



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
ولطاف شبيلة
بعنوان

دراسة وتحضير مرشحات خزفية انطلاقا من مواد أولية
محلية

نوقشت يوم: 2022/07/06

أمام لجنة المناقشة:

مشرفا

أستاذة محاضرة ب

بودريوع وردة

رئيسا

أستاذ

بوزرارة فرحات

ممتحنا

أستاذة محاضرة

بولعناصر سعاد

السنة الجامعية 2022/2021



شكر و عرفان



أشكر الله عز وجل الذي أعاننا على إتمام هذا العمل المتواضع.
أولا وقبل كل شيء أتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان والتقدير
إلى الأستاذة الموقرة والفاضلة بودريوع وردة على اقتراحها
وإشرافها على هذا البحث ومساهمتها في انجازه
وكذا على كل ما بذلته من جهد ومتابعة ونصح وارشاد طيلة مدة
الإشراف.

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذة بوزرارة فرحات
على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى
الأستاذة بولعناصر سعاد، على موافقتها للمشاركة في لجنة
المناقشة، كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان على نصائحها القيمة
ومتابعتها لنا المستمرة.

واتقدم كذلك بالشكر والجزيل للأستاذة الفاضلة بوزرارة فرحات على
مساعدته المطلقة وارشاداته ونصائحه القيمة طيلة المشوار
الدراسي الجامعي بما في ذلك إتمام هذا البحث

أشكر في الأخير زميلتي وصديقتي في هذا العمل بويشر هدى
وكل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز هذا العمل ولو بكلمة
طيبة بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة



الإهداء

" إلى أمي الحبيبة "

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب والحنان والتضحيات
إلى من ربنتي وأنارت دربي يا من كان دعائها سر نجاحي
يا من تعجز الأقلام عن وصف حبي إليك يا أعز الناس

" إلى والدي العزيز "

إلى من علمني العطاء دون انتظار، يا من أحمل اسمه بكل افتخار
إلى من عمل بكدي في سبيلي وأوصلني إلى من أنا عليه أدامه الله لي

" إلى أختي جهينة "

إلى من أرى التفاؤل بعينيها والسعادة في ضحكتها الى الوجه المفعم بالبراءة إلى من بوجودها اكتسب
قوة ومحبة لا حدود لها
إلى من عرفت معها معنى الحياة

" إلى أخي برهان الدين "

إلى توأم روحي ورفيق دربي.. إلى صاحب القلب الطيب والنوايا الصادقة، إلى من تطلع لنجاحي بنظرات
الامل

" إلى جدتي الحبيبة "

إلى ينبوع المحبة.. إلى قرة عيني

" إلى صديقتي عفاف "

يا من بمثابة اختي وسندي

إلى من وجدت فيهم نعمة الأخوة إلى رفيقات الدرب إلى صديقاتي لا أستثني منهن أحد
دون أن أنسى الذين أعتبرهم بمثابة أخواتي الأعزاء أفراد دفعتي 2022 فيزياء المواد

أتمنى لهم جميعا كل التوفيق والنجاح

إلى كل الأهل والاقارب

أهدي لكم هذا العمل

ولطاف شبيلة

الفهرس

مدخل عام

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات والمرشحات

- I. عموميات حول الخزفيات..... 1
- 1.I تعريف الخزفيات 1
- 2.I خصائص عامة الخزفيات 1
- 1.2.I الخصائص الكيميائية 1
- 2.2.I الخصائص الحرارية 1
- 3.2.I الخصائص الميكانيكية 1
- 4.2.I الخصائص الكهربائية 2
- 5.2.I الخصائص الضوئية 2
- 3.I أهم مراحل تحضير قطعة خزفية 2
- 4.I مجالات استعمال الخزفيات 3
- 5.I دراسة بعض المواد الخزفية 3
- 1.5.I الكاولان 3
- 1.1.5.I تعريف الكاولان 3
- 2.1.5.I التركيب الكيميائي للكاولان 4
- 3.1.5.I البنية البلورية للكاولان 4
- 4.1.5.I خصائص الكاولان 5
- 5.1.5.I تحولات الحرارة للكاولان 5
- 2.5.I الدولوميت 6
- 1.2.5.I تعريف الدولوميت 6
- 2.2.5.I التركيب الكيميائي لدولوميت 6
- 3.2.5.I البنية البلورية لدولوميت 6
- 4.2.5.I كلسنة الدولوميت 7
- 3.5.I كربونات الكالسيوم 7
- 3.5.I أكسيد التيتانيوم 8
- 1.3.5.I تعريف أكسيد التيتانيوم 8
- 2.3.5. I بعض خصائص أكسيد التيتانيوم 9

9	6.I الأغشية (المرشحات).....
9	1.6.I تعريف الترشيح
9	2.6.I تعريف الغشاء (الشريحة).....
10	7.I تصنيف الشرائح
10	1.7.I تصنيف حسب آلية الفصل
10	1.1.7.I الشرائح المسامية
10	2.1.7.I الشرائح منعدمة المسامية (الكثيفة)
10	3.1.7.I شرائح التبادل الأيوني
11	2.7.I تصنيف حسب البنية
12	3.7.I تصنيف الشرائح حسب الشكل.....
14	8.I مستويات الترشيح أو الفصل.....
16	9.I أنواع الترشيح
17	10.I بعض المقادير المميزة للأغشية الخزفية
17	1.10.I المسامية
17	2.10.I النفاذية
18	3.10.I نسبة الانتقائية (درجة التوقف)

الفصل الثاني: دراسة وتحضير المواد الأولية المستعملة

20	مدخل
20	II. تقنيات التحليل المستعملة
20	1.II التحليل بالأشعة السينية
20	1.1.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
20	2.1.II مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (VIS-UV).....
21	2.II دراسة المواد الأولية
21	1.2.II الكاولان F ₂
21	2.2.II تحليل الكاولان (F ₂) بواسطة انعراج الأشعة السينية
22	3.2. II التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء للكاولان F ₂
23	4.2. II التحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) للكاولان F ₂
23	3.II الدولوميت (CaCO ₃ MgCO ₃)
23	1.3. II التحليل الكيميائي للدولوميت (CaCO ₃ MgCO ₃)
24	2.3.II تحليل الدولوميت بواسطة الأشعة السينية.....

- 24.....3.3.II تحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) لدولوميت
- 25.....4.3.II تحليل الدولوميت ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$) بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء
- 26.....4.II كربونات الكالسيوم CaCO_3
- 26.....1.4. II تحليل كربونات الكالسيوم بواسطة انعراج الأشعة السينية
- 27.....2.4. II تحليل الحراري التفاضلي (TDA) (والكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم
- 27.....3.4.II تحليل الحراري لكربونات الكالسيوم بواسطة الأشعة تحت الحمراء
- 29.....5.II الأجهزة المستعملة

الفصل الثالث: دراسة النتائج ومناقشتها

- 31.....مقدمة
- 31.....III تحضير ودراسة المساند
- 31.....1.III الخطوات التجريبية المتبعة لتحضير المساند
- 35.....2.III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الميكانيكية
- 35.....1.2.III اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط
- 36.....2.2.III دراسة الاستقرار الكيميائي
- 38.....3.2.III اختبار النفاذية
- 38.....1.3.2.III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على النفاذية المساند
- 38.....2.3.2.III دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان F_2 +75% +25% وزنا من الدولوميت
- 38.....3.3.2.III حساب معامل النفاذية للمساند المحضرة 1150c°
- 39.....4.3.2.III حساب معامل النفاذية للمساند المحضرة 1200c°
- 40.....5.3.2.III دراسة المعالجة الحرارية على النفاذية للمساند
- 40.....4.2.III تحضير ودراسة الشريحة
- 41.....1.4.2.III اختيار الحامل
- 41.....3.III تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية (MF) المكونة من TiO_2
- 41.....1.3.III المواد المستخدمة
- 44.....2.3. III اختبار النفاذية
- 45.....4. III أحد التطبيقات العملية لشرائح أكسيد التيتانيوم TiO_2
- 46.....1.4.III دراسة فعالية مرشحة TiO_2 في فصل محلول ازرق الميثيل عن الماء
- 49.....خلاصة عامة

مدخل عام

تستخدم المواد الخزفية في الكثير من المجالات الصناعية نذكر منها المرشحات لفصل لمواد الغير مرغوب فيها خاصة في الموارد المائية، حيث يواجه العالم مشاكل بيئية من الاتساع في قطاعات صناعية وانتشار منشآتها في مختلف المنتجوات، هذا ما يؤثر سلبا على الموارد الطبيعية مما يؤدي بالضرر على البيئة من جراء الملوثات المختلفة التي تطرحها هذه المنشآت. فقد تركزت اهتمامات الرأي العام فيما يخص الحفاظ على البيئة وضرورة ايجاد حلول لهذه المشكلة، فإن عدم إمكانية الحصول على مياه الشرب النقية في العالم يكون أكبر مشكل وسبب للأمراض والأوبئة المختلفة، لذا أصبح السعي لإيجاد حلول ناجحة له من المواضيع التي تشغل الباحثين، واتجهت الأبحاث في هذا الميدان نحو المرشحات الخزفية التي تستعمل في التنقية الميكرونية وغيرها، لكن تكلفتها العالية في السوق العالمية حد من استعمالها في الدول النامية. وانطلاقا من ذلك نهدف من هذه الدراسة إلى صناعة مرشحات خزفية رخيصة الثمن وسهلة التصنيع من مواد متوفرة.

في هذا العمل انصب الاهتمام إلى تحضير ودراسة مساحيق المواد الأولية المستعملة (الكاولان F_2) وكذا مادة الدولوميت وهذا نظرا لتمييزها بخصائص ميكانيكية وحرارية قوية.

قسم البحث إلى 3 فصول: الفصل الأول عبارة عن عموميات حول الخزفيات والمرشحات. تم التطرق في هذا الفصل إلى أهم مراحل تحضير الخزفيات ودراسة خصائص المواد الخزفية وخاصة مادة الكاولان التي استخدمت كمادة أولية لتحضير المرشحات، وكذا دراسة وتصنيف الشرائح ومبدأ عملها وأشكالها إضافة إلى بعض خواصها.

تناول في الفصل الثاني دراسة وتحضير المواد الأولية المستعملة لتحضير المساند الخزفية، حيث يتم التطرق لمجموعة من التحاليل التي تم إجراؤها على العينات ومبدأ عمل بعض الأجهزة المستعملة والمتمثلة أساسا في كل من التحليل بواسطة الأشعة السينية والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء ومطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

أما الفصل الثالث تم التطرق إلى دراسة ومناقشة مختلف النتائج المتحصل من هذه الدراسة وكذا تطبيقاتها.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات والمرشحات

I. عموميات حول الخزفيات

1.I تعريف الخزفيات

تعرف الخزفيات (Céramique) من الناحية التقليدية على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساساً على تحويل الغضار أو الصلصال إلى مادة أولية عند مزجه بكمية من الماء لتصبح عجنه لدنة سهلة التشكيل، ويتم تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً، لنتحصل على مادة صلبة وصلدة [1]. أما حديثاً تعرف أنها مواد صلبة غير معدنية وغير عضوية، يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية [2].

وتمر بثلاثة مراحل أساسية لتحضيرها وهي [2] :

- ❖ سحق المواد الأولية بطريقة مناسبة ومتجانسة.
- ❖ التشكيل.
- ❖ المعالجة الحرارية للمادة المتشكلة.

2.I خصائص عامة الخزفيات

تم تلخيص أهم الخصائص في النقاط التالية:

1.2.I الخصائص الكيميائية

تمتاز الخزفيات عن باقي المواد الأخرى بإمتلاكها رابطة جد قوية بين الذرات والمسؤولة عن تماسك المواد، وكذا لها دور أساسي في تحديد بعض خصائصها وتصنيفها ونميز هنا نوعين من الروابط: ذات طبيعة تكافؤيه (التساهمية) أو أيونية [6].

2.2.I الخصائص الحرارية

أ. درجة الانصهار:

المواد الخزفية تمتاز بدرجة انصهار عالية تفوق $2000^{\circ}C$ ، وهي نتيجة لقوة واستقرار الرابطة الكيميائية. والجدول أدناه يعطي قيم درجات حرارة انصهار بعض المواد [7].

الجدول (1.I): درجة حرارة انصهار بعض المواد [7].

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	SiO_2
درجة الانصهار $^{\circ}C$	2070	2640	2625	295	1700

ب. الناقلية الحرارية:

تعرف الخزفيات بصفة عامة أنها عازلة حرارياً، ذلك لغياب الشبه التام للإلكترونات الحرة واستقرار روابطها الكيميائية القوية [7].

3.2.I الخصائص الميكانيكية

إن قوة الرابطة الكيميائية لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، حيث تتميز الخزفيات بقيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن وبالتالي تكون بصفة عامة مواد قصفة تتكسر دون أن تنتشوه "أي القوة اللازمة لخلق التشوه في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها" [8].

4.2.I الخصائص الكهربائية

إن الخزفيات نواقل كهربائية ضعيفة بسبب الطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية-تساهمية)، كون جميع الكترولونات التكافؤ مقيدة، وبالرغم من ذلك فإنه توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة وناقلة وفائقة الناقلية ذلك حسب شروط معينة [3].

5.2.I الخصائص الضوئية

إن لأيونات المعادن الإنتقالية دورا كبيرا في إعطاء ألوان مختلفة للخزفيات. فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة وعديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (Cr2O3) [9].

3.I أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

أ. تحضير ودراسة المسحوق:

إن عملية تحضير المسحوق مهمة جدا لأنها تحدد أبعاد وشكل الحبيبات، حيث أن صغر الحبيبات يخلق مساحات تلامس كبيرة بين الحبيبات وهي من أهم المراحل لتنشيط عملية التلييد [10]، بذلك يتم سحق ومجانسة المواد الأولية والحصول على مسحوق ناعم ذو حبيبات صغيرة جدا أقل من $1\mu\text{m}$ ، بعد عملية التحضير تأتي مرحلة دراسة المساحيق بتقنيات مختلفة هذا حسب الهدف من الدراسة، فقد تتركز هذه الدراسة على قياس الكثافة وأبعاد الحبيبات ونمط توزيعها وكذلك تركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية [11] وعلى تغير البنية البلورية أثناء المعالجة الحرارية الخ...

ب. الإضافات العضوية:

إن الهدف من إضافة المواد العضوية هو مساعدة المادة على ربط جزيئات بعضها ببعض وتسمى بالمواد الرابطة، كما تضاف مواد أخرى تعرف بالملدنات تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [11] والتي يجب التخلص منها قبل مرحلة التلييد وذلك قبل إنغلاق الفراغات لتجنب ظهور بعض العيوب البلورية، كما يجب أن تكون لهذه الإضافات قيم حدية لا يمكن تجاوزها [12].

ج. التشكيل:

يقصد بالتشكيل إعطاء المسحوق الأولي شكلا خاصا بالقطعة الخزفية المراد الحصول عليها، وهي مرحلة مهمة جدا لأن العيوب التي تظهر في هذه المرحلة لا يمكن إزالتها خلال عملية التلييد، لذا تتطلب عناية خاصة بهذه المرحلة على سبيل المثال: درجة نعومة السطح، القوة الميكانيكية وأبعاد وكثافة العينة [13]، حيث يتم تشكيل القطعة الخزفية عن طريق عدة طرق نذكر منها:

- ❖ طريقة الكبس المحوري.
- ❖ طريقة الكبس الهيدروستاتيكي.
- ❖ طريقة البثق.
- ❖ طريقة الصب.

د. التلييد:

التلييد (عملية التصليد الحراري): تعرف أنها عملية المعالجة الحرارية للمادة المشكلة، تسمح لمجموعة من الحبيبات بالتكثيف والالتحام تحت تأثير درجة الحرارة والتي يجب أن تكون أقل من درجة حرارة انصهار المادة المعالجة [14].

وينتج من عملية التليد ما يلي [13] :

- ❖ زيادة في الكتلة الحجمية لذلك النقص في الأبعاد الأولية للعينة.
- ❖ زيادة في شدة وعدد الروابط بين الحبيبات.
- ❖ تحسن في الخصائص الميكانيكية.

4.I مجالات استعمال الخزفيات

تستعمل الخزفيات في مجالات عديدة و واسعة التطبيقات يتم تلخيصها في الجدول التالي:

الجدول (2.I): مجالات استعمال الخزفيات [15].

مجالات الاستخدام	نوعية الاستخدام
البيئة	شرايح رقيقة لترشيح المياه أو تنقية الهواء
الكهرباء	عوازل (شرايح الكترونية)
الالكترونيك	المكثفات
المنتجات الحرارية	عوازل حرارية ومبطنات الأفران
الضوء	انعكاس الضوء
النووي	أنظمة المراقبة
الطب الحيوي	الأسنان ومشارط العمليات الجراحية
الميكانيك	قطع المحركات

5.I دراسة بعض المواد الخزفية

1.5.I الكاولان

1.1.5.I تعريف الكاولان

مصطلح الكاولان مشتق من اسم مدينة صينية وهي أساس الخزف الصيني "البورسلان"، الكاولان نوع من الصلصال النقي يعتبر من أهم المواد المستعملة يتميز بسهولة التفتت، ويأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب احتوائه على شوائب أو مواد عضوية ومعظم هذه الشوائب عبارة عن أكسيد مثل:

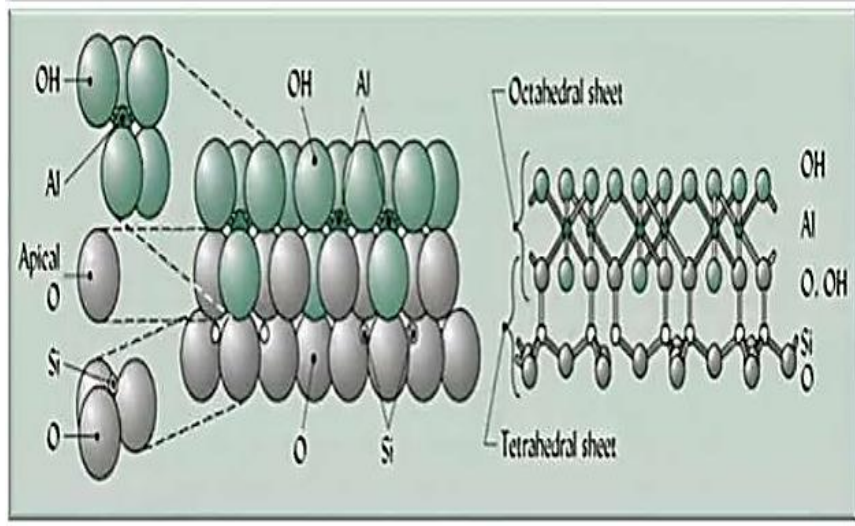
(MgO و MnO و Na_2O و K_2O) وهي تلعب دورا كبيرا في تحديد خصائص الكاولان [10].

2.1.5.I التركيب الكيميائي للكاولان

الصيغة الكيميائية النظرية للكاولان النقي هي: $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ هذا يوافق النسب الوزنية التالية:
 39.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.4% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا من H_2O ، فهي تتغير حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها [7] .

3.1.5.I البنية البلورية للكاولان

تتكون الكاولان في الغالب من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث توضع فوق بعضها البعض، أبعادها متغيرة بين $(0.5 - 10 \mu m)$ بالنسبة للقطر وبين $(0.05 - 2 \mu m)$ بالنسبة للسماك [4]، تتكون الصفائح عن طريق تجمع الطبقات ثمانية الوجوه للعنصر Al الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السيليكون، حيث تتقابل الرؤوس الثمانية الغير مرتبطة برباعي الوجوه السيليكون بأيونات الهيدروكسيد OH^{-1} [4]، كما يمكن أن تتبلور الكاولان ببنية بلورية ثلاثية الميل الذي يعرف بالكاولينيت أو (سيليكات الألمنيوم) وهو الجزء الأساسي المكون للكاولان، كما هو مبين في الشكل (1.I) :



الشكل (1.I): البنية البلورية للكاولان [27] .

4.1.5.I خصائص الكاولان

يمكن تلخيص أهم الخصائص الكاولان في الجدول التالي:

الجدول (3. I): أهم خصائص مادة الكاولان [10].

الخاصية	القيمة
الكتلة الحجمية	2.63-2.6(g/cm ³)
الصلادة	2.5-2(Mohs)
معامل التمدد الخطي(°C)	(7-5)10 ⁻⁶ (k ⁻¹)
الناقلية الحرارية	(5-4)10 ⁻³ (cal/cm .s .°C)
درجة حرارة الاستعمال	إلى غاية 1700(°C)
مقاومة الشد	210-50(Kg/cm ²)

5.1.5.I تحولات الحرارية للكاولان

عند تسخين الكاولان (الكاولينيت) لدرجات حرارة مختلفة، تتغير بنيته [5] يمر الكاولينيت

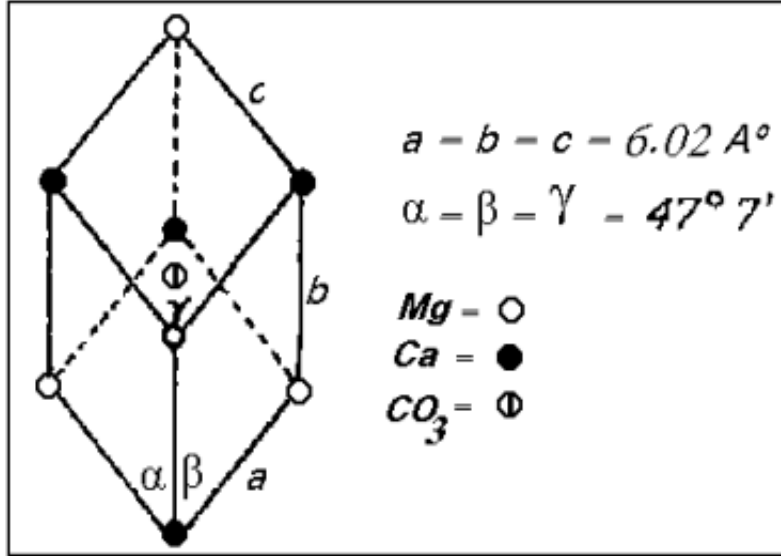
(Al₂O₃,2SiO₂,2H₂O) أثناء المعالجة الحرارية بسلسلة من التحولات أهمها :

التفاعلات الماصة والناشرة للحرارة، حيث يصبح عبارة عن ميليت (3Al₂O₃,2SiO₂) وكوارتز SiO₂ في درجات الحرارة العالية .

التحول الأول تفاعل ماص للحرارة في المجال الحصريين c 450 و 600 [17] نتيجة خروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت، تبعاً لآلية الانتشار فينتج مركب جديد يسمى الميثاكالولان (Al₂O₃,2SiO₂) يصاحب خروج الماء تقلص مفاجئ وتغير بنية الكاولان، أما إذا كانت بها مواد عضوية فإحتراقها يكون عند حوالي c 300 [16].

يلي هذا التحول تحول ثاني يكون تفاعل ناشر للحرارة عند c 980 ينتج عنها مركبات، اختلفت آراء الباحثين فيها، فهناك من أرجح تشكل طور السبينال γ-Al₂O₃ وآخر يرى تشكل طوري الميليت وسبينال وآخرون يرون تشكل طور الميليت دون أي طور آخر، لكن الرأي الراجح يعود لتشكيل طور سبينال.

أما في مجال بين c 1200 و c 1300 يعود إلى تشكيل مركب الميليت (3Al₂O₃,2SiO₂) إلا أنه يمكن أن يتشكل عند درجات حرارة أقل، وذلك حسب نسبة الألومين التي تحتوى عليها مادة الكاولينيت [19]. ويمكن تلخيص هذه السلسلة من التحولات في المخطط التالي :

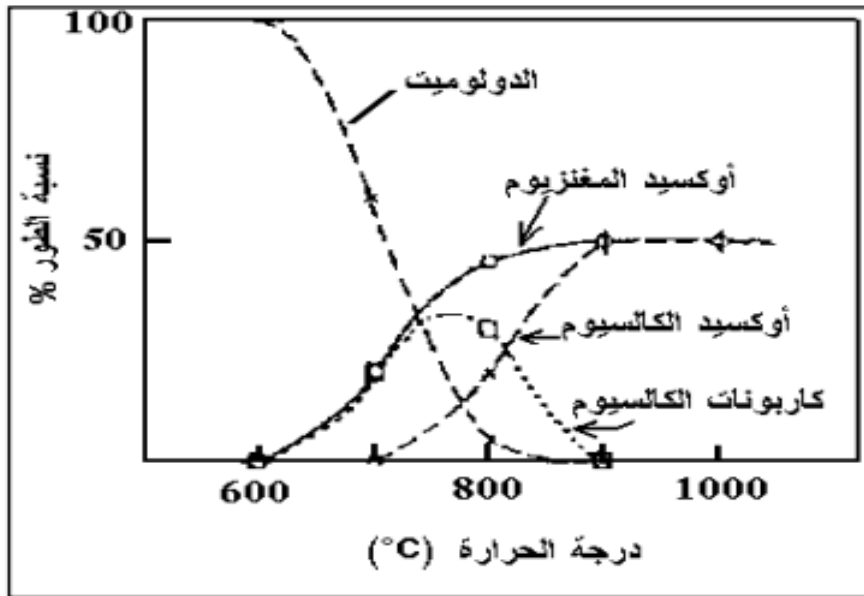


الشكل (3.I): الخلية الأولية لمركب الدولوميت [20].

4.2.5.I كلسنة الدولوميت

أثناء تسخين الدولوميت في الهواء عند درجات حرارة مختلفة فإن عملية التفكك إلى أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنزيوم لا تتم إلا في حدود 900°C [21]، هذا التفكك يتم عبر مرحلتين حسب الشكل (4.I):

- تفكك الدولوميت إلى أكسيد المغنزيوم و كربونات الكالسيوم ابتداء من 600°C .
- تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم ابتداء من 700°C .



الشكل (4.I): تفكك الدولوميت عند التسخين [21].

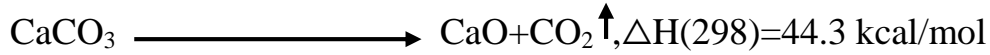
3.5.I كربونات الكالسيوم

تعد كربونات الكالسيوم من المعادن القلوية الصلبة، تتواجد على شكل صخور، تتميز باللون الأبيض في حالة نقاوتها.

- صيغتها الكيميائية CaCO_3 .
- وزنها المولي يقدر بحوالي (mol/g) 100.1 .
- كتلتها الحجمية النظرية $(2.71) \text{ g/cm}^3$.

درجة نقاوة كربونات الكالسيوم CaCO_3 عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى تصل في الطبيعية إلى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية، أما النسبة المتبقية الأخرى 2% فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل : SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 [27] .

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا (خامل) ، لذا يستعمل فيزيائيا أكثر منها كيميائيا، ومن أهم خصائصها الكيميائية تفككها بارتفاع درجة الحرارة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية [49] :



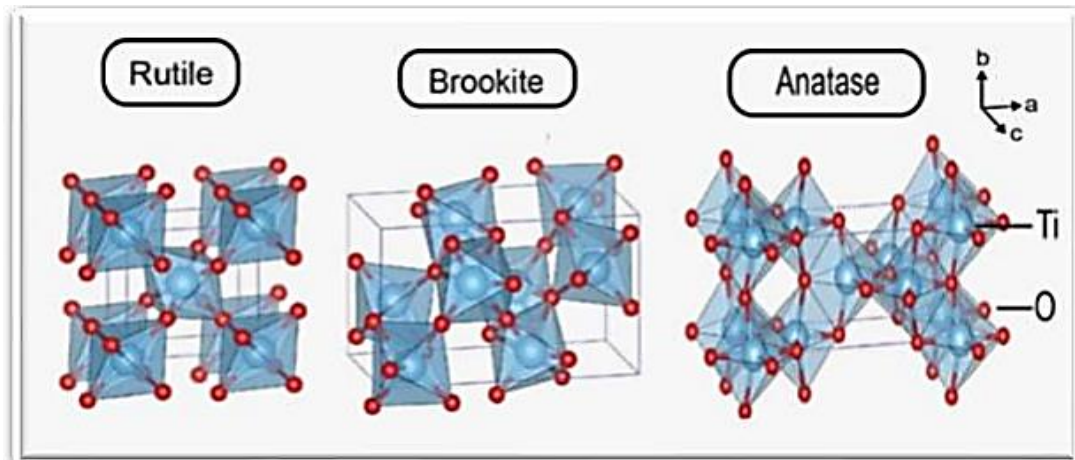
ومن أهم خواصه الفيزيائية أنه لا يمكن في الحالة الطبيعية أن تكون كثافة كربونات الكالسيوم تساوي الكثافة النظرية لها، ذلك لأنه تتواجد فراغات بين وداخل حبيباتها ناتجة عن تكوينها الأولي، تختلف نسبة هذه الفراغات باختلاف مناطق توأجدها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0.3% من الحجم الكلي [44,45].

تدخل كربونات الكالسيوم كمادة خام أساسية لصناعات مختلفة، ومن بين الصناعات التي تستعمل فيها : صناعة البلاستيك والطلاء، صناعة اللدائن والمطاط، صناعة الورق والزجاج، الصناعات الدوائية والأغذية.

3.5.I أكسيد التيتانيوم

5.1.3.I تعريف أكسيد التيتانيوم

أكسيد تيتانيوم عبارة عن نصف ناقل من النوع n يمكن أن يتواجد بأشكال بلورية مختلفة، يصنف إلى ثلاثة أشكال بلورية مختلفة: الأناتاز، روتيل وبروكيت حسب الشكل (5.I) [24] ، وهو مسحوق أبيض خام مرتبط بالحديد، ينقى ليصبح صالح للاستعمال [22] .



الشكل (5.I) : يوضح أنواع أكسيد التيتانيوم TiO_2 [23].

2.3.5. I بعض خصائص أكسيد التيتانيوم

يمكن تلخيص أهم خصائص التيتانيوم في الجدول (4.I) :

الجدول (4.I) : أهم خصائص التيتانيوم [18] .

أوكسيد التيتانيوم			الاسم
TiO ₂			الصيغة
79.890			الكتلة المولية (g/mol)
مادة بيضاء صلبة			المظهر
البروكيت	الأتاتاز	الروتيل	البنية البلورية
معين مستقيم	رباعية الأضلاع	رباعية الأضلاع	النظام البلوري
9.184	3.7842	4.5845	a(A°)
5.447	/	/	b(A°)
5.145	9.5145	2.9533	c(A°)
4.12	3.89	4.27	الكثافة (g/cm ³)

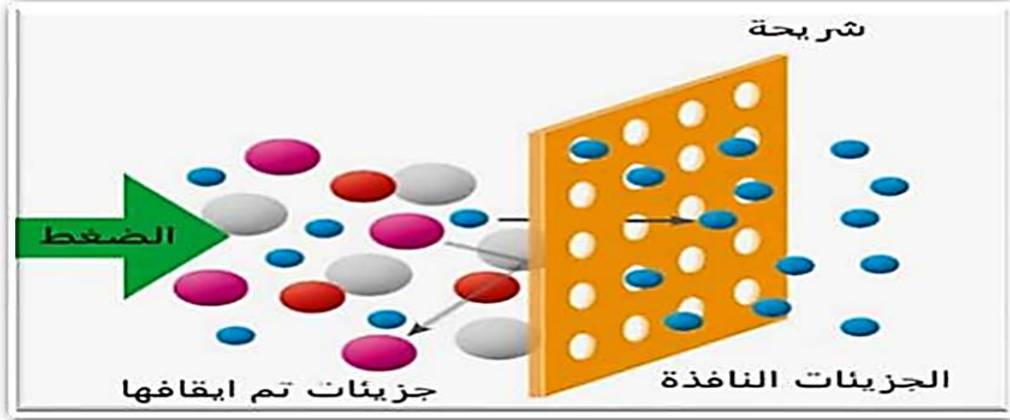
6.I الأغشية (المرشحات)

1.6.I تعريف الترشيح

الترشيح هو عملية إزالة الجسيمات الصلبة الدقيقة أو المنحلة في السائل بتمريرها من خلال غشاء أو شريحة نفوذة ذات فتحات صغيرة [25]، حيث تسمح هذه العملية بالحصول على سائل نقي خالي من الشوائب ويستعمل في عدة تطبيقات صناعية مثل: (صناعة الأغذية، الصناعة الكيميائية، معالجة المياه).

2.6.I تعريف الغشاء (الشريحة)

الشريحة عبارة عن غشاء مادي رقيق جدا (ذات سمك ضعيف من رتبة أجزاء المليمتر) قد تكون عضوية أو غير عضوية (معنوية أو خزفية) [26]. تعمل الشريحة على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلّة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة كما موضح في الشكل (6.I) التالي :



الشكل (6.I): رسم توضيحي لشريحة [27]

7.I تصنيف الشرائح

يتم تصنيف الشرائح حسب عدة خصائص نذكر منها: آلية الفصل، البنية والشكل.

1.7.I تصنيف حسب آلية الفصل

1.1.7.I الشرائح المسامية

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

يشمل قسم الشرائح (الأغشية) المسامية: [28]

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

2.1.7.I الشرائح منعومة المسامية (الكثيفة)

يتطلب 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 [15].

3.1.7.I شرائح التبادل الأيوني

وهي نوع خاص من الأغشية الكثيفة تعمل تحت مبدأ فصل الأيونات بفضل شحنتها وتحضر غالبا من مواد عضوية ونفاذيتها لضعف الأيونات عالية ومنخفضة بالنسبة للماء. عملية الفصل في هذا النوع من الأغشية تحت تأثير قوة فرق الجهد الكهربائي [15].

2.7.I تصنيف حسب البنية

تصنف الأغشية حسب بنيتها إلى:

- الشرائح المتناظرة (المتجانسة)

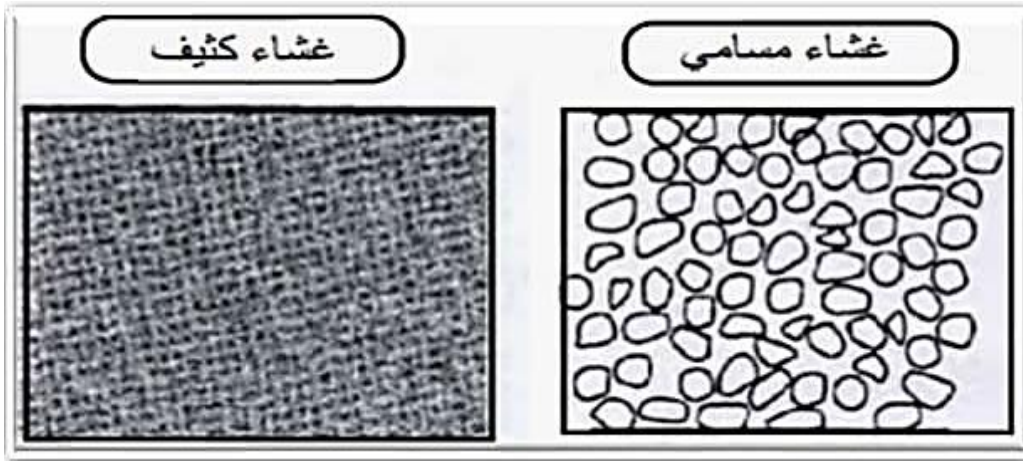
- الشرائح الغير متناظرة ونميز فيها نوعين :

- ❖ شرائح محضرة من نفس المادة.
- ❖ شرائح محضرة من مواد مختلفة.

- الشرائح الليفية المجوفة.

أ. الشرائح المتناظرة (المتجانسة):

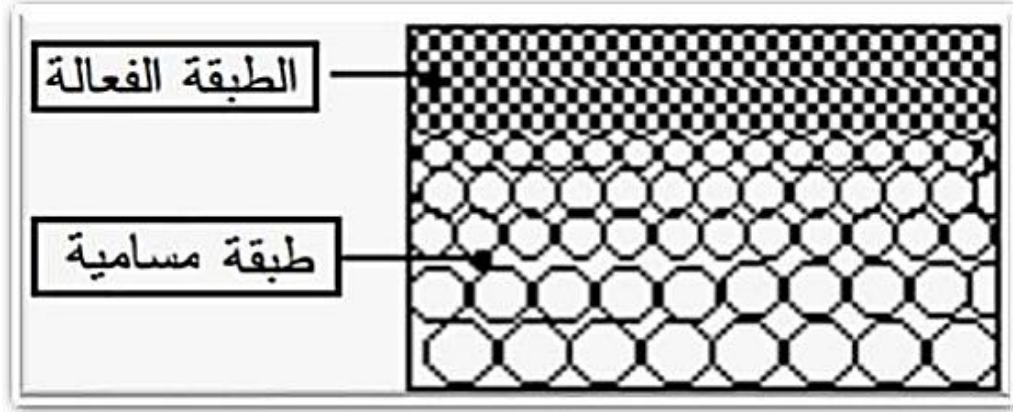
يمكن أن تكون هذه الشرائح مسامية أو كثيفة، تميز ببنية موحدة على امتداد سمك الشريحة [29] ، وهي في الغالب مكونة من مواد عضوية وتستخدم خاصة في التقنية الميكرونية [30] .



الشكل (7.I): مخطط يوضح بعض نماذج الشرائح المتناظرة [27] .

ب. الشرائح الغير متناظرة

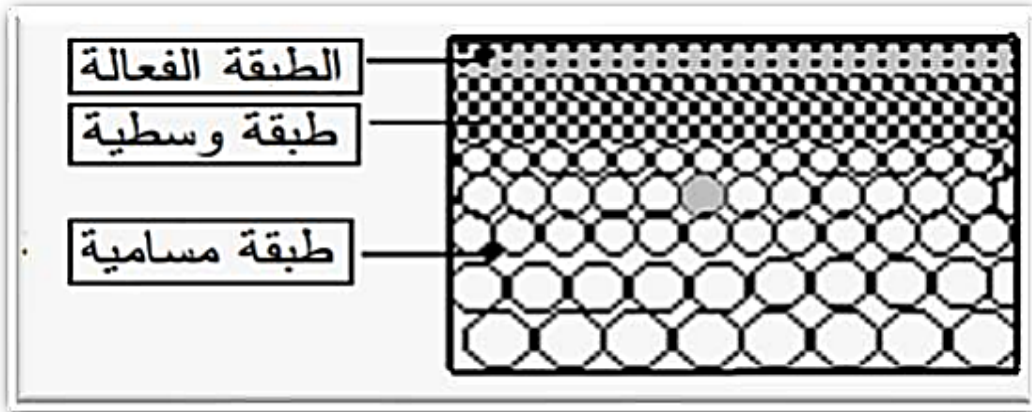
تتكون من طبقتين على الأقل موضوعتين فوق بعضهما البعض طبقة فعالة رقيقة جدا سمكها من (0.1 - 10) μm وتكون في حالة تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه، تستند على الطبقة الثانية المسامية لديها سمك أكبر (100 - 200) μm ونفاذية أكبر وكذا مقاومة ميكانيكية جيدة [30-31] .



الشكل (I.8): مخطط يوضح بنية طبقة غير متناظرة [27].

ج. الشرائح المركبة (محضرة من أنواع مختلفة)

عبارة عن طبقتان من مادتين مختلفتين، طبقة سطحية عبارة عن غشاء رقيق جدا موضوع على حامل مسامي نفوذ، يتم اختيار كل مادة حسب الخصائص المميزة لكل طبقة، الانتقائية بالنسبة للأول والميكانيكية بالنسبة للثاني [32] نفاذية هذه الشرائح أعلى من الشرائح الغير متناظرة [33].



الشكل (I.9): مخطط يوضح بنية طبقة مركبة [34].

د. الألياف المجوفة

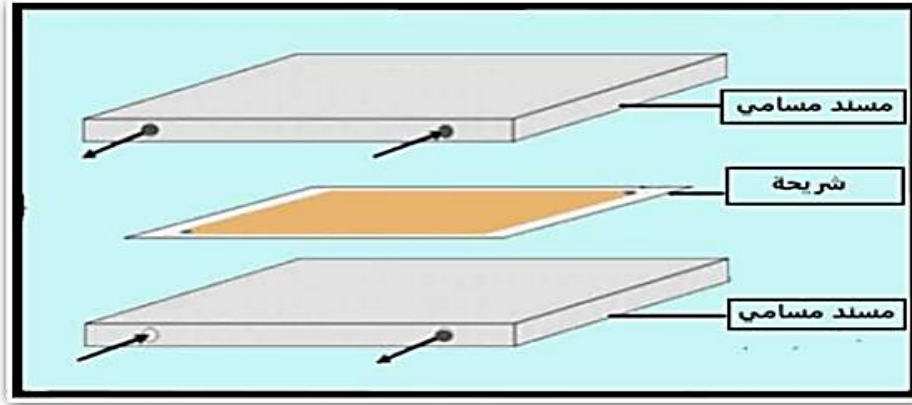
تكون على شكل أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين (50-1000 μm) والداخلي بين (25 - 800 μm) [35] ، في غالبيتها هي طبقات غير متناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

3.7.I تصنيف الشرائح حسب الشكل

تصنف الشرائح حسب الأشكال التالية: شرائح مستوية، شرائح حلزونية، شرائح أنبوبية.

1. الشرائح المستوية

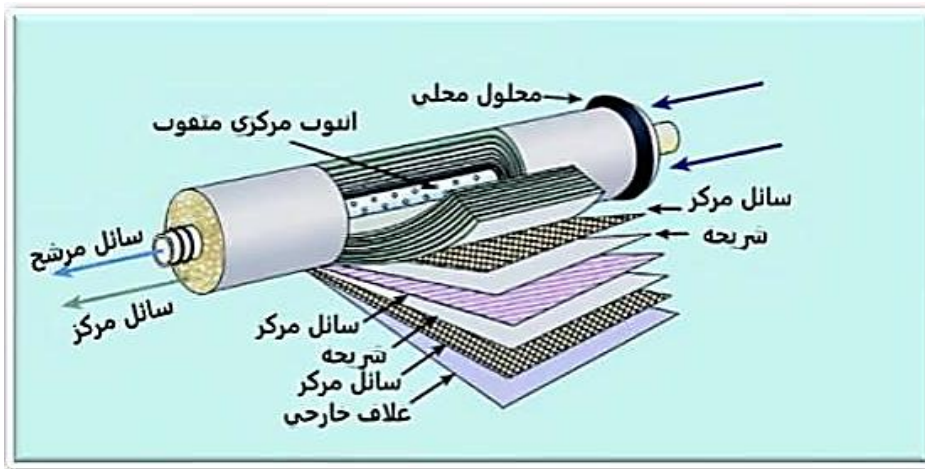
إن الشرائح ذات الشكل المستوي هي أقدم وأبسط الشرائح، تكون على شكل طبقة رقيقة أحادية أو عدة طبقات تفصل بينهما مساند مستوية [36].



الشكل (10.I): شكل توضيحي للمسد المستوي [37].

2. الشرائح الحلزونية:

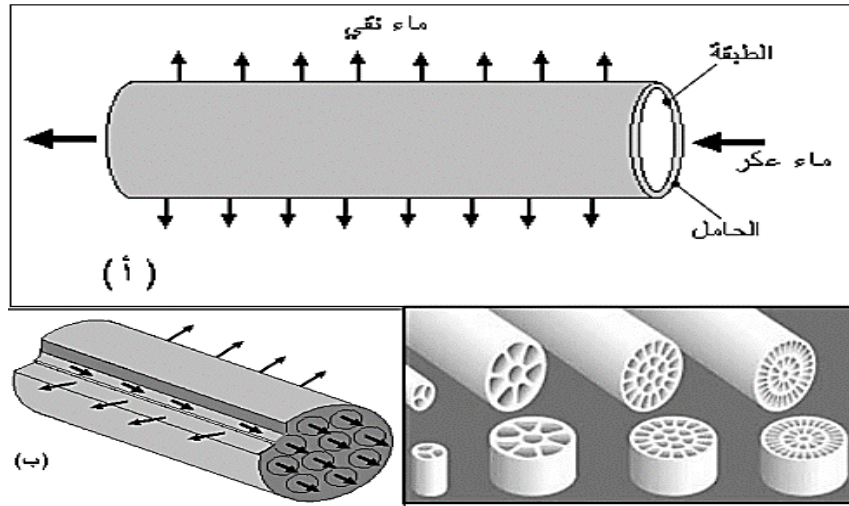
عبارة عن أنبوب به فتحات تسمح بمرور المادة المرشحة، يتم لف حولها طبقات رقيقة مستوية كما هو موضح في الشكل (11.I) [28].



الشكل (11.I): شكل توضيحي لطبقة حلزونية [38].

3. الشرائح الأنبوبية

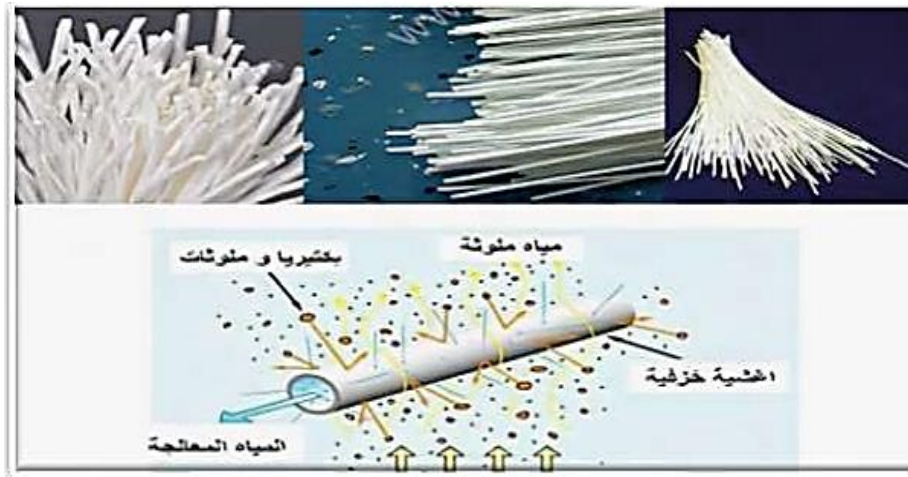
هذا النوع الأنبوبي له مسامية ونفاذية عاليتين (الحامل) توضع عليه طبقة أو طبقات نصف نفوذه، تمتاز بخصائص ميكانيكية جيدة (الشكل الأنبوبي يتكون من حامل + شريحة)، قد يكون الحامل الأنبوبي متعدد القنوات (ب) أو أحادي القناة (ا)، أبعاد الأنابيب (الطول ونصف القطر) يتم اختيارها حسب الحاجة والكلفة، إن في الغالب صغر نصف القطر يقلل من استهلاك الطاقة وكذا الكلفة الإنتاجية [7].



الشكل (12.I): رسم تخطيطي لمرشحات أنبوبية [7].

4. الشرائح الليفية

عبارة عن مجموعة من الألياف ذات قطر صغير يتراوح بين بضعة أعشار الميكرومات وبضع المليمترات [27].



الشكل (13.I): صورة الشرائح الليفية [27].

8.I مستويات الترشيح أو الفصل

نميز أربع مستويات للترشيح حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها والضغط المطبق وهي: التنقية الميكرونية، التنقية الميكرونية الدقيقة، التنقية النانو مترية، الأسموز العكسي.

1. أغشية التنقية الميكرونية (MF)

طبقت هذه التقنية أول مرة بألمانيا سنة 1929 للحصول على مياه الشرب، تتميز بقدرتها على إيقاف الأجسام الصلبة من السائل والتي تكون من رتبة الميكرومتر (0.1 و 10 µm) وذلك بتطبيق ضغط يتراوح من (0.2 إلى 2 bar) [34].

2. أغشية التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)

يتم استخدام أغشية ذات أحجام مسامية تتراوح من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر، لأنها تسمح بمرور الجسيمات الصغيرة فقط مثل الماء وبعض الأملاح مما يحصل على مياه عالية النقاوة بسبب قدرتها على التخلص مما يقرب 99% من الجراثيم [27].

3. أغشية التنقية النانومترية (NF)

تستعمل هذه التقنية لمعالجة مياه الشرب ذلك نظرا لكفاءتها العالية، لفصل مركبات أبعادها من رتبة النانومتر، والأملاح الأيونية أحادية التكافؤ والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية في حدود 300mol/g، وتوقف بفعالية الأملاح المؤينة متعددة التكافؤ مثل:

(الكالسيوم، المغنيزيوم، الحديد ($Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}$)) والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية تفوق 300 mol/g، ذلك تحت ضغط مطبق يتراوح من 10 إلى 25bar كما تطبق في إزالة العناصر المعدنية من الماء وتغير لون الماء وعدة تطبيقات أخرى [7].

4. أغشية الأسموز العكسي (OI)

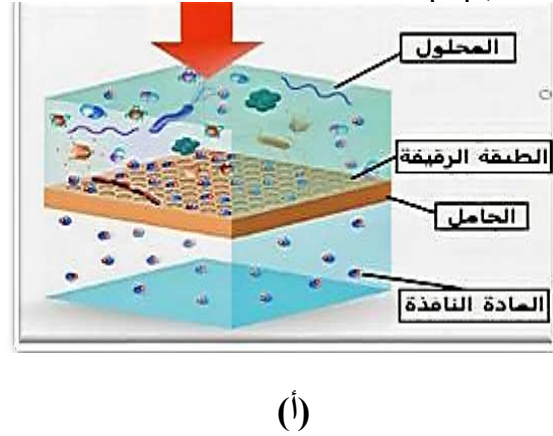
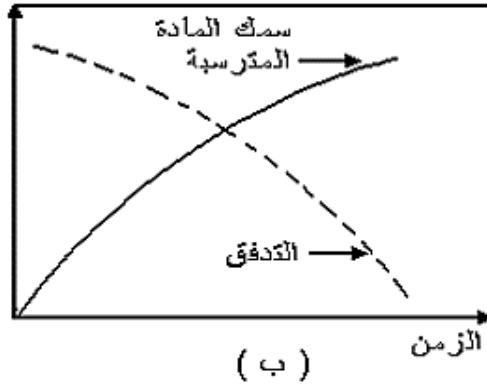
هي شرائح كثيفة، تعتمد على ضغط مرتفع يقارب 80bar وتمكن من فصل جزيئات ذات أبعاد جد متقاربة، حيث تمنع مرور الجزيئات التي أبعادها بعض الأنغشترومات (A°) والأملاح الأيونية أحادية التكافؤ وحيث تسمح بمرور جزيئات الماء فقط [34].

9.I أنواع الترشيح

ينقسم الترشيح إلى نوعين أساسيين: الترشيح المباشر والترشيح المسامي.

أ- الترشيح المباشر:

يعرف بالترشيح التقليدي ويعتبر أكثر سهولة في الاستخدام وأقل تكلفة، حيث يرد السائل بشكل عمودي على سطح الشريحة وتحت تأثير ضغط مطبق حيث تتراكم الجزيئات على سطح الشريحة مما يعيق عملية الترشيح وتتنخفض نسبة النفاذية، هذا النوع من الترشيح يحتاج لتنظيف دائم بسبب انسدادات مسامات الأغشية [7].

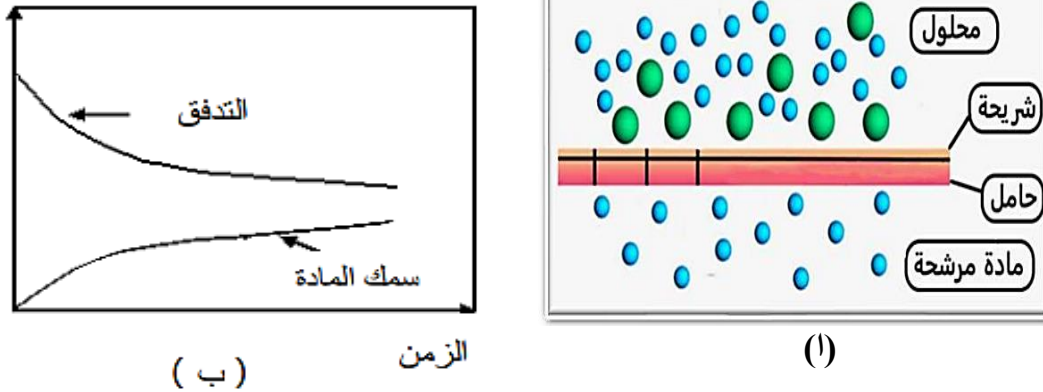


الشكل: (14.I) يمثل: أ- نموذج توضيحي لطريقة الفصل المباشر [27].

ب- كيفية تغير التدفق بدلالة سمك المادة المترسبة على سطح الشريحة مع مرور الزمن [7].

ب- الترشيح المماسي

يجري السائل على سطح الشريحة بشكل مماسي موازي لسطح الغشاء، بفعل الضغط المطبق يجر معه الجزيئات المحجوزة ويمنع تكديسها على سطح الشريحة، مما يقلل من خطر انسداد المسامات وهو يستخدم كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية النانو مترية والأسبوز العكسي [15].



الشكل (15.I): أ- نموذج توضيحي لطريقة الترشيح المماسي [27].

ب- كيفية تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الشريحة مع مرور الزمن [15].

10.I بعض المقادير المميزة للأغشية الخزفية

1.10.I المسامية

توجد عدة طرق لقياس المسامية في المرشحات وبطريقة أدق يتم بواسطة جهاز قياس المسام الزئبقي (porosimètre à mercure) ينص مبدأ تشغيل هذا الجهاز على الخاصية الأساسية للزئبق لأنه لا يبلل المواد التي يلمسها. تسمح هذه التقنية بمعرفة مسامية ومتوسط قطر المسام المفتوحة في العينة التي يمكن أن تصل إلى 1.5nm، يتم ترجمة المعلومات حول العينة (مثل المسامية وقطر المسام ونمط توزيعها) على شكل منحنى يرسم بواسطة الكمبيوتر المتصل بجهاز القياس.

2.10.I النفاذية

النفاذية هي أحد خواص الأغشية، وهي دليل على قدرة السوائل على التدفق من خلال المرشح عملياً يتم تحديد مستوى النفاذية عن طريق حساب النسبة بين معدل التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة [27].

$$A = \frac{\varphi}{\Delta P} \quad (1.I)$$

ويعرف التدفق φ على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح Q و سطح الشريحة S :

$$\varphi = \frac{Q}{S} \quad (2.I)$$

وبالتعويض (1.I) في (2.I):

$$A = \frac{Q}{\Delta P S}$$

يعبر عملياً عن نفاذية شريحة بمعامل K يسمى معامل النفاذية.

حيث K هو ميل المستقيم الممثل للدالة:

$$\varphi = F(\Delta P)$$

3.10.I نسبة الانتقائية (درجة التوقيف)

هي عبارة عن قدرة الغشاء على إيقاف أو تمرير السوائل عبره وذلك حسب كتلتها المولية ويتم التعبير عنها بنسبة إيقاف العناصر الدقيقة والجسيمات الماكرونية. حيث تعرف بمعامل $T_R(\%)$.

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

C_o : التركيز الابتدائي للمحلول.

C_p : تركيز العنصر في المحلول المرشح.

الفصل الثاني

دراسة وتحضير المواد الأولية المستعملة

مدخل

سنتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستعملة في هذا البحث، كما سنتطرق لمجموعة من التحاليل التي تم إجرائها والمتمثلة في التحليل الكيميائي والتحليل بواسطة الأشعة السينية والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء وتحليل بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، كما سنعرض مختلف طرق العمل المتبعة وكذلك بعض الأجهزة المستعملة.

II. تقنيات التحليل المستعملة

1.II التحليل بالأشعة السينية

تعتبر طرق التحليل باستخدام انعراج الأشعة السينية من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد وهي طرق كثيرة ومختلفة الاستعمال، حيث تعتمد على الشكل الذي تتواجد فيه العينة، ومن بين هذه الطرق طريقة المسحوق ويستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، توجد طريقتين أساسيتين باستعمال طيف الانعراج، الأولى تعرف بطريقة ديبياي شرر، ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس. أما الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها بالاستعانة بعداد حيث يوصل بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج أي شدة كمية الإشعاع (I) بدلالة زاوية براغ (2θ) تسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الانعراج الحادثة ومعرفة الفاصلة d_{hkl} الموافقة لشدة وتحسب هذه الفاصلة انطلاقاً من قانون براغ [40]:

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

1.1.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، تمكننا من التعرف على بنية المادة المدروسة دون التأثير على خصائصها، والتعرف على الأطوار البلورية ولا بلورية بإعطاء معلومات عن الجسيمات الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في العينة، حيث ينحصر مجال الأشعة بين $(50-0.7\mu\text{m})$ وهو ما يعرف بالمجال المتوسط.

يعتمد عمل هذه المطيافية على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط بعد ذلك على الكاشف، والذي يحولها إلى إشارة كهربائية والتي يتم تحويلها بواسطة عملية رياضية فنحصل على طيف انعراج يمثل عدد الأمواج بدلالة الامتصاص، وقد تم وضع جداول خاصة لمعرفة الماهية الكيميائية للمادة [41].

2.1.II مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (VIS-UV)

يستخدم الطيف الضوئي المرئي والأشعة فوق البنفسجية لفحص الجزيئات الموجودة في المحلول، يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن 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 الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى [46,47]، وتقع هذه التحولات في نطاق الطول الموجي للمجال المرئي (350-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-350nm) [4].



الشكل (1.II): صورة لجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.

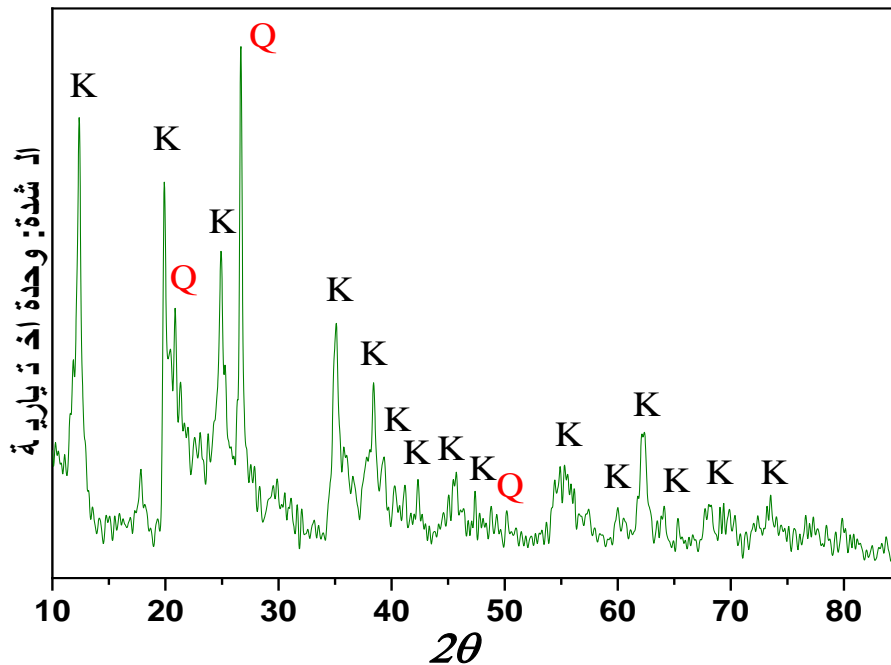
2.II دراسة المواد الأولية

1.2. II الكاولان F₂

تم الحصول عليها من منجم تمازارت بضواحي الميلية جيجل، تعتبر الكاولان هي المادة الأولية الأساسية المستخدمة في بحثنا لتحضير العينات.

2.2.II 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 $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ، بمطابقة طيف الانعراج مع بطاقات A.S.T.M نلاحظ أن النتائج المحصل عليها للكاولان الخام موضحة في الشكل (2.II)، معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود خطوط تابعة للكوارتز.



الشكل (2-II): مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق مادة الكاولان الخام F₂.

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

II 3.2 التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء للكاولان F₂

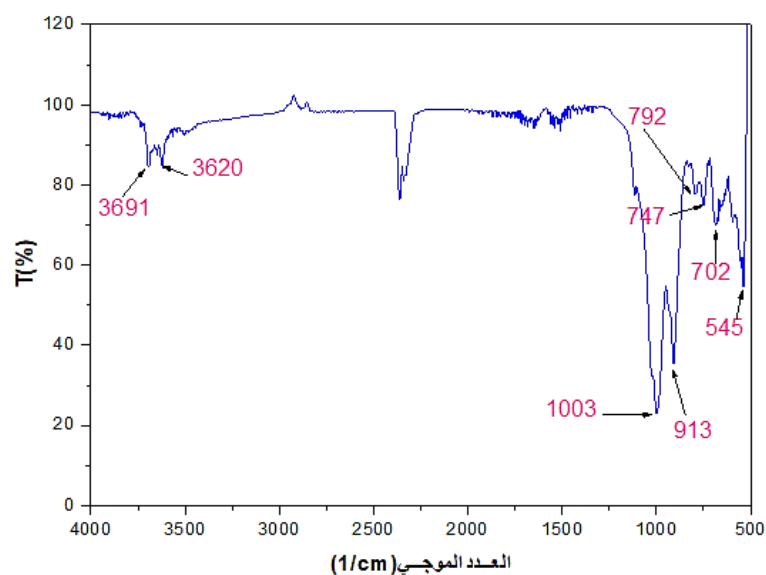
تمت تحليل مادة الكاولان باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فوري على المادة الخام حيث تم مسح مجال الترددات ($4000-400\text{cm}^{-1}$)، يمثل الشكل (3.II) طيف الامتصاص المتحصل عليه للمادة الخام، والجدول (1.II) يلخص أهم النتائج المستخرجة من المنحنى:

عصابات الامتصاص المميزة على الشكل والروابط المميزة لها هي:

- ❖ العصابة الواقعة في حدود (758 و 538cm^{-1}) تدل على وجود الرابطة Si-O-Al
- ❖ العصابة الواقعة في حدود (794 و 694cm^{-1}) تدل على وجود الرابطة Al-OH
- ❖ العصابة الواقعة في حدود (914cm^{-1}) تدل على وجود رابطة Al-OH-Al
- ❖ العصابة الواقعة في حدود (1003cm^{-1}) تدل على وجود الرابطة Si-O-Si
- ❖ العصابة الواقعة في حدود (3692 و 3620cm^{-1}) تدل على وجود الرابطة OH.

الجدول (1.II): عصابات الامتصاص والروابط الكيميائية الموافقة.

الرابطة الكيميائية	عصابات الامتصاص (cm^{-1})
Si-O-Al	758-538
Al-OH	794-694
Al-OH-Al	914
Si-O-Si	1003
OH	3692-3620



الشكل (3. II) : طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الكاولان الخام F₂.

II 4.2 التحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) للكاولان F₂

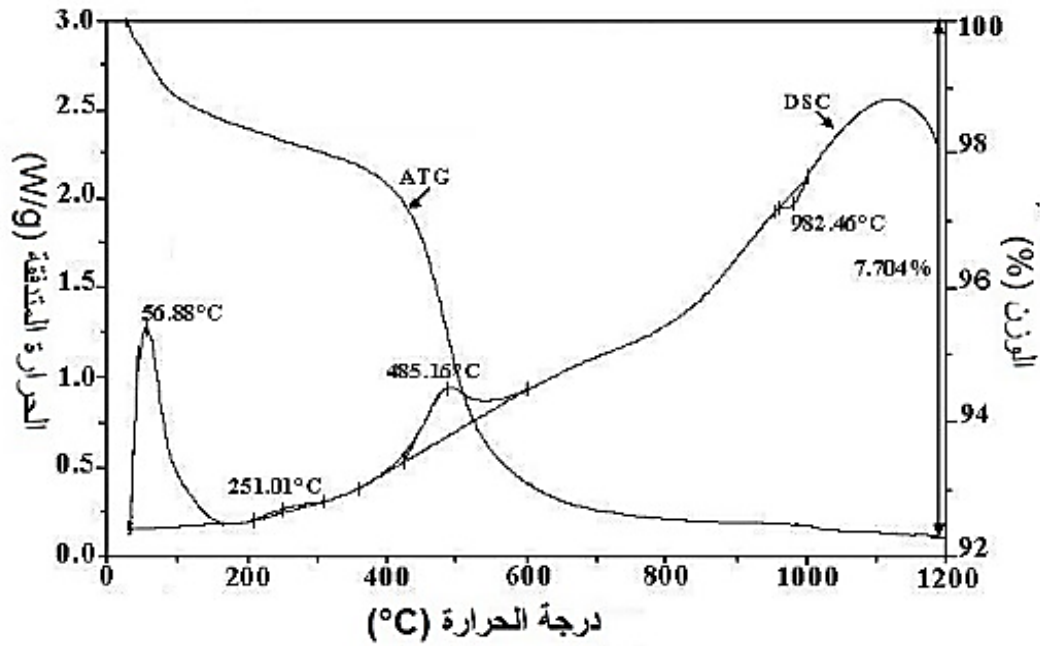
أثناء المعالجة الحرارية للكاولان نلاحظ الضياع الكتلي بدءاً من درجة حرارة الغرفة 25°C إلى غاية 1200°C يقدر نسبته بحوالي 7.7%، يعود هذا الضياع في الكتلة إلى خروج ماء الرطوبة والماء الداخل في التركيب أثناء المعالجة الحرارية نلاحظ من المنحنى حدوث أربع تحولات تفاعلات ماصة وتفاعلات ناشرة للحرارة.

- التفاعل الأول: في حدود 56.88°C وهو تفاعل ماص يعود إلى خروج ماء الرطوبة حيث يقدر الضياع الكتلي بحوالي 1% في المجال 20°C إلى 100°C.

- التفاعل الثاني: يقع في حدود 485.16°C تفاعل ماص للحرارة ويعبر عن خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله من الكاولان إلى الميثاكاولان يوافق ضياع الكتلة حوالي 6.7% ويقع في المجال 450°C إلى 900°C [7, 42].

- التفاعل الثالث: تفاعل ماص للحرارة قيمته في حدود 251.01°C وقد يكون نتيجة احتراق بعض المواد العضوية الداخلة في تركيبه.

- التفاعل الرابع: تفاعل ناشر للحرارة في حدود 982.46°C وهو يتعلق ببداية تشكل طور سبينال أو طور الميليت كما يرجحه بعض الباحثين [7].



الشكل (4.II) : منحنى التحليل الحراري التفاضلي والكتلي للكاولان F₂.

II 3.2 الدولوميت (CaCO₃MgCO₃)

هي عبارة عن صخور راسبة لونها أبيض تم الحصول عليها من مصنع الخزف بمدينة الميلية بولاية جيجل.

II 1.3 التحليل الكيميائي للدولوميت (CaCO₃MgCO₃)

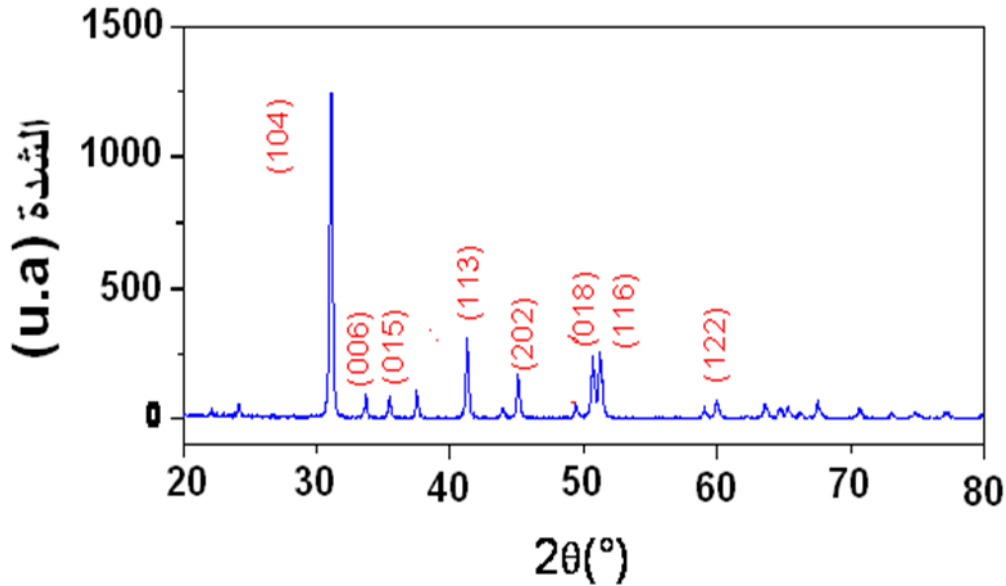
حسب نتائج التحليل في الجدول الدولوميت مكون أساساً من أكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد المغنيزيوم (MgO) إضافة إلى بعض الشوائب.

الجدول (2. II) : التركيب الكيميائي للدولوميت (CaCO₃MgCO₃).

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P.A.F	الأكسيد
31.45	20.38	0.20	0.04	0.04	0.02	47.00	النسب الوزنية %

2.3.II تحليل الدولوميت بواسطة الأشعة السينية

قمنا بتعريض المسحوق على الأشعة السينية، وبواسطة بطاقات تعريف العناصر A.S.T.M تعرفنا على تركيبة هذه المادة والتي هي عبارة عن (CaCO₃, MgCO₃) والطيف المستخلص لا توجد به أية شائبة أو طور آخر مما يدل على نقاوتها العالية نسبيا [7].



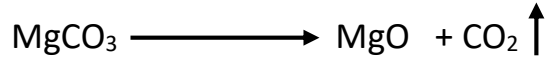
الشكل (5.II): طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{CuK\alpha}$) للدولوميت (CaCO₃, MgCO₃).

3.3.II التحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) لدولوميت

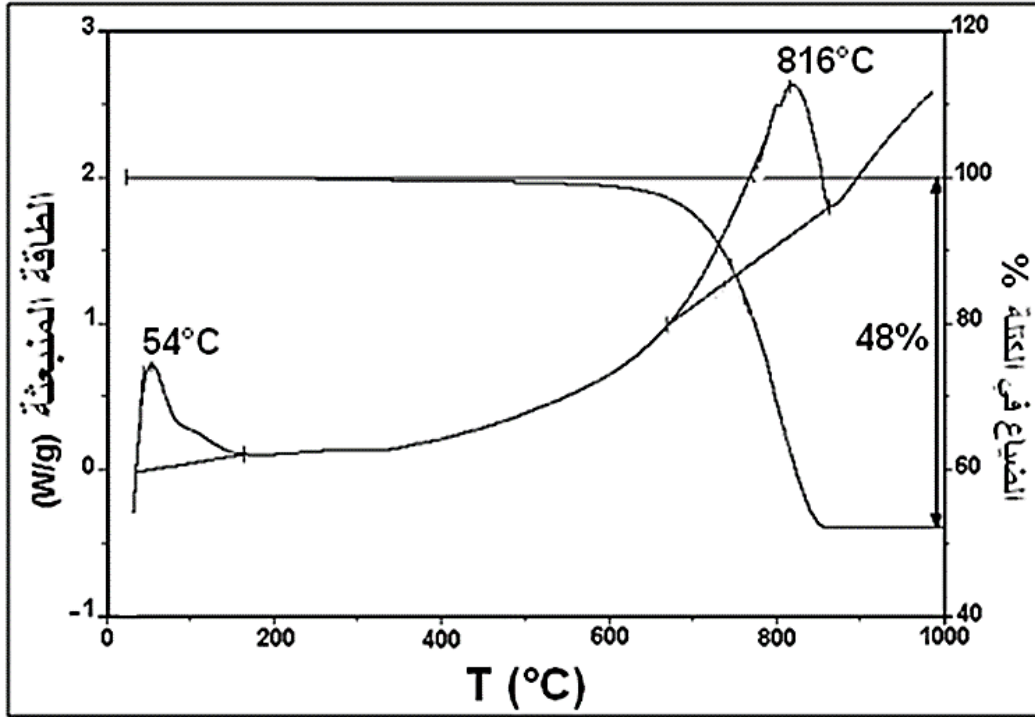
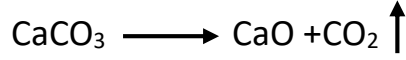
من منحنى الضياع النسبي للكتلة نسجل نسبة ضياع كلية للكتلة تقدر بحوالي 48% وهذا إلى غاية الدرجة 1000°C، يعود هذا النقصان في الكتلة إلى تفكك الدولوميت (CaCO₃, MgCO₃) وانبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون (CO₂) وهذا ما يؤكد منحنى التحليل الحراري التفاضلي أين نسجل حدوث تفاعلين ماصين للحرارة.

التفاعل الأول تقع قمته في حدود 54°C ويعود إلى تبخر ماء الرطوبة وكما يظهر على الشكل فنسبته ضعيفة، حيث لم نسجل تغيرا واضحا في نسبة الكتلة الضائعة.

التفاعل الثاني والثالث الماصين للحرارة كذلك وكما يظهر على الشكل فهناك تداخل في مجال حدوثهما حيث لا نميزهما بوضوح فالتفاعل الثاني الذي تقع قمته في حدود 736°C يعود إلى تفكك كربونات المغنيزيوم [7].



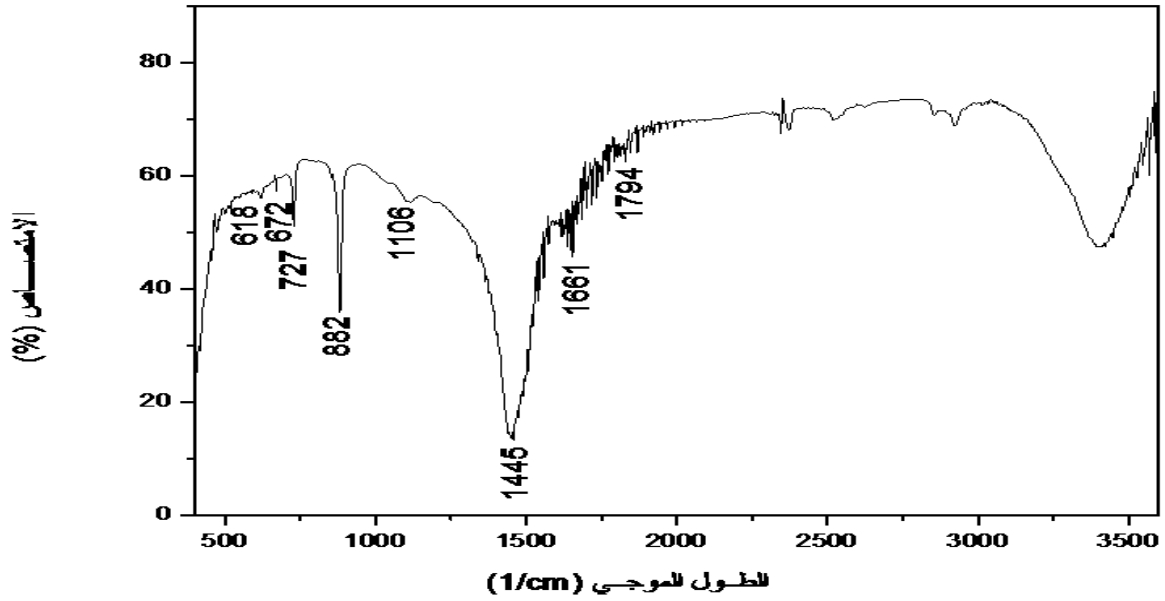
أما التفاعل الثالث والذي تقع قمته في حدود 815°C فيعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون الذي ينبعث على شكل غاز [7].



الشكل (6.II) : التحليل الحراري التفاضلي والكتلي لمادة الدولوميت [7] .

4.3.II تحليل الدولوميت (CaCO₃MgCO₃) بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء

لمعرفة الروابط الكيميائية المشكّلة للدولوميت، تمت دراسة عينة من المسحوق باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيث تم استخدام (KCl) كمادة مشتتة. نتائج التحليل موضحة في الشكل (7.II) والجدول (2.II). حيث تظهر على المخطط ثلاثة عصابات امتصاص حادة مقابلة للترددات 727 و 882 و 1445 وعصابات أخرى ضعيفة الشدة مثل تلك المقابلة للتردد 2530cm⁻¹، جميع العصابات الظاهرة على المخطط تابعة لمركب الدولوميت.



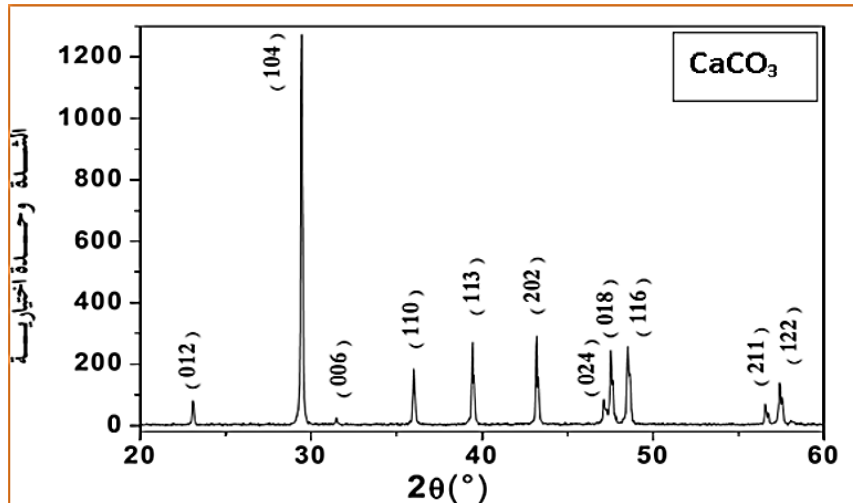
الشكل (7.II): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والدولوميت ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$).

4.II كربونات الكالسيوم CaCO_3

هي عبارة عن مسحوق أبيض ناصع، كثافتها الحجمية 2.17 g/cm^3 [43]، حيث أن إضافة كمية منها إلى الصلصال (الكاولان) تسمح بالحصول على مساند مسامية بعد المعالجة الحرارية.

1.4. II تحليل كربونات الكالسيوم بواسطة انعراج الأشعة السينية

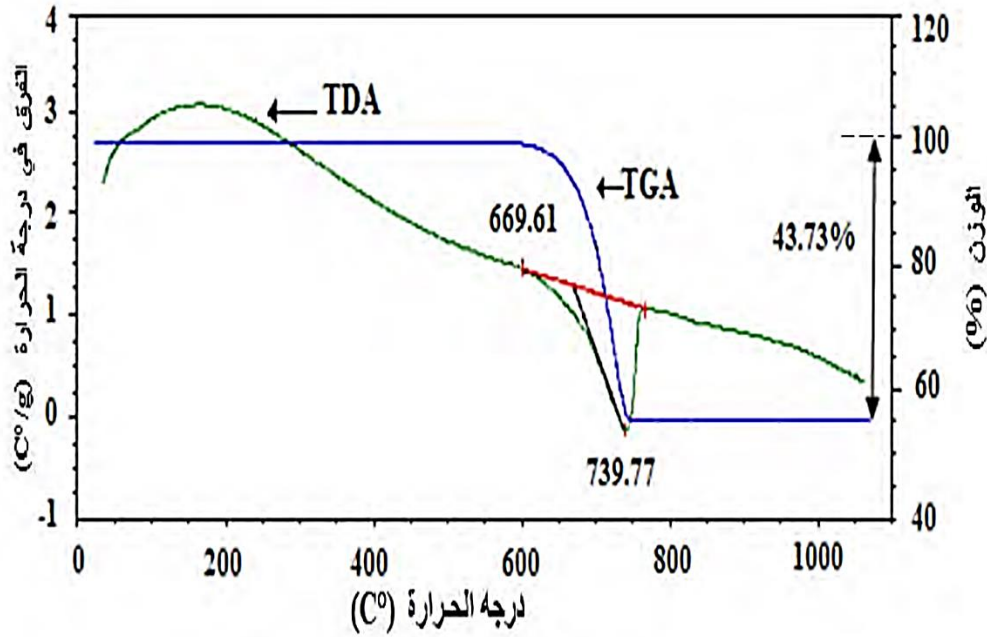
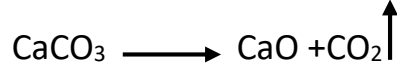
بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل (8.II) بعد تحليلها بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أن كل خطوط الانعراج تابعة لكربونات الكالسيوم، كما أنه يوجد تطابق تام مع طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم المخبرية والتي تصل درجة نقاوتها إلى 99.89% وهذا يدل على نقاوتها.



الشكل (8.II): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة كربونات الكالسيوم CaCO_3 .

II 2.4 التحليل الحراري التفاضلي (TDA) والكتلي (TGA) ل كربونات الكالسيوم

نلاحظ من خلال الطيف نسبة الضياع الكتلي أثناء المعالجة الحرارية لكربونات الكالسيوم %44 وهي نسبة معتبرة، ويعود النقصان إلى إنبعاث غاز CO_2 حيث نلاحظ حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع في حدود $740^\circ C$ ويعبر عن تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلى اكسيد الكالسيوم وتحولها إلى ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة:

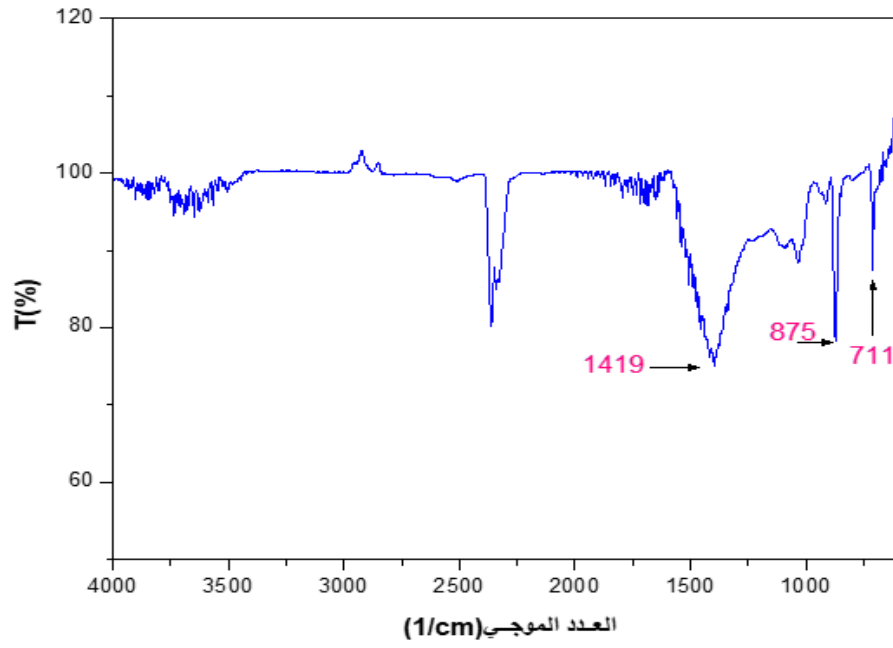


الشكل (9.II): التحليل الحراري (TGA+TDA) لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

II 3.4 التحليل الحراري لكربونات الكالسيوم بواسطة الأشعة تحت الحمراء

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فوري، حيث تم مسح مجال الترددات من $(4000 - 400 \text{ cm}^{-1})$ فتحصلنا على النتائج الآتية:

- ❖ العصابة في حدود 711 cm^{-1} تمثل اهتزازات الثني في المستوي الثني للكالسيت.
- ❖ العصابة في حدود 875 cm^{-1} اهتزازات الثني خارج مستوي الثني للكربونات CO_2 .
- ❖ العصابة في حدود 1419 cm^{-1} تمثل اهتزازات طويلة غير متناظرة.



الشكل (10.II) : طيف الأشعة تحت الحمراء لكاربونات الكالسيوم.

5.II الأجهزة المستعملة

الجدول (3.II) يعرض أهم الأجهزة المستعملة:

الجدول (3.II): أهم الأجهزة المستعملة.

الرسم التوضيحي	اسم الجهاز	الرسم التوضيحي	اسم الجهاز
	الميزان الحساس		الفرن
	القدم القنوية		اختبار الشبي
	اختبار البثق		اختبار النفاذية
	جهاز السحق التقليدي		غربال

الفصل الثالث

دراسة النتائج ومناقشتها

مقدمة

سنعرض في هذا الفصل أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها في دراستنا للمساند الخزفية المحضرة من المواد الأولية المتمثلة في الكاولان (F2) ومادة الدولوميت. استخدمت هذه العينات كدعامة تثبت عليها الشريحة المحضرة إنطلاقاً من مادة التيتانيوم حيث يقوم المسند بتوفير القوة الميكانيكية اللازمة لمقاومة الضغط الخارجي المطبق على الشريحة خلال عملية الترشيح، هذه المساند يجب أن تحقق جملة من الخصائص حتى يمكن من استعمالها كحوامل لأغشية من أكسيد التيتانيوم TiO_2 .

III تحضير ودراسة المساند

1.III الخطوات التجريبية المتبعة لتحضير المساند

➤ تحضير العجينة

في البداية نقوم بسحق المادة الأولية والمتمثلة في مادة الكاولان الغير معالجة حرارياً (الشكل 1.III) بعد ذلك نقوم بعملية الغربلة على مستوى غربال فتحاته تقدر ب 0.5mm (الشكل 2.III)، لنقوم بعملية الكلسنة عند $600^{\circ}C$ ، مما يتغير لون العينة (الشكل 3.III) ثم نقوم بغربلته مرة أخرى. كما قمنا أيضاً بسحق مادة الدولوميت وغربلتها بواسطة غربال فتحاته تقدر ب $150\mu m$.

نضع في خلاط كهربائي 75g من مسحوق الكاولان المعالج حرارياً مع 25g من الدولوميت إضافة إلى 4g من المادة العضوية المتمثلة في Méthocel المسؤولة عن تحسين خواص المرونة للعجينة وتجعلها قابلة لتشكيل ثم نمزج المواد جيداً، بعد ذلك نضيف الماء تدريجياً مع الخلط المستمر حتى حصولنا على عجينة متماسكة وقابلة للتشكيل (الشكل 4.III)، نضع هذه الأخيرة في كيس بلاستيكي وتغلق جيداً لمدة 12 ساعة أو أكثر لينتشر الماء في العجينة بشكل كامل وجيد.

➤ تشكيل العجينة

بعد تحضير العجينة الخزفية يتم تشكيلها باستخدام طريقة البثق (Extrusion)، الجهاز المستخدم يحتوي على قالب يحدد الشكل المراد الحصول عليه (العينات الأنبوبية المحضرة في بحثنا أحادي القناة). لضمان تجفيف متجانس وتفادي تشققات توضع العينة المحضرة مباشرة على أسطوانات من الألمنيوم ذات حركة دائرية عند درجة حرارة الغرفة (الشكل 5.III).

كما اعتمدنا أيضاً على عينات مستوية (الشكل 5.III)، بعد أن تجف هذه العينات نقوم بمعالجتها حرارياً (الشكل 6.III).

➤ المعالجة الحرارية

العينات المجففة عند درجة حرارة الغرفة (الأنبوبية والمستوية) تتم معالجتها حرارياً عند درجات الحرارة الآتية: $1100^{\circ}C$ ، $1150^{\circ}C$ ، $1200^{\circ}C$ وفق برنامج التسخين الآتي:

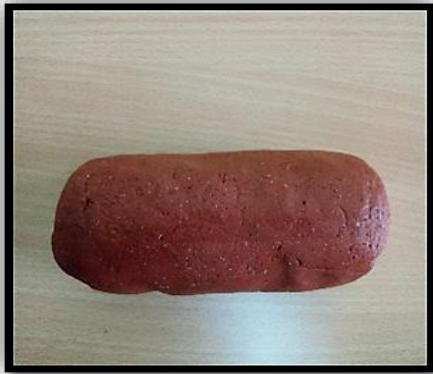
$$25^{\circ}C \xrightarrow{4^{\circ}C/min} (T=1100^{\circ}C, 1150^{\circ}C, 1200^{\circ}C) \text{ , (1h)}$$



الشكل (2.III): الكاولان بعد عملية السحق.



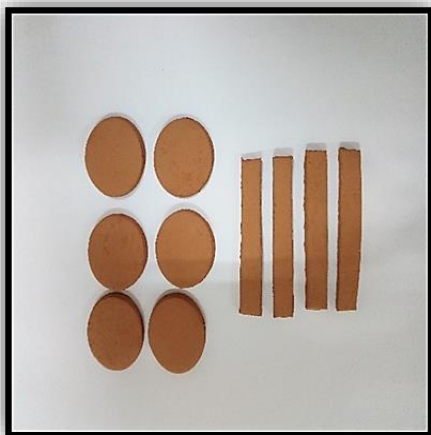
الشكل (1.III): الكاولان F₂.



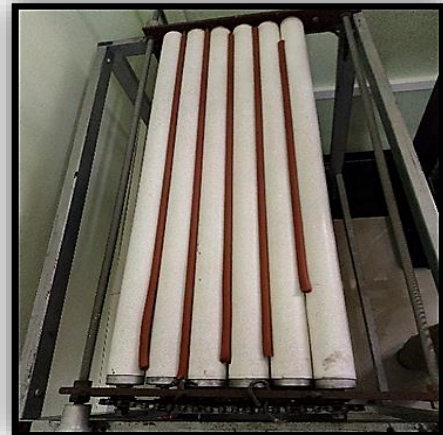
الشكل (4.III): العجينة المتشكلة.



الشكل (3.III): الكاولان بعد الكلسنة.



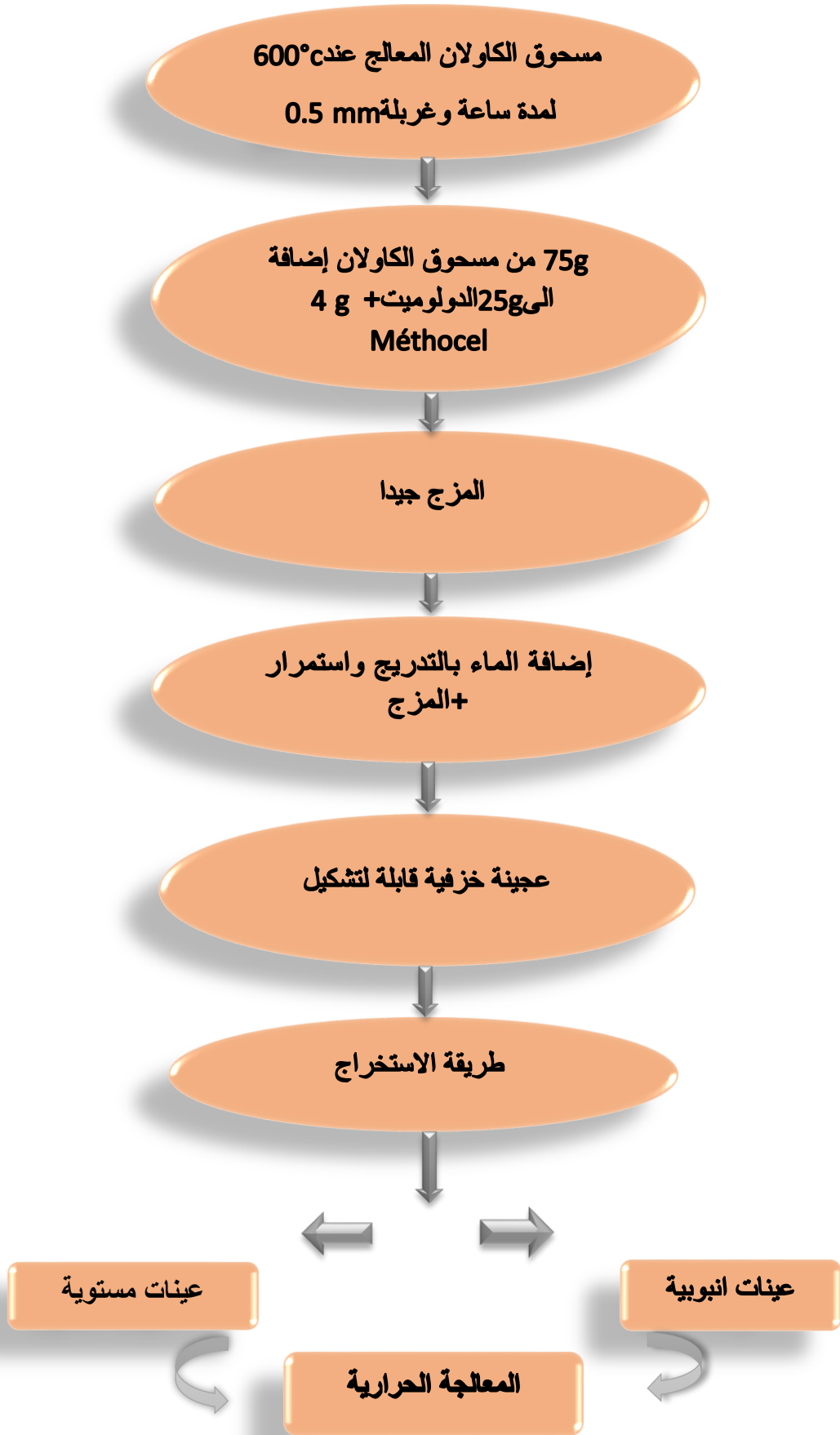
الشكل (5.III): الشكل العينات المستخرجة.





الشكل (6.III): شكل العينات بعد المعالجة الحرارية.

➤ الخطوات المتبعة في عملية التحضير يلخصها المخطط الآتي:



الشكل (7.III): مخطط يوضح أهم خطوات المتبعة في تحضير المساند.

2.III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الميكانيكية

1.2.III اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

للخصائص الميكانيكية أهمية قصوى في تحديد نوعية وجودة عينات خزفية، تتميز الخزفيات في درجات الحرارة المنخفضة بغياب مجال اللدونة وامتلاكها لمعامل مرونة مرتفع وهذا بسبب قوة رابقتها الكيميائية، حيث لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض فهي مواد قصفة، لهذا تم إجراء اختبار الثني أو الضغط.

قمنا بدراسة الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة بإجراء اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط على العينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة، العينات المحضرة لها شكل متوازي المستطيلات يتم قياس أبعادها قبل كل اختبار بواسطة جهاز القدم القنوية. يقوم مبدأ هذا الاختبار على قياس قيمة القوة المطبقة بدلالة التشوه الناتج، وقد تم استعمال العلاقة التالية لحساب قيمة الإجهاد عند حد الانكسار:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$$

F : القوة المطبقة.

L: المسافة بين الدعامتين.

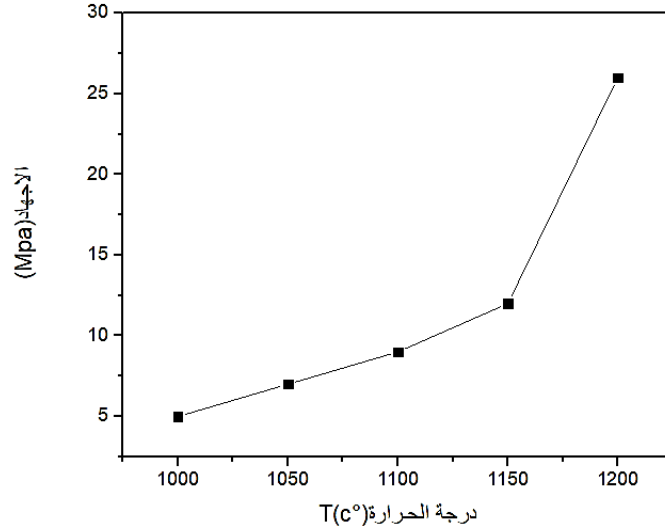
b : عرض العينة .

h: سمك العينات.

نتائج اختبار الثني المحصل عليها مدونة في الجدول (1.III) وممثلة في الشكل (. 8.III):

الجدول (1. III):تغير إجهاد الثني بدلالة درجة الحرارة.

درجة الحرارة (°c)	1200	1150	1100	1050	1000
إجهاد الثني (MPa)	26	12	9	7	5

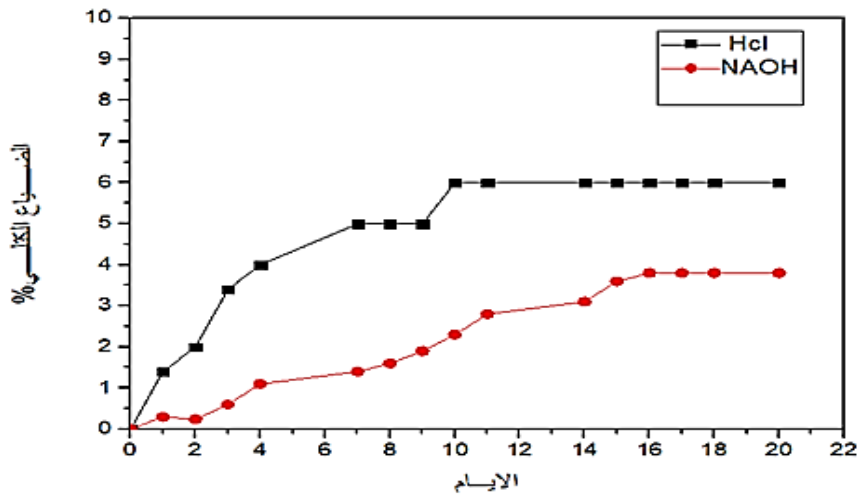


الشكل (8.III): تغير إجهاد الثني للعينات المحضرة بدلالة درجة الحرارة.

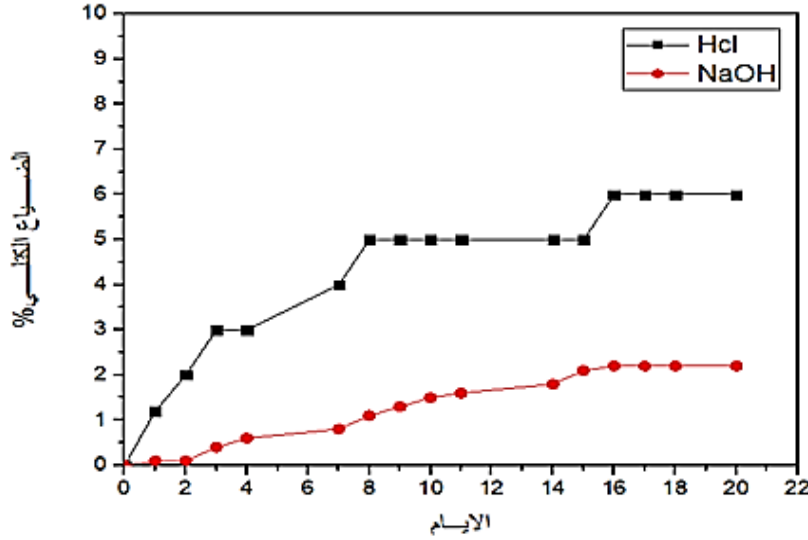
نلاحظ انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها تزايد في قيمة إجهاد الثني وذلك تزامناً مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يعني أن هناك زيادة في المقاومة الميكانيكية لهذه المادة. أي أن القطعة الخزفية اكتسبت صلابة نتيجة التكتاف أثناء المعالجة الحرارية. يعود ذلك بسبب الانخفاض في النسبة الحجمية للمسامات، وعليه تحسين الخصائص الميكانيكية للعينات.

2.2.III دراسة الاستقرار الكيميائي

يتم إجراء اختبار الاستقرار الكيميائي بمتابعة التغيرات الحاصلة في ضياع الكتلة للعينات المتمثلة في الحوامل المعالجة حرارياً عند 1150°C و 1200°C حيث وضعت عينات في محلول حامضي والمتمثل في حمض HCl درجة حموضته $\text{PH}=2.2$ وعينات أخرى في محلول قاعدي NaOH له $\text{PH}=12.84$. يمثل الشكلين (9.III) و (10.III) منحنى تغيرات الضياع الكتلي مع مرور الزمن.



الشكل (9.III): نسبة ضياع الكتلة للعينات المعالجة عند 1150°C .



الشكل (10.III): نسبة الضياع في الكتلة للعينات المعالجة عند 1200°C .

من خلال هذه المنحنيات نلاحظ:

- ❖ زيادة في نسبة الضياع الكتلي مع مرور الأيام في جميع العينات وعند جميع درجات الحرارة المعالجة فيها، ويستمر هذا التزايد بصورة بطيئة إلى أن نسجل استقراره.
- ❖ العينات الموضوعة في المحلول الحامضي تتآكل بشكل كبير مقارنة بالعينات الموضوعة في المحلول القاعدي، حيث تصل نسبة الضياع الكتلي في المحلول الحامضي إلى حوالي 6% بالنسبة للمسد المعالج عند 1150°C وفي المحلول القاعدي نسجل ضياع قدره 3.9%، أما بالنسبة للمسد المعالج عند 1200°C نسجل نسبة الضياع الكتلي حوالي 6% بالنسبة للمحلول الحامضي و2.3% بالنسبة للمحلول القاعدي.

وعليه نستنتج أن:

- نسبة الضياع الكتلي لجميع العينات التي وضعت في المحلول HCl أكبر من نسبة الضياع الكتلي الموضوعة في NaOH، إذن مقاومة العينات للوسط القاعدي أحسن من مقاومتها للوسط الحامضي.
- استقرار قيمة الضياع الكتلي في الأيام الأخيرة راجع إلى قدرة العينات الخزفية على مقاومة الأوساط الحامضية والقاعدية بشكل جيد وهي من أهم المميزات التي نجدها في المواد الخزفية.

3.2.III اختبار النفاذية

1.3.2.III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على النفاذية المساند

إن الهدف من هذا الاختبار هو معرفة مدى فعالية المساند المحضرة وحساب معامل نفاذيتها.

قبل إجراء الاختبار يتم وضع العينات في ماء مقطر لمدة 24h من أجل الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن، كما أن الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر. أثناء الاختبار نقوم بقياس الزمن اللازم للحصول على حجم معين V من الماء الذي عبر سطح الأنبوب خلال الزمن t ، وهذا عند قيم مختلفة للضغط. حسب العلاقة التالية:

$$\Phi = \frac{V}{S.t}$$

حيث:

$S = 2\pi r l$ (m²) : تمثل مساحة سطح أنبوب الاختبار.

$V = 10\text{ml}$: حجم الماء المتدفق من الأنبوب .

t (h) : زمن الحصول على الحجم.

2.3.2.III دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان F₂ +75% و 25% وزنا من الدولوميت

عند تحضيرنا الحوامل الخزفية انطلقا من مادة الكاولان والتي تقدر بنسبة 75% ومادة الدولوميت بنسبة 25% كما هو موضح سابقا، قمنا بدراسة تغير التدفق بدلالة الضغط مع مرور الزمن حيث لاحظنا أن التدفق ضعيف جدا وهذا قد يعود إلى ضعف المسامية، وبذلك تعذر علينا إجراء هذه الدراسة لأن أهم خاصية في هذه الحوامل غير متوفرة، ولتأكد من ذلك قمنا بدراسة التدفق بدلالة الضغط للحصول على معامل النفاذية الذي يعبر عن قدرة المرشح على تمرير المائع، حيث سنعرض أهم النتائج التي أمكننا الحصول عليها من خلال هذه الدراسة.

3.3.2.III حساب معامل النفاذية للمساند المحضرة 1150°C

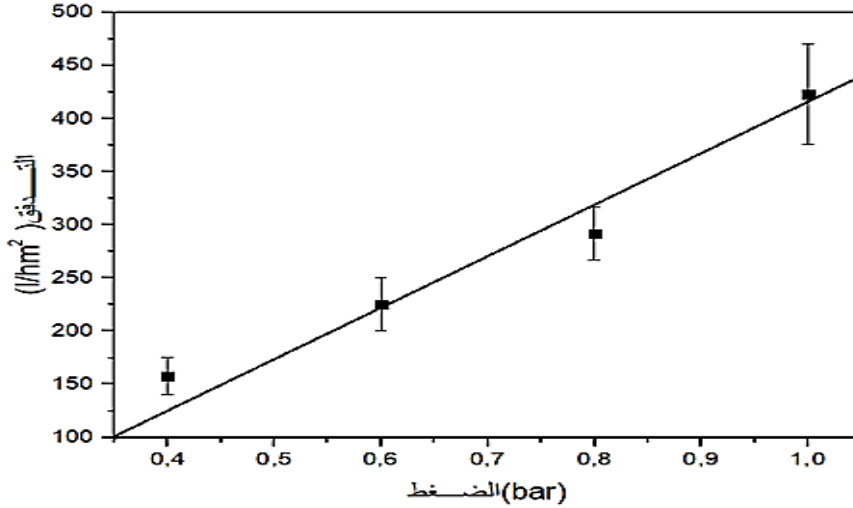
لقياس معامل النفاذية تمت دراسة قيمة التدفق بدلالة الضغط، والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول

(2.III):

الجدول (2.III): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق للحامل المعالج عند 1150°C.

الضغط (bar)	0.4	0.6	0.8	1
التدفق (L/hm ²)	158	225	292	423

يتم الحصول على قيمة معامل النفاذية انطلقا من المنحنى الذي يمثل تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق كما هو موضح في الشكل (11.III):



الشكل (11.III): تغير التدفق بدلالة الضغط باستعمال حامل معالج عند 1150°C

المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية والذي يقدر ب $k=425(\text{l/h.m}^2.\text{bar})$

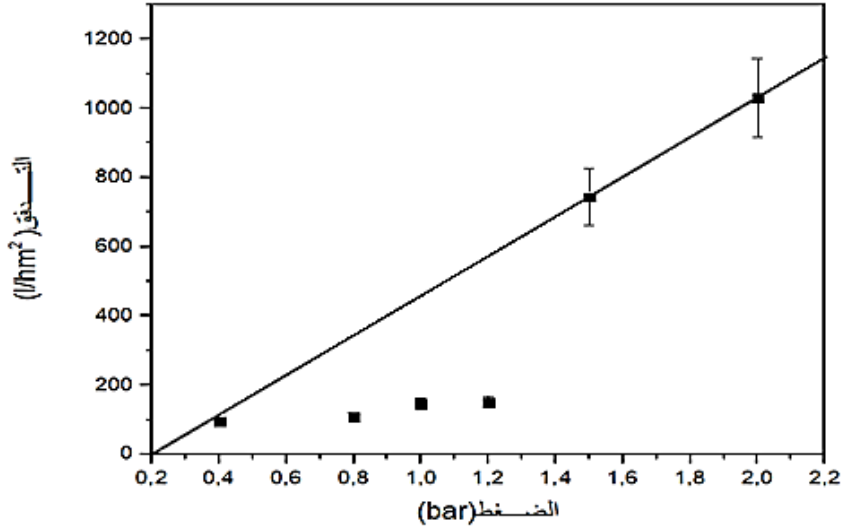
4.3.2.III حساب معامل النفاذية للمساند المحضرة 1200°C

لقياس معامل النفاذية تمت دراسة قيمة التدفق بدلالة الضغط، والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (3.III) :

الجدول (3.III) : تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق للحامل المعالج عند 1200°C

الضغط (bar)	0.4	0.8	1	1.2	1.5	2
التدفق (L/hm ²)	96	108	146	150	744	1030

يتم الحصول على معامل النفاذية انطلاقاً من المنحنى الذي يمثل تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق كما موضح في الشكل (12.III)



الشكل (12.III): تغير التدفق بدلالة الضغط باستعمال حامل معالج عند 1200°C .

المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية والذي يقدر ب:

$$k=466 \text{ (l/h.m}^2\text{.bar)}$$

5.3.2.III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على النفاذية المساند

مما سبق النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (4.III) :

الجدول (4.III): تغير معامل النفاذية بدلالة درجة الحرارة.

درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	معامل النفاذية ($\text{l/h.m}^2\text{.bar}$)
1200	466
1150	425

انطلاقاً من الشكلين السابقين نلاحظ أن معامل النفاذية k للعينة المعالجة عند 1150°C والذي تقدر قيمته ب $425 \text{ (l/h.m}^2\text{.bar)}$ قيمة صغيرة جداً، وكذلك بالنسبة للعينة المعالجة عند 1200°C حيث يقدر معامل النفاذية ب $466 \text{ (l/h.m}^2\text{.bar)}$ ، وهي قيم ضعيفة جداً مقارنة مع النتائج المحصل عليها في الدراسات السابقة والتي تكون في حدود $10^4 \text{ (l/h.m}^2\text{.bar)}$.

بالرغم من أن هذه الحوامل الخزفية المحضرة من الكاولان (F2) بنسبة % 75 والدولوميت نسبة % 25 تمتاز بخصائص كيميائية وميكانيكية جيدة، إلا أن بسبب سوء معامل النفاذية الذي قد يعود إلى انسداد المسامات تعذر علينا مواصلة دراسة هذه المساند. واعتماداً على الدراسات السابقة [43.39] التي أظهرت الخصائص الجيدة للمساند المحضرة من الكاولان و كربونات الكالسيوم قمنا باستبدال مادة الدولوميت بكربونات الكالسيوم لتحضير المساند المعتمدة لوضع الشريحة.

4.2.III تحضير ودراسة الشريحة

إن الشريحة تملك سمك ضعيف جداً، وهي لا تتحمل الإجهادات الخارجية وفرق الضغط المطبق أثناء الترشيح، لذلك فهي بحاجة إلى حامل أو دعامة، يعتمد اختيار الحامل على مجموعة من الخواص منها، الخواص الميكانيكية والنفاذية والمقاومة الكيميائية، فقد تم اختيار مادة أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، ولتحضير هذه الأغشية تم استخدام تقنية الصب (Technique de coulage).

المرشحات المحضرة تتكون من:

-مساند انبوية محضرة بتقنية البثق انطلاقاً من الكاولان $F_2 + 25\%$ من كربونات الكالسيوم

-طبقة رقيقة خاصة بالتقنية الميكرونية (MF) محضرة من مادة التيتانيوم TiO_2

1.4.2.III اختيار الحامل

تم اختيار المساند المعالجة حرارياً عند $1250^\circ C$ لوضع الشريحة المحضرة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 حيث تم تلخيص خواصها بالجدول التالي (6.III) :

الجدول (6.III) : بعض خصائص الحامل المستخدم لوضع الشريحة [39].

معامل النفاذية (L/h.m ² .bar)	اجهادات الضغط الاعظمي (MPa)	متوسط قطر المسامات D (µm)	نسبة المسامية V _p (%)	درجة الحرارة المعالجة (°C)
18100	24	3.2	49.8	1250

3.III تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية (MF) المكونة من TiO_2

1.3.III المواد المستخدمة

أ- المادة الأولية

استخدمت مادة التيتانيوم (TiO_2) والتي تستعمل لتحضير الأغشية، وهذا راجع لخصائصها الحرارية والكيميائية الجيدة، حيث أنها تقاوم الأوساط الحمضية والقاعدية، لها كتلة جسمية تقدر $79.87g/mol$.

ب- المادة الرابطة

تتمثل في هيدروكسيل السيليلوز (HEC) (Hydroxyethyl cellulose) وهي مادة قابلة لذوبان في الماء والكحول، درجة تفكك هذه المادة تقع في حدود $250^\circ C$ ، النسبة الوزنية لهذه المادة في المحلول المحضر تقدر بـ 12%.

ج- طريقة التحضير

يتم تلخيص أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الأغشية في الشكل (14.III)، حيث نقوم في البداية بتحضير محلول هلامي، وذلك بأخذ 60% وزناً من الماء المقطر ونضيف له 10% وزناً من مادة أكسيد التيتانيوم، لتتم بعد ذلك خلط المزيج بشكل جيد حتى الحصول على محلول متجانس، ثم نقوم بإضافة 30% وزناً من HEC، بعدها تتم الخلط لمدة 24 ساعة وذلك للحصول على محلول معلق، ليتم صبه داخل أنبوب (حامل الغشاء) ثم يترك لمدة زمنية 3min و 7min، ثم يتم تفريغ الأنبوب ويترك حتى يجف حيث تثبت الشريحة والحصول على سمك مناسب لتتم بعد ذلك عملية المعالجة الحرارية عند $1100^\circ C$.

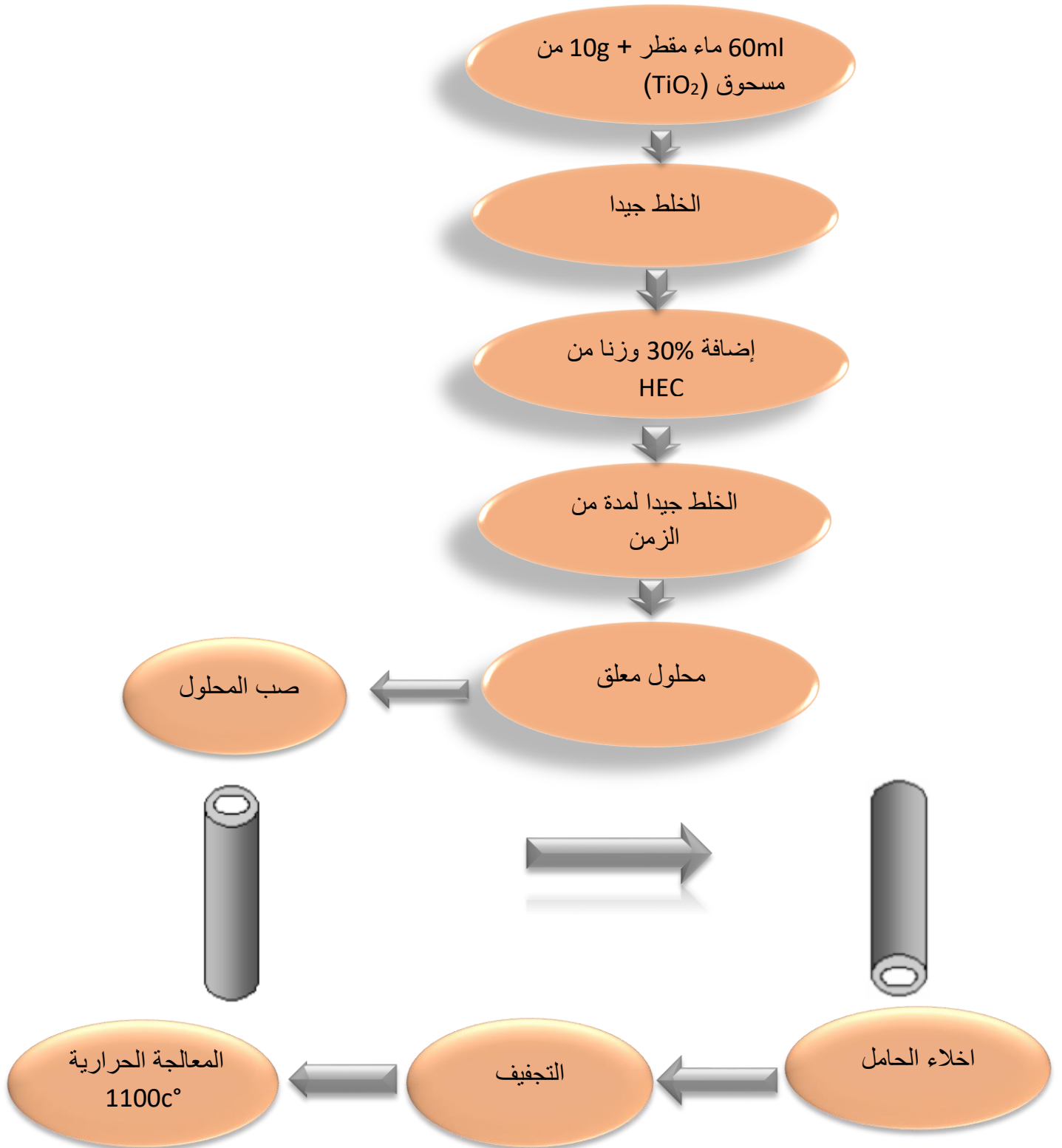


الشكل (13.III): الشريحة بالتقنية الميكرونية الموضوعة على مسند.

د- المعالجة الحرارية

تتم معالجته حراريا عند درجة الحرارة أقل من التي تم معالجة الحامل عندها، حتى لا تتأثر خواصها كما تتخلص ببطء من المواد العضوية المضافة وتجنب تشكل العيوب المجهرية وقد استخدم البرنامج التالي:

$$25\text{ }^{\circ}\text{c} \xrightarrow{2^{\circ}\text{c}/\text{min}} 250^{\circ}\text{c} (30\text{min}) \xrightarrow{2^{\circ}\text{c}/\text{min}} 1100^{\circ}\text{c}(1\text{h})$$



الشكل (14.III) : مخطط يوضح أهم مراحل تحضير ووضع طبقة الترشيح على حامل.

III. 2.3 اختبار النفاذية

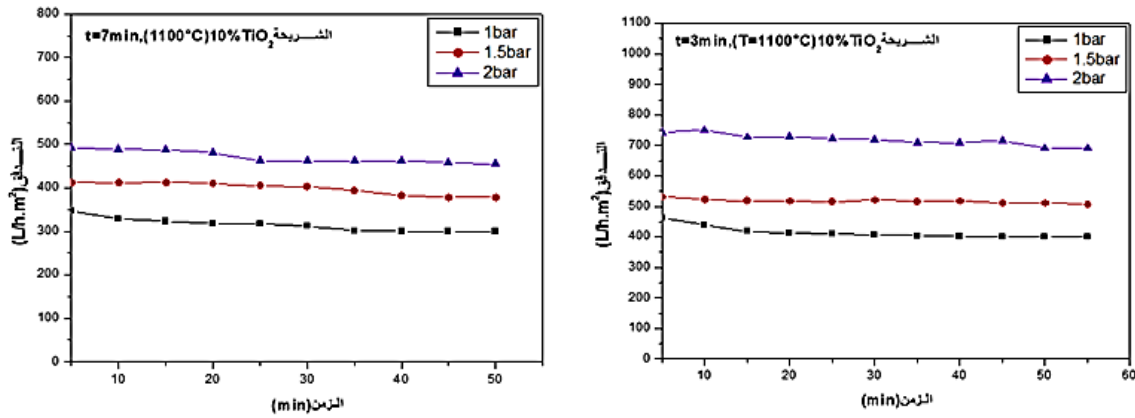
تعرف على أنها قدرة المرشح على إمرار السوائل بين حبيباته سواء كانت مسامية أو غير مسامية، تتحكم في ذلك العوامل التالية:

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

1. دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط مع مرور الزمن

لدراسة تأثير سمك الشريحة على النفاذية تم اختيار عينتين:

العينة الأولى (TiO_2 , $t = 3 \text{ min}$) والعينة الثانية (TiO_2 , $t = 7 \text{ min}$) حيث الزمن t يمثل زمن وضع الشريحة على المسند. الشكل (15.III) يبين تغير التدفق مع الزمن من اجل قيم مختلفة للضغط المطبق.



الشكل (15.III): تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق.

من خلال المنحنيات نسجل الملاحظات التالية:

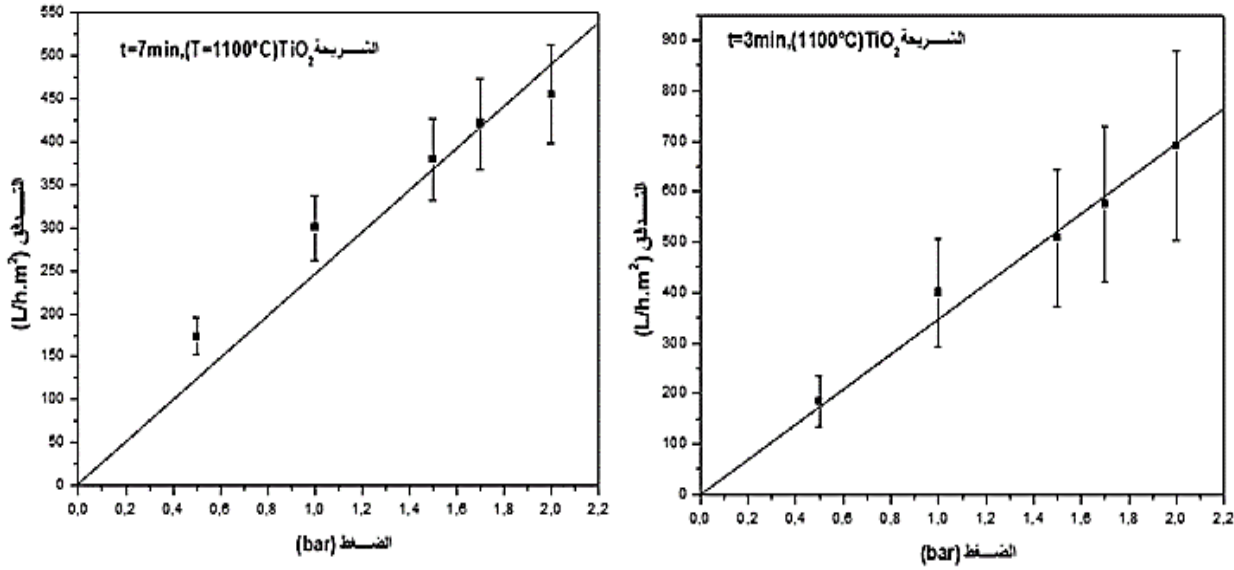
- ❖ زيادة قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق.
- ❖ تغير في التدفق مع مرور الزمن حيث ينخفض خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة.
- ❖ تأثير زمن وضع الشريحة على قيم التدفق الذي يتناقص كلما زاد زمن وضع الشريحة وهذا راجع إلى زيادة سمك الشريحة فمن اجل الضغط $P=2\text{bar}$ التدفق يساوي بالتقريب $\Phi=691 \text{ L/h.m}^2$ من اجل الشريحة (TiO_2 , 3min) ويساوي $\Phi=455 \text{ L/h.m}^2$ من اجل الشريحة (TiO_2 , 7min).

2. حساب معامل النفاذية k

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق، هذا الاختبار تم إجراؤه على مرشحين، المرشح الأول (TiO_2 , $t=3\text{min}$)، المرشح الثاني (TiO_2 , $t=7\text{min}$)، والنتائج المحصل عليها مدونة في جدول (7.III):

الجدول (7.III) : تغير التدفق بدلالة الضغط زمن وضع الشريحة.

الضغط المطبق (bar)	0.5	1	1.5	1.7	2
التدفق الشريحة t=3min (L/h.m ²)	184	400	508	575	691
التدفق الشريحة t=7min (L/h.m ²)	173	300	379	421	455



الشكل (16.III): تغير التدفق بدلالة الضغط.

يظهر الشكل (16.III) المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل قيمة معامل النفاذية ويساوي $K=249 \text{ L/h.m}^2.\text{bar}$ من أجل الزمن $t=7\text{min}$ وهي أقل من قيمة معامل النفاذية من أجل $t=3\text{min}$ التي تقدر بـ $K=341 \text{ L/h.m}^2.\text{bar}$ وهذا بسبب زيادة سمك الشريحة.

III. 4 أحد التطبيقات العملية لشرائح أكسيد التيتانيوم TiO_2

للقوف على مدى فعالية المرشح الذي تم تحضيره، قمنا بإجراء تطبيق يتمثل في ترشيح إزالة اللون بواسطة الغشاء المحضر حيث استخدمنا محلول أزرق الميثيل. الذي يعرف أنه مركب كيميائي له عدة استعمالات في مجالات كيميائية وبيولوجية، يوجد على شكل محلول مائي وكذلك في الحالة الصلبة، صيغته الجزيئية: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$.

1.4.III دراسة فعالية مرشحة TiO_2 في فصل محلول ازرق الميثيل عن الماء

1. تحضير المحلول المستعمل في الدراسة

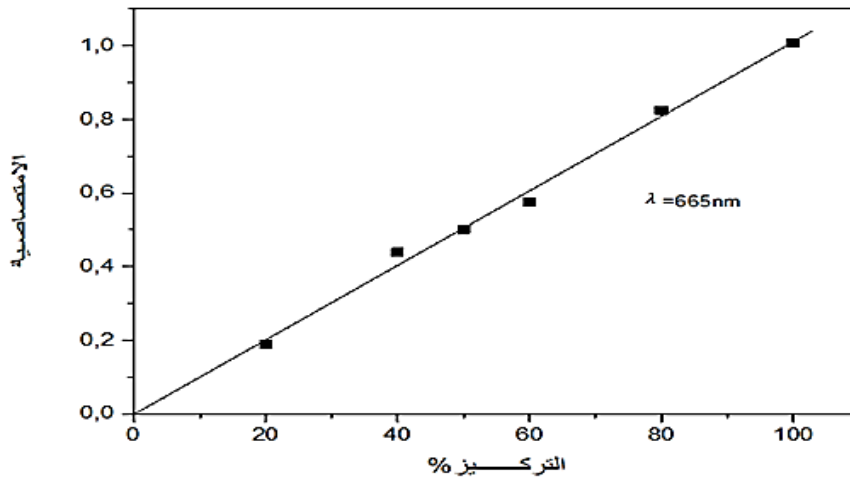
قمنا بتحضير المحلول الام تركيزه الكتلي $0.27g/l$ ، ثم تم ترشيحه بواسطة شريحة محضرة من أكسيد التيتانيوم وهذا باستخدام التركيب التجريبي الممثل في الشكل (17.III):



الشكل (17.III): صورة التركيب التجريبي المستخدم.

2. منحنى المعايرة

انطلاقاً من المحلول المحضر سابقاً (المحلول الأم) حضرنا عينات لمحاليل بتركيز مختلفة، بعدها قمنا بقياس الامتصاصية لكل عينة باستخدام جهاز VIS-UV Spectrophotomètres ذو طول موجة $\lambda=665nm$ يوضح الشكل (18.III) منحنى المعايرة المحصل عليه (منحنى تغير الامتصاصية بدلالة التركيز).

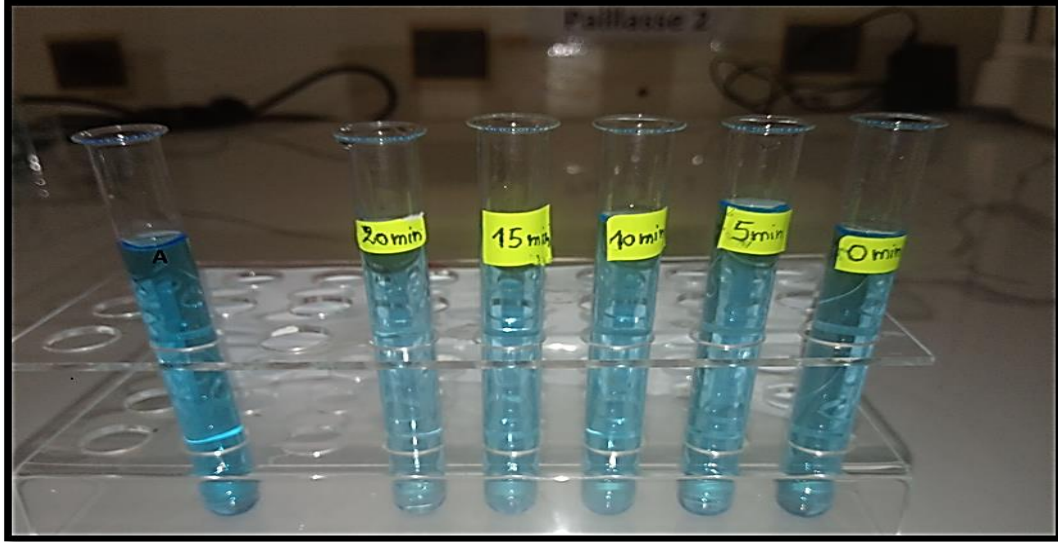


الشكل (18.III): تغير الامتصاص بدلالة التركيز لمحلول ازرق الميثيل.

المنحنى عبارة عن خط مستقيم وهو ما يتطابق مع قانون بييرلامبرت (ينص القانون على أن تركيز المادة الكيميائية يتناسب طردياً مع امتصاص المحلول وهو صالح في المحاليل ضعيفة التركيز).

3. حساب الانتقائية (نسبة التوقيف لجزيئات أزرق الميثيل)

لتقدير نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل قمنا بأخذ عينات الراشح الناتج عن عملية الترشيح كل 5 دقائق، حيث يمثل الشكل (19.III) صورة لعينة من المحلول الأم (غير مرشح) ومجموعة من عينات الراشح المحصل عليه. حيث تبين وجود فرق واضح في شدة لون عينات الراشح والعينة الأصلية وهذا يدل أن الشريحة عملت على توقيف بعض جزيئات أزرق الميثيل مما أدى إلى تخفيف اللون.

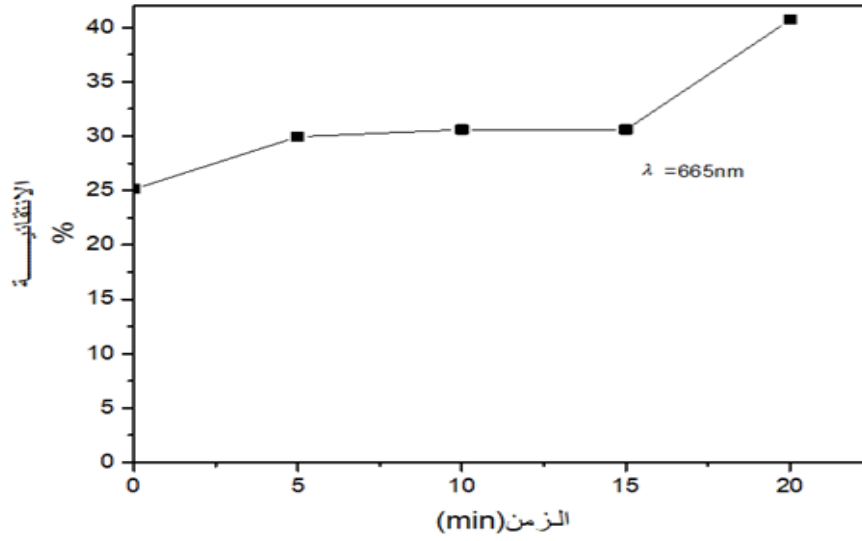


الشكل (19.III): صورة للمحلول الابتدائي A وعينات الراشح.

بعدها قمنا بتحليل العينات بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (10.III):

الجدول (10.III): الانتقائية المتحصل عليها من تحليل عينات محلول أزرق الميثيل.

الزمن (min)	0	5	10	15	20
الانتقائية %	25.14	29.95	30.61	30.61	40.71



الشكل (20.III): نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل بدلالة الزمن.

نلاحظ من المنحنى المتمثل في الشكل (20.III) تغير نسبة توقيف جزيئات محلول أزرق الميثيل حيث ان الانتقائية تزيد مع مرور الزمن اذ تتراوح بين 25% و 41% وذلك بسبب تشكل طبقة نتيجة تراكم جزيئات المادة المرشحة.

خلاصة عامة

انصب اهتمام الباحثين لإيجاد الحلول اللازمة لحل المشاكل المطروحة في مجال البيئة خصوصا معالجة المياه، ومن بينها الترشيح بواسطة الأغشية وهو الموضوع الذي حضي بالدراسة المفصلة في هذا العمل. لقد تم في البداية دراسة الخزفيات ومختلف أنواع المرشحات وآليات الترشيح، حيث تصنف الأغشية إلى عدة أنواع حسب آلية الفصل والبنية والشكل.

بعد ذلك تم التطرق لدراسة المواد الأولية المستعملة في تحضير المساند الخزفية وهي مواد متوفرة محليا وزهيدة الثمن. في البداية تم تحضير مساند خزفية انطلاقا من الكاولان (F₂) 75% والدولوميت (CaMg(CO₃)₂) 25%، والتي تمت معالجتها عند درجة حرارة 1200°C ، 1150°C،

1100°C حيث تحصلنا على مساند تتميز بخصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة ، لكن معامل نفاذيتها ضعيف جدا حيث قدر ب (466 l/h.m².bar) من أجل 1200°C مما جعلنا نستبدل الدولوميت بـكربونات الكالسيوم. تم اختيار المساند المحضرة من الكاولان 75% (F₂) وكربونات الكالسيوم 25% والمعالجة عند 1250°C لحمل الشريحة التي حضرت من مادة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) باستخدام تقنية الصب من اجل زمنين مختلفين 3min، 7min بعد ذلك تم معالجتها عند درجة حرارة 1100°C، بعدها قمنا بدراسة بعض خصائص هذه الشرائح، حيث تمت دراسة النفاذية عن طريق قياس تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط وحساب معامل النفاذية. وفي الأخير تم إجراء تطبيق لمعرفة مدى فعالية هذه المرشحات في إزالة الألوان حيث قمنا بترشيح محلول أزرق الميثيل وتحليل العينات الناتجة عن الترشيح باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (VIS-UV) ومن خلال تحليل العينات تحصلنا على ان نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل بلغت 41% فهذه النسبة تثبت مدى فعاليتها في إزالة الالوان.

- [1] L. ECRAIVAIN, " Technique de l'ingénieur" ،A. 7290, p. 1- 23 (1986).
- [2] W. D. KINGERY, H.K. BOWEN and D. R. UHLMANN, Introduction to Ceramics, 2d ed, Wiley, New York, p3, 1976.
- [3] M. F. ASHBY et D. R. JONESo, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143-157 (1991).
- [4] ب. بوخميس، "تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكاولان (DD2) والكالسيت"، مذكرة شهادة الماجستير في الفيزياء، جامعة منتوري قسنطينة (2007).
- [5] B. SONUPARLAK, M. SARICAYA and I. A. AKASAY, J. AN. CCTAM. SOC ,70 [11] P P .837 -42(1987).
- [6] L. ECRAIVAIN, " Technique de l'ingénieur ", A7290, pp 20-40, (1989).
- [7] ف. بوزرارة، "تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة أساسا من الكاولان والدولوما"، شهادة دكتورا، جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل، 2005.
- [8] A. VATAIN, " Manuel et Sédimentologie ", Edi. Technip, (1967).
- [9] G. ALIPRANDI, " Matériaux réfractaires et Céramiques techniques ", Edition septima, Paris (1979).
- [10] ف. زنيخري، "تحضير ودراسة المرشحات وحواملها انطلاقا من الكاولان وكربونات الكالسيوم"، شهادة الدكتورا، جامعة منتوري قسنطينة، 2015.
- [11] ب. غويل، "تحضير ودراسة مرشحات خزفية مصنعة من مواد أولية محلية"، شهادة دكتورا، جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل، 2015.
- [12] R. ARTHAR et V. HIPPEL, "Les Diélectriques et Leurs Applications" Ed. DUNOD, Paris, p. 232- 234 (1961).
- [13] ب. عنان، م. مبروك، "تحضير ودراسة حوامل الأغشية خزفية انطلاقا من مواد أولية محلية"، مذكرة الماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020.
- [14] G. CIZERON, "Le Frittage" ،Institut de Céramique, France, p 1-17, (1968).

- [15] ب. غويل، "تحضير ودراسة مساند الأغشية انطلاقاً من مواد خزفية"، مذكرة الماجستير، جامعة باتنة، 2010.
- [16] A. JOURDAIN, et F. BENOT-CATIO, "la technologie des produits céramiques Réfractaires", Ed. Masson, paris, p.20-40,(1993).
- [17] R. M. ORENSTEIN and D. J. GREEN, "thermal Shock Behavior of open cell Cermic Foams", J.Am. ceram. Soc,75(7), p1899-1905, (1992).
- [18] X.CHEN and S. S. MAO , "Synthesis of titanium dioxide TiO₂ nanomaterials", journal of nanoscience and Nanotechnology 6(2006)906.
- [19] ر. بن فريخ "دراسة تأثير المعالجة الحرارية على عينات خزفية محضرة انطلاقاً من الكاولان DD2"، مذكرة الماستر، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل، 2018.
- [20] R. S. BOYNTON, " chemistry and technology of lime and limestone ,Jhone Wiley & Sons, pp287-290(1966).
- [21] J. H. CHESTER , "Refractories production and proprieties" ,The Iron and Steel Institute , Londin, pp177-180(1973).
- [22] Mineral structure and Property Data TIO₂ Group. University of Colorado.
- [23] A. G. EVANS, R. M. CANNON, "Toughening of brittle solids by martensitic transformations". Acta Met. 34. (1986).
- [24] X. CHEN and S. S. MAO, " Synthesis of titanium dioxide TiO₂ nanomaterials", journal of Nanoscience and Nanotechnology 6 (2006) 906.
- [25] J. L. BRANLT, "Mémento Technique De L'eau", Edition du Cinquantenaire, P.176-220 (1989).
- [26] R. PALANIVEL, G. VELRAJ, "FTIR and FT-Raman spectroscopic studies of fired clay" .
- [27] س. سباع، س. حواسي، "دراسة وتحضير مساند لشرائح خزفية من مواد محلية للتنقية الميكرونية"، مذكرة الماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.

- [28] ب. غويل، "تحضير ودراسة مرشحات خزفية مصنعة من مواد الأولية محلية"، شهادة دكتورا، جامعة الصديق بن يحيى جيجل، 2015.
- [29] J. P. BRUN. " Procédés de séparation par membranes. (Transport, Techniques membranaires, Application) ". MASSON, pp. 1-241, Paris (1989).
- [30] S. RAKIB, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [31] A. MAUREL, Technique de l'ingénieur, "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application"., J2796, pp. 1-16, (1988).
- [32] J. M. BERLAND, et C. JEURY, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau". Document technique N°14, Fonds national pour le développement des adductions d'eau. FNDAE, France (2002).
- [33] J. BERTRAND et al , "Génie Des Procédés", Thèse de doctorat TEC. DOC, Paris, pp137-200 (1992).
- [34] S. RAKIB, Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [35] A MAUREL, "Osmose inverse et Ultrafiltration, II Technologie et application", Technique de l'ingénieur, J2796.
- [36] V. BIRYUKOV , " The theory of the centrifugal mechanism of feeding-in in bent crystals" . Physics Letters, A 205, 343-348 (1995).
- [37] L. M. CAMACHO, L. DUMEE, 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
- [38] A. GHOTOV, "Chimie physique pour les géologue", Ed. OPU, p 130-170, (1989).

- [39] س. بولعناصر، "تحضير ودراسة التقنية الميكرونية الدقيقة انطلاقا من مود خزفية"، شهادة دكتورا، جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل، 2015.
- [40] B. BOUDAIRA, F. BOURERARA, A HARABI, S. CONDOM, "Porou ceramic cupports for nembranes Prepared from kaolin(DD2) and calcite mistunes "4,233(2008).
- [41] B. STUART, Infrared Spectroscopy : "Fundamentals and application",Ed Willey(2004).
- [42] P. M. BIESHEUVEL, A .NIJMEIJERBAND H. VERWEIJ,"Theiry of batchwise centrifugal castin".AICHE J ,44 ,1914-22(1998).
- [43] F. BOUZERARA, S. BOULANACER, A. HARABI, "Shapping of microfiltration (MF) ZrO₂ membranes using a centrifugal casting method", Jijel (2014).
- [44] J. ARDON, "Traité Pratique Sur L'Utilisation des Produits Refractaires ", Paris, p.21-22 (1982).
- [45] J. H. CHESTER ،" Refractories production and proprieties " ،The Iron and Steel Institute, London, 177-180 (1973).
- [46] 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).
- [46] و. بن علي، ص. بوشول، "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم(CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي CBD"، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، 2018.
- [47] ز. حريز ، ي. قادي، " دراسة تأثير السترونتيوم Sr على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO"، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2018.
- [48] W.D. KINGREY, H.K. BOWEN and D.D. RUHLMAN,"Introduction to Ceramics", and2nd.Ed. John wiley and sous, New York, p.414-560 (1975).

الملخص

تم في هذا العمل تحضير حوامل للأغشية وهذا انطلاقا من مواد خزفية محلية تتمثل في كل من الكاولان (F_2) و الدولوميت وذلك باستخدام تقنيه الاستخراج، هذه الأخيرة مكنتنا من الحصول على حوامل أنبوبية الشكل ليتم بعد ذلك معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة عولجت عند درجات الحرارة ($1150^{\circ}C - 1200^{\circ}C$)، وقد أظهرت النتائج للمساند المحضرة من الكاولان 75% (F_2) والدولوميت 25% ان الخصائص الميكانيكية والكيميائية جيدة عكس النفاذية فقد كانت القيم صغيرة جدا لذلك وجب علينا استبدال مادة الدولوميت بمادة كربونات الكالسيوم التي أظهرت الدراسات نتائجها الجيدة. في الأخير تم اختيار الحوامل المعالجة عند $1250^{\circ}C$ لتكون مساند لأغشية خاصة بالتقنية الميكرونية. تم تحضير هذه الأغشية انطلاقا من مادة أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وذلك باستخدام تقنية الصب، أين تم معالجة العينات حراريا عند درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ وكذا دراسة بعض خصائصها. الشريحة المحضرة تم استخدامها لدراسة توقيف جزيئات ازرق الميثيل حيث تحصلنا على نسبة توقيف تقدر بـ 41% وهي نسب جيدة.

الكلمات المفتاحية: كاولان ، الدولوميت، مساند اغشية، مسامية، تقنية ميكرونية.

Résumé

Au cours de ce travail nous avons utilisé des matériaux céramiques locaux tel que le kaolin (F_2) et la dolomite pour élaborer des supports tubulaires par la

Technique d'extrusion.

Les supports sont frittés à différentes températures ($1150^{\circ}C - 1200^{\circ}C$), les résultats obtenus montrent que ces derniers possèdent des bonnes propriétés mécaniques et chimiques contrairement à la perméabilité qui était très faible.

Donc pour améliorer la perméabilité on a remplacé la dolomite par le carbonate de calcium.

Les supports traités à $1250^{\circ}C$ ont été sélectionnés pour déposer des couches de TiO_2 par la technique de coulage.

La membrane de microfiltration en TiO_2 traité à $1100^{\circ}C$ a montré des résultats intéressants concernant la perméabilité et l'élimination du bleu de méthylène d'où on a obtenu un taux de filtration de 41%.

Mots clés : kaolin, dolomite, supports, membranes, porosité, microfiltration