

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة جيجل



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم الفيزياء
رسالة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الفيزياء
تخصص : فيزياء المواد
الموضوع

تحضير ودراسة مساندة للأغشية
إنطلاقا من مادتي الكاولان و كربونات الكالسيوم

من طرف :
قوراس نبيلة

أعضاء لجنة المناقشة:

| | | | |
|--------|------------|---------------|-----------------|
| رئيسا | جامعة جيجل | أستاذ | بريهي نور الدين |
| مقرا | جامعة جيجل | أستاذ محاضر | بوزرارة فرحات |
| ممتحنا | جامعة جيجل | أستاذ محاضر | رضا كمال |
| ممتحنة | جامعة جيجل | أستاذة محاضرة | زهاني فوزية |

تاريخ المناقشة : 2011/11/23

تشكرات

إن الحمد والشكر لله أحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، فضلني على كثير من خلقه بنعمة العقل، وزودني بحسن التفكير والعمل، ورزقتني من فيض علمه علمًا، ليهبني أشرف درجة تحت أعز خلقه (الأنبياء)، لأكون من أبسط العلماء... اللهم فلك الحمد.

أتقدم بأسمى معاني التقدير والإحترام إلى الأستاذ بوزرارة فرحات أستاذ محاضر بقسم الفيزياء - كلية العلوم بجامعة جيجل- على إقتراحه وإشرافه على هذا البحث، وكذا مساهمته وتتبعه المستمر طيلة إنجازهِ ونصائحه وإرشاداته القيمة وتشجيعه لي طيلة مسيرة البحث، كما أحيي فيه حبه وإخلاصه المتفاني للعمل، وقدرته اللامحدودة على العطاء، طلبت منه العلم فأعطاني العلم والأخلاق معًا، وعلمني كيف أبنِي صرحًا من الإرادة بداخلي.

كما أتقدم بشكري إلى الأستاذ بريهي نور الدين أستاذ بجامعة جيجل على قبوله ترأس لجنة المناقشة، أشكر الأستاذين عضوي لجنة المناقشة : رضا كمال وزهاني فوزية بجامعة جيجل على قبولهما الدعوة وموافقتهما المشاركة كعضويين ممتحنين في لجنة المناقشة.

وأقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث المتواضع سواءً من قريب أو من بعيد.

 قوراس نبيلة

الفهرس

مدخل عام 1

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

| | |
|----|---------------------------------------------------------------|
| 3 | 1.I مقدمة حول الخزفيات |
| 3 | 2.I تعريف الخزفيات..... |
| 4 | 3.I أنواع الخزفيات..... |
| 4 | 1.3.I الخزفيات التقليدية..... |
| 5 | 2.3.I الخزفيات التقنية..... |
| 5 | 4.I بنية الخزفيات وخصائصها العامة..... |
| 5 | 1.4.I الرابطة الكيميائية..... |
| 6 | 2.4.I الخصائص الحرارية والكهربائية..... |
| 7 | 3.4.I الناقلية الحرارية..... |
| 7 | 4.4.I التمدد الحراري..... |
| 8 | 5.4.I الإجهاد الحراري..... |
| 8 | 6.4.I الخصائص الميكانيكية..... |
| 9 | 5.I المواد الصلصالية..... |
| 10 | 6.I الكاولان..... |
| 11 | 1.6.I التركيب الكيميائي..... |
| 11 | 2.6.I البنية البلورية..... |
| 12 | 3.6.I خصائص الكاولان..... |
| 14 | 4.6.I إستعمالاته..... |
| 14 | 5.6.I التحولات الحرارية للكاولان أثناء المعالجة الحرارية..... |
| 15 | 7.I كاربونات الكالسيوم..... |
| 17 | 1.7.I خصائصه..... |
| 18 | 2.7.I ميزات كاربونات الكالسيوم..... |
| 19 | 3.7.I إستعمالاته..... |

| | |
|----|---------------------------------------------|
| 19 | 8.I الأورثيت. |
| 20 | 3.8.I الخصائص الفيزيائية. |
| 20 | 2.8.I الخصائص الكيميائية. |
| 21 | 3.8.I الخصائص الميكانيكية. |
| 22 | 9.I أهم مراحل تحضير قطعة خزفية. |
| 22 | 1.9.I إختيار المسحوق. |
| 22 | 1.1.9.I دراسة المسحوق. |
| 23 | 2.1.9.I تحضير المسحوق. |
| 23 | 3.1.9.I الإضافات العضوية. |
| 23 | 2.9.I التشكيل. |
| 24 | 3.9.I التكتيف. |
| 26 | 10.I بعض تقنيات ودراسة وتحليل المواد. |
| 26 | التمدد الحراري. |

الفصل الثاني

عموميات حول المرشحات

| | |
|----|--------------------------------------------|
| 30 | 1.II مقدمة |
| 31 | 2.II تعريف الترشيح. |
| 31 | 3.II تعريف الشريحة. |
| 32 | 4.II تصنيف الشرائح. |
| 32 | 1.4.II تصنيفها حسب آلية الفصل. |
| 34 | 2.4.II تصنيف الشرائح حسب بنيتها. |
| 36 | 3.4.II تصنيف الشرائح حسب شكلها. |
| 40 | 1.5.II مستويات الترشيح. |
| 42 | 1.1.5.II التقنية الميكرونية. |
| 42 | 2.1.5.II التقنية الميكرونية الدقيقة. |
| 42 | 3.1.5.II التقنية النانومترية. |
| 43 | 4.1.5.II الأسموز العكسي. |

| | |
|----|---------------------------------------------|
| 44 |أنواع الترشيح.6.II |
| 47 |طرق تحضير و دراسة الشرائح الخزفية.7.II |
| 54 |بعض المقادير المميزة للمرشحات.8.II |

الفصل الثالث

دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

| | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 56 |مدخل |
| 56 |1.III الطرق التجريبية المتبعة |
| 56 |1.1.III إنعراج الأشعة السينية |
| 57 |2.1.III التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الحراري الكتلتي (TGA) |
| 57 |3.1.III دراسة بنية العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) |
| 58 |2.III دراسة المواد الأولية |
| 58 |1.2.III الكاولان (DD2) |
| 58 |1.1.2.III التحليل الكيميائي للكاولان (DD2) |
| 60 |2.1.2.III التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية للكاولان (DD2) |
| 60 |3.1.2.III التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلتي (ATG) للكاولان (DD2) |
| 61 |2.2.III كربونات الكالسيوم |
| 61 |1.2.2.III التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO ₃) |
| 62 |2.2.2.III التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم CaCO ₃ |
| 64 |3.2.2.III التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والحراري الكتلتي (ATG) لكربونات الكالسيوم |
| 65 |3.2.III الأنورثيت (CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO) |
| 66 |1 تحضير الأنورثيت إنطلاقاً من مادتي الكاولان و كربونات الكالسيوم |
| 66 |2 التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية للأنورثيت |

الفصل الرابع

دراسة المساند المحضرة من الكاولان DD_2 وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$

| | |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 69 |مقدمة |
| 69 |1.IV تحضير المساند |
| 73 |2.IV دراسة تأثير إضافة كربونات الكالسيوم في خصائص المساند |
| 73 |2.1.IV النسبة الحجمية ومتوسط قطر المسامات |
| 75 |2.2.IV نمط توزيع الفراغات |
| 76 |4.2.IV تحديد الأطوار المشكلة في العينات |
| 78 |3.IV دراسة المساند المحضرة بإستخدام طريقة البثق إنطلاقاً من الكاولان +28% من $CaCO_3$ |
| 78 |1.3.IV قياس النسبة الحجمية للمسامات ومتوسط قطرها |
| 80 |2.3.IV نمط توزيع المسامات |
| 82 |4.IV تحضير ودراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية |
| 82 |1.4.IV إختيار المسند |
| 83 |2.4.IV المادة الأولية |
| 83 |3.4.IV تحضير الشريحة |
| 85 |4.4.IV دراسة الشرائح الميكرونية |
| 85 |1.4.4.IV تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة |
| 86 |2.4.4.IV البنية المجهرية للشريحة |
| 87 |5.IV إختبار النفاذية |
| 88 |1.5.IV دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن |
| 89 |2.5.IV حساب معامل الية k |
| 90 |3.5.IV تطبيقات الشرائح الميكرونية |
| 92 |خلاصة عامة |
| 94 |المراجع |

مدخل عام

تعتبر الصناعة الخزفية من أقدم الصناعات التي عرفها الإنسان القديم، فقد بدأ إستخدامه لها منذ القديم وذلك بتحضير الطين والصلصال مع الماء وتشكيل عجينة متماسكة جيدة سهلة التشكيل ثم توظيفها في صناعة مختلف لوازمه اليومية : كالبيوت والأواني وغيرها. ويعود سبب إكتشافها لها إلى فقره أولاً، ثم توفر المادة الأولية بكثرة وسهولة إستعمالها مع قلة تكلفتها.

لكن هذه الصناعة ظلت محصورة في الجانب التقليدي إلى غاية النصف الثاني من القرن العشرين، أين تنبه العلماء إلى الخصائص الهامة التي تمتلكها الخزفيات ولا تتوفر في المواد الأخرى حتى المعادن. فهي مواد حرارية يمكن إستعمالها في شتى الميادين الصناعة لإمتلاكها درجة إنصهار عالية، وناقلية ضعيفة وإستقرار كيميائي جيد بالإضافة إلى معامل تمدد حراري وثابت عزل كهربائي ضعيفين، مما أهلها كي تستعمل كمواد مبطنة للأفران تصفية المعادن وتكسية الأجهزة الكيميائية وكمساند للدارات الكهربائية.

- إن تطور التكنولوجيا والبحث العلمي أدى إلى تكاثر الصناعات وتنوعها وإنتشار تأثيراتها السلبية وأضرارها في المواد الطبيعية والبيئة بشكل عام. والمقصود هنا هو إرتفاع نسبة النفايات والتي يصب معظمها في البحار والأودية وبالتالي إرتفاع نسبة التلوث. ولمعالجة هذا المشكل برزت المرشحات الخزفية لفصل الجزيئات وتطهير المياه والحفاظ على الثروة المائية.

- سنقوم في هذا البحث بتحضير مرشحات خزفية ويكون الكاولان و كربونات الكالسيوم المادتين الأوليتين المستعملتين في ذلك المتوفرتين بشكل كبير في جميع أنحاء العالم وبالأخص في الجزائر وإستخدامها في التنقية الميكرونية.

- ينقسم هذا البحث إلى أربعة فصول : الفصل الأول عبارة عن مقدمة حول الخزفيات، أما الفصل الثاني فهو عبارة عن عموميات حول المرشحات، الفصل الثالث نتطرق فيه لدراسة وتحليل المواد الأولية المستعملة و الطرق التجريبية المتبعة، أما الفصل الرابع والأخير فيضم دراسة المساند و دراسة وتحضير الشرائح الميكرونية.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

1.I. مقدمة حول الخزفيات

يختص علم السيراميك بدراسة خواص جميع المواد الصلبة الغير عضوية ما عدا المعادن والسبائك، والتي نحصل عليها كمنتجات في درجات حرارية عالية لإستخدامها في تطبيقات مختلفة. يشمل السيراميك المواد المعدنية اللاعضوية المكونة للصخور والأطيان وتكون على شكل أكاسيد. تصنع المنتجات السيراميكية بطريقة تكنولوجيا المساحيق، لذلك تصنيع المواد السيراميكية يبدأ من مساحيقها وليس من منصهراتها، لأن الحصول على منصهر من مادة سيراميكية صعب جدا وذلك لإرتفاع درجة حرارة إنصهار المواد السيراميكية (أكثر من 2000°C في أغلب الأحيان)، ولصعوبة إحتواء المنصهر السيراميكي في قالب درجة حرارة إنصهاره محدودة.

إن كلمة خزف ليست كافية لتحديد مجال واسع من المنتجات والأجسام والتقنيات الخزفية التي تتنوع في أشكالها وبنيتها مثل المواد المتعددة البلورات والمواد ذات البلورة الواحدة والمواد غير البلورية والطبقات السمكية والدقيقة والألياف وغيرها، وأصبحت مجالات إستعمال الخزف والإستفادة منه واسعة ومتعددة نذكر منها : أجزاء الدارات الكهربائية، المرشحات، ذاكرة الحاسوب، الجدران الواقية للمفاعلات النووية، أجزاء شفاة تقاوم الحرارة والتآكل، أدوات القطع، عوازل حرارية، أجزاء صناعية للعظام ومفاصل صناعية وأسنان ومشارط للعمليات الجراحية، شرائح لتتقية الهواء، وفي الصيدلة.

2.I. تعريف الخزفيات

إن الخزف والسيراميك كلمتان مترادفتان تعنيان الصلصال المشكل والمجفف تحت الهواء والمعالج بالحرارة.

تم اشتقاق التسمية الأجنبية لهذه المواد من التسمية اليونانية (Keramikos) ، وهي تشمل المواد اللاعضوية اللامعدنية والمتشكلة بفعل الحرارة. إذن أصل كلمة الخزف يونانية ومعناها: **فخار**. وقد حاول تعريفها عدة باحثين، فمنهم من عرفها أنها علم صناعة وإستعمال مواد غير معدنية وغير عضوية [1] تحتاج إلى معالجة حرارية لتكثيفها وذلك عند درجات حرارة عالية.

إن الخزفيات عبارة عن هالوجينات أو أكاسيد أو نثريدات أو كاربيدات [2] تتكون من طور وحيد أو عدة أطوار (متبلورة أو زجاجية) [3].

3.I أنواع الخزفيات

تتعدد أنواع الخزفيات وتصنف حسب عدة معايير، فحسب ميدان إستعمالها تصنف إلى نوعين وهما الخزفيات التقليدية والخزفيات التقنية.

1.3.I الخزفيات التقليدية

تكون نسبة الصلصال فيها من 20% إلى 100% ونحصل عليها بواسطة المعالجة الحرارية، فهي عبارة عن سيليكات الألومين المستخرجة من المواد الأولية الطبيعية مثل : الفلدسبات، الكاولين، الكوارتز (الرمل)، الصلصال. كما تشمل أيضا الخزفيات الزجاجية مثل:

أ- الخزف الصيني والذي تكون فيه إمتصاصية السوائل بعد المعالجة معدومة أو قليلة جدا ويستخدم في القطع الفنية، قطع الأفران، السلع الصحية.

ب-البورسلان والمكون من الصلصال الصيني ورمل الكوارتز مع الفلدسبات، ويستخدم لأغراض تقنية مثل: كرات المطحنة والعوازل الكهربائية.

إن الخزفيات التقليدية ضعيفة بسبب إحتوائها على المسامات والشقوق بالإضافة إلى معامل مرونة منخفض بسبب نسبة الأطوار الزجاجية.

2.3.I. الخزفيات التقنية

وهي مركبات عالية النقاوة، فهي إما مركبات ثنائية مثل Al_2O_3 و SiO_2 و TiN و Si_3N_4 و SiC أو تفاعل مركبات ثنائية مثل الميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) والكورديريت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) ولها خصائص ميكانيكية وحرارية عالية تحدد بمعاملين أساسيان وهما الصلابة ومدى إنتشار الشقوق الميكرونية واللذان يمنحانها كثافة عالية ومقاومة ميكانيكية كبيرة [4].

4.I. بنية الخزفيات وخصائصها العامة

غالبا ما تكون الخزفيات عبارة عن أكاسيد معدنية [5] وهي كالمعادن تملك بنية قد تكون بلورية أو لا بلورية [4]، وتنقسم بذلك إلى نوعين :

أ- الخزفيات الأيونية: وهي مركبات تتشكل من عنصر معدني وآخر غير معدني مثل $NaCl$ ، $MgCl$

Al_2O_3 يكون هذين العنصرين مختلفين في الشحنة مما ينتج عن ذلك تشكل الرابط الأيونية.

ب- الخزفيات التكافؤية: وهي مركبات تتشكل من عنصرين غير معدنيين كالسيليس والماس والسيلسيوم [4].

1.4.I. الرابطة الكيميائية

هي المسؤولة عن تماسك المواد وتلعب دورا هاما في تحديد بعض خصائصها وتصنيفها. تتميز الخزفيات برابطة ممزوجة بين التساهمية والأيونية وتكون إحداهما غالبية على الأخرى تبعا للفرق في كهروسلبية

العناصر المكونة للمادة. حيث تملك الرابطة التكافئية طاقة كبيرة، وهي المسؤولة عن الصلادة المرتفعة ودرجة الذوبان العالية ومعامل التمدد الحراري الضعيف.

2.4.I الخصائص الحرارية والكهربائية

إن طبيعة الرابطتين التكافئية والأيونية تلغي وجود الإلكترونات الحرة في الخزفيات وبالتالي فإنها عازلة حرارياً، ونتيجة لقوة الرابطة الكيميائية فإن درجة إنصهار بعض الخزفيات تفوق (2000°C) ، ويلخص الجدول (I-I) درجة الإنصهار وكثافة بعض المركبات.

الجدول (I-I): درجة الإنصهار وكثافة بعض المركبات.

| إسم المركب | الصيغة الكيميائية | درجة الإنصهار (°C) | الكثافة (g/cm ³) |
|------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------|
| السيليس | SiO ₂ | 1710 | - |
| أوكسيد الألومين | Al ₂ O ₃ | 2070 | 3,97 |
| أوكسيد الكالسيوم | CaO | 2600 | 3,32 |
| أوكسيد الثيتان | TiO ₂ | 1840 | 4,24 |
| كزوميت الكالسيوم | CaO-CrO ₃ | 2160 | 3,22 |
| ألومين الباريوم | BaO-Al ₂ O ₃ | 2000 | 3,99 |

3.4.I. الناقلية الحرارية

إن الناقلية الحرارية للمواد هي خاصية نقل التدفق الحراري في وحدة السطح [2] وتتعلق بالتركيب الكيميائي للمادة وبنيتها البلورية ودرجة الحرارة والسعة الحرارية (C) وكمية وسرعة الحاملات الحرارية والمسار الحر المتوسط [5]، كما تتأثر أيضا بالحجم الحبيبي وكذلك تركيز الفراغات وتوزيعها في المادة. تملك الخزفيات ذات البنية المركبة من عناصر بسيطة أو ذرات ذات وزن ذري متقارب ناقلية عالية مثل: BeO و SiC. أما الخزفيات ذات البنية المعقدة فناقليتها الحرارية ضعيفة، وتعتبر عازلة حراريا بسبب الغياب الشبه تام للإلكترونات الحرة [5].

4.4.I. التمدد الحراري

إن معرفة حركية التمدد الحراري للمواد تعتبر ذات أهمية كبيرة في الإستعمالات التطبيقية للمواد. وهو ناتج عن مسافة الإهتزازات الذرية للبنية حول مواضع توازنها، والتي تزداد تحت تأثير درجة الحرارة، مما ينتج عنه زيادة في طول و حجم المادة [2]. تعطى عبارة معامل التمدد الخطي α بالعلاقة :

$$\alpha = (\Delta L/L_0)\Delta\theta \quad (k^{-1}) \dots\dots\dots(I-1)$$

حيث L_0 : الطول الابتدائي للمادة .

$\Delta\theta$: الزيادة في درجة الحرارة.

ΔL : إستطالة المادة.

5.4.I. الإجهاد الحراري

الإجهاد الحراري ناتج عن الإجهادات التي تظهر في المادة عند تعرضها للفرق في درجة الحرارة مع الوسط الخارجي، ويمكن تحقيقه بطريقتين [6] :

- تعريض العينة إلى درجة حرارة أقل من درجة حرارتها الأصلية \Leftarrow السطح البارد للعينة يبدأ في التقلص، أما قلب العينة الذي لا يزال ساخنًا يبقى في حالة تمدد ويحد من تقلص السطح .
- تعريض العينة إلى درجة حرارة أكبر من درجة حرارتها الأصلية \Leftarrow قلب العينة متقلصًا أما سطحها الخارجي يبدأ في التمدد.

إن التمدد غير المتجانس لأجزاء العينة يؤدي إلى إعاقة التمدد الحر للجزء الساخن، مما ينتج عنه ظهور إجهادات حرارية، وتكون هذه الإجهادات مرتفعة كلما كانت ناقليّة المادة ضعيفة والتمدد الحراري مرتفعًا [6].

6.4.I. الخصائص الميكانيكية

تتميز الخزفيات بقيم عالية لمعاملات المرونة وتشوهات مرنة محدودة للغالبية مقارنة بالمعادن، حيث أن إجهاد الشد لا يتجاوز (1%) من طول العينة الأصلي، وذلك بسبب قوة رابقتها الكيميائية والتي لا تسمح بإنزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض، إنها إذن مواد قصفة، حيث أن القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها [7] وبالتالي فإن تطبيق إجهاد كافي على عينة خزفية يؤدي إلى كسرها قبل تشوهها. إذن فمجال اللدونة غائب عند درجات الحرارة العادية بالنسبة لهذه المواد. كما تتميز بقيم ضعيفة للكتلة الحجمية ولمعامل الصلابة والذي يصف مدى مقاومة المادة لانتشار الشقوق عند إنهيار العينة.

تتأثر الخصائص الميكانيكية للخزفيات بصورة كبيرة بطرق تحضيرها وتركيبها الكيميائي وبنيتها المجهرية، إذ أنها تحتوي ككل المواد على جملة من العيوب ناتجة عن عملية التحضير. إن تركيز الإجهاد حول هذه العيوب يمكنه من تجاوز القيمة اللازمة لكسر الرابطة مما يؤدي إلى تشققات كثيرة. ويمكن زيادة مقاومة الخزفيات بعدة طرق أهمها :

- الرفع من صلادة الخزفيات بالتحكم في بنيتها المجهرية والرفع من نقاوتها.
- التخفيض من حجم العيوب وتركيزها وذلك بمراقبة طرق التحضير والتخفيض من حجم الحبيبات بالسحق الجيد، إذ كلما كان الحجم الحبيبي صغيرا كلما كانت مقاومة المادة الخزفية أعلى [4].
- كما أن وجود طور سائل أو أطوار ضعيفة التبلور داخل الطور الأم يؤثر على الخزفيات وخاصة في مجال درجات الحرارة (800°C - 1000°C) [2]، إذ يمكن للتركيب الكيميائي لهذه الأطوار الثانوية تشكيل تفاعل أوتكتيكي عند درجات حرارة منخفضة وظهور طور سائل مما يؤدي إلى تحول طبيعة التشوه من تشوه مرن إلى إنسياب لزج [6].

5.I. المواد الصلصالية

يطلق الغضار أو الصلصال على المواد الأولية للخزف، وهو غني بالسيليس (SiO_2) والألومين (Al_2O_3)، يعد عمودا هاما في ميدان البناء والخزف الصحي والصناعة الصيدلانية لكون معظم الخزفيات يتم الحصول عليها من سيليكات الألومين. غالبا ما يتكون الغضار من خليط كبير لمجموعة من المواد ذات أبعاد حبيبية مختلفة و خواص فيزيائية و كيميائية مختلفة، فإختيار المادة يتوقف على خصائصها وسلوكها أثناء عملية التصنيع.

كما يطلق إسم الغضار(الصلصال) على أحد أنواع الصخور الرسوبية [8] وكأي صخر يتكون الغضار من عناصر مختلفة بنسب مختلفة. حجم حبيباته صغير حيث يقل قطرها عن 1/200 من المليمتر [9,8] ما يجعلها سهلة التشكيل بعد إضافة قدر يسير من الماء لها وهناك عدة أنواع من الغضار نذكر منها :

الغضار الكاوليني الذي يتكون أساسا من الكاولينيت ومركبات أخرى متواجدة معها كالسيليس (على شكل كوارتز)، والذي يؤثر كثيرا على الخصائص الريولوجية للكاولينيت. كما يمكنه التفاعل مع العناصر الأخرى أثناء المعالجة الحرارية. هذا التفاعل يخص الحبيبات الدقيقة. يتم تصنيف الغضار الكاوليني واستخدامه حسب نسبة الألومين المحتواة فيه فمثلا: عندما تفوق نسبة الألومين في الغضار(40%) يستخدم لصناعة المواد الحرارية، أما إذا كانت أقل من (30%) فيستخدم في باقي الصناعات الأخرى (الأواني الفخارية والخزف الصحي...الخ).

6.I. الكاولان (الكاولينيت)

يطلق مصطلح الكاولان على مجموعة كبيرة من المعادن الصفائحية تتكون أصلا من سيليكات الألومين، ويسمى علميا الكاولينيت Kaolinite ، وقد تعددت الأسماء التجارية التي يندرج تحتها الكاولين منها الطين الصيني أو الكاولين غير البلاستيكي والأكثر نقاوة وبياضا، والطين اللدن أو الطين الصلصالي البلاستيكي. يعود إسم كاولان نسبة إلى جبل كاولينج الموجود في جيانغشي بالصين وتعني التل العالي .

يعتبر الكاولان من أكثر المواد الأولية إنتشارا في العالم، تأخذ اللون الأبيض وقد يكون لونها رماديا إذا إحتوى على شوائب (مثل أكاسيد الحديد والتيتان). وهو من أشد أنواع الطين مقاومة للحرارة ذو درجة إنصهار عالية، في حدود (1800°C) في الحالة النقية وتقل عن ذلك إذا وجدت معه مواد أخرى كالميكافولوسبات، وظهور الطور السائل أثناء المعالجة الحرارية عند درجات منخفضة.

تتواجد الكاولينيت في الطبيعة على هيئة قشور أو ألياف رقيقة وصغيرة جدا معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد عادة على هيئة كتل طينية الشكل إما أن تكون متماسكة أو هشّة [8]. تعتبر الكاولينيت من أهم مكونات الغضار، وهي ثانوية النشأة حيث تنتج من تحلل سيليكات الألومنيوم، كما تتواجد في التربة مختلطة مع الكوارتز [10].

1.6.1. التركيب الكيميائي

إن الصيغة الكيميائية للكاولينيت هي : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [10,2] وهذا ما يوافق النسب الوزنية التالية، 46,6% وزنا من (Al_2O_3) و 13,9% وزنا من (SiO_2) و 39,5% وزنا من (H_2O) . وتتغير هذه النسب باختلاف درجة نقاوة الكاولين، حيث أن الكاولين الجيد يحتوي على نسبة من (Al_2O_3) تقدر بـ 45,5% وزنا، لكنها نادرة الوجود في الطبيعة لإحتوائها على شوائب مختلفة مثل : MgO ، TiO_2 ، K_2O ، MnO ، Fe_2O_3 ، بالإضافة إلى المواد العضوية. إن خروج الماء وإحتراق المواد العضوية وتفكك بعض المواد الداخلة في تركيب الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية يجعل نسبة الضياع الكتلي مرتفعة.

2.6.1. البنية البلورية

إن الجزء المتبلور من الكاولين يسمى الكاولينيت، حيث يتواجد في الطبيعة على شكل صفائح (أو عصي) رقيقة سمكها حوالي $(2\mu m)$ وقطرها بعض الميكرونات، شكلها شبه سداسي مشكلة من تتابع لطبقات رباعية وثلاثية [11] كما في الشكل (1-I).

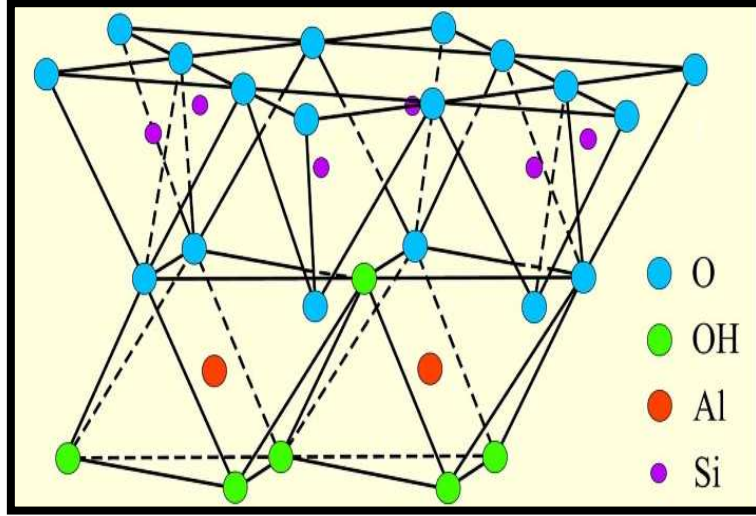
إن التحليل بواسطة الأشعة السينية للكاولين النقي يدل على وجود ترتيب طويل المدى و بنية بلورية محدودة للكاولان، حيث تتبلور هذه الأخيرة في نظام ثلاثي الميل أبعاد خليته الأولية هي :

$$a = 5.119 \text{ \AA} \quad b = 8.932 \text{ \AA} \quad c = 7.391 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91.6^\circ$$

$$\beta = 10^\circ$$

$$\gamma = 89.9^\circ$$



الشكل (1-I): البنية البلورية للكاولان.

3.6.I. خصائص الكاولان

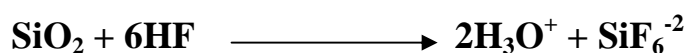
تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من مقاومة للشد والثني، كما أن لها معامل تمدد حراري ضعيف وناقلية حرارية منخفضة، وهو أشد أنواع الطين مقاومة للحرارة (مقاومة لدرجات الحرارة العالية)، حيث يمكن إستعمالها عند درجات حرارة تجاوز (1300°C) [12]، كما أنها من المواد المقاومة للإجهاد الحراري بصفة جيدة. ويلخص الجدول (2-I) بعض خصائص الكاولين.

الجدول (2-I) : بعض خصائص الكاولين.

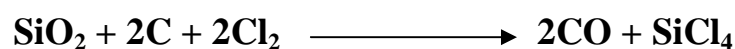
| المرجع | القيمة | الخاصية |
|--------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| [8,11] | 2.63 . 2.6 | [8,11] الكتلة الحجمية (g / cm ³) |
| [8] | 2.5 . 2 | الصلادة [8] |
| [12] | (5 . 7) . 10 ⁶ | معامل التمدد الخطي (K ⁻¹)(700°C°-20) |
| [12] | (4 . 5) . 10 ³ | الناقلية الحرارية (cal /cm.s.°C) |
| [12] | تتجاوز : 1300 °C لتصل 1700°C | درجة حرارة الإستعمال (°C) |
| [12] | 210 . 50 | مقاومة الشد (kg / cm ²) (مقاومة الشد (kg / cm ²) |
| [12] | 4220 . 1050 | [12] مقاومة الإنضغاط (kg/cm ²) |
| | 258 | الوزن المولي (g) |

ويعتبر الكاولان مركب خامل كيميائيا ولا تؤثر عليه الأحماض عدا حمض الفلور (HF) الذي يتفاعل مع

السيليس (SiO₂) وفق المعادلة التالية :



كما يتأثر أوكسيد السيليكون بالكلور وهذا عند درجات الحرارة العالية بفضل الفعل المرافق للكربون

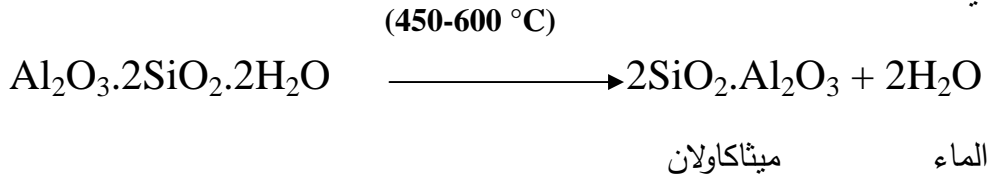


4.6.I. إستعمالاته

تتعدد مجالات إستعماله حيث يدخل في الصيدلة وصناعة السيراميك والإسمنت ومواد صناعة الورق والدهانات. كما يستعمل كمنشط لاختبار تخرت البلازما في إختبارات بيولوجية معينة (تنشيط تجلط الدم)، كما يستخدم لعلاج بعض الإضطرابات في الجهاز الهضمي... الخ.

5.6.I. التحولات الحرارية للكاولين أثناء المعالجة الحرارية

أثناء المعالجة الحرارية عند الضغط الجوي لمادة الكاولان فإنه تطراً عليه عدة تحولات حرارية حيث يظهر أول تحول في المجال (450°C - 600°C) [10] و هو تفاعل ماص للحرارة و يعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت و تحولها إلى مركب جديد يعرف بالميتاكاولان (Al₂O₃.2SiO₂) [10,7] وفق المعادلة التالية :



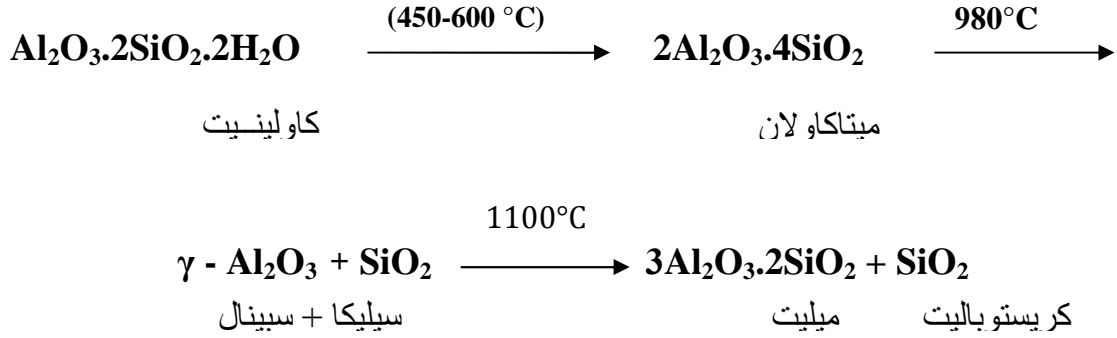
إن خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان يصحبه تقلص سريع في بنيته.

يظهر التحول الثاني في حدود (980 °C) وهو تفاعل ناشر للحرارة، يعد نقطة خلاف العديد من الباحثين الذين إهتموا وتطرقوا لدراسته، فمنهم من رجح تشكل الألومين (γ-Al₂O₃) صنف طور سببينا [12,11]، بينما يرجح آخرون تشكل الميليت الرباعي [15 - 18] وهناك من إقترح وجود طورين هما الميليت والسببينا [16,15].

أما في المجال [1100°C - 1200°C] فيحدث فيه تحول عبارة عن تفاعل ناشر للحرارة، حيث يتشكل مركب الميليت (3Al₂O₃.2SiO₂) [19,10,7]. ويمكنه التشكل قبل هذا المجال الحراري وذلك حسب

نسبة الألومين المحتواة في الكاولان و درجة نقاوته [20,10]. كما تتحول بنية الميليت بإرتفاع درجة الحرارة من رباعية إلى معينة مستقيمة [21] وتتبلور السيليكا الحرة على شكل كريستوباليت.

مما سبق يمكن أن نلخص سلسلة التحولات السابقة في المخطط التالي:



7.I. كاربونات الكالسيوم

توجد على شكل صخور في جميع أنحاء العالم بما فيها الجزائر، لونها أبيض إذا كانت نقية الشكل (I-2) وصيغتها الكيميائية CaCO_3 ، وزنها المولي يقدر ب $M=100,1\text{g}$ و كتلتها الحجمية النظرية تقدر ب $\rho= 2,71\text{g}/\text{Cm}^3$ [22]. كما أن درجة نقاوة CaCO_3 الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل نسبة نقاوتها إلى أكثر من 98% أما النسبة المتبقية (2%) فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل Al_2O_3 و Fe_2O_3 و SiO_2 [24,22] ، كما يمكن أن تحتوي على كاربونات المغنيزيوم MgCO_3 ، كل هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم، كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [25]. ويوضح الجدول (I-3) نسب الشوائب المختلفة التي تحتويها كاربونات الكالسيوم المتواجدة في بعض المناطق من العالم.

الجدول (3-I): التركيز الكتلي (%) للشوائب المتواجدة في عينات كربونات الكالسيوم

المأخوذة من بعض المناطق في العالم [26,24].

| الشوائب | فرجينيا | بنسلفانيا | الهند |
|--------------------------------|---------|-----------|-------|
| Fe ₂ O ₃ | 0.15 | 0.06 | 0.08 |
| MgO | 0.45 | 0.46 | 0.59 |
| SiO ₂ | 0.52 | 0.42 | 0.70 |
| Al ₂ O ₃ | 0.17 | 0.13 | 0.68 |

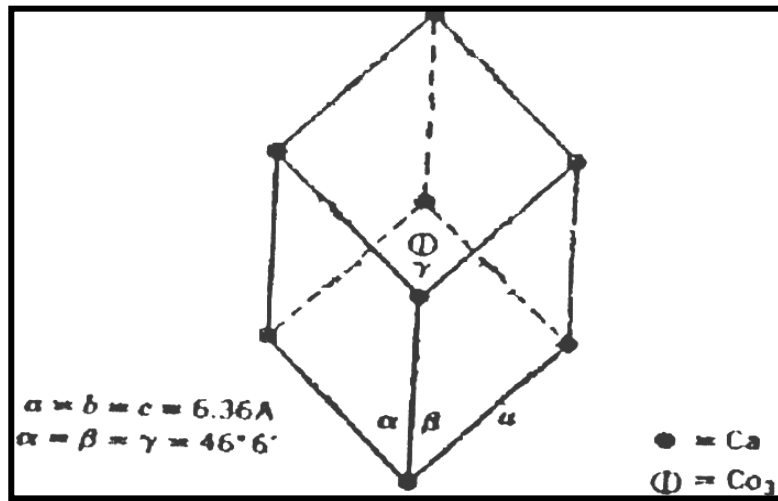


الشكل (I-2): عينة من كربونات الكالسيوم.

خصائصه

الخصائص الفيزيائية

البنية البلورية: تملك كربونات الكالسيوم بنية سداسية موشورية (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف) [24]، حيث تتوزع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح، وجزيئات (CO_3) بمركزه، حسب الشكل (3-I).

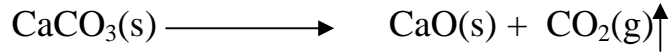


الشكل (3-I) : بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم [24].

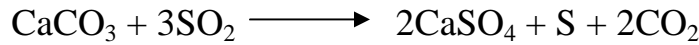
إن كثافة كربونات الكالسيوم لا يمكن لها أن تساوي الكثافة النظرية وذلك لتواجد فراغات بها بين وداخل الحبيبات ناتجة عن تكوينها الأولي. نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها، وهي عادة تتجاوز (20%) ولا تقل عن (0.3%) من الحجم الكلي [24,22].

الخصائص الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركب غير نشيط كيميائياً، لذلك فإستعمالته الفيزيائية أكثر من إستعمالته الكيميائية ، ومن أهم خصائصها تفككها بإرتفاع درجة الحرارة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية :



كما تتفاعل بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وملحاً مع إنتشار درجة الحرارة، وتتفاعل مع أكسيد الكبريت في درجات حرارة عالية نسبياً ($T \geq 95^\circ\text{C}$) لتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وفق المعادلة :



الخصائص الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية عالية، حيث تتراوح مقاومتها ما بين 80 و 190MN/m^2 [27]، أما قساوتها فتتراوح ما بين 3 و 4 على سلم (Moh's)، بالإضافة إلى أنها تملك مقاومة جيدة للإجهاد الحراري ، فمعامل تمددها ضئيل جداً وهذا لغاية درجة حرارة تساوي $T = 300^\circ\text{C}$ ، حيث يقدر بحوالي : ($5.10^{-6} \text{ m}/^\circ\text{C}$) [27]، ومعامل يونغ يتراوح ما بين ($2,2.10^4$ و $8,48.10^4 \text{ N/m}^2$) . (

1.7.I. ميزات كاربونات الكالسيوم

- صلب من النوع المسامي و لكن غير مضغوط .
- عديم الرائحة.
- درجة تفككه تتراوح ما بين ($700^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$).
- غير قابل للإشتعال.

- الوزن الجزيئي (الكتلة المولية) يقدر بـ : 100.09 g / mol .
- ذوبانية ضعيفة في الماء النقي.

I.2.7. إستعمالاته

تتعدد مجالات إستعمال كربونات الكالسيوم حيث نذكر منها :

- يستعمل في صناعة الورق لملأ الفجوات المتواجدة بين ألياف السيليلوز وترقيد الورق.
- صناعة الزجاج و السيراميك.
- المطاط و غراء الموكيت.
- العلف و المنتجات الفلاحية.
- البلاستيك.

- الدهان : حيث تسمح كربونات الكالسيوم بتخفيض نسبة أكسيد التيتان الضرورية.

- في الصيدلة : حيث تستعمل كمنشط لصناعة الأقرص المسهلة للهضم وفي صناعة عجائن الأسنان.

I.8. الأنورثيت

الأنورثيت مركب فلدسباتي، مكون من سليكات الألومنيوم والكالسيوم (أي من سلسلة البلاجيوكلاس

Plagioclase) [28]. وهو مركب نادر طبيعياً، تم اكتشافه سنة 1823م من طرف العالم **Rose**

بضواحي مدينة نابل الإيطالية [29].

إشتق إسمه من الكلمة اليونانية Anorthose [29]، والتي تعني مائل (Oblique) وهي تشير إلى

نظامه البلوري ثلاثي الميل (Triclinique). وصيغته الكيميائية من الشكل $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (يميل لونه

عادة إلى الأبيض أو الرمادي، ويشكل صناعياً عن طريق خلط وسحق مواد ألوموسليكاتية ومركبات

كالسبومية مثل: كربونات الكالسيوم أو هيدروكسيد الكالسيوم أو أكسيد الكالسيوم، ويستعمل الأنورثيت في الصناعات الكهربائية كالعوازل والإلكترونية كمساند للدارات التكاملية ، الصيغة الكيميائية للأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ويكون محصور في ميدان محدود بخمسة نقاط تحول أوتكتيكي، أين تتغير درجة الحرارة بين (1170°C و 1512°C) [30].



الشكل (I-4) : عينة من مركب الأنورثيت.

1.8.I. الخصائص الفيزيائية

* البنية البلورية

يكتسي الأنورثيت بنية بلورية ثلاثية الميل أو سداسية [31]، وقد تبين وجود نوعان فلدسباتيان من الأنورثيت، لكل منهما ثابت شبكة C يساوي 14°A ، الأولى ذات خلية بسيطة (p) والأخرى ذات خلية ممرزة الجسم (I) لها نفس الأبعاد تقريبا.

الأنورثيت P له الثوابت الشبكية التالية [30] :

$$a = 8.177 \text{ \AA}, b = 12.377 \text{ \AA}, c = 14.476 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 91.22^\circ, \beta = 115.85^\circ, \alpha = 93.17^\circ$$

تحتوي خلية الشبكة (p) على ثمان جزيئات ذات التركيبة (CaAl₂Si₂O₈)، أي ستة عشرة مواقع رباعية الوجوه متميزة عن بعضها البعض بلورياً. يكون متوسط البعد بين مركز المجسم الرباعي وذرات الأوكسجين (T-O) مساوياً تقريباً (1.614 Å) في ثمانية مواقع رباعية ومشغولة بذرات السليسيوم (Si)، أما في الثمانية المتبقية يكون متوسط البعد (T-O) مساوياً (1.749 Å) ويكون مشغولاً بذرات الألومنيوم (Al). بينما تتوزع ذرات الكالسيوم على فراغات غير منتظمة محصورة بين عشر ذرات من الأوكسجين، أين السبعة الأقرب جوار يتواجد على بعد (2.5 Å).

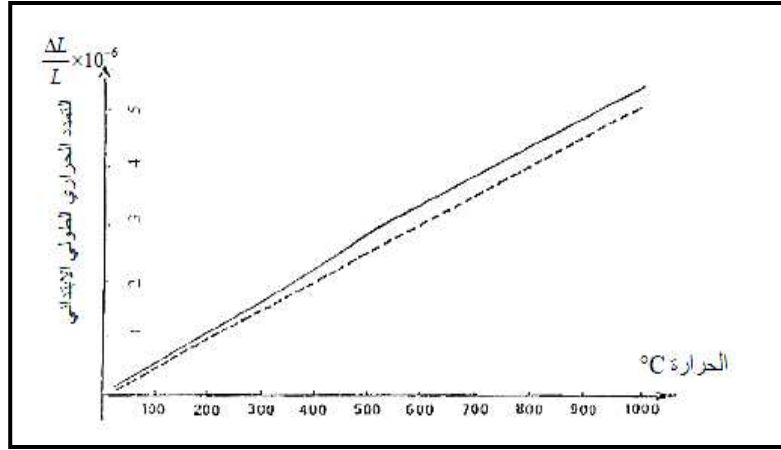
2.8.I. الخصائص الكيميائية

الصيغة الكيميائية للأنورثيت تكون من الشكل (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) [31]، وهذا ما يوافق النسب الوزنية التالية: (20.16%) وزناً من (CaO) و(43.19%) وزناً من (SiO₂) و(36.65%) وزناً من (Al₂O₃). كما يمكن أن تأخذ ذرات الصوديوم مكان ذرات الكالسيوم على أن لا تتجاوز (10%) وهو مركب مستقر كيميائياً.

3.8.I. الخصائص الميكانيكية

إن أهم الخصائص التي يمتاز بها الأنورثيت هي الصلادة العالية التي تقدر بحوالي 6GPa، كما تتراوح كثافته من (2.74g/cm³) حتى (2.76g/cm³) [30]. كما يمتاز بمقاومة جيدة للإجهاد الحراري، أي معامل تمدد حراري ضعيف حيث تتراوح قيمته بين 4.5×10⁻⁶/°C و 6.5×10⁻⁶/°C. الشكل (5-I)،

وثابت عزل كهربائي صغير ومقاومة جيدة لتزحف. جميع هذه الخصائص تؤهل مركب الأنورثيت إلى استخدامه في الصناعات الكهربائية و الإلكترونية [32].



الشكل (5-I): منحنى التمدد الحراري [31].

9.I. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

1.9.I. إختيار المسحوق

تعد عملية إختيار وتحضير مسحوق المادة الأولية أهم مرحلة. فخصائص المسحوق ومميزاته تتحكم كثيرا في خصائص القطعة الخزفية النهائية [33].

1.1.9.I. دراسة المسحوق

ترتكز دراسة المساحيق على دراسة الخصائص الفيزيائية أو الميكانيكية أو الكيميائية ، و تشمل هذه الدراسة مثلا قياس كثافة وأبعاد الحبيبات وقياس السطح النوعي وتركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية.... الخ ، وذلك حسب الهدف المنشود ومجال إستخدام هذه المساحيق.

2.1.9.I. تحضير المسحوق

لتحضير قطعة خزفية يمكن إستعمال مسحوق المادة الأولية بأشكاله المتعددة، جاف أو عجينة أو خايط مائي على شكل محلول معلق [33].

3.1.9.I. الإضافات العضوية

تعد إضافة المواد العضوية خطوة ضرورية في بعض الأحيان ان لم نقل في معظمها، فمنها ما تعمل على ربط الجزيئات ببعضها البعض وهي المواد الرابطة ، ومنها ما تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية ، ويطلق عليها بالملدنات [33]. هذه الإضافات يتم التخلص منها خلال المعالجة الحرارية قبل بدأ عملية التلييد و إنغلاق الفراغات تجنباً لزيادة ضغط الغازات داخل الفجوات المسببة للعيوب، وتقيد هذه الإضافات بنسب حدية [34]. و نذكر من بين المواد الرابطة مادة بوليڤينيل ألكول (poly vinyl alcohol) وهي إضافات تستعمل بكثرة مع الألومين [19].

2.9.I. التشكيل

وهو إعطاء مسحوق المادة الأولية الشكل النهائي للقطعة، هذه الخطوة مهمة جداً، وهناك عدة طرق لإعطاء القطعة الخزفية شكلاً نهائياً نذكر منها :

- طريقة الكبس الجاف أحادي المحور وهي طريقة اقتصادية لكنها محدودة وهذا راجع لمحدودية الأشكال التي يمكن تحضيرها.

- طريقة الكبس الهيدروستاتيكي في قوالب كتومة للحصول على أشكال معقدة في بعدين أو ثلاثة أبعاد.

- طريقة البثق أو الإستخراج : يتم كبس العجينة الخزفية و إستخراجها من القالب على شكلها النهائي، وهي طريقة كثيرة الإستعمال.

- طريقة الصب : يتم صب الخليط (مسحوق + ماء + عضويات) في قالب مسامي له شكل العينة المراد تحضيرها ، يعمل على إمتصاص الماء من المزيج حتى يجف ليتم إستخراجه بعد ذلك وهي تقنية شائعة الإستعمال.

3.9.I. التكتيف

1. إزالة المواد العضوية

وهي أول خطوة في عملية التكتيف حيث يتم ذلك عن طريق المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أعلى من درجة احتراق المواد العضوية وهي قد تصل الى 600°C والتي يمكن تحديدها بالاستعانة بالتحليل الكتلي. هذه الإضافات يجب التخلص منها قبل إنغلاق الفجوات [33].

2. التلييد

وهو آخر مرحلة في عملية تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة ومتشعبة، ليس من السهل إعطاء مفهوم دقيق للتلييد ولكن يمكن إعتباره العملية التي تسمح بواسطة المعالجة الحرارية بتطور جملة من الحبيبات في غياب أو تحت تأثير ضغط خارجي بحيث تغير من بعض أو كل خصائص هذه الجملة في إتجاه خفض الطاقة الحرة الكلية للجملة وإلغاء الفجوات [36]. وقد تم إختيار الفجوات كمقدار لوصف تطورات هذه الظاهرة لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات (مفتوحة أو مغلقة) ونسبتها داخل المادة [37].

إن تغير أبعاد المادة خلال عملية التلييد يتعلق بعدة عوامل منها طبيعة المادة وأبعاد وشكل حبيباتها ووجود الطور السائل وشروط التلييد من ضغط ودرجة الحرارة وزمن المعالجة... الخ.

لذلك يمكن تعريف هذه الظاهرة على أنها عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [37].

تتعدد طرق التلييد وتتنوع، نذكر منها : التلييد الطبيعي، التلييد تحت تأثير ضغط خارجي، التلييد بوجود تفاعلات.

تشمل عملية التلييد ثلاث مراحل أساسية ، مقسمة بناءً على التغيرات الهندسية الحاصلة أثناء التطور المجهرى لجملة الحبيبات حتى تصبح جسماً مكثفاً متعدد البلورات [38] .
وهي : تشكل العنق ،التكثيف ونمو الحبيبات ، تشكل الفراغات المغلقة.

أثناء عملية التلييد يمكن الأخذ بعين الإعتبار الظواهر التالية :

* زيادة الإلتحام بين الحبيبات المكونة للجملة و الإلتصاقها ببعضها البعض.

* تكثيف المادة والإلغاء التدريجي للفجوات.

* ضرورة توفير الطاقة الكافية لتطوير الجملة.

* إمكانية تطبيق ضغط خارجي.

* إحتمال ذوبان أحد الأطوار المكونة للجملة وتحوله إلى طور سائل.

10.I. بعض تقنيات دراسة و تحليل المواد

توجد عدة تقنيات تستعمل لدراسة وتحليل المواد نذكر منها التحليل بواسطة الاشعة السينية والتحليل الحراري والذي سيتم تعريفهما لاحقا في الفصل الخاص بالطرق التجريبية المتبعة والتمدد الحراري.

التمدد الحراري

عندما تتغير درجة حرارة مادة ما، فإن الطاقة المخزنة في الروابط الجزيئية بين ذراتها تتغير. عندما تزداد الطاقة المخزنة، يزداد طول الروابط الجزيئية و بالتالي فإن المواد الصلبة عادة تتمدد عند تسخينها وتقلص عند تبريدها.

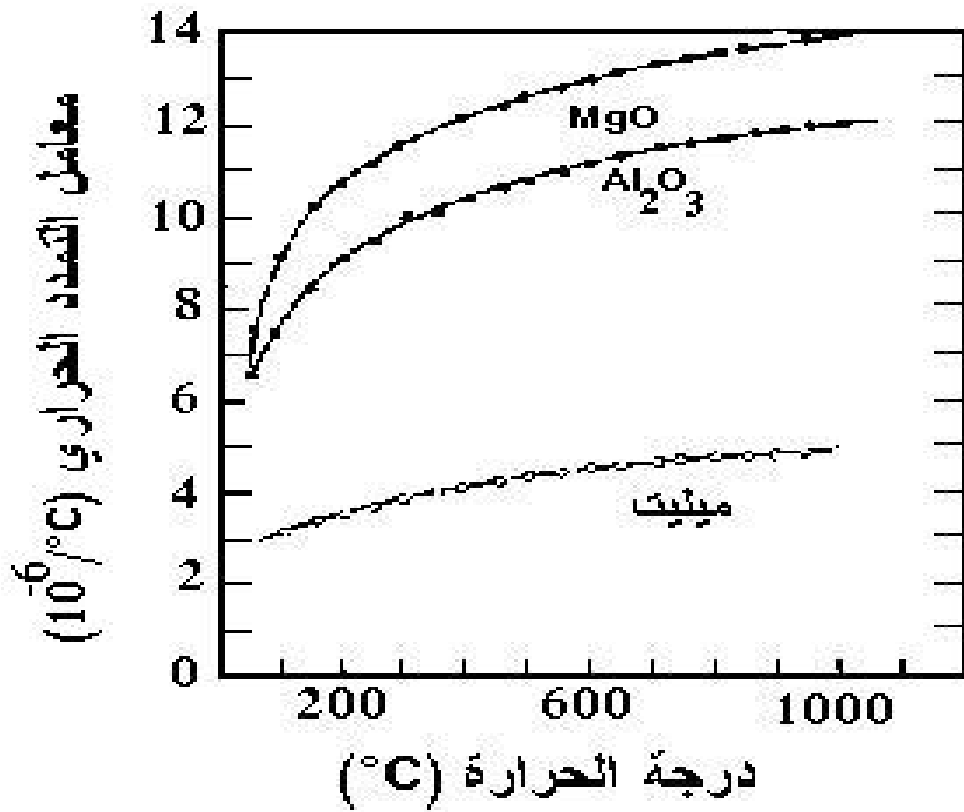
يطلق على الإستجابة بتغير الأبعاد عند تغير درجة الحرارة بإسم التمدد الحراري، وتقاس هذه العلاقة بمعامل التمدد الحراري .

عند درجات الحرارة العالية تتذبذب الذرات حول موضع توازنها في البلورة وتبلغ سعة الذبذبة ما يقارب m 10^{-11} ، ويتردد يصل إلى $f=1013$ Hz، تكون المسافة الفاصلة بين الذرات من رتبة 10^{-10} m. إن هذه المسافة تزداد بزيادة درجة الحرارة نتيجة لإزدياد سعة الذبذبة ويتجمع هذه الزيادات بين ذرات المادة ينتج عنه تمدد ملحوظ بزيادة درجة الحرارة.

يتعلق التمدد الحراري بالبنية الداخلية للمادة وهي المسؤولة عن ارتفاع قيمة معامل التمدد الحراري، ويختلف هذا الأخير بالنسبة للبلورات غير المتناظرة باختلاف المحور البلوري، ونذكر على سبيل المثال أن التمدد الحراري لعينة أحادية البلورة يزداد عند درجات الحرارة المنخفضة، يستقر ويثبت بعدها وذلك عند درجة حرارة ديباي. وهذه الزيادة سببها العيوب والتي تزداد هي الأخرى مع تزايد درجة الحرارة.

الجدول (4-I) : معامل التمدد الحراري لبعض البلورات غير متناظرة ($\alpha_L \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

| البلورة | عموديا على المحور C | موازيا للمحور C |
|----------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| Al_2O_3 | 8,3 | 9,0 |
| Al_2TiO_5 | -2,6 | 11,5 |
| $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | 4,5 | 5,7 |
| TiO_2 | 6,8 | 8,3 |
| ZrSiO_4 | 3,7 | 6,2 |
| CaCO_3 | -6 | 25 |



الشكل (6-I): معامل التمدد الخطي لبعض الأكاسيد الخزفية ($\alpha_L \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

الفصل الثاني

عموميات حول المرشحات

1.II. مقدمة

يعد التلوث البيئي أخطر كارثة يواجهها الإنسان، فالتلوث يعني تدهور بيئة نتيجة لحدوث خلل في توافق العناصر لها بحيث تفقد قدرتها على أداء دورها الطبيعي، والتلوث يمكن أن يتخذ شكل المواد الكيميائية أو الطاقة مثل الحرارة والطاقة الضوئية. ولتفادي هذا التلوث إجتهد الباحثون في إيجاد حلول لمعالجته والمحافظة على عناصر الطبيعة الضرورية لإستمرارية الحياة والتي من أهمها عنصر الماء. وبصدد معالجة المياه أي تصفيتها وتنقيتها وتحليتها إستخدمت أنظمة المعالجة الغشائية كالمرشحات، غير أن التحسينات التي أدخلت على تكنولوجيا الأغشية جعلتها خيارا مطلوبيا لإزالة الكائنات الدقيقة والجسيمات العالقة والمواد العضوية الطبيعية التي تعطي الماء مذاقا عفنا وتعكر صفاءه.

تعتبر الأغشية (Membranes) جزءا هاما من التكنولوجيات الحديثة، فهي تلعب دورا فعالا في ميدان معالجة المياه الملوثة و تصفيتها لإنتاج مياه الشرب، حيث كان من الصعب إستغلال مياه المحيطات لأسباب اقتصادية وتقنية لكن بفضل هذه التقنيات الحديثة فتحت آفاق جديدة في إستغلال مصادر المياه [41،40].

وبمجرد وصول الباحثين إلى هذا الحل في المعالجة إلا وعارضهم مشكل آخر ألا وهو إنسداد المسامات لهذه المرشحات أثناء عملية الترشيح والذي يعمل على التقليل من القدرة الإنتاجية لها ويرفع من تكاليف الطاقة وعمليات التنظيف.

ولذا تكاثفت جهود الباحثين وكثر إهتمامهم حول كيفية تفاعل الأغشية مع مختلف أنواع المياه وكذلك نمط الجريان، فنمط الترشيح المباشر (الجهي) أعطى مردودا ضئيلا مقارنة بنمط الترشيح المماسي والذي يعتبر كحل لتجنب إنسداد فراغات (مسامات) الشرائح.

ستتركز دراستنا في هذا الفصل حول تصنيف الشرائح (الأغشية) وتطبيقاتها في مجال تنقية المياه ومبدأ عملها ومختلف أشكالها وكذا بعض خواصها.

2.II. تعريف الترشيح

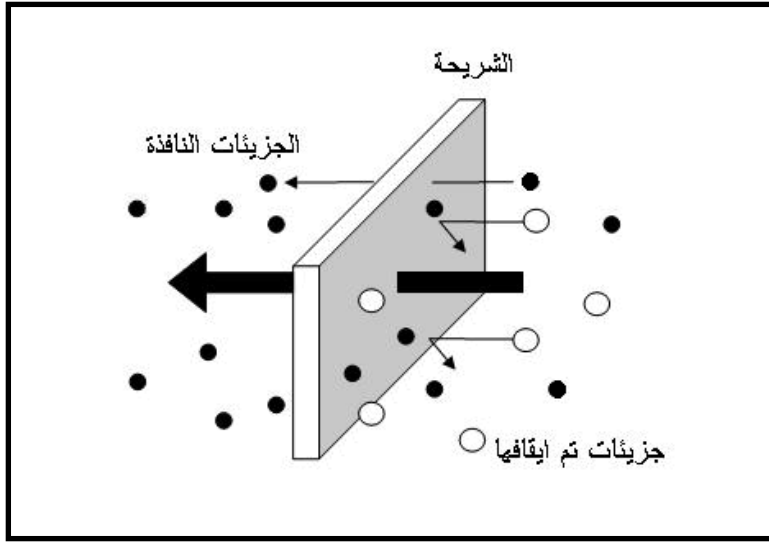
الترشيح (Filtration) هو إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ (طبقة رقيقة) أو طبقة ذات مسامات صغيرة [42]. وتدخل هذه التقنية في عدة تطبيقات أهمها : الصناعة الكيميائية (كصناعة حمض الكبريت وماءات الصوديوم وغيرها)، معالجة المياه، صناعة الأغذية و صناعة المشروبات،... الخ .

ومن وراء هذا الترشيح هدف رئيسي ألا وهو الحصول على نقاوة المياه والسوائل المختلفة وذلك خلال زمن قصير وجهد قليل وبكلفة منخفضة و معقولة.

3.II. تعريف الشريحة (الأغشية)

يصف مصطلح الشريحة (الغشاء الرقيق) طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة، تكون رقيقة جدا لا يتجاوز سمكها بضع ميكرونات، قد تكون عضوية أو غير عضوية [معدنية أو خزفية] تسمح بتمرير أو إيقاف جزيئات منحلة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة [41] (الشكل II-1).

وهذا يعني أنه يجب أن تكون هذه الأغشية من مادة قادرة على فصل الملوثات المبنية على خصائص مثل الحجم والشحنة وتمرير المياه عبر الغشاء.



الشكل (1-II) : رسم توضيحي لشريحة [2].

4.II. تصنيف الشرائح

تتعلق كفاءة الترشيح الغشائي بنوعية الغشاء وشكله، فمنه ما يصنع على هيئة صفائح ومنه ما يصنع على شكل أنابيب وغيرها من الأشكال كما يمكن أن تصنع من مواد مختلفة.

يمكن تصنيف الأغشية (الشرائح الرقيقة) حسب عدة خصائص كآلية الفصل فيها أو الشكل أو الطبيعة الكيميائية أو البنية.

1.4.II تصنيفها حسب آلية الفصل

تؤثر على عملية الترشيح باستخدام الشرائح عدة عوامل نذكر منها تصادم الجزيئات مع جدران مسامات الشريحة و الانتشار داخل مادة الشريحة أو مسامات الشريحة والقوى السطحية الجاذبة أو الدافعة خاصة قوى التدافع الكهربائي وغيرها [40].

في هذه الحالة يستخدم الترشيح المماسي بدلا من الترشيح المباشر، حيث أن السائل يسري موازيا للشريحة ولا تتشكل طبقة الترسبات عليها.

1.1.4.II. الأغشية المسامية (الشرايح المسامية)

عبارة عن طبقة رقيقة مسامية وظيفتها هي تمرير بعض الجزيئات ذات أحجام وكتل مختلفة ومنع أو إيقاف البعض الآخر من المرور كالملوثات والشوائب.

هذا النوع من الأغشية عبارة عن أوساط مرشحة دورها القيام بعملية فصل إنتقائية وذلك تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج في التركيز أو الجهد... الخ.

تستخدم الأغشية المسامية في عدة قطاعات من بينها : الصيدلة، معالجة المياه، الصناعات الغذائية، الكيمياء و البيولوجيا... الخ.

أما تصنيفها فيكون حسب قطر مساماتها [25،40،41].

- شرايح التنقية الميكرونية (Microfiltration (MF)) قطر مساماتها $0.1 \leq \Phi \leq 10 \mu m$.
- شرايح التنقية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration (UF)) قطر مساماتها $0.01 \leq \Phi \leq 0.1 \mu m$.
- شرايح التقنية النانومترية (Nanofiltration (NF)) قطر مساماتها Φ من رتبة النانومتر.
- أما الترشيح العادي أو التقليدي فيكون قطر مساماته $\Phi > 10 \mu m$.

2.1.4.II. الأغشية الكثيفة

ونعني بالشرائح الكثيفة غياب المسامية في الأبعاد الميكروسكوبية، أو أنه توجد مسامية بنيوية مرتبطة ببنية الشريحة نفسها [43]. إستعمال هذا النوع من الشرائح يتطلب تطبيق ضغط عالي.

ومن خصائص هذه الشرائح أنها تحضر غالبا من مواد عضوية وتمتاز بدرجة إنتقاء عالية مع ضعف في النفاذية. هذه الشرائح خاصة بالنفاذية الغازية و الأسموز العكسي أما آلية الفصل فيها فتعتمد على ظاهرة الانتشار [41].

3.1.4.II. شرائح التبادل الأيوني

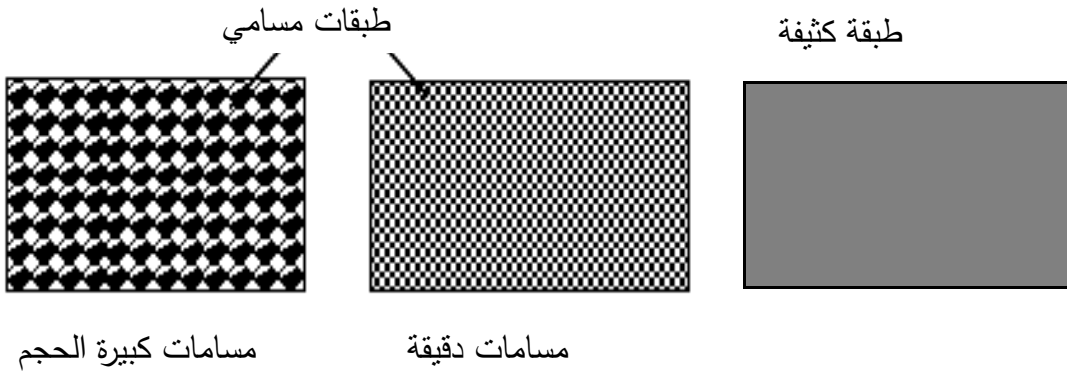
وهي نوع خاص من الأغشية الكثيفة [41]، تحضر غالبا من مواد عضوية نفاذيتها ضد الأيونات عالية وبالنسبة للماء منخفضة [40]، عملية الفصل في هذا النوع من الشرائح تتم تحت تأثير فرق الكمون الكهربائي.

2.4.II. تصنيف الشرائح حسب بنيتها

وتصنف الشرائح حسب بنيتها إلى ثلاث أصناف : الشرائح المتناظرة (المتجانسة) والشرائح غير المتناظرة، والشرائح المركبة والشرائح الليفية المجوفة.

1.2.4.II. الشرائح المتناظرة (المتجانسة)

تتكون من طور أو طبقة واحدة من مادة عضوية يمكن أن تكون مسامية أو كثيفة ، بنيتها موحدة على إمتداد سمك الشريحة [25،40،41]، تستخدم هذه الشرائح في التقنية الميكرونية [44] (الشكل II-2).

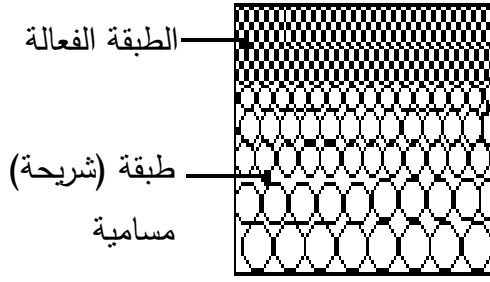


الشكل (II-2) : شرائح ذات بنية متجانسة [43].

2.2.4.II. الشرائح غير المتناظرة (غير متجانسة)

في هذه الحالة، شكل الشرائح متغير حيث أن بنيتها تكون مركبة. هذا النوع من الشرائح يتكون من طبقتين على الأقل ذات حبيبات ومسامات مختلفة : طبقة فعالة على شكل قشرة رقيقة جدا يتراوح سمكها ما بين $(1-10\mu m)$ ، لها خصائص الفصل وتتحكم في خصائص الترشيح (النفاذية، الإنتقائية،...الخ)، إذ تكون في حالة تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه.

أما الطبقة الثانية فتكون مسامية و خشنة سمكها يزيد عن $100 \mu m$ و نفاذيتها كبيرة و مقاومة ميكانيكية جيدة ومقاومة ضعيفة لعبور التدفق [43،44] (الشكل II-3).



الشكل (3-II): شريحة ذات بنية غير متناظرة [43].

3.2.4.II. الشرائح المركبة

وهي طبقات غير متجانسة وتتكون من طبقتين على الأقل: غشاء رقيق جدا نصف نفوذ موضوع على مسند ذو مسامية ونفاذية عالتين.

4.2.4.II. الشرائح الليفية المجوفة

تكون على شكل أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين 50 و 1000 μm والداخلي بين 25 و 800 μm ، تحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية. وفي غالبيتها هي مرشحات غيرمتناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

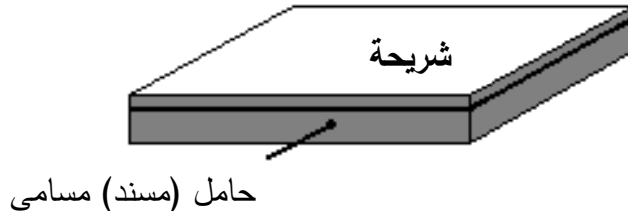
3.4.II. تصنيف الشرائح حسب شكلها

تصنف الشرائح حسب شكلها إلى أربع وهي : شرائح أنبوبية الشكل ، مستوية ، ليفية مجوفة وحلزونية ، أما إختيار أحد هذه الأشكال فيتم بمراعاة بعض العوامل :

- كنظام جريان المادة ، هل هو رقاقي أم توربيني ، وهذا لتفاذي ظاهرة الإستقطابية [41].
- سهولة عملية التنظيف.
- ضرورة وجود أو عدم وجود مساعد المرشح.

1.3.4.II. الشرائح المستوية

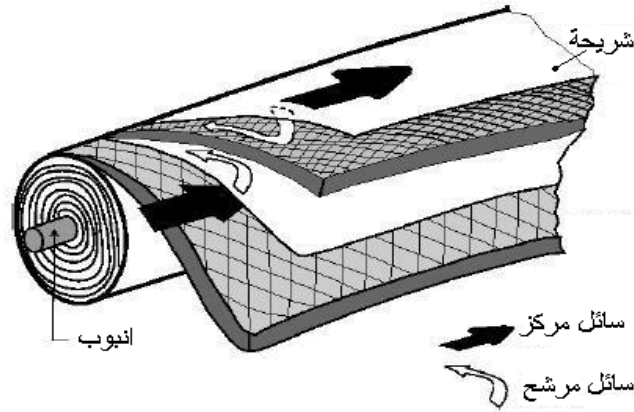
تتكون من طبقة مستوية أحادية أو عدة طبقات فوق بعضها البعض مشكلة طبقة سميكة، هذا النوع من الشرائح قديم وبسيط (الشكل II-5).



الشكل (II-5) : شكل توضيحي لطبقة مستوية.

II.3.3.4. الشرائح ذات الشكل الحلزوني

عبارة عن أنبوب ذو فتحات سطحية قابلة لنفوذ المادة المرشحة عبرها [25] ملفوف حوله طبقات رقيقة مستوية بحيث تفصل بين كل طبقتين شبكة مرنة دورها هو خلق إضطراب في جريان المائع. (الشكل II-6).

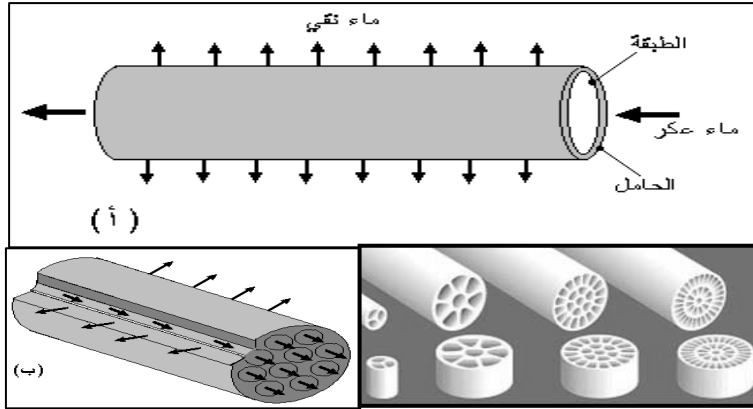


الشكل (II-6) : شكل توضيحي لمرشح حلزوني

II.3.3.4. الشرائح ذات الشكل الأنبوبي

هذا النوع من الشرائح يتكون من حامل عالي المسامية والنفاذية على شكل أنبوب ذو طول ونصف قطر متناسبان طرديا مع إستهلاك الطاقة والكلفة الإنتاجية، توضع على الحامل شريحة (أو

عدة شرائح). هذا النوع من المرشحات قد يكون أحادي القناة (الشكل II-7-أ) [25] أو متعدد القنوات (الشكل II-7-ب) [25].



الشكل (II-7) : رسم توضيحي لمرشح أنبوبي الشكل [25].

4.3.4.II. شرائح الألياف المجوفة

وهي عبارة عن مجموعة من الأنابيب ذات قطر صغير يتراوح ما بين أعشار الميكرونات و بضع ميليمترات [44]، هذه الألياف المجوفة تلعب دور

الحامل والشريحة في آن واحد (الشكل II-8). ويلخص لنا الجدول II-1 محاسن ومساوئ مختلف أشكال المرشحات.



الشكل (II-8) : نموذج لمرشح على شكل ألياف.

الجدول II-1 مقارنة بسيطة بين مختلف أشكال المرشحات [44].

| المساوي | المحاسن | الشكل |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <ul style="list-style-type: none"> - حجم ميت كبير. - ثمنها مرتفع. - صعوبة وصل الأنابيب ببعضها. | <ul style="list-style-type: none"> - سهولة التنظيف - سهولة إستبدال أحد الأنابيب في حالة إصابته | أنبوبية |
| <ul style="list-style-type: none"> - إحتمال إنسداد فراغاتها بسرعة كبير جدا. | <ul style="list-style-type: none"> - سهولة الصنع والتركيب. | مستوية |
| <ul style="list-style-type: none"> - إحتمال إنسداد فراغاتها بسرعة. - عملية التنظيف صعبة. - عملية التفكيك غير ممكنة. | <ul style="list-style-type: none"> - ثمنها منخفض. - تشغل حيزا صغيرا. | حلزونية |
| <ul style="list-style-type: none"> - صعوبة التنظيف. - ثمن مرتفع. - إستبدال التركيبية بأكملها في حالة إصابة أحد الألياف | <ul style="list-style-type: none"> - حجم ميت ضعيف. | ليفية |

5.II. الفصل بواسطة الأغشية

نميز عدة تقنيات للفصل بواسطة الأغشية وهي التناضح العكسي والتنقية النانومترية و التنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية الميكرونية حيث يتزايد قطر مسامات الشريحة من تقنية لأخرى حسب الترتيب [45]. تتحكم في عملية الترشيح عدة عوامل من بينها أبعاد الجزيئات وشكلها والضغط المطبق ونوعية الشريحة وشحنة الجزيئات. على سبيل المثال يلاحظ على سطح الشريحة عدة تفاعلات كالتفاعل جزيء- جزيء والتفاعل جزيء - شريحة وذلك بسبب عامل شحنة الجزيئات [46].

1.5.II. مستويات الترشيح

توجد أربع مستويات للترشيح ترتب حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها والضغط المطبق و هي موضحة في الشكل (II-9) :

| | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|
| <p>التقنية التقليدية 10 μm <</p> | <p>التقنية الميكرونية (MF) من 0.1 إلى 10 μm</p> | <p>التقنية الميكرونية الدقيقة (UF) من 1 إلى 100 nm</p> | <p>التقنية النانومترية (NF) تقريباً 1 nm</p> | <p>نمط الترشيح</p> |
| <p>الأسموز العكسي (OI)</p> | | | | |
| <p>الزيوت _____ البكتيريا _____ الغرويات _____ الدهون _____ الفيروسات _____ البروتينات (10 000 – 1000 000 g/mol) _____ المضادات الحيوية (300 – 1000 g/mol) _____ الأيونات المعدنية (10 – 100 g/mol) _____</p> | | | | <p>أبعاد بعض الجزيئات</p> |

الشكل (II-9): مجال استخدام الأغشية بدلالة أبعاد الجزيئات التي يمكن إيقافها [45].

1.1.5.II. التقنية الميكرونية

وهي أقدم التقنيات إستخدمت للحصول على مياه صالحة للشرب أي فصل السائل عن الصلب والتي بإمكانها إيقاف الجزيئات الصلبة الدقيقة من السائل، أبعاد مسامت الشريحة يتراوح بين (0,1 و 10µm) [41] وفرق الضغط المستعمل يتراوح في حدود (0,2 و 2bar) [43].

تستخدم هذه التقنية في تنقية المشروبات وعصير الفواكه و تعقيم المياه وإستخلاص الخمائر و تركيز بعض منتجات الحليب والتخلص من البكتيريا الموجودة فيها والليبيدات والفيروسات و فصل الزيوت [43] وغيرها من الإستعمالات.

2.1.5.II. التقنية الميكرونية الدقيقة

شرائح هذه التقنية تتعامل مع طور سائل متجانس، تعمل على إيقاف كل الجزيئات التي تزيد أبعادها عن (0,1 µm) و تسمح بمرور أو إيقاف الجزيئات التي تتراوح أبعادها بين (0,1µ m و 0.01) مثل: البروتينات والبوليمرات والغرويات ... إلخ .

تستخدم هذه التقنية لرفع تركيز المحاليل والألبان و تحضير مياه عالية النقاوة ومعالجة المجاري والتخلص من الفيروسات [25,41] وإزالة الصبغيات والغرويات وفصل السوائل العضوية وإزالة البكتيريا وغيرها من الإستعمالات.

3.1.5. II. التقنية النانومترية

وتسمى أيضا التقنية الميكرونية الدقيقة الضعيفة المسامات أو الأسموز العكسي ضعيف الضغط . ظهرت في السوق عام 1984 [43]. تسمح شرائح هذه التقنية بترشيح المركبات ذات أبعاد من رتبة واحد نانومتر، تمرر الماء و الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ تحت ضغط يتراوح بين (10 و 25

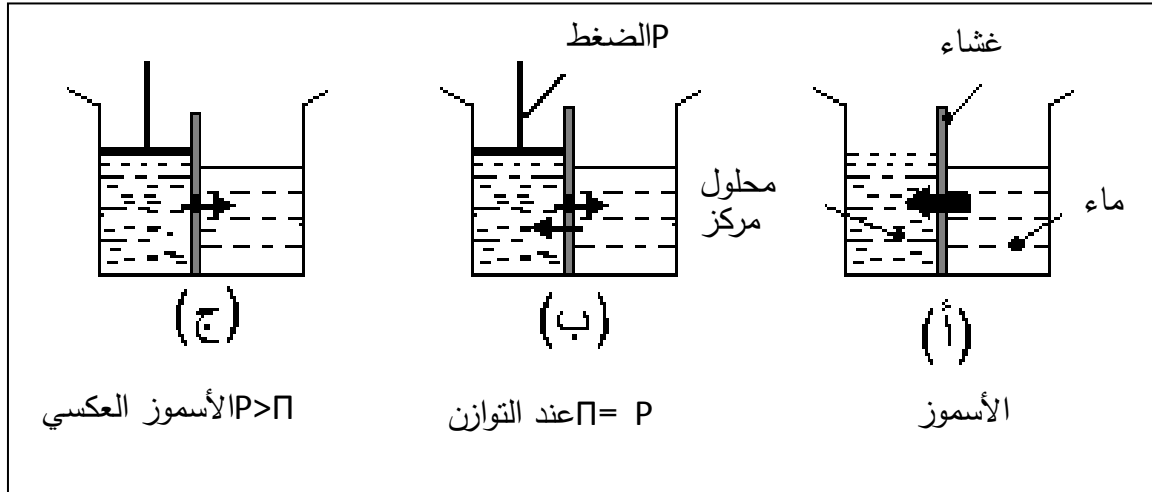
(bar) [43]، كما تسمح للمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية في حدود (300g/mol) بالمرور أما ما يفوق هذه الكتلة فتمنعه وتوقفه كما تمنع مرور الأملاح المؤينة المتعددة التكافؤ مثل : (الكالسيوم ، المغنيزيوم ، الحديد Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). تستعمل هذه التقنية في إزالة العناصر المعدنية من الماء ، الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية ، إزالة اللون من الماء [25,41]، فصل الغرويات ، فصل المعادن السامة .

II.4.1.5. الأسموز العكسي

إذا كانت لدينا شريحة تفصل بين حجمين أو وسطين أحدهما به ماء نقي والآخر محلول مائي مركز، نلاحظ إنتقال تلقائي للجزيئات من الوسط الأقل تركيزاً (الماء النقي) إلى الوسط الأعلى تركيزاً (المحلول)، وهذا ما يعرف بالأسموز أو التناضح. عند تطبيق ضغط على المحلول ورفع قيمته حتى بلوغ مستوى التوازن فإن نسبة تدفق الماء تنخفض وتتناقص حتى تتعدم، عندئذ يدعى هذا الضغط بالضغط الأسموزي وهو يصف ظاهرة الأسموز، للحصول على الأسموز العكسي نطبق ضغط أكبر من الضغط الأسموزي المطبق على المحلول المرشح، و ذلك ليتدفق المحلول عبر الشريحة فنلاحظ ان جزيئات الماء تنتقل من الوسط الأعلى تركيزاً (المحلول) إلى الوسط الأقل تركيزاً (الماء النقي)، تعرف هذه الظاهرة بالأسموز العكسي أو التناضح العكسي [43].

تعد شرائح الأسموز العكسي من ضمن الشرائح الكثيفة، وهي تسمح بفصل المذاب عن المذيب اللذان يمتلكان جزيئات متقاربة الأبعاد ، فتمنع مرور الجزيئات أبعادها بعض الإنغشترومات والأملاح والأيونات الأحادية التكافؤ تحت ضغط يصل حتى (80 bar) وتسمح بمرور جزيئات الماء فقط [43].

من بين تطبيقات هذه التقنية هي إستخدامها لإزالة الأملاح من الماء وإزالة اللون من الماء و معالجة المياه و تحلية مياه البحر والرفع من تركيز المحاليل وتركيز السكريات والمضادات الحيوية وفصل المعادن السامة وغيرها من التطبيقات.



الشكل (II-10): مبدأ الأسموز العكسي [45].

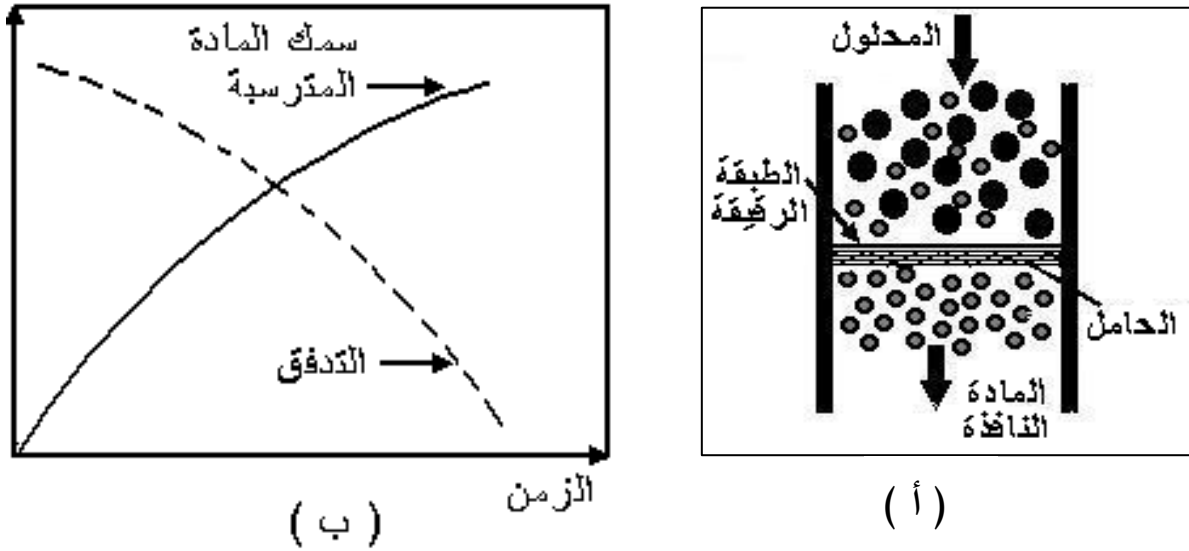
6.II. أنواع الترشيح

هناك نوعان من الترشيح وهما الترشيح المباشر والترشيح المماسي.

1.6.II. الترشيح المباشر

ويدعى كذلك بالترشيح الجبهي و الترشيح التقليدي. وسمي بالمباشر لأن المحلول يباشر سطح الشريحة عموديا ليعبر المرشح تحت تأثير الضغط [45,43]. تترسب الجزيئات التي لم تتمكن من المرور عبر المرشح وتتراكم شيئاً فشيئاً على سطحه لتشكل طبقة غير مرغوب فيها تعيق مرور السائل وبالتالي تزداد مقاومة المرور، كما تسبب انخفاض في نسبة النفاذية وفعالية الشريحة وتستدعي تنظيف مستمر للمرشح.

يعد هذا النوع من الترشيح بسيطاً إذ لا يستدعي وجود مضخة بل يكفي توفر ضغط هيدروستاتيكي لتوفير القوة المحركة اللازمة لعملية الترشيح (الشكل II-11، أ- ب).



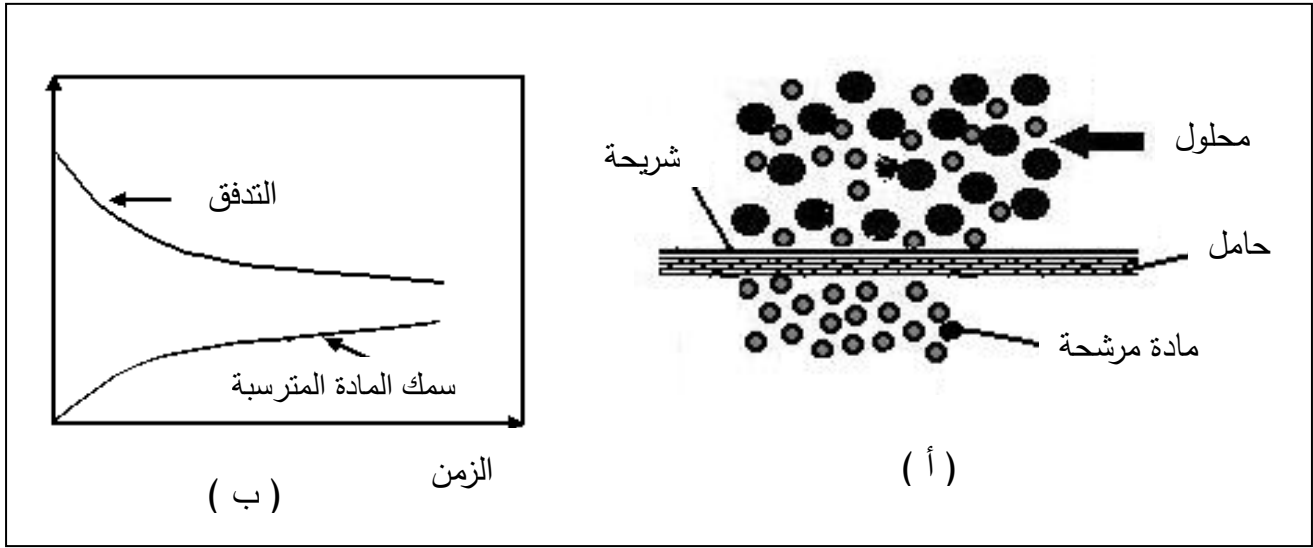
الشكل (II-11): أ- نموذج توضيحي لطريقة الفصل المباشر.

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [45].

II.2.6. الترشيح المماسي

وسمي بالمماسي لأن المائع فيه يجري موازياً لسطح الشريحة وبشكل مماسي لها وذلك تحت تأثير ضغط مطبق فيمنع تراكم الجزيئات على سطحها ويجرها معه مما يقلل من خطر إنسداد مسامتها (الشكل II-12) [45]، وبالتالي يحافظ على مردود المرشح ويزيد من مدة إستعماله.

كما أن عمليات التنظيف فيه تكون قليلة. هذا النوع من الترشيح يستعمل بكثرة في ميدان الصناعة وفي التقنية الميكرونية الدقيقة و التقنية النانومترية والأسموز العكسي (الشكل II-12).



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

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [45].

7.II. طرق تحضير و دراسة المرشحات الخزفية

1.7.II. مقدمة

أصبح استخدام الشرائح الخزفية مطلوباً بشكل متزايد وذلك لتنوع إستعمالاتها في شتى مجالات التكنولوجيا الحديثة منها تقنيات الفصل والتركيز والتحليلة وغيرها من الإستعمالات [43]. و تكمن أهمية المرشحات الخزفية في خصائصها الجيدة مثل الصلادة العالية والمقاومة الميكانيكية الجيدة والحمول الكيميائي وتحمل درجات الحرارة العالية .

II.2.7. تكوين العجينة الخزفية

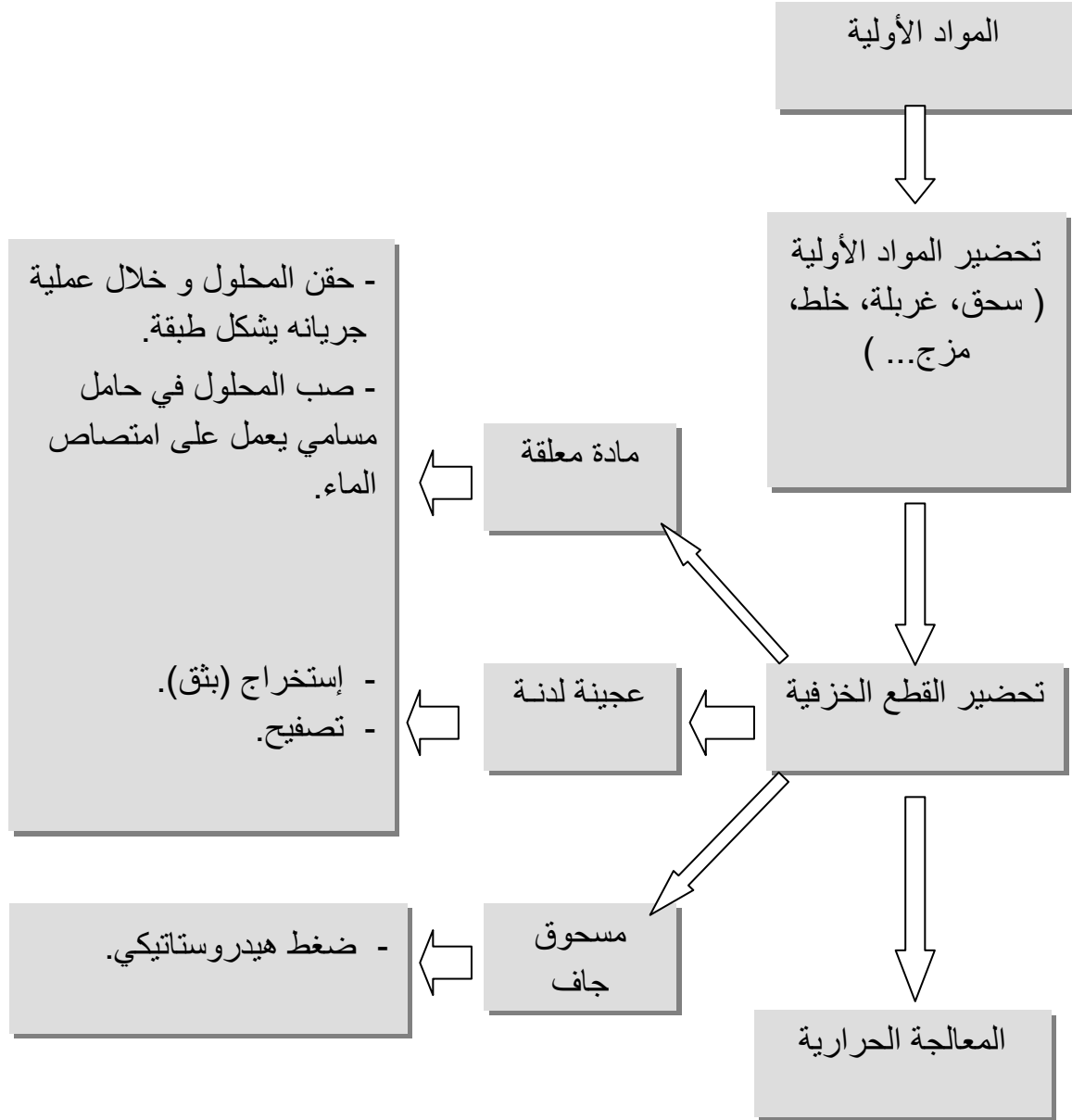
في حالة المواد الصلصالية يظهر مجال اللدونة مباشرة بإضافة الماء وذلك لقدرتها على الإحتفاظ به. لكن في حالة المواد الغير صلصالية فإن مجال اللدونة لا يظهر إلا بإضافة مواد عضوية. إن أول خطوة في تحضير عجينة خزفية هي خلط المسحوق الخزفي مع مواد رابطة وملدنات والتي تمنح العجينة خصائص اللدونة وتسهل من تشكيلها.

المسحوق الخزفي: إن الخصائص النهائية للقطع المستخرجة تتعلق بطبيعة وخصائص المركب الخزفي فمثلاً مسامية القطعة والقطر المتوسط للمسامات تتعلقان بشكل وأبعاد حبيبات المادة الأولية المستعملة. كما تتعلق المسامية بكمية الإضافات العضوية ودرجة التزجيج (التكثيف).

الإضافات العضوية : تلعب الإضافات العضوية دوراً هاماً في معظم التكنولوجيات ففي معظم الأحيان يكون من الضروري إضافتها، منها ما يعمل على ربط الجزيئات ومنها ما تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء عملية المعالجة الحرارية [33]. لكن يجب التخلص من الإضافات العضوية خلال عملية التليد قبل إنغلاق الفراغات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل هذه الفجوات.

II.3.7. تحضير المرشحات الخزفية

لتحضير قطعة خزفية تطبق عدة تكنولوجيات في الصناعة السيراميكية يلخص لنا الشكل (II-13) بعضا منها.



الشكل (II-13): أهم مراحل و تقنيات تحضير قطعة خزفية.

أما فيما يخص المرشح الخزفي فهو يتكون من حامل مسامي توضع عليه شريحة أو عدة شرائح وتوجد الحوامل المسامية على شكلين وهما مستوية الشكل وأنبوبية ولتحضيرها توجد عدة طرق.

1- طرق تحضير الحوامل المستوية

- أ - الضغط الهيدروستاتيكي: حيث يحضر مسحوق المادة الأولية ثم يكبس تحت ضغط معين [48,47].
- ب - التصفيح: حيث تحضر العجينة الخزفية ثم تصفح ويخفض سمكها بجهاز مخصص حتى الوصول للسمك المطلوب [50,49].

2- طرق تحضير الحوامل الأنبوبية

- أ- طريقة الإستخراج (البثق): وفيها يحول مسحوق المادة الأولية إلى عجينة خزفية ثم تكبس باستخدام جهاز خاص لتشكل العينة (الشكل II-14).
- ب- طريقة الطرد المركزي: في هذه الطريقة يتم تشتيت مسحوق المادة الأولية في الماء ثم يوضع الخليط في جهاز الطرد المركزي وبفعل القوة الطاردة يتم فصل المادة أو الطور الصلب عن الطور السائل حيث يترسب الطور الصلب على جدار الأسطوانة مشكلا أنبوبا.

II.4.7. تعريف مراحل طرق التحضير

- 1- تحضير الخليط الجاف: إن خلط المسحوق الخزفي مع الإضافات العضوية الصلبة المسحوقة مهم جدا و ذلك بغرض الحصول على توزيع منتظم لكل المكونات.
- 2- الخليط الرطب: بعد الحصول على الخليط الجاف يتم إضافة السائل له والذي يكون في أغلب الأحيان ماءً ويكون توزيعه على المسحوق متجانسا .
- 3- العجن: وهذه الخطوة ضرورية يتم فيها عجن الخليط الرطب لمدة من الزمن تكون كافية لتجانس المكونات واندماجها فيما وتماسكها.

4- مرحلة الإستقرار (الراحة): بعد عملية العجن تترك العجينة محفوظة في جو رطب كي ترتاح مما

يسمح للماء بالانتشار بشكل جيد، ويضمن لها تجانسا جيدا.

5- التشكيل: قبل كل شيء إن التخلص من الغازات الموجودة في العجينة ضروري وذلك لتفادي

تشكل فقاعات الهواء في القطعة الخزفية والتي تتسبب في إضعافها وهشاشتها ووجود العيوب

فيها. بعد ذلك يتم ضغط العجينة وتمريها عبر قالب ذو الشكل المرغوب فيه، وذلك بتطبيق

ضغط معين فيتم الحصول على قطعة خزفية ذات كثافة عالية ومنتظمة ومقطع منتظم.

6- التجفيف: إن القطعة المستخرجة تكون رخوة أو لينة جدا وذلك بسبب وجود الطور السائل فيها

فتترك تحت الهواء الطلق لتجف فيخرج السائل (الماء) منها شيئا فشيئا فتتصلب. هذه المرحلة جد

حساسة، يمكنها أن تتشوه بسهولة لأن القطعة الخزفية لم تكتمل خصائصها الميكانيكية.

7- المعالجة الحرارية: تسمح هذه العملية في بدايتها بإزالة الإضافات العضوية (المواد الرابطة،

ملدنات، عامل المسامية) بعد ذلك تتقلص وتتصلب القطعة المصنعة نهائيا. لكن قد لا

تخلو هذه العملية من مشكل العيوب بأنواعها فتظهر فقاعات الهواء التي تأثر على شكل القطع

وتجانسها، قد يكون سببها راجعا إلى تركيب العجينة أو إلى شروط العمل و من بين هذه العيوب

نميز:

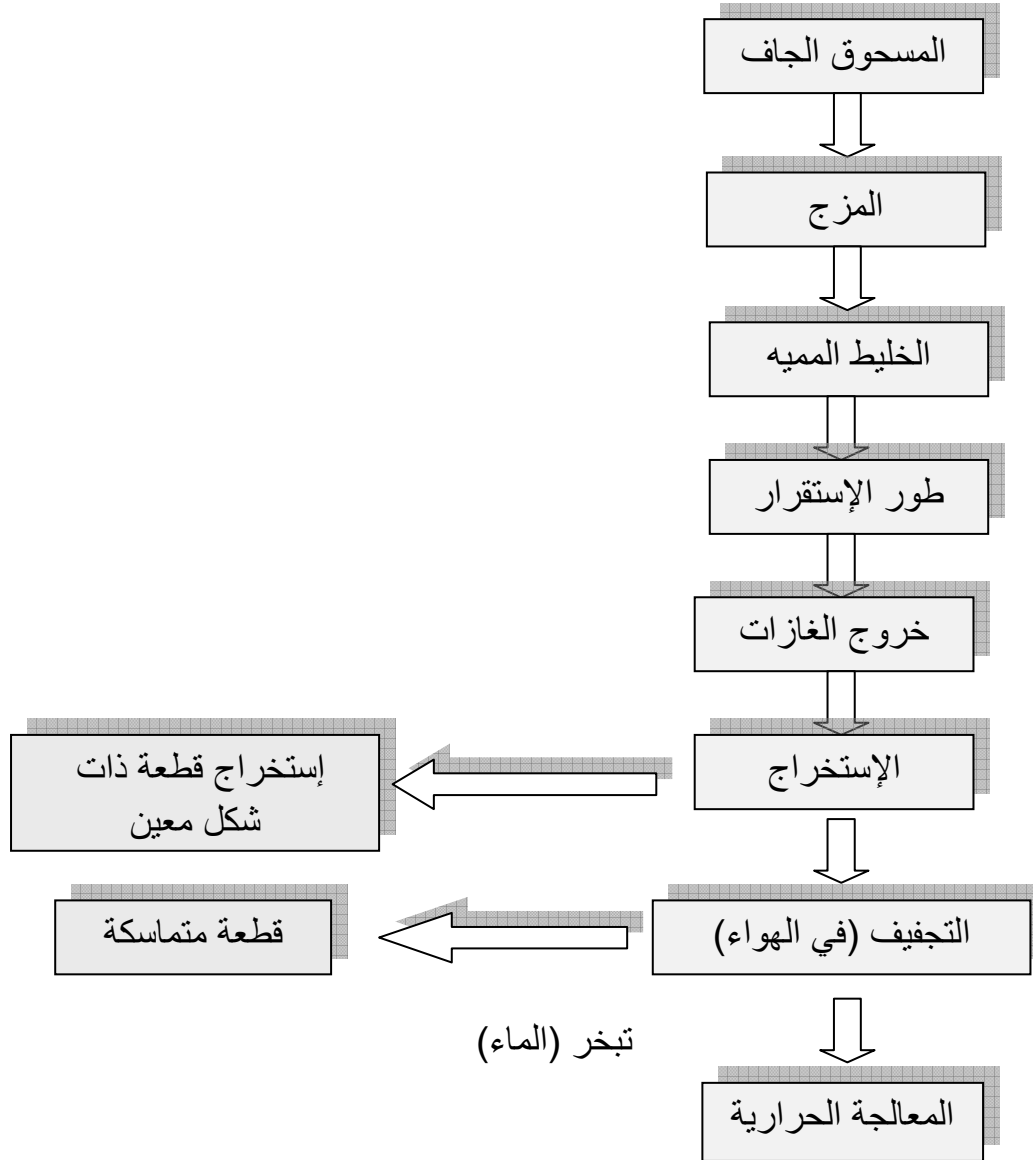
* عيوب مصفحة رقيقة : ناتجة عن تأثير الإجهادات الداخلية في المناطق ضعيفة التماسك بين طبقات

العجينة عند الإستخراج.

* عيوب سطحية: تظهر عندما تكون العجينة جد لصوقة أو جد لينة ، تلتصق بجدران القنوات ويتقشر

سطح القطعة وهذا راجع إلى تركيب العجينة وشروط العمل.

* تنقل الأطوار: إن فصل الطورين السائل والصلب يؤدي إلى تنقلهما بسرعات مختلفة ، ويتم ذلك تحت تأثير ضغط الإستخراج .



الشكل (II-14): مراحل تحضير حوامل خزفية بإستخدام طريقة الإستخراج [43].

5.7.II. تحضير الشرائح بإستخدام تقنية الصب

تستخدم هذه التقنية لتحضير قطع خزفية معقدة الشكل يصعب تحضيرها باستخدام التقنيات الأخرى هذا في ميدان الصناعة الخزفية أما في ميدان صناعة المرشحات فتستخدم لوضع طبقة رقيقة (أو طبقات من رتبة بعض الميكرونات) على سطح حامل مسامي (الشكل II-15) [51,43] وتتخلص أهم مراحلها فيما يلي:

- تشتيت مسحوق المادة الأولية في الماء مع إضافة المواد العضوية (مواد مشتتة ، مواد رابطة ، ملدنات....) والتي تتحكم في اللزوجة والإستقرار فنحصل على محلول معلق .
- صب المحلول المعلق في حامل مسامي يمتص الماء بفعل القوى الشعرية فتتوضع المادة الصلبة على سطحه و تشكل طبقة (شريحة).
- يتم إخلاء الحامل من المحلول بعد الحصول على السمك المناسب للشريحة.
- تجفيف المرشح تحت درجة المحيط، فتتصلب الشريحة بعد تبخر الماء أو تجمد الإضافات العضوية.
- المعالجة الحرارية والتي تسمح بإزالة الإضافات العضوية وتكثف مادة الشريحة.

مساحيق معدنية معايرة

إضافة السائل (ماء) + المشتت + الخلط

إضافة مواد عضوية رابطة

8.II. بعض المقادير المميزة للمرشحات

1.8.II. المسامية و طريقة حسابها

توجد عدة طرق لحساب المسامية ادق هذه الطرق هي الطريقة التي يتم فيها استعمال جهاز قياس المسامية (porosimetre à mercure) والذي يدعى الميكروميريتيك ذو نظام عالي الضغط والذي من وظائفه معرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر المسامات المفتوحة والتي يمكن أن يصل قطرها حتى (1,5nm).

يعتمد مبدأ عمل الجهاز على الميزة الأساسية للزئبق الذي لا يبيلل المواد المتصل بها حتى ولو كانت كميته كبيرة ولا يتوغل في مساماتها حتى يطبق عليه ضغط معين للحصول على نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية ومساميتها ومتوسط قطرها.

3.8.II. النفاذية

يتم تقدير النفاذية عمليا بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة

$$A = \frac{\Delta P}{\Delta P} \dots \dots \dots (1-II)$$

يعرف التدفق ΔP على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح Q و سطح الشريحة S.

$$\Delta P = \frac{Q}{S} \dots \dots \dots (2-II)$$

وبتعويض هذه العلاقة (1-II) نجد :

$$A = \frac{Q}{\Delta P \cdot S} \dots \dots \dots (3-II)$$

يعبر عن نفاذية شريحة معينة بمقدار K يسمى معامل النفاذية وهو ميل المستقيم الذي يمثل الدالة

$$\Delta P = f(\Delta P) \dots \dots \dots (4-II)$$

الفصل الثالث

المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

مدخل

يضم هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير مساند الأغشية الخزفية، كمعرفة تركيبها الكيميائي وإستكشاف مختلف الظواهر الطارئة على سلوكها و الخصائص المميزة لها أثناء المعالجة الحرارية. ولا تتم هذه الدراسة إلا بتطبيق وإجراء مجموعة من التحاليل على المواد نذكر منها : التحليل بواسطة الأشعة السينية و التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي، كما سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك بعض الأجهزة المستعملة .

1.III. الطرق التجريبية المتبعة

1.1.III. إنعراج الأشعة السينية

طرق التحليل بإستعمال أشعة X كثيرة ومن بينها تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون. توجد طريقتان أساسيتان بإستعمال طيف الإنعراج، الأولى تعرف بطريقة ديبيي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي. أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها بإستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الإنعراج (كمية الإشعاع (شدة الخط) بدلالة زاوية براغ 2θ). هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الإنعراج حيث نرفق بكل خط قيمتين محسوبتين وهما الشدة (I) والفاصلة (

$$d_{hkl} \text{ هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ : } 2d \sin\theta = n\lambda$$

وعليه إنطلاقاً من المخطط يتم الحصول على قائمة للثنائيات (d, I_{hkl}) هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب. مثل هذه القوائم تم إعدادها ووضعت على شكل كتب وفي نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T. M و هي مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي كافية لتحديد ماهية مادة ما.

III.2.1. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الحراري الكتلتي (TGA)

يعتمد مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأى تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يطرأ على العينة يكون مصدرا لإنبعاث أو إمتصاص الحرارة [39]، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة كيميائيا تستخدم كشاهد.

إن عملية تسخين بعض الخزفيات تؤدي إلى ضياع في كتلتها، وهذا راجع إلى احتراق المواد العضوية الموجودة مع المادة أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب هذه المواد الخزفية [39].

كما أن التحليل الحراري الكتلتي يسمح بتحديد الكتلة الضائعة (نقصان كتلة معينة) خلال المعالجة الحرارية، وتشكل قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلتي معلومات مكتملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي. في بعض الأحيان يرسم مشتق المنحنى والذي يمثل سرعة فقدان الكتلة (dp/dt) بدلالة درجة الحرارة، وهذا يسمح بتحديد المناطق الحساسة التي يجب أخذ بعض الإحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [39].

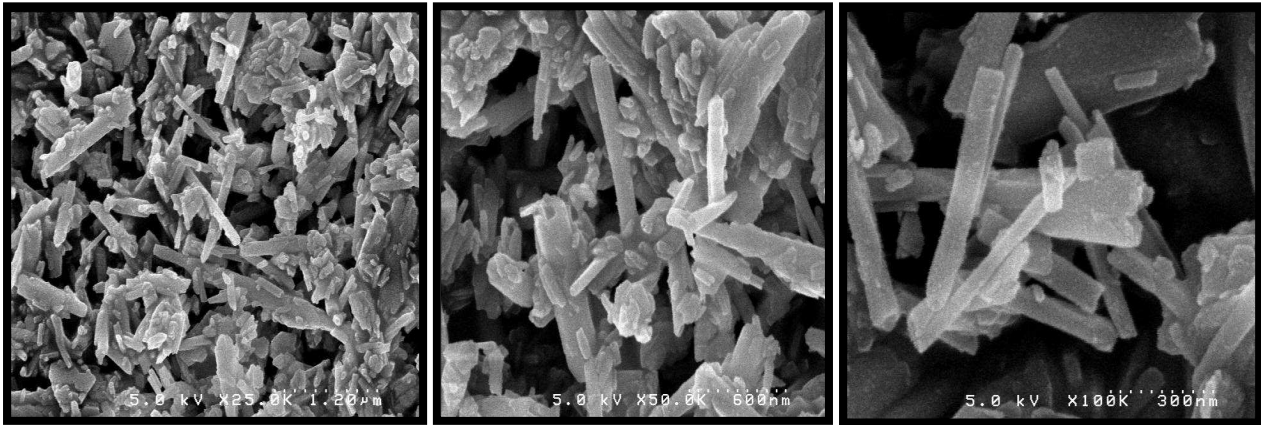
III.3.1. دراسة بنية العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

استخدم المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة بنية العينات وكذلك لمعرفة سمك الغشاء (Membrane) الذي يتم وضعه على الحامل.

2.III. دراسة المواد الأولية

1.2.III. الكاولان (DD2)

يعتبر الكاولان احد المادة الأولية الأساسية المستعملة لتحضير الحوامل الخزفية، تم الحصول عليها من جبل دباغ بضواحي مدينة قالمه. تمتاز الكاولان من صنف (DD2) باللون الأبيض وتقدر كتلتها الحجمية بحوالي $2,6\text{g/cm}^3$ [52]. يوضح الشكل (1-III) صورة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات مسحوق الكاولان المتجانس التوزيع والتي تبدو على شكل عصي.



الشكل (1-III): صور بالمجهر الإلكتروني لحبيبات المادة الخام.

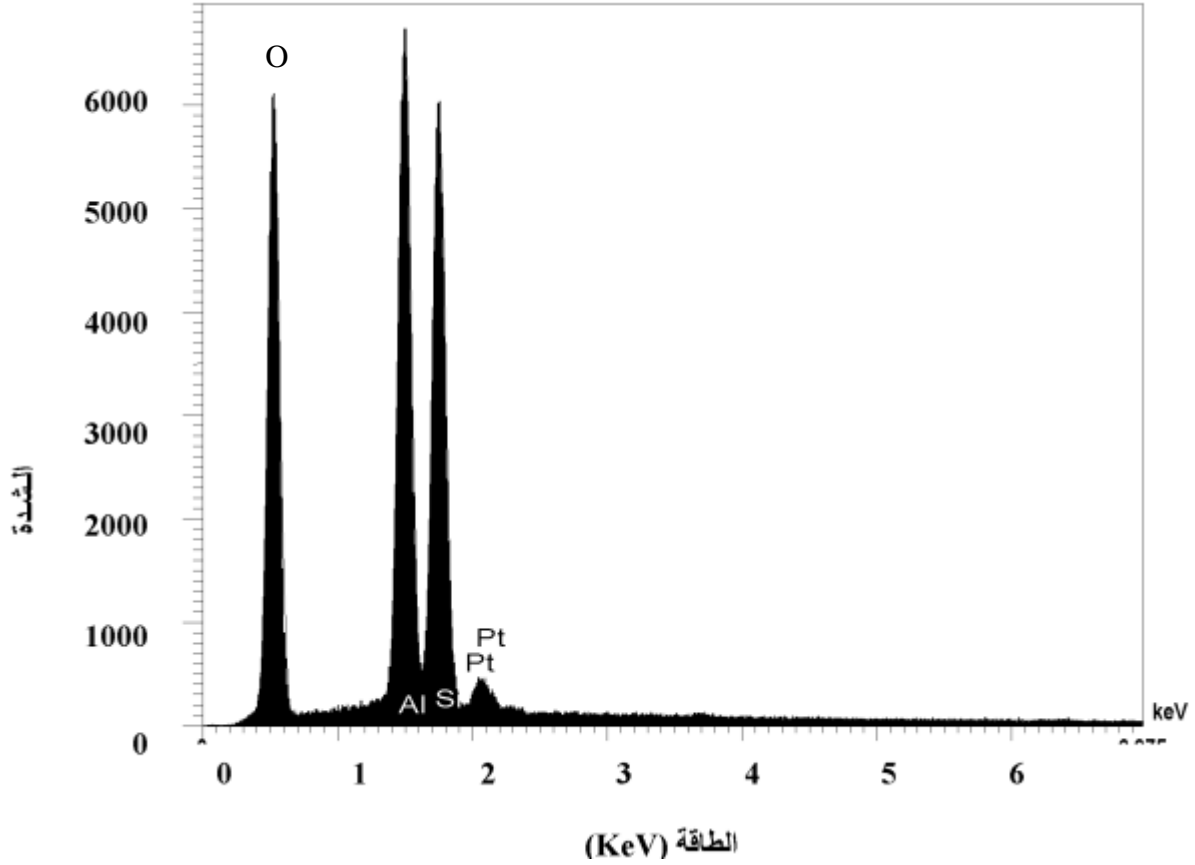
1. التحليل الكيميائي للكاولان (DD2)

لمعرفة التركيب الكيميائي والنسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة

تم استخدام التحليل بواسطة الفلورة السينية التي أعطت النتائج المبينة في الجدول (1-III).

الجدول(1-III): التحليل الكيميائي للكاولان (DD2)

| الأكسيد | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | الكتلة الضائعة |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------------------|--------------------------------|-------------------|
| النسبة الوزنية (%) | 0.22 | 0.23 | 0.95 | 1.12 | 0.32 | 45.00 | 33.43 | 18.73 |



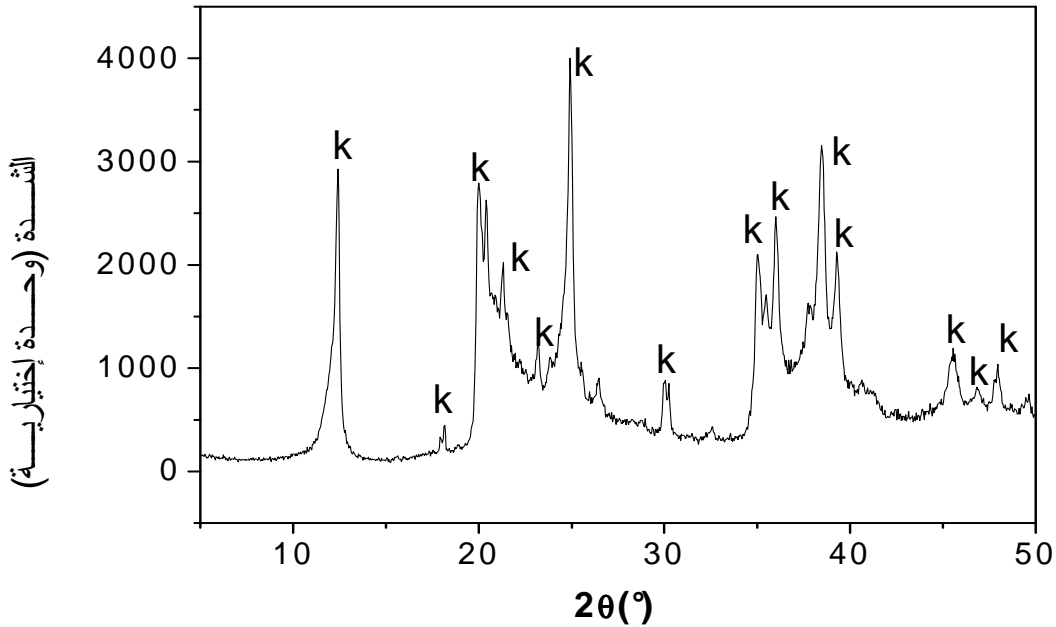
الشكل (III-2): التحليل الكيميائي للعناصر الداخلة في تركيب الكاولان (DD2).

الجدول (III.2) : النسب الوزنية والذرية للعناصر

| العنصر | الخط | النسبة الوزنية % P | النسبة الذرية % A |
|--------|------------|--------------------|-------------------|
| O | K α | 60.25 | 72.29 |
| Al | K α | 19.55 | 13.91 |
| Si | K α | 20.20 | 13.80 |
| | | 100.00 | 100.00 |

2. التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية للكاولان (DD2)

تم إجراء التحليل الكيفي لعينة من الكاولان (DD2) باستخدام شعاع ذو طول موجي $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ فتحصلنا على مخطط حيود الأشعة السينية المبين في الشكل (4-III)، ولمعرفة نوع الأطوار المتشكلة، إستعنا بملفات A.S.T.M الخاصة بمختلف الأطوار والتي أظهرت أن معظم خطوط الإنعراج تابعة للكاولان (DD2).



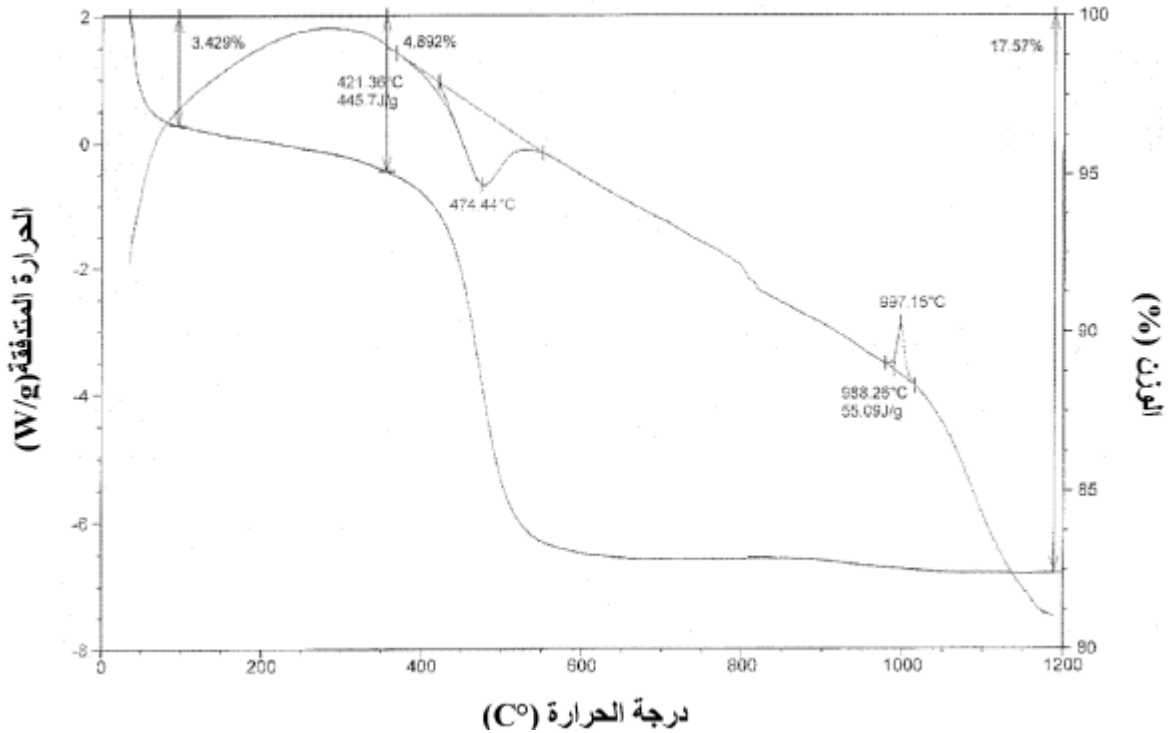
الشكل (4-III): طيف إنعراج الأشعة السينية للكاولان .

3. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (ATG) للكاولان (DD2)

أثناء المعالجة الحرارية تطراً على مادة الكاولان تحولات مختلفة ولمعرفتها قمنا بإجراء تحليلين وهما التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (ATG). التحليل الحراري الكتلي لعينة من الكاولان مكنا من الحصول على المنحنى الممثل في الشكل (5-III) ومن خلاله نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي يقدر

بحوالي (17.5%) وهذا في مجال درجة الحرارة الذي يتراوح بين (25°C) و (1200°C). يعود هذا النقصان في الكتلة إلى خروج ماء الرطوبة والماء الداخل في تركيب الكاولان.

أما منحنى التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) فيبين لنا حدوث تفاعلين إحداهما ماص للحرارة و الآخر ناشر للحرارة. التفاعل الأول ماص للحرارة تقع قمته في حدود (470°C) وهو راجع لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان. أما التفاعل الثاني وهو تفاعل ناشر للحرارة تقع قمته في حدود (982,46°C) وهو راجع إلى بداية تشكل مركب الميليت [53].

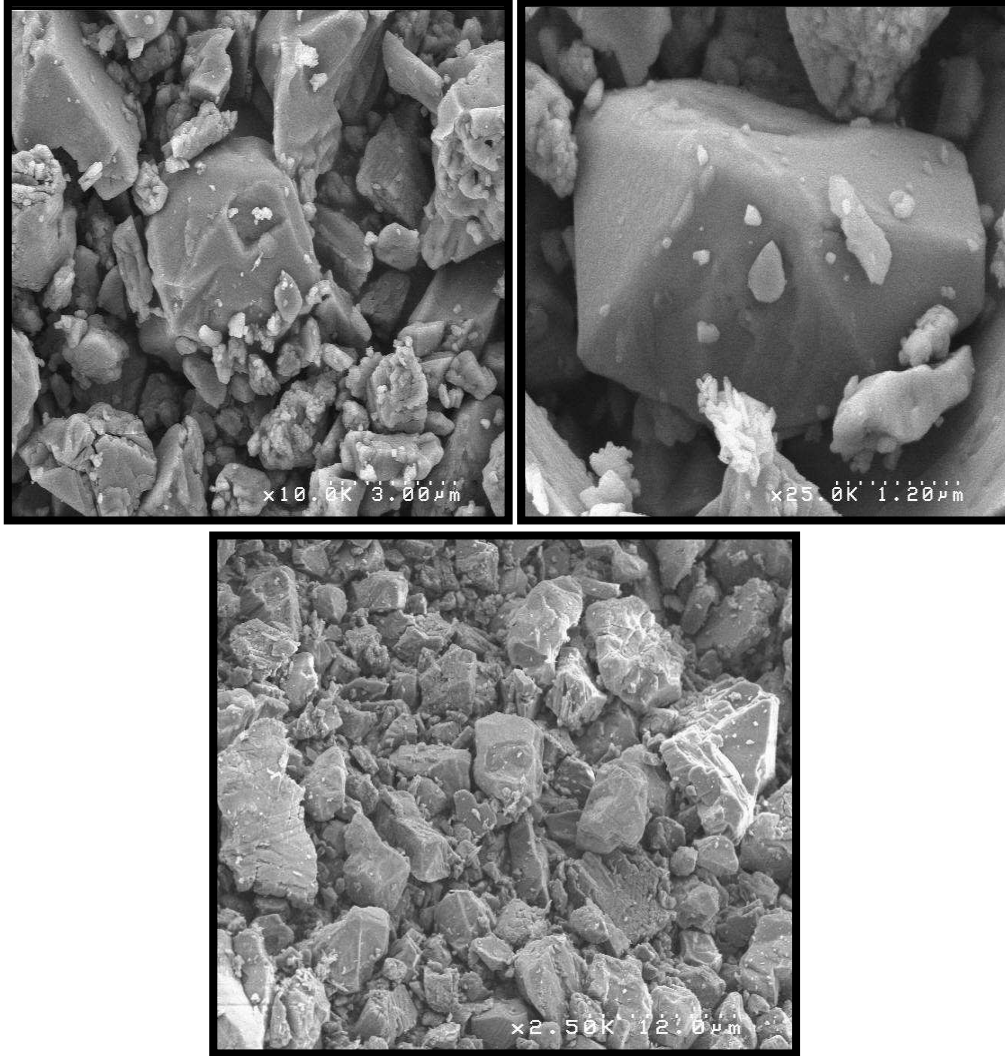


الشكل (III-5): التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (ATG) للكاولان (DD2).

III.2.2. كربونات الكالسيوم

تم الحصول على مادة كربونات الكالسيوم من محجرة بنوارة بضواحي مدينة قسنطينة، وهي عبارة عن مسحوق أبيض اللون ناصع، تتميز كربونات الكالسيوم CaCO_3 بدرجة نقاوتها العالية وكتلتها الحجمية

التي تقدر بحوالي $2,71 \text{g/cm}^3$ [20]. ويوضح الشكل (6-III) صور بواسطة المجهر الإلكتروني لمادة كربونات الكالسيوم حيث تظهر و أنها مشكلة من حبيبات مختلفة الحجم والشكل.



الشكل (6-III) : صور بواسطة المجهر الإلكتروني لحبيبات كربونات الكالسيوم.

III.1.2.2. التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO_3)

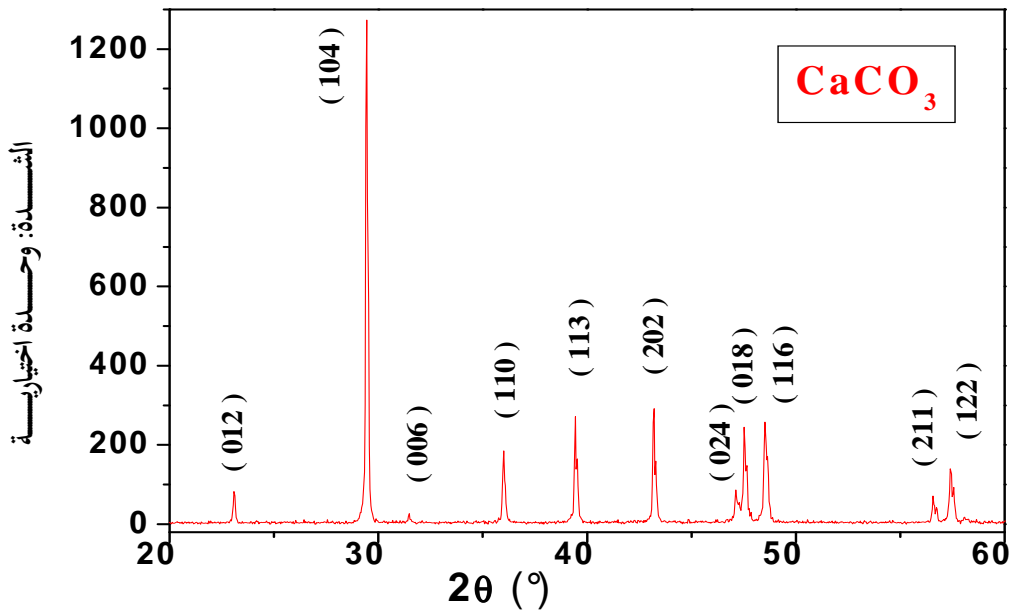
لقد أعطى التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO_3) المكلسنة النتائج المبينة في الجدول (3-IV).

الجدول (3-IV): التركيب الكيميائي لكاربونات الكالسيوم المستعملة (CaCO_3).

| الأكسيد | P_2O_5 | Al_2O_3 | SiO_2 | K_2O | CaO | SrO | Cl | SO_3 |
|--------------------|------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|--------------|--------------|-------------|---------------|
| النسبة الوزنية (%) | 0.006 | 0.088 | 0.145 | 0.007 | 99.692 | 0.013 | 0.037 | 0.011 |

1. التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم CaCO_3

لدراسة مادة كربونات الكالسيوم تم استخدام شعاع سيني ذو طول موجي $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ، فحصلنا على مخطط إنعراج الأشعة المبين في الشكل (7-III)، بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.' M للكشف على نوع الأطوار المشكلة للمادة تبين أن جميع خطوط الإنعراج تابعة لكاربونات الكالسيوم وهذا يدل على نقاوتها.

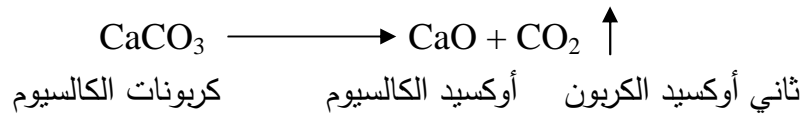


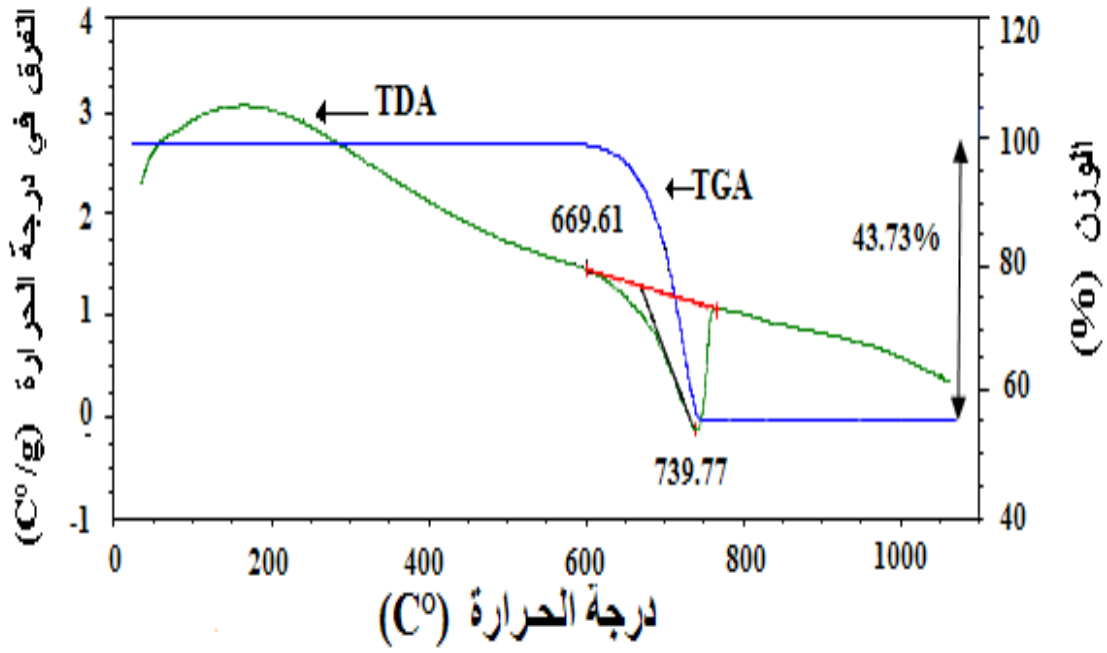
الشكل (7-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم CaCO_3

2. التحليل الحراري الكالومتری (DSC) و التحليل الحراري الكتلّي (ATG) لكربونات الكالسيوم

تم إجراء التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الكتلّي (ATG) وذلك لمعرفة التحولات الحاصلة للمادة الأولية (كربونات الكالسيوم CaCO_3) أثناء المعالجة الحرارية فتم الحصول على المنحنى الممثل في الشكل (III-8).

كما يظهر من الشكل فنسبة الضياع الكتلّي لكتلة كربونات الكالسيوم تقدر بحوالي 44% يرجع هذا النقص في الكتلة إلى خروج وإنبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون في المجال ($600-800^\circ\text{C}$). نسجل على منحنى التحليل الحراري الكالومتری حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود (740°C) وهو يعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وهذا حسب المعادلة التالية :





الشكل (III-8): منحني التحليل الحراري (DSC) و (ATG) لكريونات الكالسيوم CaCO_3 .

III.3.2. الأورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

الأورثيت مركب فيلدسباتي نادر طبيعياً وهو الشيء الذي أدى إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة ممكنة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية وهناك عدة طرق لتحضير هذا المركب من بينها تحضيره انطلاقاً من مادتي الكاولان و كربونات الكالسيوم.

إن تصنيع خزف الأورثيت يكون ملائم في درجات الحرارة المنخفضة، ويحضر إنطلاقاً من الكاولان النقية الممزوجة مع نسب معينة من كربونات الكالسيوم [54]. قبل ظهور طرق التحضير الجديدة كان تلييد خليط الكاولان وكربونات الكالسيوم بغية الحصول على الأورثيت صعباً جداً ولم يتم ذلك إلا في درجات حرارة عالية تمتد من (1200°C) فما فوق مما قد لا يسمح بإستعمالها كمساند إلكترونية رغم ما تمتاز به من خصائص [55-56].

في عام 1994 تمكن كويياشي و زملاءه [54] ولأول مرة من تحضير مركب الأنورثيت إنطلاقاً من مواد أولية بسيطة وهي الكاولان و كربونات الكالسيوم وقد تحصلوا على نسبة (94%) من الكثافة النظرية عند درجة حرارة (1000°C) بالإعتماد على عدة عوامل :

النقاوة، صغر حجم كربونات الكالسيوم، السحق والمجانسة (السحق بالكريات والمجانسة عن طريق إهتزازات فوق السمعية) .

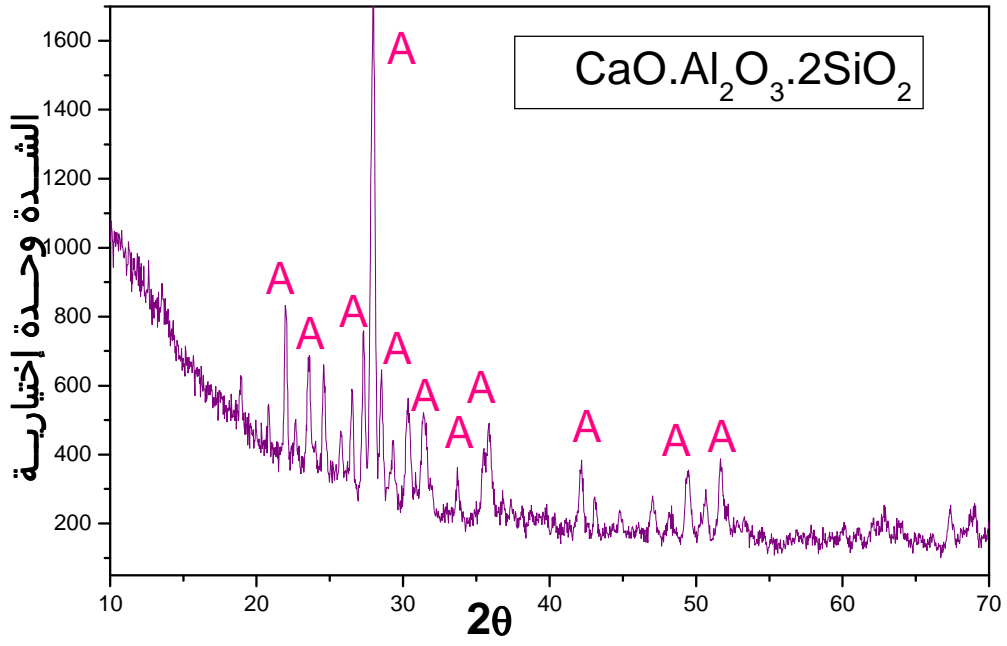
بعدها تم دراسة تطوير مختلف التغييرات البلورية الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية، وتبين تشكل الطور اللابلوري عند درجات الحرارة الأقل من (900°C) ، وتبلور مركب الأنورثيت بعد ذلك.

تحضير الأنورثيت انطلاقاً من مادتي الكاولان و كربونات الكالسيوم

لتحضير مسحوق الأنورثيت أحضرنا المادة الأولية والمتمثلة في كاولان جبل دباغ صنف (DD3) والتي سحقت مسبقاً ، ثم أضفنا لها 20% وزناً من مادة أكسيد الكالسيوم (CaO) المستخلص من كربونات الكالسيوم، قمنا بعد ذلك بخلط المزيج جيداً مع الماء بجهاز الخلط الكهربائي، ثم جففنا المزيج ، وفي الأخير سحقتنا المزيج يدوياً لنحصل على خليط متجانس لمادتي الكاولان وأكسيد الكالسيوم، ثم يعالج حرارياً لمدة ساعتين عند درجة حرارة تساوي (1000°C) .

3. التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية للأنورثيت

بعد المعالجة الحرارية لخليط الكاولان وأكسيد الكالسيوم قمنا بإجراء التحليل الكيفي له باستخدام الأشعة السينية ذات الطول الموجي ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) ويوضح الشكل (III-9) مخطط الإنعراج المتحصل عليه. بمطابقة هذا الأخير مع بطاقات (A.S.T.M) تبين أن معظم خطوط الإنعراج تابعة لمركب الأنورثيت.



الشكل (III-9): مخطط إنعراج الأشعة السينية للأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

مقدمة

خلال عملية الترشيح تتعرض الشرائح لضغط مطبق عليها، بحيث لا تستطيع مقاومته و لا تتحمل الإجهادات الخارجية وهذا راجع لسمكها الضعيف جدا، وتقاديا لهذا المشكل يتم وضعها فوق مساند توفر لها القوة الميكانيكية اللازمة لذلك [47-57].

هذه المساند يجب أن تكون نفاذيتها أعلى من نفاذية الشريحة كي لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الشريحة، مما يستدعي خواص أخرى للمسند كالسمك فكلما كان ضعيفا كان أفضل. و يتراوح السمك المثالي ما بين 1mm و 2mm [58]، خاصية أخرى مهمة كذلك أيضا هي أبعاد و نسبة المسامات في المسند فكلما كانت نسبة المسامات كبيرة و أبعادها مناسبة كان ذلك أفضل، إضافة للخواص الكيميائية و الحرارية للمسند التي يجب أن تكون ملائمة.

سنتناول في هذا الفصل عملية تحضير ودراسة المساند المحضرة من الكاولان (DD2) وكربونات الكالسيوم (CaCO_3).

1.IV. تحضير المساند

لتحضير العينات تم استخدام طريقتين و هما طريقة البثق (Extrusion) وطريقة الكبس، الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند ملخصة في الشكل (1-IV)، بالنسبة لطريقة البثق نقوم في البداية بمعالجة مسحوق الكاولان عند (570°C) للتخلص من الماء الداخل في تركيب الكاولان، ثم نقوم بإضافة نسبة 28% من كربونات الكالسيوم لمسحوق الكاولان ونقوم بعملية الخلط والمزج جيدا بوجود الماء، فنحصل على عجينة تفتقد لخواص المرنة (غير مرنة) وغير قابلة للتشكيل، للتخلص من هذا الإشكال نقوم

بإضافة 6% وزنا من مادتي Améjel والمشتقة من methylcellulose

(The Dow Chemical Company) و Méthocel المشتقة من starch

(Cplus 12072, Cerestar) وهما مادتين عضويتين تساعدان على تحسين خواص المرونة للعجينة

، وتجعلها قابلة للتشكيل ، بعد تحضير العجينة توضع في كيس بلاستيكي وتغلق جيدا وتترك لمدة

12 ساعة أو أكثر لينتشر الماء في العجينة بشكل جيد، ثم نقوم بتحضير العينات باستخدام طريقة الإستخراج

، [59،60،61] وهذا باستخدام جهاز استخراج أعد خصيصا لهذا الغرض. بعد خروج العينات من الجهاز

يتم وضعها على أسطوانات تتحرك حركة دائرية، ما يسمح للأنابيب بأن تجف بشكل جيد ومتجانس.

الأنابيب المحضرة في بحثنا هذا هي أنابيب أحادية القناة قطرها الخارجي $D_{ext}=10mm$ وقطرها

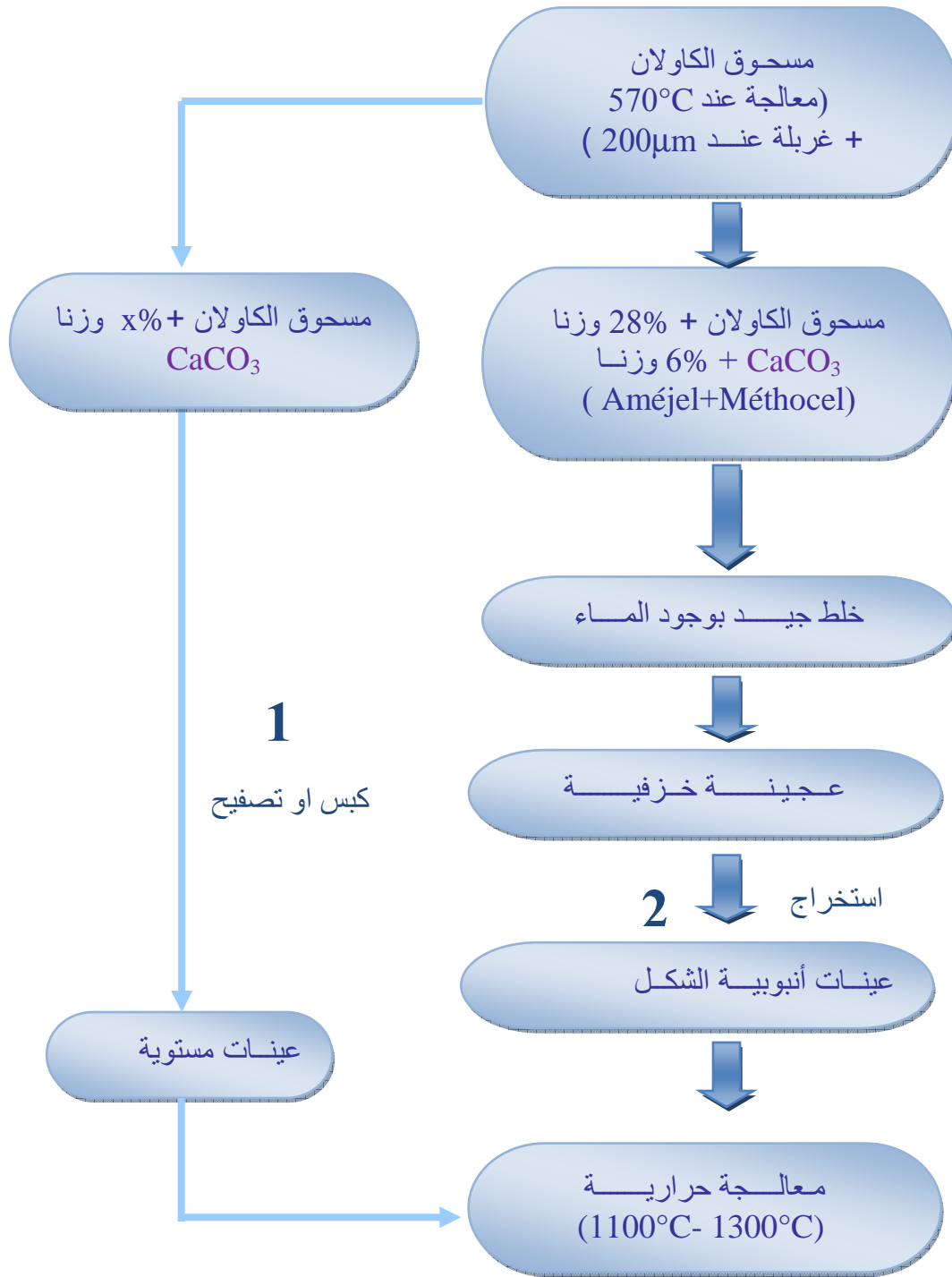
الداخلي $D_{int}=6mm$ (الشكل 2-IV). الجهاز المستخدم في عملية الاستخراج موضح في الشكل (3-IV)

وهو جهاز استخراج ذو ضاغط عمودي، حيث توضع العجينة داخل القالب الذي يملك فتحة خروج في الأسفل،

هذه الأخيرة هي التي تحدد أبعاد و شكل الأنبوب المستخرج.

بالنسبة لطريقة الكبس فانه يتم مزج مادتي الكاولان و كربونات الكالسيوم ثم يضغط المزيج داخل قالب

للحصول على عينات على شكل أقراص.



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



الشكل (IV-2): المساند الأنبوبية والمستوية المحضرة بطريقتي الإستخراج (البثق)

والضغط على الترتيب.



الشكل (IV-3): جهاز الإستخراج.

2.IV. دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم المضافة لمادة الكاولان في خصائص المساند

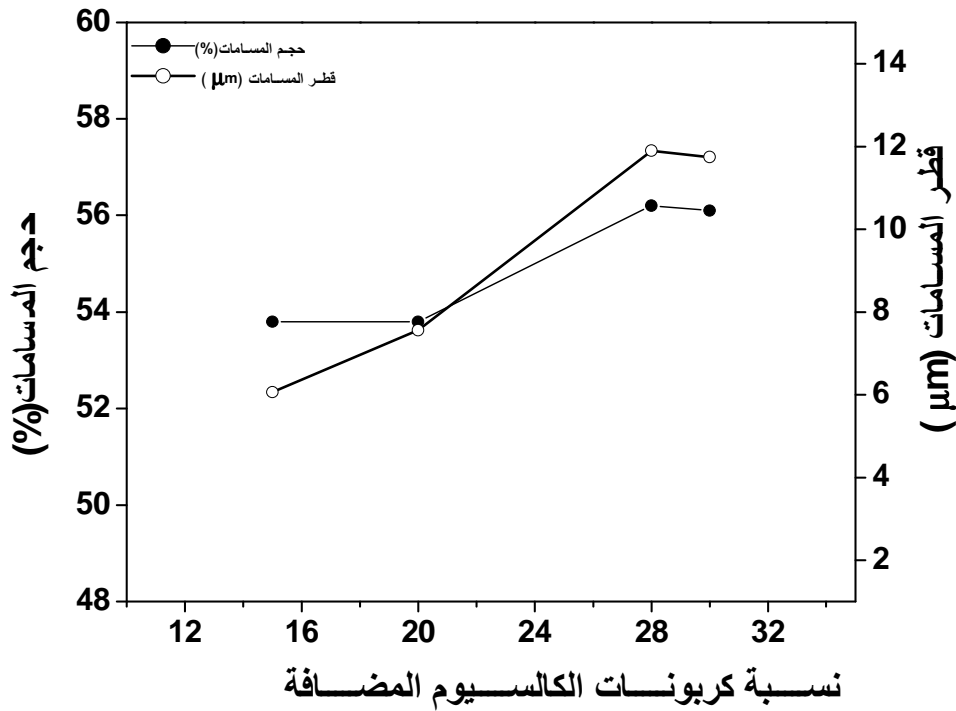
1.2.IV. النسبة الحجمية ومتوسط قطر المسامات

بعد تحضير العينات حسب الطريقة الأولى المبينة في الشكل (1-IV) ومعالجتها عند درجة الحرارة (1300°C)، وقياس النسبة الحجمية للفراغات (V_p) ومتوسط قطرها (D) لهذه العينات، تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول (1-IV) والممثلة في الشكل (4-IV).

الجدول (1-IV): النسبة الحجمية ومتوسط قطر المسامات تبعا للنسبة الوزنية المضافة من ($CaCO_3$)

في عينات معالجة عند (1300°C).

| متوسط قطر المسامات D (μm) | النسبة الحجمية للمسامات V_p (%) | النسبة الوزنية لكربونات الكالسيوم المضافة |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| 6.06 | 53.8 | 15 |
| 7.56 | 53.8 | 20 |
| 11.9 | 56.2 | 28 |
| 11.74 | 56.1 | 30 |



الشكل (IV - 4): تأثير نسبة كربونات الكالسيوم CaCO_3 المضافة لمادة الكاولان

في نسبة ومتوسط قطر المسامات.

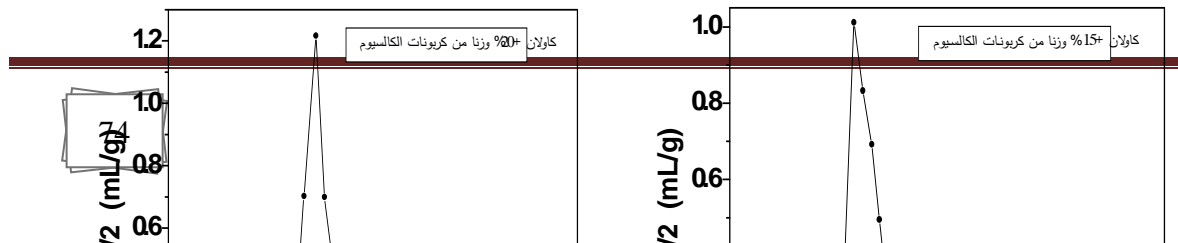
نلاحظ من خلال الشكل أنه مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم المضافة لمادة الكاولان تزداد النسبة الحجمية للمسامات في العينات المحضرة، وهذا سلوك متوقع لأن تفكك كربونات الكالسيوم وتفاعلها مع الكاولان أثناء المعالجة الحرارية يؤدي إلى خروج غاز ثاني أكسيد الكربون مخلفا وراءه فراغات في العينة، وتستمر النسبة الحجمية للفراغات في الزيادة إلى أن تصل إلى قيمة قصوى (56%) وذلك عند إضافة (28%) وزنا من كربونات الكالسيوم، وعلى العموم فإن النسبة الحجمية للفراغات جيدة حيث لا تقل عن (50%).

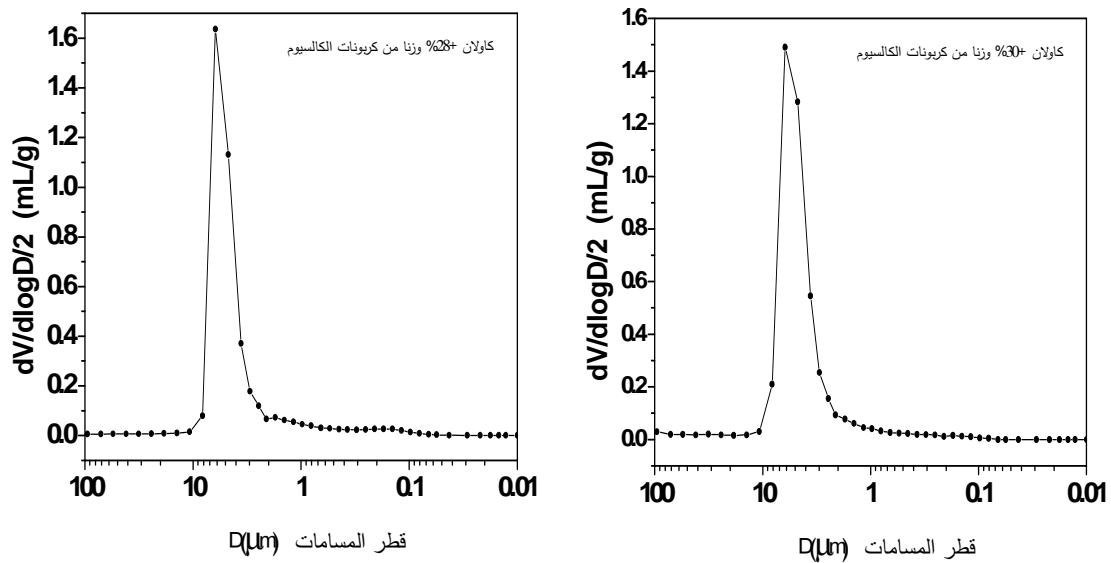
ونلاحظ نفس الشيء بالنسبة لمتوسط قطر المسامات حيث يتزايد باستمرار من (6µm) في العينات المحتوية على (15%) وزنا من كربونات الكالسيوم حتى يصل إلى (11µm) في العينات المحتوية على (28%) وزنا من كربونات الكالسيوم.

من خلال هذه النتائج يمكن أن نستنتج بأن إضافة كربونات الكالسيوم للكاولان لها دور هام جداً، حيث أنها ساعدت على تحضير مساند ذات خصائص جيدة، لامتلاكها نسبة فراغات عالية و متوسط قطر جيد.

2.2.IV. نمط توزيع المسامات في العينات

نمط توزيع الفراغات في العينات المحتوية على نسب مختلفة من كربونات الكالسيوم والمعالجة عند درجة الحرارة 1300°C ممثل في الشكل (IV-5) حيث نسجل تقريبا نفس نمط التوزيع في مختلف العينات، هذا من جهة من ناحية أخرى نمط التوزيع يمكن القول عنه أنه أحادي حيث يمتد مجال توزيع المسامات تقريبا من 1 إلى 10µm. ما نلاحظه كذلك على الشكل هو إنزياح قمة المنحنى ناحية اليسار مع ارتفاع نسبة كربونات الكالسيوم المضافة لمادة الكاولان وهذا يدل على زيادة متوسط قطر المسامات في العينات مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم.





الشكل (IV - 5): نمط توزيع المسامات في العينات

3.2.IV. تحديد الأطوار المشكلة في العينات

إن التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لعينات محضرة بنسب وزنية مختلفة من كربونات الكالسيوم مكننا

من الحصول على المخططات الموضحة في الشكل (IV-6).

بمطابقة هذه المخططات مع بطاقات (A.S.T.M) تبين لنا أن العينات مشكلة من مركبين أساسيين وهما

مركب الأنورثيت و مركب الغلينييت ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

الشكل (IV-6) : طيف إنعراج الأشعة السينية يوضح الأطوار المتشكلة في عينات الكاولان المضاف إليها نسب مختلفة من كربونات الكالسيوم.
حيث A: انورثيت، G: غلينيت

3.IV. دراسة المساند المحضرة باستخدام طريقة البثق إنطلاقاً من الكاولان + 28% وزناً من CaCO_3 .

النتائج السابقة أعطتنا فكرة عن نسبة كربونات الكالسيوم التي يجب إضافتها للكاولان للحصول على مساند ذات خصائص جيدة حيث كانت أحسن نسبة هي (28%). هذه النسبة تم استخدامها لتحضير العينات الأنبوبية حسب الطريقة الموضحة في الشكل (1-IV).

1.3.IV. قياس النسبة الحجمية للمسامات ومتوسط قطرها

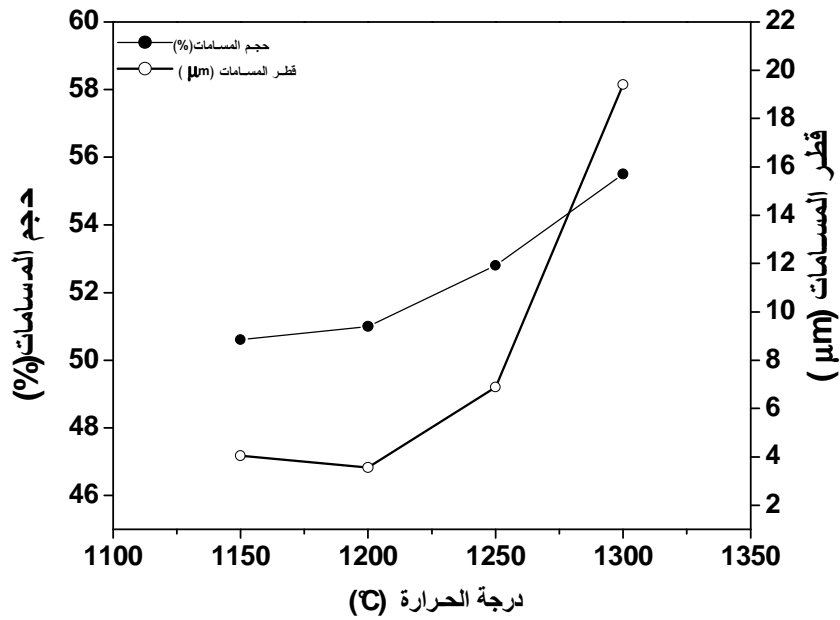
للحصول على مساند جيدة يجب إعطاء أهمية كبيرة لنمط توزيع المسامات ونسبتها، حيث تلعب هذه الأخيرة دوراً هاماً في عملية الترشيح، لأنه إذا كانت المسامات كبيرة الحجم فهي تؤثر على الخصائص الميكانيكية للمسند [61]، كما يحتمل إنسدادها عند وضع الشريحة على المسند، أما إذا كانت صغيرة جداً فهي تقلل من النفاذية و بالتالي تقلل من فعالية المرشح.

بعد تحضير العينات حسب الطريقة الثانية المبينة في الشكل (1-IV) و معالجتها عند درجات حرارة مختلفة تم قياس النسبة الحجمية للفراغات (V_p) ومتوسط قطرها (D) في هذه العينات. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (2-IV) وممثلة في الشكل (7-IV). حيث نلاحظ زيادة متوسط قطر المسامات مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا شيء متوقع ومألوف بالنسبة للخزفيات حيث تلتحم المسامات الصغيرة الحجم مع بعضها لتعطي مسامات كبيرة. أما الشيء الغير مألوف هو ارتفاع نسبة حجم المسامات مع ارتفاع درجة الحرارة حيث كنا نتوقع انخفاضها ويمكن إرجاع هذا إلى التحولات الطورية الحاصلة حيث يشكل مركب الغلينيث ثم يتفكك مع ارتفاع درجة الحرارة. وعلى العموم فإن نسبة ومتوسط قطر المسامات في العينات المحضرة تعتبر جيدة.

الجدول (2-IV): تأثير درجة الحرارة على النسبة الحجمية للمسامات (V_p %)

و متوسط قطرها D .

| متوسط قطر المسامات D(μm) | النسبة الحجمية للمسامات V _P (%) | درجة حرارة المعالجة (°C) |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| 2 | 50.6 | 1150 |
| 1.78 | 51 | 1200 |
| 3.44 | 52.8 | 1250 |
| 9.68 | 55.5 | 1300 |



الشكل (7-IV): تأثير درجة الحرارة في نسبة ومتوسط قطر الفراغات.

2.3.IV. نمط توزيع المسامات

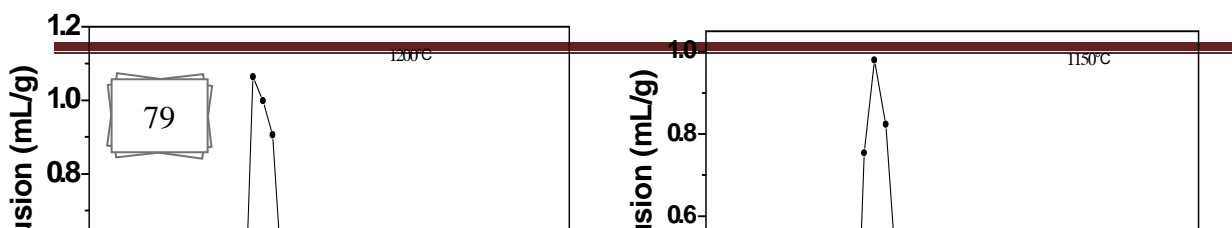
في الحالة العامة ينقسم نمط توزيع الفراغات إلى ثلاثة أقسام وهي توزيع أحادي أو توزيع ثنائي أو توزيع متعدد [53].

يكون التمثيل البياني للتوزيع الأحادي عبارة عن منحنى غوصي واحد (ذو قمة واحدة)، وكلما قل عرض المنحنى أي كلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقا كان التوزيع أفضل [53-57]، هذا يعني أن الفراغات لها أبعاد متقاربة والتوزيع متجانس. هذا النوع من التوزيع مهم جدا ومرغوب فيه في المساند و ذو أهمية بالغة في الشرائح لكونها تتحكم في عملية الفصل ودرجة الإنتقائية ، إذا كانت الفراغات متجانسة تكون للشريحة عتبة قص دقيقة ومستوى فصل محدد.

أما التوزيع الثنائي فيكون تمثيله البياني عبارة عن زوج منحنى غوص (ذو قممتين)، مما يدل على وجود نوعين من الفراغات، هذا النوع من التوزيع غير مرغوب فيه لا في المساند ولا في الشرائح.

التوزيع المتعدد يكون تمثيله البياني عبارة عن مجموعة من المنحنيات الغوصية المتتابة أو المتداخلة فيما بينها، هذا التوزيع يدل على وجود عدة أنواع من الفراغات وبالتالي فهو غير مرغوب فيه على الإطلاق.

إنطلاقا من الشكل (8-IV) والذي يوضح نمط توزيع المسامات في المساند المحضرة والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة يمكننا القول أن نمط التوزيع في العينات المحضرة هو توزيع أحادي.



الشكل (8-IV): نمط توزيع المسامات في العينات.

4.IV. تحضير و دراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية

في هذا الجزء نتطرق إلى دراسة الشرائح المحضرة إنطلاقاً من مركب الأنورثيت و الخاصة بالتقنية الميكرونية هذه الشرائح تم وضعها على مساند محضرة من مادة الكاولان (DD2) + 28% وزناً من مادة كربونات الكالسيوم.

1.4.IV. إختيار المسند

كما أُشرنا سابقاً أن بنية الشريحة هشة تعجز على مقاومة الضغط المطبق عليها والإجهادات الخارجية خلال عملية الترشيح وهذا يتطلب وضعها على مسند، واختيار هذا الأخير يعتمد على خواصه الميكانيكية ونسبة الفراغات ومتوسط قطرها. ومن هذا المبدأ تم اختيار مساند محضرة من الكاولان وكربونات الكالسيوم بطريقة الإستخراج والمعالجة عند درجتى حرارة مختلفتين كما يبينه الجدول (3-IV).

الجدول (3-IV): خصائص المساند المستخدمة.

| متوسط قطر المسامات (D(μm) | نسبة الفراغات (V _p (%) | درجة حرارة المعالجة (°C) |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 3.6 | 51 | 1200 |
| 6.9 | 52.8 | 1250 |

2.4.IV. المادة الأولية

إستعملنا مادة الأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) كمادة أولية لتحضير الشرائح، وذلك لحسن خصائصها الكيميائية، فإستقرارها الكيميائي الجيد يمكّنها من مقاومة الأوساط الحمضية والقاعدية.

3.4.IV. تحضير الشريحة

لتحضير الشرائح نقوم بإحضار (10g) من مسحوق الأنورثيت ونضيفها إلى (30g) من محلول (APV)، ثم نقوم بخلط خفيف وبعد ذلك نضيف (60ml) من الماء المقطر تدريجياً، وفي الأخير نقوم بعملية الخلط الجيد لمدة 12 ساعة و أكثر حتى الحصول على محلول معلق متجانس. بعد تحضير الخليط يتم صبه داخل الأنبوب (الحامل)، ويترك لفترة زمنية تتراوح ما بين دقيقة أو 5 دقائق ثم نقوم بإفراغ الأنبوب ونتركه يجف في الهواء وبعد الجفاف الكلي يعالج حرارياً (الشكل IV-9).

ماء مقطر (60ml) + مسحوق الأنورثيت

خلط جيد

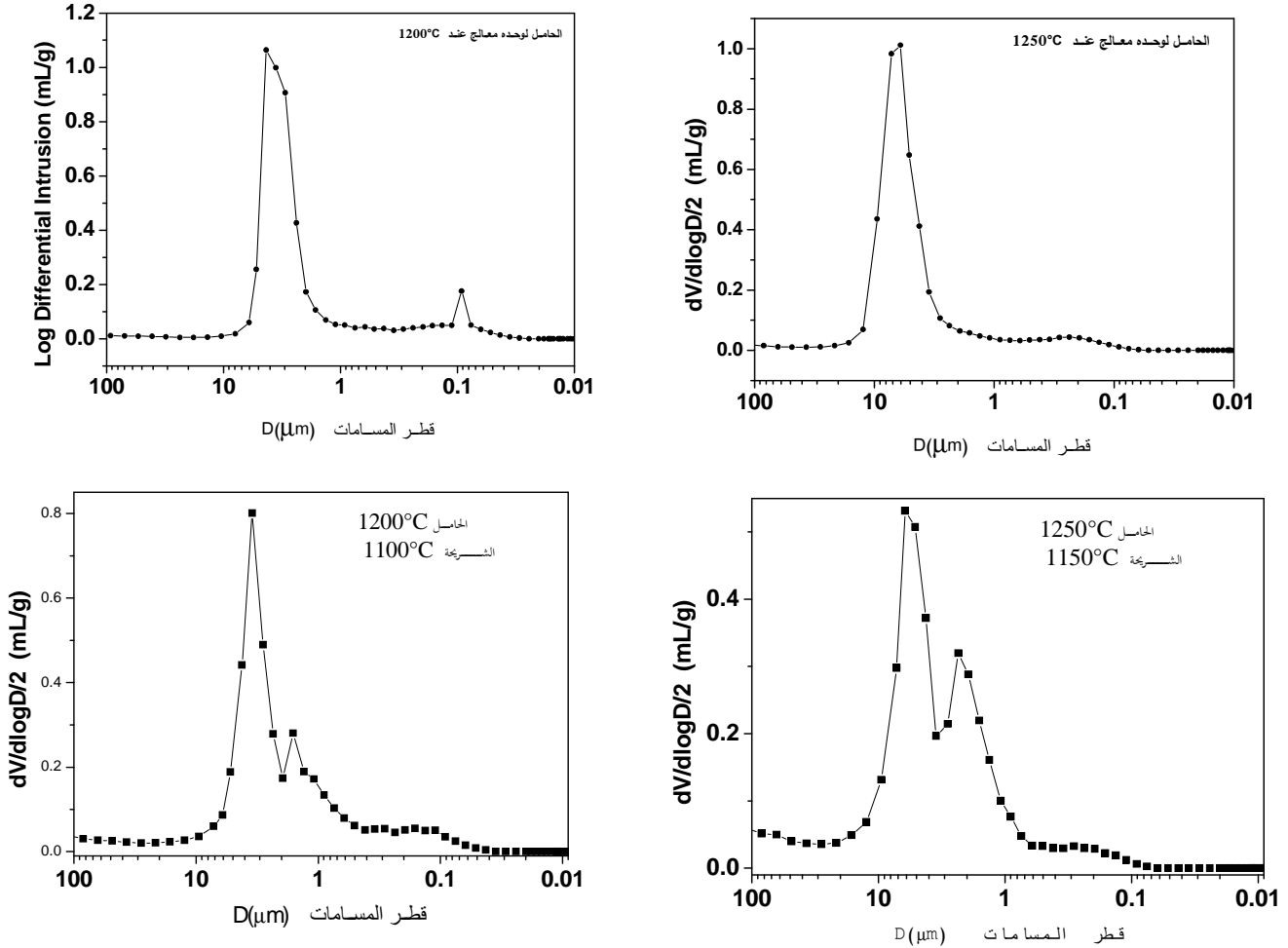
إضافة 30% وزناً من محلول APV

الشكل (IV-9) : أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح.

4.4.IV. دراسة الشرائح الميكرونية

1.4.4.IV. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة

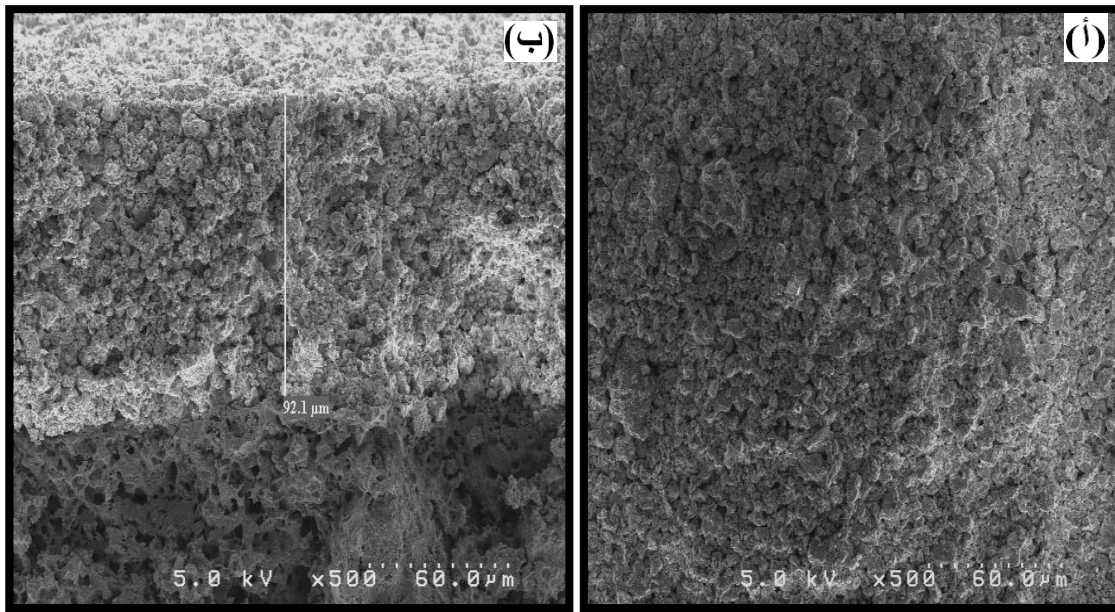
باستخدام جهاز قياس الفراغات تم تقدير متوسط قطر المسامات للشرايح المحضرة ، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (10-IV) حيث يمكننا أن نقدر متوسط قطر مسامات الشريحة بحوالي (1.6 μm).



الشكل (10-IV): نمط توزيع الفراغات في المرشحات.

2.4.4.IV. البنية المجهرية للشريحة

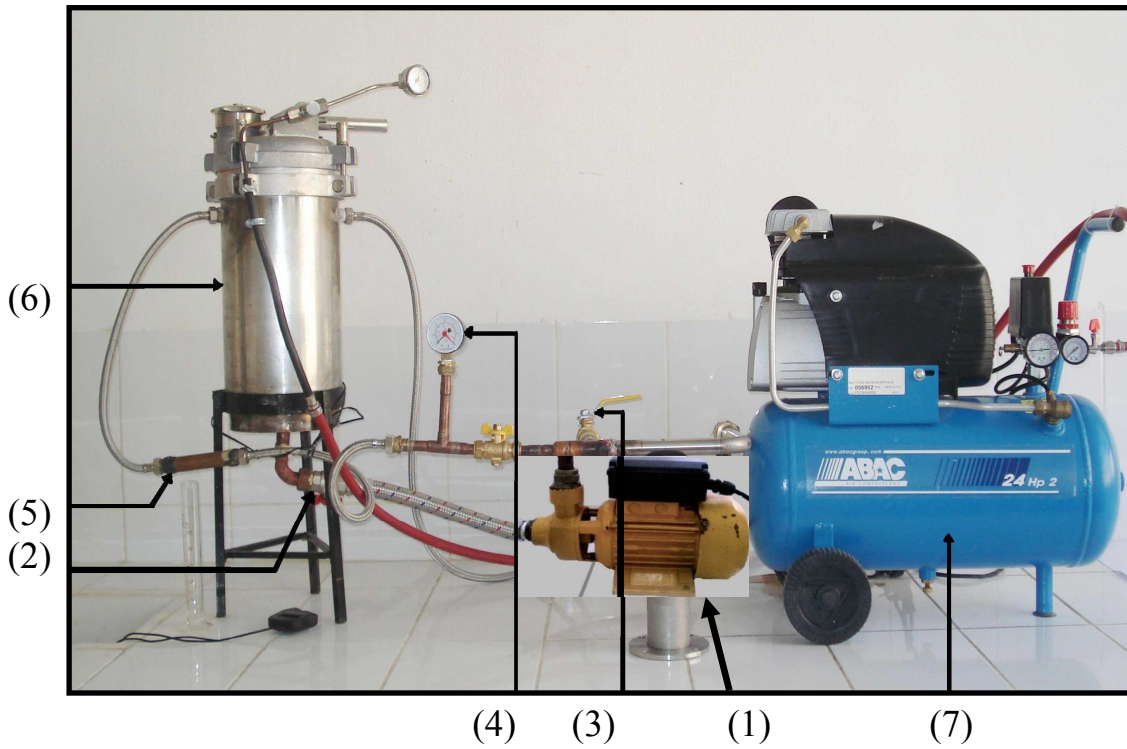
بعد تحضير الشرائح تمت ملاحظتها بالمجهر الإلكتروني. يوضح الشكل (11-IV) مظهر عام لسطح الشريحة ومقطع في الشريحة وحاملها معا. كما تبينه صور المجهر الإلكتروني فسطح الشريحة متجانس وخالي من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة والعيوب المجهرية. أما صور مقاطع العينات فتظهر لنا كذلك وجود تجانس في سمك الشرائح المحضرة والمقدر بحوالي $(92\mu\text{m})$.



الشكل (11-IV): صورة بالمجهر الإلكتروني. (أ) سطح الشريحة المعالجة عند (1100°C) .

(ب) مقطع في الشريحة مع المسند المعالج عند (1200°C) .

إن الهدف من إجراء إختبار النفاذية هو معرفة مدى فعالية المرشحات المحضرة وحساب معامل نفاذيتها. يوضح الشكل (12-IV) صورة للتركيب المستعمل في إختبار النفاذية، حيث أن جريان الماء يؤمن بواسطة مضخة وقيمة الضغط يتم التحكم فيها بواسطة جهاز ضغط للهواء. قبل إجراء الإختبار يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 12 ساعة أو أكثر، للوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن [61] ، والماء المستعمل في الاختبار هو الماء المقطر.

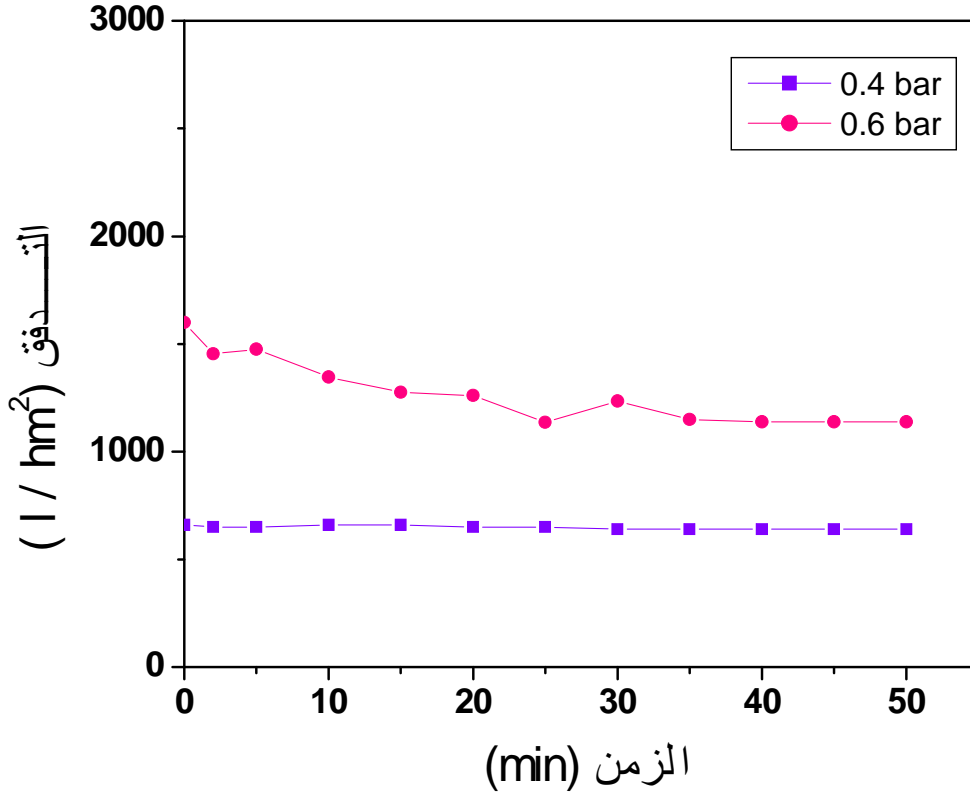


الشكل (12-IV): صورة للتركيب المستعمل في إختبار النفاذية.

1. مضخة
2. حنفية تفريغ الخزان
3. حنفية التحكم بالضغط
4. مانومتر
5. شريحة الترشيح
6. خزان
7. جهاز ضغط هيدروستاتيكي

1. دراسة تغير التدفق بدلالة تغير الضغط مع مرور الزمن

بعد تحقيق التركيب الموضح في الشكل (12-IV) قمنا بقياس تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط ، النتائج المحصل عليها مبينة في الشكل (13-IV).



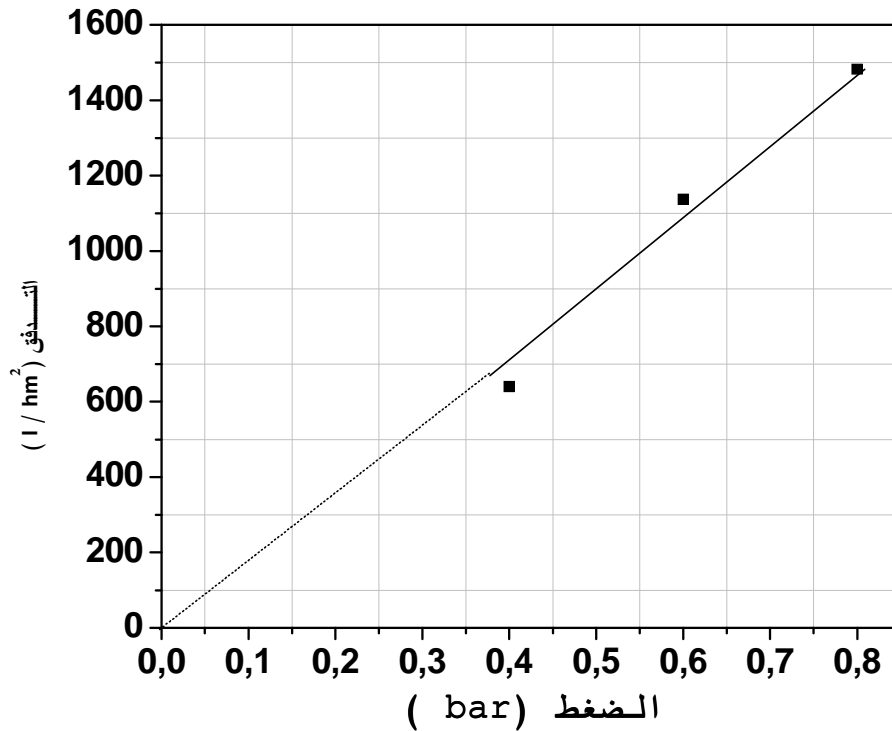
الشكل (13-IV): تغير التدفق بدلالة الزمن عند قيم مختلفة للضغط.

نلاحظ أن التدفق ينخفض قليلا خلال الفترات الأولى للاختبار، ثم يستقر في حدود قيم معينة، كما نلاحظ زيادة قيمة التدفق بزيادة الضغط ، فعند ضغط يساوي (0.4 bar) يستقر التدفق عند (639 l/hm²) ثم ترتفع قيمته إلى (1137 l/hm²) عند ضغط يساوي (0.6 bar) وهي قيم مقبولة إذا ما قورنت بالمرشحات الميكرونية التي تقدر نفاذيتها بحوالي (1488 l/m².h) [61].

2. حساب معامل النفاذية k

الجدول (4-IV) : تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

| | | | |
|------|------|-----|------------------------------|
| 0.8 | 0.6 | 0.4 | الضغط المطبق (bar) |
| 1480 | 1137 | 639 | التدفق (l/m ² .h) |



الشكل (14-IV) : تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق (الشكل 14-V). المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية ويقدر بحوالي $k = 1800 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ قيمة النفاذية هذه تعتبر حسنة (مقبولة).

3. تطبيقات الشرائح الميكرونية

بعد تحضير المساند الخزفية، وتمكننا من وضع وتثبيت الشرائح الميكرونية عليها، قمنا بإجراء بعض التطبيقات عليها لمعرفة مدى فعاليتها. حيث قمنا بإحضار عينة من المياه العكرة وأجرينا لها ترشيح بواسطة المرشحات الخزفية ثم قمنا بإجراء بعض التحاليل للعينات المرشحة والغير مرشحة فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (5-IV).

الجدول (5-IV) : بعض المقادير المميزة لماء غير مرشح.

| الخصائص | ماء غير مرشح أخذ من الحنفية | ماء مرشح بواسطة الشرائح الميكرونية |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| TR (NTU) | 12.3 | 3.11 |
| Conductivité (µs/ cm) | 587 | 585 |
| pH | 7.99 | 7.46 |
| D Oxygène (mg/l) | 3.30 | 3.44 |
| TDS (mg/l) | 2.57 | 2.59 |
| Salinité | 0.3 | 0.3 |
| الحديد (mg/l) | 0.07 | 0.00 |

إنطلاقاً من النتائج المتحصل عليها يتبين لنا مدى فعالية الشرائح الميكرونية و قدرتها على التخلص من العكر حيث انخفضت درجة العكر من (12.3) إلى (3.11) ، وهذا ما يدل على قدرتها في إيقاف بعض الجزيئات المسببة للعكر. كما يظهر من الجدول كذلك فهذه الشرائح لها قدرة عالية في التخلص من

جزيئات الحديد الذي انخفضت نسبته من 0.07mg/l إلى الصفر هذه النتائج تدل على أنه يمكن إستخدام

الأغشية في :

✓ إزالة الطعم و الرائحة من الماء

✓ إزالة اللون.

✓ إزالة الحديد من الماء

✓ إزالة العديد من الشوائب والعناصر والتخلص من العكارة الشكل (IV-15).



الشكل (IV-15): صورة توضح فعالية المرشحات المحضرة في التخلص من العكارة واللون.

خلاصة عامة

لا زالت البيئة ليومنا الحالي طريفة مفترسها الفتاك : التلوث، خاصة البحار والمحيطات والمجاري والتي أصبحت موطن تجمّع وتراكم النفايات فيها. فتسبب لأضرارًا كثيرة للإنسانية. مما أدى بهذه الأخيرة إلى التصدي لها وجعل المشكل مركز إهتمامها وأبحاثها فتوصلت إلى صناعة مرشحات خزفية توفى بالغرض وهذا ما تفضلنا لدراسته في هذا البحث.

- كانت مادة الكاولان المادة الخزفية الأولية والركيزة الأساسية المعتمد عليها في صناعة المرشحات الخزفية.

- تطرقنا لمعرفة الشرائح الخزفية وتصنيفتها : فهناك ما تصنف حسب آلية الفصل وهناك ما تصنف حسب بنيتها وأخرى حسب شكلها كما أن الترشيح عدة مستويات وتقنيات: التقنية الميكرونية والتي تعد أقدم التقنيات والتي إستخدمت بشكل فعال خلال الحرب العالمية الثانية بهدف الحصول على مياه صالحة للشرب لها القدرة على لإيقاف جزيئات أكبر من $(0.1\mu m)$ ، تتراوح أبعاد مسامات شرائحها ما بين $(0.1$ و $10\mu m)$ ، التقنية الميكرونية الدقيقة والتي تتراوح أبعاد مساماتها بين $(1$ و $100nm)$ ، وتتعامل مع طور سائل متجانس. التقنية النانومترية وكما يدل عليه إسم التقنية فهي تسمح بفصل مركبات أبعادها من رتبة $(1nm)$. أما التقنية الأخيرة فتدعى الأسبوز العكسي حيث يسمح بمرور جزيئات الماء فقط.

كل هذه التقنيات تخضع لنوعين من الترشيح : ترشيح مباشر (جبهى) وترشيح مماسي بفعل الضغط المطبق وهو الأفضل لعدم تراكم المادة على سطح الشريحة ويقلل من خطر إنسداد مساماتها.

بعد ذلك باشرنا في التطبيق فقمنا بتحضير المساند والشرائح وكما قلنا المادة الأولية هي الكاولان مع إضافة نسبة معينة من كربونات الكالسيوم والتي لها دور في وجود المسامات في العينة. أما طرق تحضيرها فهي عديدة نذكر منها: طريقة البثق (الإستخراج) وطريقة الطرد المركزي وقد إستعملنا هنا طريقة الإستخراج.

ثم قمنا بعملية المعالجة الحرارية عند $(1200-1250^{\circ}C)$ ، وُجد أن هذه المساند تتميز بنسبة مسامات عالية قدرت بحوالي (56%) وقطر مسامات معتبر قدر بحوالي $(11\mu m)$ ، مما أهلها لحمل شريحة محضرة من الأنورثيت والتي تتميز بمقاومة الأوساط الحمضية والقاعدية وإستقرارها الكيميائي الجيد مما أهلها لإعطاء نتائج جيدة أثبتت من خلالها قدرتها الجيدة على إيقاف الجزيئات بشكل كبير وتصفية المياه القدرة بنسبة جيدة. هذا ما أهلنا لإيجاد حل للمشكل المطروح.

- [1] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN and D.R. UHLMAN, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & sons, New York, p.p 540-560(1975).
- [2] J.L.CHERMANT, "Les céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p.20-40 (1989).
- [3] Y. M. CHIANG, D.P.BIRNIE, W.D.KINGERY, "Physical Ceramics", Editon John Willey & Sons, New York (1997).
- [4] M.F Ashby et D.R Jones, "Matériaux", Dunod, Paris, P.143-157 (1991).
- [5] J. M DORLOT, J. P BAILON et J. MASOUNAVE, "des matériaux", Ed.E'col Poly, Montréal, p.385-405(1986).
- [6] L. ECRAIVAIN, "Technique de l'ingénieur", A.7290, p.p1-23(1986).
- [7] G. Aliprandi, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. SEPTIMA, Paris, p.238-260 (1979).
- [8] M.A.HILMI, "Métallurgie", Ed. Angelot, Egypte, P.100-300(1977).
- [9] A.VATAN "Manuel de Sédimentologie" Edition Thecnip, p.(1967).
- [10] A.JOURDAIN, et F.BENOT-CATION, "La Technologie des produits Céramiques réfractaires", Paris, p.20-40(1993).
- [11] S CAILLERE, S HENIN et M. RAUTUREAU, "minéralogie des argiles" Edition Masson, p.1-20(1982).
- [12] R.ARTHAR et V.HIPPEL, "Les Diélectriques et leurs Applications" Ed.Dunod, Paris p.p.232-234(1961).
- [13] B. SONUPARLAK, M. SARIKAYA and I. A .AKSAY, J. Am. Ceram. Soc., 70 [11] 837-42 (1987).
- [14] C.S ROSS and P.F.KERR "The Kaolin Mineral 44.U.S.Geological Survey Progress Paper, N°.165E(1930).
- [15] H.J.PERCIVAL, J.F.DUNCAN and P.K. FOSTER, J.Am.Ceram. Soc, 57-1] [237-43(1977).
- [16] A.K.CHAKRABORTY and D.K.GHOSH, J.Am.Ceram.Soc, 61[3-4]170-73(1978).

- [17] D.X.COMPOS, D.E. SOUZA and H .SANTOS, J. Am. Ceram. Soc., 59 (7) 275-360 (1976).
- [18] J.SANZ, A.MADANI, J.M.SERRATAZA, J.MOYA and S.AZA, J.Am. ceram. soc ., 71 (10) 418-421 (1988).
- [19] K. OKADA, N. OTSUKA, and J.OSSKA, J. Am.Ceram.Soc.69[10] C-251-C253 (1986).
- [20] R.M.ORENSTEIN and D.J. GREEN, J.Am.Ceram.Soc., 75[7]1899-1905(1992).
- [21] A.K.CHAKRABORTY., J.Am.Ceram.Soc., 75(7) 2013-16 (1992).
- [22] Y. G. Hin and G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., P 67-109, (1984).
- [23] D. G. Brant, J. Am. Ceram. Soc., BULL, P 62-580, (1983).
- [24] R.S.Bouynton, "Chemistry And Technology Of Linie And Limestone", 01,(1966).
- [25] Joell Bertrand et all. "Génie Des Procédés". TEC.DOC. ,(P137-200), Paris (1992).
- [26] L. L. Wong and R. C. Bradt, Ceram. Soc., Bull. 69. 1184, (1990).
- [27] D. Kessler and W. Sligh, U. S. BULL Of Stond, Tech Paper, 497 (1927).
- [28] J. Miserey, "Industriceramique ", N°660, (1973).
- [29] F. M. Lea and C. H. Desch, " The Chemistry Of Cement And Concrete ", 2nd Ed., Edward Arnold & W, London, P. 52 (1956).
- [30] R. C. WEST, " Hand Book Of Chemistry And Physics ", CRC Press, P 855(1977).
- [31] C. Prieur, Indestrie Ceramique, N°693, (1976).
- [32] G. Balak rishnan, F. C. Reid, D.Bruhn and L. K. Kohlstedt, J. ,Am. Ceram.Soc., 84, P 2617-24 (2001).
- [33] H. ABDIZADEH, Thèse de Doctorat, "Elaboration et caractérisation de composites duplex" Institut Nationale Des Sciences Applique De Lyon, France (1997).

- [34] J.W. HARVEY and D.W. JOHNSON, Binder Systems in Ferrites, J.AM. Ceram. Soc, Bull, Vol.59, N°.6, p637-639(1990).
- [35] E.DORRE, and H. HUBNER, Alumina :processing , And Applications., New York Springer-Verlag ,329 pages,(1984).
- [36] G.CIZERON, Institut de Céramique Française, France, p.p1-17(1968).
- [37] L. GION, " Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs" , Extrait de L'industrie céramique", France, p.159-163(1969).
- [38] A. HARABI and S. ACHOUR, 3rd ICEMP, Edited by Faculty of Eng., p.p 486-489,(1997).
- [39] K .TRAORE, Thèse de Doctorat, "Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso" Université de Limoges, France(2003).
- [40] Jean-Pierre BRUN. "Procédé de séparation par membranes.(transport Techniques membranaires Application)" .MASSON ,Paris Milan Mexico, 1-241(1989).
- [41] Tamas. 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).
- [42] Jean Louis branlt., "Memento Technique De L'eau" ,Edition du Cinquantenaire, P 176-220 (1989).
- [43] S.Rakib, membranes de Microfiltration et d'ultrafiltration sur supports d'argile d'arene granitique : élaboration et caractérisation. Thèse doctorat
- [44] Alain maurel., "Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application" , Technique de l'ingénieur .J 2796, P1-16.
- [45] Alain maurel., "Technique séparatives à membranes, Considérations théoriques" , Technique de l'ingénieur. J 2790, P 1-24.
- [46] R.S. BOYNTON, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone, Jhone Wiley & sons , 287-290 (1966).

- [47] P.Maarten Biesheunel, Henk V ERWEIJ*.Design of ceramic membrane supports :permeability, tensile strength and stress., Journal of Membrane Science,156,141-152(1999).
- [48] S.Vercauteren, J.Leysen, E.F. Vansant. Synthesis and characterization of pillared clay membrane. J.of Membrane Science.(1996),119,161-168.
- [49] S.Rakib, M. Sghyar, M.Rafik, D.Cot, A. Larbot, and L.Cot.,Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse a base d'arène granitique.Ann. Chim. Sci. Mat.,25,567-576 (2000).
- [50] N.Elmoudden, A.Elghazouali, S. Rkib, M.Sghyar, M.Rfiq, A.Larbot, et al.,Nouveaux supports membranaires à base de chamotte d'argile. Ann.Chim. Sci. Mat. ,26(2),5-11(2001).
- [51] Y.Kondo et al.slip casting of alumina Using Porous Alumina Mold. J.of theCeramic Society of Japan.Vol101-905,(1993).
- [52] Y. Chatat, Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2003).
- [53] F. Bouzerara , A. Harabi , S. Achoura, A. Larbot ., Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures., Journal of the European Ceramic Society (2005).
- [54] Y. Kobayashi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 77, P 833-34 (1994).
- [55] S. Kawamura and R. Kurokawa, Yogyo Kayokai, 88, P 703-12 (1980).
- [56] R. A. Gdula, Am. Ceram. Soc. Bull. 50, P 555-57 (1971).
- [57] Biesheuvel, P.M., A. Nijmeijer and H. Verweij, "Theory of batchwise centrifugal casting," AIChE J., 44, 1914-22 (1998).
- [58] A.Larbot., " Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology" . Edited by L.cot , Elsevier, P 119-139 (1996).
- [59] B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom., " Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD₂) and calcite mixtures ". Algerian Journal of Advanced Materials 4, 233 (2008).

- [60] Saffaj, N, Alami Younssi, S., Albizane,A., et al., Elaboration and properties of TiO_2 _ $ZnAl_2O_4$ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. Separation and Purification Technology, (2003) 1- 8.
- [61] S. Khemakhem, R.Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot. M. Medhioub, A. Ben Salah, L cot, "New ceramic membranes for tangential waste-water filtration". Desalination, 19-22,167 (2004).

ملخص

خلال هذا البحث المفصل و المتواضع توصلنا إلى تحضير مرشحات التنقية الميكرونية للمياه إنطلاقاً من مواد خزفية محلية والمتمثلة في الكاولان و كربونات الكالسيوم ، هذه المرشحات تتكون من مسند حامل للشريحة (شريحة التنقية الميكرونية) والتي قدر متوسط فراغاتها بحوالي (0,2 μ)، إن ما سمح لنا بإجراء هذه التجارب عدة مرات حتى الوصول إلى نتائج جيدة هو إستعمالنا لمواد أولية محلية متوفرة بكثرة و غير مكلفة .

ولتحضير مساند الشرائح قمنا بإستخدام تقنية الإستخراج وقد مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل، أما التقنية المستعملة في تحضير الشرائح فهي تقنية الصب و بعد تحضير العينات قمنا بدراسة بعض خصائصها نذكر: منها البنية المجهرية، النفاذية، الخصائص الميكانيكية والمسامية. فمثلاً معرفة متوسط قطر مسامات الشريحة يسمح بشكل تقريبي بتحديد أبعاد الجزيئات الممكن إيقافها و عدم السماح لها بالمرور و هذا قبل عملية الترشيح.

- يمكن القول أن بحثنا قد توصل إلى نتائج مقبولة في معالجة المشكل الشائع (التلوث) من خلال تقنية الشرائح. فقد أثبتت هذه الأخيرة كفاءتها في معالجة المياه العكرة دون اللجوء إلى مواد كيميائية و نحو ذلك.

الكلمات المفتاحية : كاولان – المسند – مرشحات – شرائح – تقنية الميكرونية – الأغشية – مسامات – الإستخراج.