (HEC)) نسبه الوزنيه في المحلول المحضر يقدر ب 12%.

2 - تحضير الشرائح

أهم المراحل المتبعة لتحضير الشرائح موضحة في الشكل (III-10):

✓ نقوم بمزج 4g من مسحوق DD_2 مع 61g من الماء المقطر ثم القيام بالخلط الجيد

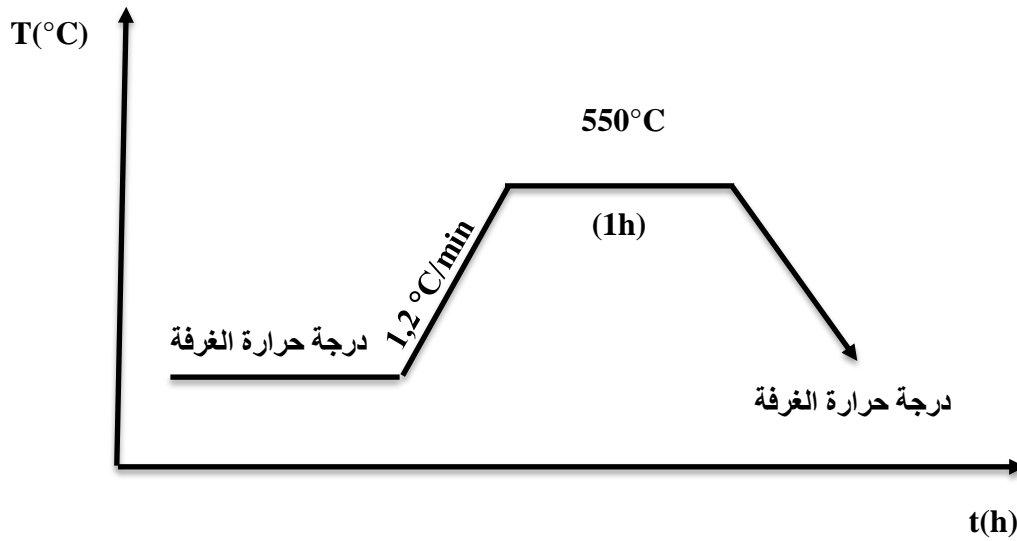
✓ إضافة 35g من المحلول الهلامي HEC المحضر سابقا مع الخلط الجيد حتى الحصول على محلول متجانس.

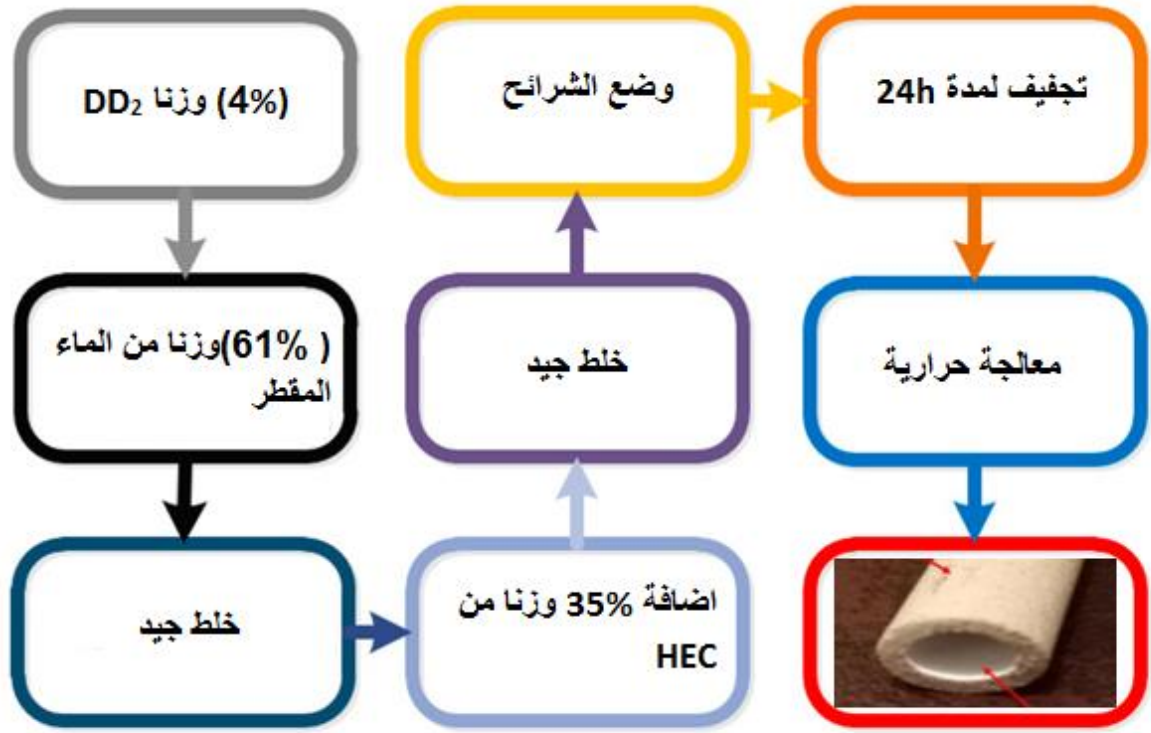
✓ نصب المحلول المحضر داخل الشريحة البينية المحضرة انطلاقاً من الكاولان F_2 ويترك لمدة زمنية معينة (3 دقائق و7 دقائق) بعدها نقوم بإفراغ الحوامل وتترك حتى تجف.

✓ بعد مرحلة التجفيف يتم معالجة العينات في درجة حرارة $550^{\circ}C$.

3- المعالجة الحرارية

تمت معالجة الشريحة عند درجة حرارة $550^{\circ}C$ باستخدام سرعة $1.2^{\circ}C/min$ ، وذلك للسماح بخروج المواد العضوية المضافة ببطء وتجنب تشكل العيوب المجهرية نظراً للسمك الضعيف للشريحة [3.2]، وقد استخدم برنامج التسخين التالي:





الشكل (III-10): أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح الفعالة DD2.

III-2-4-اختبار النفاذية

يقصد بالنفاذية قياس قدرة المرشح على إمرار السوائل بين حبيباته سواء كانت مسامية أو غير مسامية، حيث

تتحكم في حركة السائل عبر المرشح مجموعة من العوامل منها:

- ✓ سمك المرشح: فكلما كان السمك ضعيفا كانت النفاذية كبيرة.
- ✓ المسامية: ويقصد بمسامية المرشح النسبة بين حجم الفراغات إلى الحجم الكلي للمرشح (نسبة مئوية) فكلما كانت المسامية عالية كانت النفاذية كبيرة.
- ✓ متوسط قطر المسامات.

المائع المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر. قبل إجراء القياسات يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24 h

وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن [4،5].

III-2-4-1-دراسة تأثير سمك الشريحة في تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

من أجل دراسة تأثير سمك الشريحة على التدفق تم اختيار عينتين، العينة الأولى

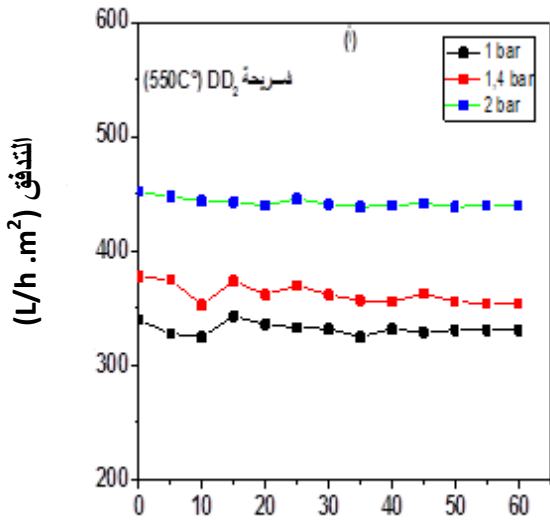
(DD₂ , t=3min) والعينة الثانية (DD₂, t=7min) حيث الزمن t يمثل زمن وضع الشريحة على المسند أي زمن التحضير.

يبين الشكل (III- 11) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط المطبق.

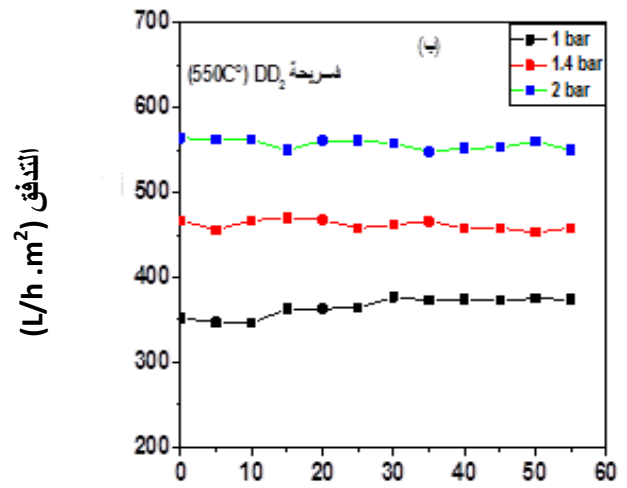
✓ نسجل على المنحنى تزايد قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط [4,5].

✓ كما نسجل التغير المألوف للتدفق مع مرور الزمن حيث ينخفض خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة.

✓ كما نلاحظ التأثير الواضح لزمن وضع الشريحة على قيم التدفق الذي يتناقص كلما زاد زمن وضع الشريحة وهذا راجع إلى زيادة سمك الشريحة [6]. فمن أجل P=2bar فإن التدفق يساوي بالتقريب 1 /h.m² و Φ = 550 من أجل الشريحة (DD₂, t=3min) ويساوي Φ = 450 1/h.m² من أجل الشريحة (DD₂, t=7min).



الزمن (min)



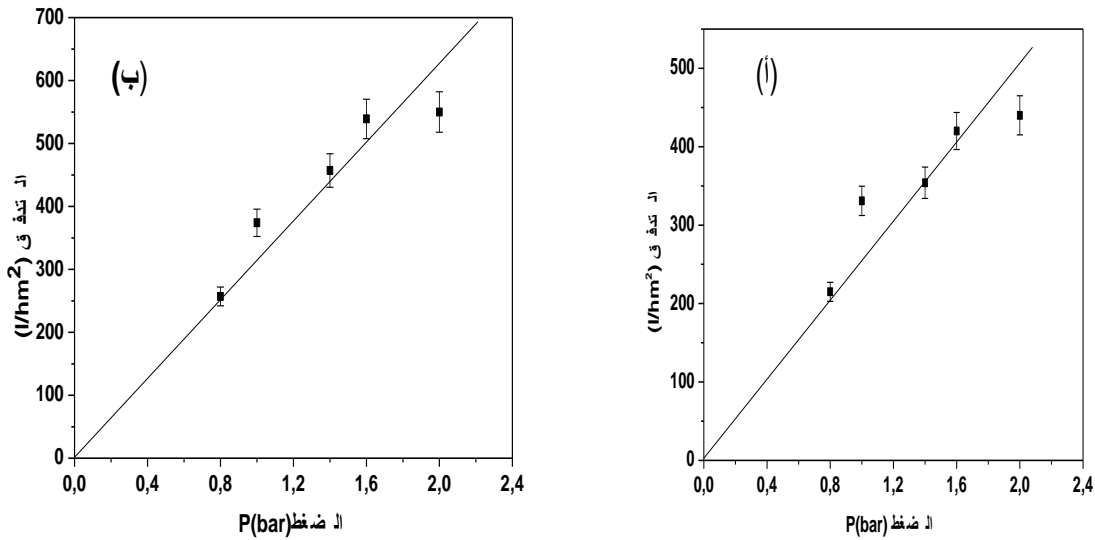
الزمن (min)

الشكل (III- 11): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق.

(أ): زمن تحضير الشريحة t=7min - (ب): زمن تحضير الشريحة t=3min

III-2-4-2- حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. هذا الاختبار تم إجراءه على مرشحين، المرشح الأول (DD2, t=3min) والمرشح الثاني (DD2, t=7min). كما يظهر في الشكل (III-12) المنحني عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل قيمة معامل النفاذية وتساوي $K=260 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ من أجل الزمن $t=7\text{min}$ وهي أقل من قيمة معامل النفاذية من أجل $t=3\text{min}$ والتي تقدر حوالي $K=330 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهذا راجع إلى زيادة سمك الشريحة (هذه النتيجة تبين أنه كلما كان السمك صغيرا يكون معامل النفاذية أكبر).



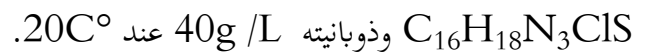
الشكل (III-12): تغير التدفق الضغط المطبق

(أ): زمن تحضير الشريحة $t=7\text{min}$ - (ب): زمن تحضير الشريحة $t=3\text{min}$

III-3- دراسة فعالية شريحة DD2 في إزالة الالوان

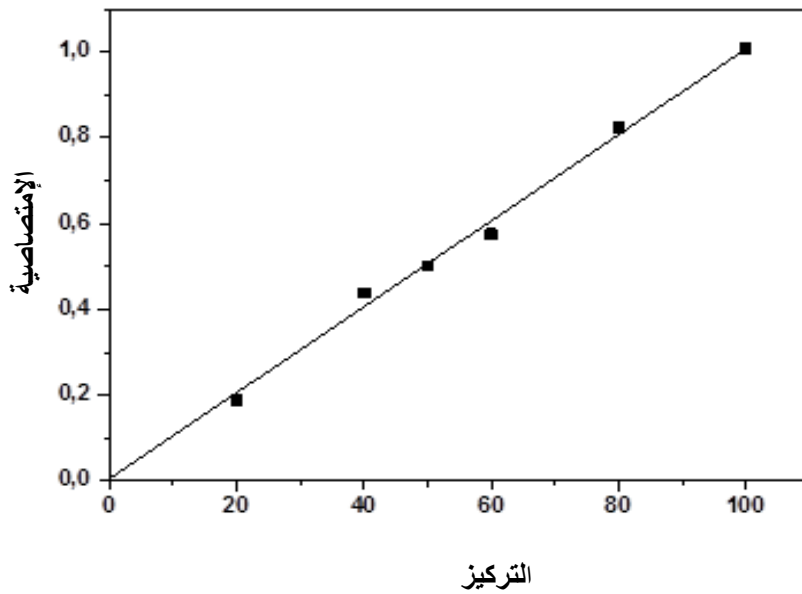
بعد أن تعرفنا على بعض خصائص المرشحات كمعامل النفاذية، ولوقوف على مدى فعالية المرشح، قمنا باختيار حامل مستوي معالج عند 1250C° وضعنا عليه شريحة بينية من الكاولان F2 ثم الشريحة الفعالة المعالجة عند 550C° ، حيث تم استعمال هذه الشريحة لإزالة اللون.

استخدمنا في بحثنا هذا مادة أزرق المثلين وهو مركب كيميائي على شكل محلول صيغته الكيميائية



منحني المعايرة

انطلاقاً من المحلول الأصلي الذي قمنا بتحضيره [إذابة 1.6 ml من أزرق المثلين مع 5L من الماء المقطر] ذو التركيز الكتلي 0.27g /L تم الحصول على محاليل ذات تراكيز مختلفة. وباستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية قمنا بقياس الامتصاصية لكل عينة عند $\lambda = 665 \text{ nm}$ تم الحصول على منحنى المعايرة الشكل (III-13). وهو عبارة عن خط مستقيم تتناسب فيه قيم الامتصاصية مع التركيز وهو يحقق قانون بيير لامبرت الذي ينص على أن تركيز المادة الكيميائية يتناسب طردياً مع امتصاص المحلول وهو صالح في المحاليل ضعيفة التركيز [7].



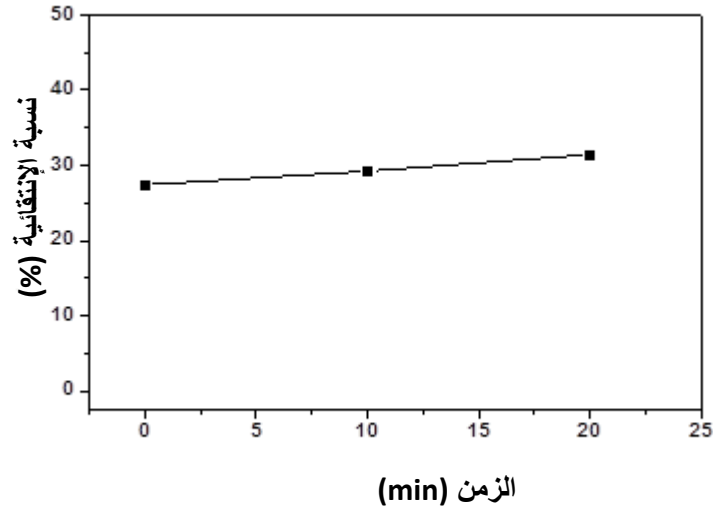
الشكل (III-13): تغير الامتصاص بدلالة التركيز لمحلول أزرق المثلين

نسبة الانتقائية لأزرق المثلين

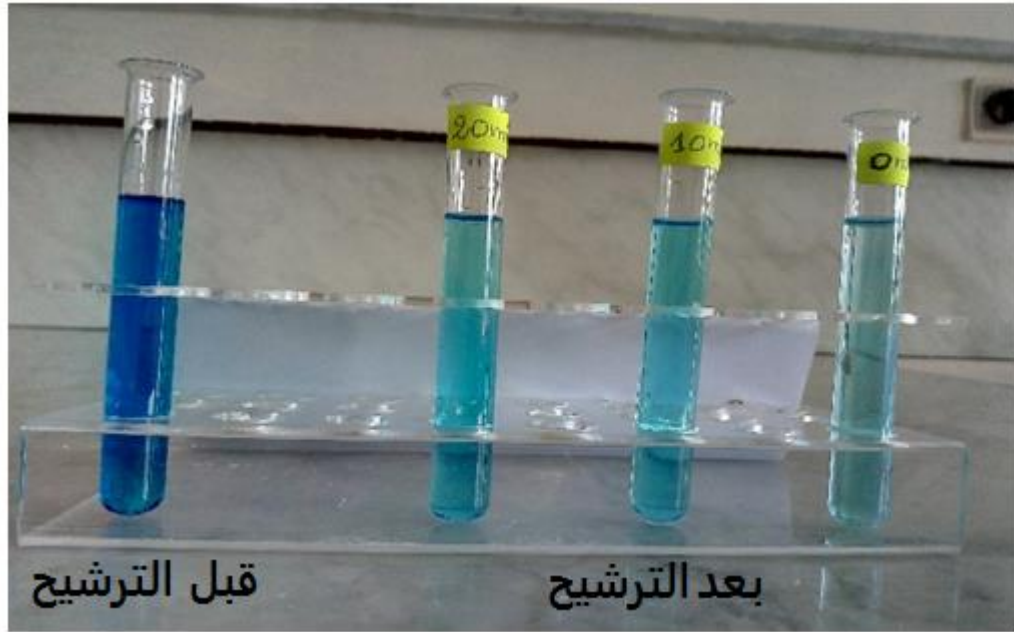
لتحديد نسبة الانتقائية أو درجة التوقف قمنا بأخذ عينات من المحلول المرشح كل 10 دقائق وتحليلها بواسطة جهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية من خلال حساب الامتصاصية عند طول الموجة $\lambda = 665 \text{ nm}$. النتائج موضحة في الشكل (III-14)

الجدول (III-5): نتائج نسبة الانتقائية المتحصل عليها من ترشيح أزرق المثلين.

الزمن (min)	0	10	20
نسبة الانتقائية (%)	27.45	29.25	31.45



الشكل (III-14): نسبة توقيف جزيئات أزرق المثليل بدلالة الزمن.



الشكل (III-15): صورة تمثل محلول أزرق المثلين قبل وبعد الترشيح.

✓ نلاحظ من الصورة الموضحة في الشكل (III-15) وجود تدرج في شدة لون عينات الراشح والعينة الاصلية، وهذا يدل على أن الشريحة عملت على توقيف بعض جزيئات أزرق المثلين مما أدى إلى تخفيف اللون.

✓ كما نلاحظ من خلال الشكل (III-14) أن درجة التوقف (نسبة الانتقائية) تزداد مع ازدياد الزمن، وهذا شيء منطقي نتيجة تراكم جزيئات أزرق المثلين على سطح الشريحة.

المراجع

- [1] Y. Lanteri, Thèse de doctorat, «Transport à travers des membranes de nanofiltration: caractérisation des propriétés électriques et diélectriques», Université de Franche-Comte, France, 2009.
- [2] A. Nijmeijer, doctoral Thesis, "Hydrogen selective silica membranes for use in membrane steam reforming", Univ Twente, Netherlands, 1999.
- [3] S. Condom, Thèse de Doctorat, "Etude des mécanismes de sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration en spinelle de cobalt. Modélisation", Univ Montpellier II, France, 2004.
- [4] N. Saffaj , S. Alami Younssi , A. Albizane and *al.*, Elaboration and properties of TiO₂_ ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. Separation and Purification Technology, Volume 36, 2004, Pages 107-114.
- [5] Khemakhem, S., Ben Amar, R., Ben Hassen, R., Larbot. *et al.*, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination, 2004, 167, 19–22.
- [6] T. 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).
- [7] F. Bouzerara, A. Harabi, N. Medjemem, B. Boudaira, and S. condom. Elaboration and properties of Zirconia Microfibration Membranes. Procedia Engineering, Vol. 33(2012) 278-284.



خلاصة عامة



خلاصة عامة

يعتبر الكاولان من أكثر المواد الطبيعية استخداما في صناعة الخزفيات بسبب خواصه الحرارية والميكانيكية الجيدة، وفي هذا البحث استخدمنا مواد خزفية محلية تتمثل في كل من الكاولان (F2) والكاولان (DD2) وكربونات الكالسيوم (CaCO_3) لتحضير مرشحات خزفية مركبة من 3 طبقات. الأولى تمثل القاعدة (الحامل) تركب عليها شريحة بيئية محضرة انطلاقا من مادة الكاولان (F2) ثم شريحة فعالة محضرة من (DD2).

في البداية تم دراسة المواد الأولية المستعملة في تحضير الحوامل الخزفية والمتمثلة في الكاولان (F2) وكربونات الكالسيوم (CaCO_3) بالإضافة إلى (DD2) المستعمل في تحضير الشريحة.

بعد ذلك تم تحضير الحوامل بشكلين مختلفين هما شكل أنبوبي أحادي القناة باستخدام تقنية البثق وشكل مستوي باستخدام تقنية التصفيح، تمت معالجة العينات في درجات حرارة مختلفة 1150C° و 1200C° و 1250C° ، بعدها قمنا بدراسة بعض خصائص هذه الحوامل مثل حساب قيم معامل النفاذية ومن خلال النتائج المحصل عليها تبين ان نفاذية الحوامل المحضرة تزداد مع تزايد درجة حرارة المعالجة. تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الشني على عينات لها شكل متوازي المستطيلات معالجة في درجات حرارة مختلفة وقد بينت النتائج وجود علاقة طردية بين كل من اجهاد الشني ودرجة الحرارة. بالإضافة الى دراسة المقاومة الكيميائية وقد أظهرت النتائج ان نسب الضياع الكتلي ضعيفة وهو ما يؤكد خاصية الخزفيات التي تتميز بمقاومتها للتآكل في الأوساط الكيميائية. وقد أثبتت النتائج المحصل عليها أن المساند المحضرة والمعالجة عند 1250C° تملك خصائص جيدة، حيث قدر معامل النفاذية ب $26100\text{L}/\text{hm}^2\text{bar}$ واجهاد الشني 25MPa ، بالإضافة الى المقاومة الكيميائية (5.7% في وسط حامضي، 0.9% في وسط قاعدي).

تم تحضير الشريحة الفعالة إنطلاقا من مادة الكاولان DD2 باستعمال تقنية الصب ثم معالجتها عند 550C° . وفي الأخير تم إجراء اختبار إزالة الألوان بترشيح ازرق المثلين المذاب في الماء المقطر وهذا لمعرفة مدى فعاليتها في توقيف جزيئات أزرق المثلين.

الملخص

تمكنا في هذا البحث من تحضير مرشحات خاصة بالتقنية الميكرونية انطلاقا من مواد خزفية محلية وتتكون هاته المرشحات من حوامل مسامية وطبقة الفصل.

تم تحضير الحوامل باستخدام طريقة الاستخراج والتصفية، والتي تملك خواص ميكانيكية وكيميائية جيدة ونفاذية تسمح باستخدامها كحامل لترسيب طبقة أو عدة طبقات رقيقة.

بعدها تم تحضير الشريحة الفعالة انطلاقا من الكاولان (DD2) باستخدام طريقة الصب، و التي تم استخدامها في توقيف جزيئات أزرق المثلين.

الكلمات المفتاحية: الكاولان (F2)، الكاولان (DD2)، كربونات الكالسيوم، حوامل، أغشية، تنقية ميكرونية.

Résumé

Dans ce travail on a préparé des membranes à partir de matériaux céramiques locaux.

Ces membranes sont constituées de tubes poreux sur lesquels est déposée la couche filtrante.

Les supports tubulaires pour membranes ont été préparés à partir de Kaolin et de calcite en utilisant la méthode d'extrusion. Le dépôt en couche mince de Kaolin par la technique de coulage, a permis de réaliser des membranes de microfiltrations. Les résultats de l'opération de filtration ont montré que cette technique possède une capacité importante de traitement des eaux et séparations des molécules.

Mots clés : Kaolin F2, Kaolin DD2, Calcite, Supports, Membranes, Microfiltration.