

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

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

جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل
كلية العلوم الدقيقة
والاعلام الالكتروني
قسم الفيزياء



**رسالة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه علوم
في الفيزياء
تحت عنوان**

**تحضير و دراسة أغشية التقنية الميكرونية الدقيقة انطلاقا من مواد خزفية
Elaboration et caractérisation de membranes d'ultrafiltration
(UF) à base de céramique**

من طرف
بولعناصر سعاد

لجنة المناقشة:

جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل رئيسا	أستاذ بريهي نور الدين
جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل مقررا	أستاذ فرحة بوزرارا
جامعة العربي بن مهيدى أم البوachi ممتحنا	أستاذة عبلة مسييف
جامعة محمد بوضياف المسيلة ممتحنا	أستاذ حسين بلهوشات
جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل أستاذ محاضر أ	أستاذة محاضرة أ
جامعة العربي بن مهيدى أم البوachi ممتحنا	جامعة محمد بوضياف المسيلة أستاذ محاضر أ

ب :

2015 / 09 / يوم :

شكراً وتقدير

الشكر و الحمد لله الواحد الأحد كثيرا طيبا مباركا و لك يا رب على ما أنعمت علينا من قوة و صبر الذي وفقنا بقضاء و قدر لإنهاء هذا العمل المتواضع كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذ فرجات بوزرارة أستاذ محاضر بكلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي جامعة جيجل على اقتراحه و إشرافه و نصائحه الدائمة أثناء إنجاز هذا البحث كما أتقدم بجزيل الشكر للأستاذ نور الدين بريهي أستاذ تعليم عالي بكلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي جامعة جيجل على قبوله ترأس لجنة المناقشة و أشكر الأستاذة عبلة مسيف أستاذة محاضرة بجامعة أم البوادي على قبولها المشاركة في لجنة المناقشة و أشكر كذلك الأستاذ بلهوشات حسين أستاذ محاضر بجامعة مسلية على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا البحث.

الفهرس

1	مدخل عام
3	الفصل الأول عموميات الخزفيات والمرشحات
4	عموميات حول الخزفيات .1.I
4	مقدمة .1.1.I
4	تعريف الخزفيات .2.1.I
4	بعض خصائص الخزفيات .3.1.I
4	الروابط الكيميائية .1.3.1.I
5	الخصائص الميكانيكية .2.3.1.I
5	الخصائص الكهربائية .3.3.1.I
5	الخصائص الحرارية .4.3.1.I
6	الخصائص الضوئية .5.3.1.I
6	أهم مراحل تحضير قطعة خづفية .4.1.I
6	تحضير المواد الأولية .1.4.1.I
6	الإضافات العضوية .2.4.1.I
6	التشكيل .3.4.1.I
7	التلبيد .4.1.4.I
7	المواد الصلصالية .5.1.I
8	الكاولينيت .6.1.I.
8	التركيب الكيميائي .1.6.1.I
8	البنية البلورية .2.6.1.I
9	خصائص الكاولينيت .3.6.1.I
10	تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية .4.6.1.I
11	عموميات على المرشحات .2.I
11	مقدمة .1.2.I
11	تعريف الترشيح .2.2.I
11	مفهوم الشريحة .3.2.I

الفهرس

12	تصنيف الشرائح.....	4.2.I
12	تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل.....	4.2.I
13	تصنيف الشرائح حسب البنية.....	4.2.I
15	تصنيف الشرائح حسب الشكل.....	4.2.I
17	مستويات الترشيح بواسطة الشرائح و مجالات تطبيقها.....	5.2.I
18	مستويات الترشيح.....	5.2.I
21	أنماط الترشيح.....	6.2.I
23	بعض المقادير المميزة للشرائح.....	7.2.I
26	المراجع.....	
28	الفصل الثاني دراسة المواد الأولية و الطرق التجريبية المتبعة.....	II
29	بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد.....	1.II
29	التحليل بواسطة اشعة X.....	1.1.II
29	مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	2.1.II
30	التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA).....	3.1.II
30	دراسة البنية المورفولوجية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح(MEB).....	4.1.II
30	السطح النوعي.....	5.1.II
31	دراسة المواد الأولية.....	2.II
31	الكاولان F2.....	1.2.II
36	الكاولان DD2.....	2.2.II
40	كربونات الكالسيوم CaCO_3	3.2.II
44	المراجع.....	
46	الفصل الثالث دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان F_2 و كربونات الكالسيوم	III
47	مقدمة.....	1.III
48	تحضير المساند انطلاقاً من مادتي الكاولان (F2) و كربونات الكالسيوم باستخدام طريقة الاستخراج (البثق)	2.III
	دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم CaCO_3 المضافة للكاولان على خواص	1.2.III
	50	

	المساند المحضر بطريقة الاستخراج	
50	دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم CaCO_3 على نمط توزيع المسامات1.2.III.1
55	دراسة تأثير إضافة CaCO_3 في النسبة الحجمية للمسامات و متوسط قطرها1.2.III.2
56	البنية المجهرية1.2.III.3
58	دراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الميكانيكية2.2.III
59	التحليل بواسطة الأشعة السينية3.2.III
61	المراجع	
63	الفصل الرابع تحضير شرائح التقنية الميكرونية MF بواسطة تقنية الطرد المركزي ودراسة خصائصها	IV
64	مقدمة1.IV
64	القسم النظري2.IV
64	دراسة نظرية مفصلة لتقنية الطرد المركزي	1.2.IV
75	القسم العملي3.IV
75	إختيار الحامل1.3.IV
75	المواد الاولية2.3.IV
75	طريقة التحضير3.3.IV
76	المعالجة الحرارية4.3.IV
77	تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة5.3.IV
77	البنية المجهرية6.3.IV
79	تقدير سمك الشريحة و مقارنة بين الحسابات النظرية والتجريبية7.3.IV
80	اختبار النفاذية8.3.IV
82	دراسة فعالية شريحة ZrO_2 المحضرة في الرفع من تركيز البروتينات9.3.IV
86	المراجع	
87	الفصل الخامس تحضير و دراسة شرائح التقنية الميكرونية الدقيقة (UF)	V
88	مقدمة1.V

الفهرس

88	تحضير الشرائح باستخدام تقنية الصب اختيار الحامل.....	.2.V .3.V
90	تحضير الشريحة البينية ((Microfiltration .	.4.V
92	تحضير الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration	.5.V
93	دراسة شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة المحضرة.....	.6.V
93	تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة1.6.V
94	اختبار النفاذية2.6.V
97	بعض التطبيقات على شرائح الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration)7.V
97	دراسة فعالية المرشحات الميكرونية الدقيقة المحضرة في الرفع من تركيز البروتينات	.1.7.V
99	دراسة دراسة فعالية شريحة UF في إزالة الألوان2.7.V
102	دراسة فعالية شريحة DD2 (UF) في معالجة المياه3.7.V
103	المراجع	
105	الفصل السادس تحضير و دراسة شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)	VI
	انطلاقاً من سلكات الألمنيوم	
106	مقدمة1.VI
106	تحضير مسحوق سيلكبات الألمنيوم2.VI
108	دراسة بعض خصائص المسحوق المحضر3.VI
113	تحضير شريحة التنقية الميكرونية الدقيقة انطلاقاً من مسحوق سيلكبات الألمنيوم	.4.VI
	المحضر	
113	تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة5.VI
114	اختبار النفاذية6.VI
116	دراسة فعالية الشريحة المحضر في الرفع من تركيز البروتينات في محلول.....	.7.VI
119	المراجع	
121	خلاصة عامة	

مقدمة

نتيجة للاهتمام الكبير بتطوير الأغشية واستخداماتها فقد تعددت طرق تحضيرها، وأن اختيار أي مادة يعتمد على الموصفات المطلوبة في الغشاء من حيث الحجم و نوع المادة والغرض المستخدم لأجله وكذلك كلفة التحضير. و لتحضير الأغشية الخزفية هناك بعض الشروط يجب مراعاتها:

يجب أن يكون الغشاء سهل التحضير وسعره مناسب.

يجب أن تكون للغشاء نفاذية جيدة.

يجب أن يتحمل الغشاء الضغط المطبق عليه.

يجب أن تكون مدة حياة الغشاء مناسبة.

يجب أن يتحمل العشاء درجات الحرارة العالية وأن تكون له مقاومة كيميائية جيدة للأوساط الحامضية والقاعدة.

يهدف هذا البحث إلى تحضير و دراسة استعمال أغشية (شرائح) ترشيح جديدة تتميز بأقطار مسامات مناسبة للقيام ببعض عمليات الترشيح مثل معالجة المياه، إزالة الألوان من الماء وفصل بعض الجزيئات الصغيرة من البروتينات التي تعتمد عمليات فصلها في بعض الحالات على معاملات حرارية وكيميائية وهي معاملات قاسية. بينما تسمح تقنيات الأغشية بتجنب التأثيرات الكيميائية والحرارية في البروتينات مما يبقي عليها بحالتها الأصلية الطبيعية، ومن ثم المحافظة على فوائدها.

لقد تم في هذا البحث تحضير مرشحات خزفية انطلاقاً من مواد خام محلية. المادتين الأوليتين المستخدمتين هما مادة الكاولان ومادة كربونات الكالسيوم. تتكون المرشحات المحضرة من قاعدة أو دعامة لها سمك كبير (~2mm) ترکب عليه شريحة سمكها بعض عشرات микرون، أو شريحتين متاليتين . المساند (Les Supports) تم تحضيرها باستخدام طريقة البثق والأغشية (Les membranes) تم تحضيرها باستخدام تقنيتي الصب أو تقنية الطرد المركزي.

قسمت الأطروحة إلى ستة فصول: الفصل الأول عبارة عن عموميات حول الخزفيات والمرشحات. تم التطرق في هذا الفصل إلى بعض خصائص المواد الخزفية وخاصة مادة الكاولان التي تم استخدامها لتحضير المرشحات، كما تم التطرق إلى مختلف مراحل تحضير قطعة خزفية بشكل عام و بصفة خاصة كيفية تحضير الأغشية. من جهة أخرى تناول هذا الفصل معلومات عامة حول مختلف تقنيات الترشيح وكذا مجالات استخدام الأغشية.

تناول الفصل الثاني دراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند الخزفية، حيث تم التطرق لمجموعة التحاليل التي تم إجراؤها على العينات ومبداً عمل بعض الأجهزة المستعملة والمتمثلة أساساً في

كل من التحليل الكيميائي، المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي و التحليل بواسطة الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء.

الفصل الثالث من الأطروحة تناول عملية تحضير مساند للأغشية لها شكل أنبوبى و كذا دراسة مختلف خصائص العينات المحضرة.

أما بالنسبة للفصل الرابع فقد تناول عملية تحضير شرائح خاصة بالمعالجة الميكرونية. هذه الأغشية تم تحضيرها باستخدام تقنية تعتبر حديثة في عملية تحضير الأغشية وهي تقنية الطرد المركزي، وقد اشتملت الدراسة في هذا الفصل على قسم نظري وقسم عملي. العينات المحضرة تم دراسة مختلف و أهم خصائصها والمتمثلة أساسا في المسامية و النفاذية و اختتمت بعض التطبيقات.

الفصل الخامس خصص لعملية تحضير ودراسة شرائح خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة للسوائل، هذه الأغشية تم تحضيرها انطلاقا من مادة الكاولان (DD_2). كما تناول هذا الفصل بعض التطبيقات.

الفصل السادس و الأخير من هذه الأطروحة تطرق لعملية تحضير مسحوق نانومترى لسيليكات الألومنيوم. هذا المسحوق تم تحضيره انطلاقا من مادة سيليكات الصوديوم و مادة كلوريد الألمنيوم. مادة سيليكات الألومنيوم المحضرة تم دراسة بعض خصائصها كما تم استخدامها لتحضير أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة للسوائل. و اختتم بعض التطبيقات.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات و المرشحات

I. 1. عموميات حول الخزفيات

1.1.I. مقدمة

إن لفظ الخزف أو السيراميك مشتق من الكلمة اليونانية كيراميروس (keramikos) (والذي يعني المعالجة الحرارية للمواد الأولية الصلصالية [1]، و تعتبر الخزفيات من أقدم المواد لكن لم تحظ بالدراسة العلمية إلا حديثاً، فلم يعد مفهومها يقتصر على المفاهيم التقليدية الشائعة مثل صناعة الأواني الفخارية و مواد البناء بل أصبح فرعاً من فروع التكنولوجيا الذي يتعامل مع مواد فلزية لا معدنية و لا عضوية [1]، كما أن خصائصها الجيدة مكنتها من تعدد مجالات استخدامها كال المجال الطبي والمجال الصناعي بالإضافة إلى المجال البيئي.

2.1.I. تعريف الخزفيات

الخزفيات هي مواد غير عضوية و غير معدنية يتم تكتيفها عند درجات حرارة عالية. الخزفيات كالمعادن، تملك بنية على المستوى الذري، قد تكون بلورية أو لا بلورية ، و هي غالباً أكسيدات معدنية [1]، و تنقسم حسب بنيتها إلى نوعين، أيونية و تكافئية.

الخزف الأيوني هو مركب يتشكل من عنصر معدني و آخر غير معدني مثل: Al_2O_3 ، MgO ، NaCl ...، كل من العنصرين يحمل شحنة مختلفة عن شحنة الآخر يؤدي إلى تشكيل الرابطة الأيونية. الخزف التكافئي يتشكل من عنصرين غير معدنيين، مثل السيليسيوم، أو من عناصر نقاء مثل الماس، أو السيليسيوم [2].

3.1.I. بعض خصائص الخزفيات

1.3.1.I. الروابط الكيميائية

أهم خاصية تمتاز بها المواد الخزفية عن باقي المواد الأخرى هي قوة الرابطة الكيميائية بين الذرات (الجدول I) والتي تكون ذات طبيعة تكافؤية أو أيونية وهذا ما يؤدي غالباً إلى الخمول الكيميائي.

الجدول I.1: طاقة الرابطة لبعض المركبات [3]

الرابطة	Si-C	Si – Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

2.3.1.I الخصائص الميكانيكية

تملك الخزفيات قيماً عالية لمعامل المرونة مقارنة مع المعادن بسبب قوة رابطتها الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصبة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها [4]). إذا فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد، كما تتميز بقيم ضعيفة لكتلة الحجمية ما يعطيها قيمة أعظمية لمعامل النوعي (E/ρ).

يتم قياس معامل المرونة عن طريق اختبار الشد، لكن نظراً لصعوبة إجراء هذا الاختبار على المواد الخزفية يتم اللجوء إلى اختبار الثني أو اختبار الضغط.

3.3.1.I الخصائص الكهربائية

معظم الخزفيات عازلة كهربائياً و ناقليتها ضعيفة مقارنة مع المعادن وذلك نتيجة لروابط الكيميائية الموجودة (أيونية – تساهمية) و غياب الإلكترونات الحرية، لكن بالرغم من ذلك فإنه توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة.

I.1.3.4 الخصائص الحرارية

أ - درجة الانصهار

في ميدان الخزفيات نجد مواد درجة انصهارها تفوق 2000°C وهذه الميزة لها صلة وطيدة بقوه الرابطة الكيميائية.

ب - الناقلية الحرارية

بالإضافة إلى درجة الانصهار العالية وبسبب الغياب شبه التام للإلكترونات الحرية، فإن الخزفيات عازلة حرارياً بصفة عامة.

I.5.3.1.I الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات. فمثلاً الألومنيوم أحد أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالوردي بوجود نسبة ضئيلة جداً من (Cr_2O).

I.4.1.I أهم مراحل تحضير قطعة خزفية

تتميز الخزفيات بخصائص تجعل عملية تصنيعها صعبة و مختلفة عن بقية المواد باستثناء الخزفيات الزجاجية، فنقص لدونتها لا يسمح بتشكيلها عن طريق الطرق والتصفيح، كما أنه لا يمكن تشكيلها عن طريق الصب والقولبة (صهرها ثم تشكيلها) نظراً لدرجة انصهارها العالية.

تمر عملية تحضير قطعة خزفية عبر مجموعة من المراحل أهمها هو اختيار المادة أو المواد الأولية وتحضيرها ثم تشكيلها فتكليفها عن طريق المعالجة الحرارية.

I.4.1.I تحضير المواد الأولية

تعتبر عملية اختيار وتحضير مسحوق المادة الأولية مرحلة هامة و ضرورية. فميزات المسحوق هي التي تتحكم في المنتوج النهائي، المساحيق الخزفية يمكن استخدامها كمواد كاشطة أو كمواد تحفيز (catalyse) أو لتكسية بعض المعادن لحفظها من التآكل أو يتم كبسها ومعالجتها حرارياً لصناعة قطعة خزفية وغيرها من الاستخدامات الأخرى [5].

I.4.2. الإضافات العضوية

في بعض الأحيان يكون من الضروري إضافة بعض العضويات. فهناك مواد تساعد على ربط حبيبات المادة ببعضها وتسمى بالمواد الرابطة. و هناك مواد أخرى تسمى الملدنات وهي تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [5]. لكن هناك بعض الاحتياطات يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار فهذه الإضافات العضوية يجب التخلص منها خلال عملية التلبيد أي قبل انغلاق المسامات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل هذه الفجوات والتي تكون مصدراً لبعض العيوب هذا من جهة ومن جهة أخرى نسب هذه الإضافات يجب أن تكون محدودة، حيث توجد قيم حدية يجب عدم تجاوزها وهذا ما أشار إليه هارف [6]. من بين العضويات المستعملة كمواد رابطة ذكر بوليفينيل الكول (Poly vinyle alcool (PVA)) وبالنسبة للملدن ذكر بولياثيلين غليكول (PEG) (Polyéthylène glycol (PEG)) وهي إضافات تستعمل كثيراً مع الألومنيوم [7] ومواد خزفية أخرى.

I.4.3. التشكيل

المقصود بالتشكيل هو وضع مسحوق المادة الأولية على الشكل النهائي للقطعة الخزفية، هذه المرحلة مهمة جداً كون العيوب التي يمكن أن تظهر لا يمكن إزالتها خلال عملية التلبيد، لذلك يجب إعطاء عناية

خاصة لها. من بين الجوانب التي يجب مراعاتها نذكر مثلاً درجة نعومة السطح و انتظامه مطلوب في بعض العينات، القوة الميكانيكية الكافية التي تسمح بالمرور للمراحل الموالية ، أبعاد وكثافة العينة يجب مراقبتها كذلك لمعرفة مقدار التقلص الحادث... الخ.

توجد عدة طرق لوضع القطعة الخزفية على شكلها النهائي منها طريقة الصب أو طريقة الكبس الجاف أو طريقة الاستخراج (البثق).

- طريقة الكبس الجاف أحادي المحور: تعد هذه التقنية الأكثر اقتصادية والأكثر شيوعا وهذا راجع لتنوع الأشكال التي يمكن تحضيرها وكذلك مردود الطريقة.

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

- طريقة الاستخراج: يتم فيها كبس العجينة الخزفية واستخراجها من قالب على شكلها النهائي وهي طريقة كثيرة الاستعمال كذلك.

- طريقة الصب: و تتم بصب الخليط (مسحوق+ماء+عضويات) في قالب مسامي له شكل العينة المراد تحضيرها، هذا القالب يعمل على امتصاص الماء من المزيج حتى يجف الخليط ليتم استخراجه بعد ذلك.

I.4.4. التلبييد

التلبييد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة ومتشعبه ولا توجد عبارة نظرية محددة تلخص كل التحولات التي ترافق هذه الظاهرة، وتم اختيار الفجوات كمقدار لوصف تطورات الظاهرة لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات (مفتوحة أو مغلقة) ونسبتها داخل المادة [8].

يتعلق تغير أبعاد المادة أيضاً أثناء عملية التلبييد بعوامل أساسية أخرى منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حد ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها وجود الطور السائل... الخ، ومنها ما هو متعلق كذلك بشروط التلبييد، من ضغط ودرجة الحرارة وזמן المعالجة.

ويمكن تعريف التلبييد على أنه عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [8].

I.5. المواد الصلصالية

تطلق كلمة صلصال عادة على المادة الأولية للخزف، والتي عرف استخدامها تطويراً منذ القدم، فالغضار(الصلصال) الغني بالسيليسيوم (SiO_2) والألومين(Al_2O_3) أصبح الركيزة الأساسية في ميدان البناء والخزف الصحي، و صناعة المواد الصيدلانية، ذلك أن معظم الخزفيات يتم الحصول عليها من سيليكات الألومين، و يتكون الصلصال غالباً من خليط كبير لمجموعة من المواد ذات أبعاد حبيبية مختلفة

و كذلك خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة، فاختيار مادة يتوقف على خصائصها وسلوكها أثناء عملية التصنيع.

إن المواد الصلصالية هي أحد أنواع الصخور الرسوبيّة [9]. وكأي صخر يتكون الغضار من عناصر مختلفة وبنسب مختلفة.

إن حجم الحبيبات المشكّلة للغضار صغير جداً، حيث يقل قطرها عن 1/200 من الميليمتر [9, 10]، وهذا ما يجعلها سهلة التشكيل عند تبليطها بقدر يسير من الماء. فالمواد الصلصالية بصفة عامة هي عبارة عن سيليكات الألومنيوم المميه [10, 9]، ومن بين المواد الصلصالية ذكر الكاولينيت.

1.6. الكاولينيت

الكاولينيت مادة واسعة الانتشار والاستعمال، وتتميز بشكلها الطيني، لكن يستحيل التمييز بينها وبين المواد الصلصالية الأخرى دون الاستعانة بالوسائل البصرية والأشعة السينية، وهي تتلون كثيراً تبعاً لنوع الشوائب المتواجدة بها.

تعرف الكاولينيت على أنها مادة حرارية لديها درجة انصهار في حدود 1800°C ، غير أنها تقل عن ذلك إذا كانت مشوبة ببعض المواد، مثل الميكا والفلدسبات، وتتوارد في الطبيعة في هيئة قشور أو ألياف رقيقة و صغيرة جداً معينة أو سدايسية الشكل إما أن تكون هشة أو متمسكة [9]. وتعتبر الكاولينيت من أهم مكونات الغضار، وهي دائماً ثانوية النشأة حيث تنتج من تحلل سيليكات الألومنيوم، كما تتوارد الكاولينيت في التربة مختلطة مع الكوارتز وهي تستعمل في صناعة الخزف والطوب ، أما اسمها فهو مشتق من الكلمة صينية وهو أسم تل بالصين [11].

1.6.1. التركيب الكيميائي

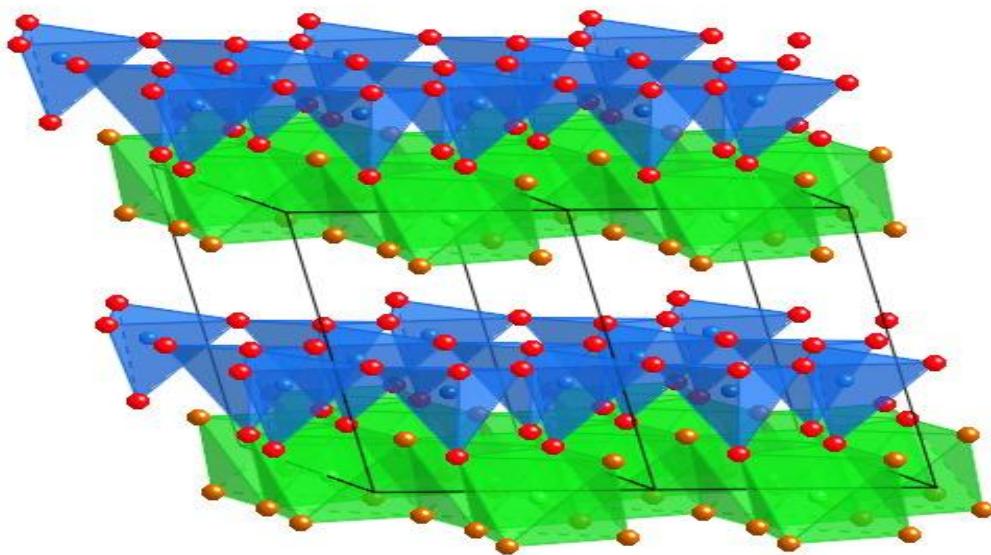
الصيغة الكيميائية النظرية للكاولينيت هي $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ، وهذا يوافق النسب الوزنية التالية 13.9% وزنا من H_2O و 46.6% وزنا من SiO_2 و 39.5% وزنا من Al_2O_3 . لكن هذه النسب موافقة للكاولينيت في حالتها الفقية، لذا فهي تتغير حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها [11]، كما أن خروج الماء واحتراق المواد العضوية وتفكك بعض المواد الداخلة في تركيبها، أثناء المعالجة الحرارية، يجعل نسبة الضياع الكتلي مرتفعة.

1.6.2. البنية البلورية

تتميز الكاولينيت بنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية وثلاثية [12]، الشكل(I-1). البنية البلورية للكاولينيت ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [13]:

$$a = 5.119 \text{ \AA} \quad b = 8.93 \text{ \AA} \quad c = 7.391 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91.6^\circ \quad \beta = 104.8^\circ \quad \gamma = 89.9^\circ$$



الشكل(I-1): البنية البلورية للكاولينيت [14،15].

I.1.6.3. خصائص الكاولينيت

يمكن تلخيص أهم خصائص الكاولينيت في الجدول(I-2).

الجدول I-2: أهم خصائص الكاولينيت [13،12،9].

الوحدة	القيمة	الخاصية
(g / cm ³)	2.63 - 2.6	الكتلة الحجمية
(Mohs)	2.5 - 2	الصلادة
(K ⁻¹)	10 ⁻⁶ .(7 - 5) (700C° - 20)	معامل التمدد الخطي
(cal / cm.s.°c)	10 ⁻³ .(5- 4)	الناقلية الحرارية
(C°)	1700	درجة حرارة الاستعمال
(kg / cm ²)	210 - 50	مقاومة الشد

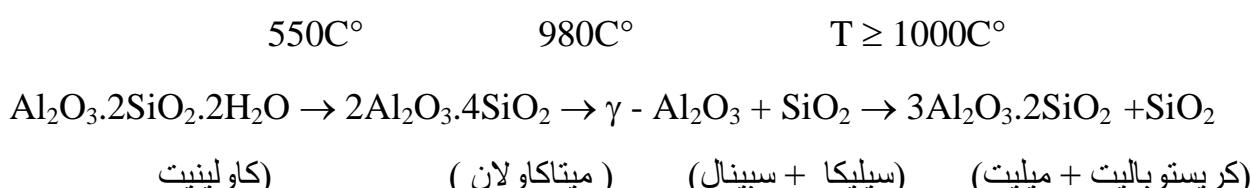
I. 4. تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية

يُخضع الكاولينيت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) أثناء المعالجة الحرارية لسلسلة من التحولات حتى يصبح في درجات الحرارة العالية عبارة عن ميليت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) وكوارتز (SiO_2).

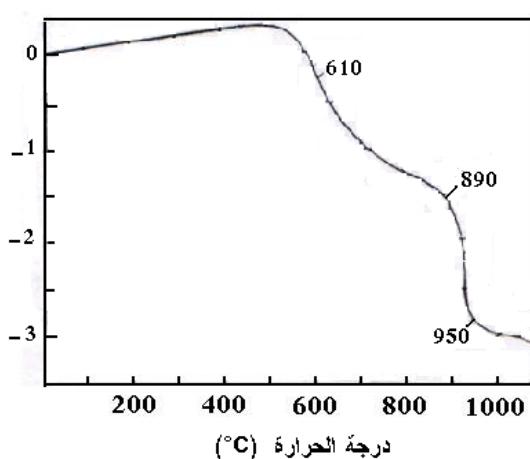
أول مرحلة في سلسل التحولات هو التفاعل الماصل للحرارة الواقع في حدود 550°C . بالنسبة لأغلب الباحثين هذا التحول سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت وتشكل مركب جديد يعرف بالميتاكاولان ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [11,4].

عند 980°C يظهر تفاعل ناشر للحرارة وهو محل خلاف بين الباحثين، فالبعض أرجع هذا التفاعل إلى تشكيل صنف طور سبينال $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma$ [17,16]. أما البعض الآخر فيرجح تشكيل طور الميليت وسبينال، أما عناصر المجموعة الثانية فتقترن تشكيل طور الميليت دون أي طور آخر [19,18]. لكن الرأي الراجح يعود للمجموعة الأولى. أما بالنسبة للتحول الواقع في المجال $1100^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ فهو راجع لتشكل مركب الميليت [20,11,4]، إلا أن مركب الميليت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) يمكن أن يتشكل عند درجات حرارة أقل [21,11]، وذلك حسب نسبة الألومنيوم التي تحتوي عليها مادة الكاولينيت [21].

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



يبين الشكل (I-2) تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية.



الشكل (I-2): التمدد الطولي التقاضي للكاولان [11].

I.2. عموميات على المرشحات

I.2.1. مقدمة

تستعمل المرشحات في عملية فصل السوائل والأموجة الغازية و فصل المواد الصلبة عن السائلة و تطهير المياه و غيرها من التطبيقات الأخرى.

إن ازدياد الطلب على الماء الشرب استدعاي استغلال مختلف مصادر المياه، و المرشحات من بين التقنيات التي تعتمد على الفصل الفيزيائي الذي لا يتطلب إضافة مركبات كيميائية لها انعكاسات سلبية على الصحة و البيئة، مما اكتسبها أهمية بالغة مقارنة مع التقنيات الأخرى. و تغطي المرشحات ميدانا واسعا في معالجة المياه مثل: نزع الجسيمات العالقة و الأجسام الميكرونية و الزيوت و مختلف الأيونات بالإضافة إلى تحلية مياه البحر [23,22].

و مع بدأ استعمال المرشحات ظهرت بعض المصاعب، مثل انسداد المسامات أثناء الترشيح، ما يقلل من قدرتها الإنتاجية ويزيد من تكاليف الطاقة و عمليات التنظيف، فاهتم الباحثون بكيفية تفاعل الشرائح مع مختلف أنواع السوائل، كما ظهر نمط الترشيح المماسي كحل لأنسداد المسامات الذي تكون نسبته عالية أثناء الترشيح المباشر.

ستتناول في هذا الجزء دراسة الشرائح من حيث تصنيفها و تطبيقاتها في مجال تنقية المياه وبدأ عملها و مختلف أشكالها وكذلك بعض خواصها.

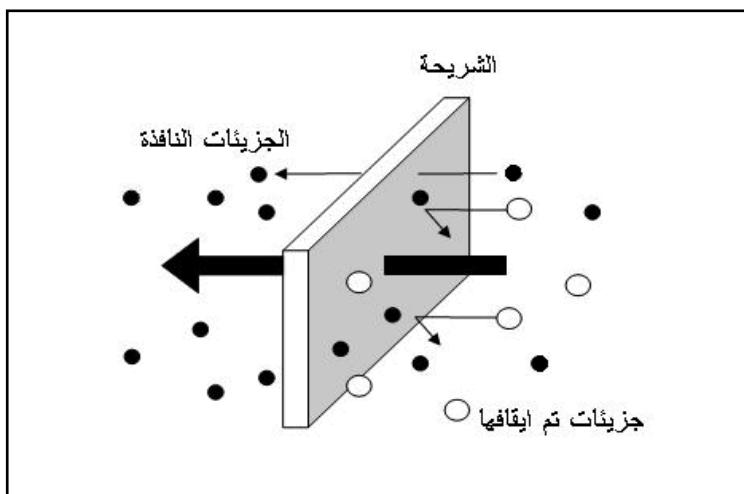
I.2.2. تعريف الترشيح

الترشيح هو إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ (طبقة رقيقة) أو طبقة ذات فتحات صغيرة [24]، وتدخل هذه التقنية في عدة تطبيقات صناعية مثل: الصناعة الكيميائية، معالجة المياه، صناعة الأغذية و المشروبات.

إن الهدف من الترشيح هو الحصول على سوائل نقية خلال زمن قصير وجهد قليل و بكلفة منخفضة.

I.2.3. مفهوم الشريحة (Membrane)

الشريحة هي عبارة عن غشاء مادي رقيق جدا (سمكه من رتبة أجزاء الميليمتر) يمكن أن تكون عضوية أو غير عضوية (معدنية أو خزفية) تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة الشكل (I-3) ميزتها أنها تسمح بمرور منتظم للمادة عبرها. يعني بهذا إذا ورد سائل به أصناف مختلفة للجزيئات على سطح الطبقة فان بعض الجزيئات يتم إيقافها وأخرى يسمح لها بالمرور [23].



الشكل (I-3): رسم توضيحي لشريحة [25].

I.4.2. تصنیف الشرائح

يمكن تصنیف الشرائح حسب: آلية الفصل، البنية، الطبيعة الكيميائية أو آلية التحضير.

I.4.2.1. تصنیف الشرائح حسب آلية الفصل

آلية الفصل في الشرائح معقدة وغير معروفة بشكل جيد لحد الان ومن بين العوامل المؤثرة في عملية الترشيح باستخدام الشرائح ذكر تصدام الجزيئات مع جدران مسامات الشريحة، الانتشار داخل مسامات الشريحة، القوى السطحية الجاذبة أو الدافعة خاصة قوى التدافع الكهربائي... الخ[22].

1. الشرائح المسامية

هي عبارة عن غشاء مسامي، يعمل على توقف أو تمرير الجزيئات ذات الكتل والأحجام المختلفة، وذلك تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج في التركيز أو الجهد ... الخ. تستخدم الأغشية المسامية في عمليات الفصل أو التركيز ولها تطبيقات واسعة في العديد من القطاعات الصناعية ذكر منها: ميدان الصيدلة أين تتطلب صناعة الأدوية استخدام مياه عالية النقاوة، ميدان معالجة المياه، ميدان الصناعات الغذائية فهي تستخدم مثلاً للرفع من تركيز بعض المشروبات، ميدان الكيمياء والبيتروكيمياء لفصل المواد الصلبة عن السائلة، ميدان البيولوجيا... الخ.

تصنف الشرائح المسامية حسب قطر المسامات إلى [22,23,26]:

- شرائح التنقية الميكرونية (MF). قطر المسامات: $0.1 \leq \Phi \leq 10 \mu\text{m}$.

- شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (UF). قطر المسامات: $0.01 \leq \Phi < 0.1 \mu\text{m}$.

- شرائح التنقية النانومترية (NF). قطر المسامات: Φ من رتبة النانومتر.

2. الشرائح منعدمة المسامية (الكثيفة)

هي شرائح مساميتها منعدمة ماعدا فراغات البنية البلورية. استعمال هذه الأغشية يتطلب استخدام ضغط عالي و هي تمتاز بدرجة انتقاء عالية لكن نفاذيتها ضعيفة وتحضر في الغالب من مواد عضوية. هذا النوع من الأغشية خاص بالنفاذية الغازية والأسموز العكسي. آلية الفصل في هذا النوع من الأغشية تعتمد على ظاهرة الانتشار [23].

3. شرائح التبادل الأيوني

وهي نوع خاص من الشرائح منعدمة المسامية (الكثيفة) [23] تحضر غالبا من مواد عضوية. نفاذيتها للأيونات عالية ومنخفضة بالنسبة للماء [22]. عملية الفصل في هذا النوع من الشرائح تتم تحت تأثير فرق في الكمون الكهربائي.

I.4.2. تصنيف الشرائح حسب البنية

تصنف الشرائح حسب بنيتها إلى ثلاثة أصناف:

- الشرائح المتاظرة (المتجانسة).

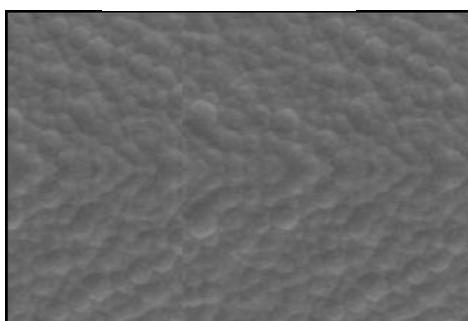
- الشرائح الغير متاظرة و تتنقسم إلى نوعين: شرائح محضرة من نفس المادة و شرائح محضرة من مواد مختلفة.

- شرائح الليفية المجوفة.

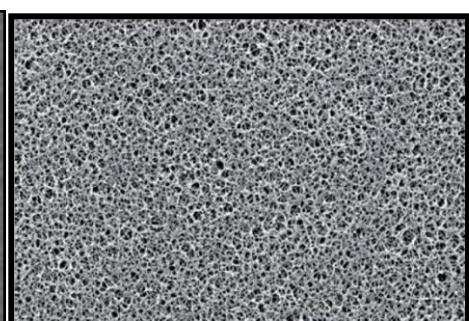
1. الشرائح المتاظرة

يمكن لهذه الشرائح أن تكون مسامية أو كثيفة، تمتاز بنية موحدة على امتداد سماكة الشريحة [22،23،26]، وهي في الغالب مكونة من مواد عضوية و تستخدم خاصة في التقنية الميكرونية [27].

شريحة كثيفة



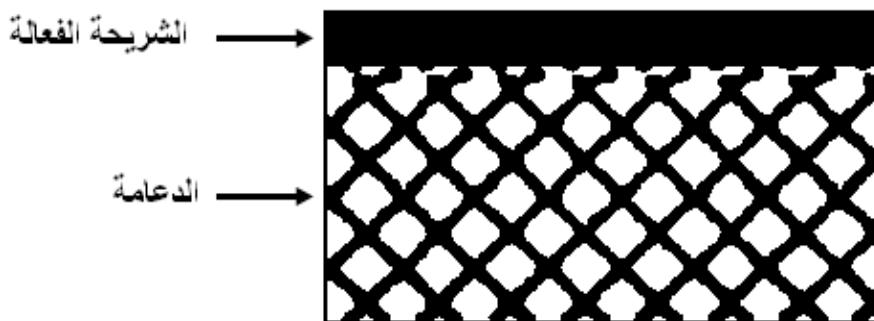
شريحة مسامية



الشكل (4-1) : شرائح لها بنية متجانسة .

2. الشرائح غير المتناظرة

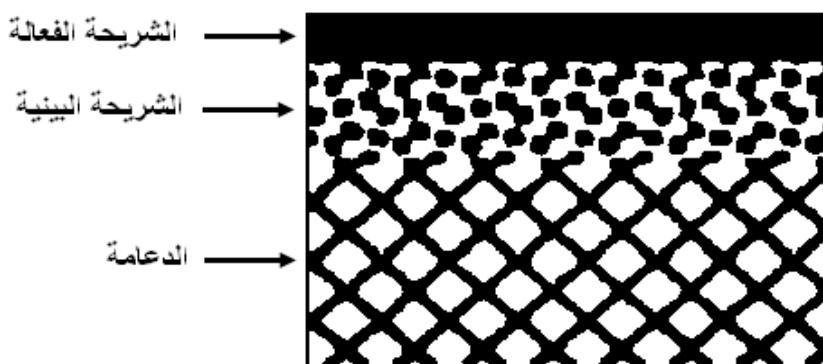
تم اكتشافها في حدود السبعينيات وت تكون من طبقتين على الأقل موضوعتين فوق بعضهما البعض. الطبقة العلوية أو الطبقة الفعالة رقيقة جدا ($0.1 - 10\mu\text{m}$) ، و تكون في حالة تماش مع السائل المراد ترشيحه تستند على حامل مسامي له سمك ($100 - 200\mu\text{m}$) و نفاذية أكبر و خصائص ميكانيكية جيدة (الشكل I-5) [27]، خصائص الترشيح في هذا النوع من الطبقات تتحكم فيه الطبقة الفعالة.



الشكل (I-5): شريحة ذات بنية غير متوازنة [26].

3. الشرائح المركبة

وهي شرائح غير متجانسة تتكون من طبقتين على الأقل تم اكتشافها بهدف الرفع من قيمة النفاذية مقارنة مع الطبقات غير المتناظرة وهي تتكون من غشاء رقيق جداً موضوع على حامل مسامي نفوذ (الشكل I-6)، الغشاء و الحامل و مشكلان من مادتين مختلفتين. يتم اختيار كل مادة حسب الخصائص المميزة لكل طبقة، الانتقائية بالنسبة للأول و الميكانيكية بالنسبة للثاني.



الشكل (I-6): شريحة ذات بنية مركبة

4. الألياف المجوفة

تكون على شكل أنبوب دقيق قطره الخارجي يتراوح بين 50 و $1000\mu\text{m}$ والداخلي بين 25 و $800\mu\text{m}$ [27] وتحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية. وفي غالبيتها هي طبقات غير متاظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

I.3.4.2. تصنيف الشرائح حسب الشكل

تصنف الشرائح حسب الشكل الذي صنعت عليه إلى:

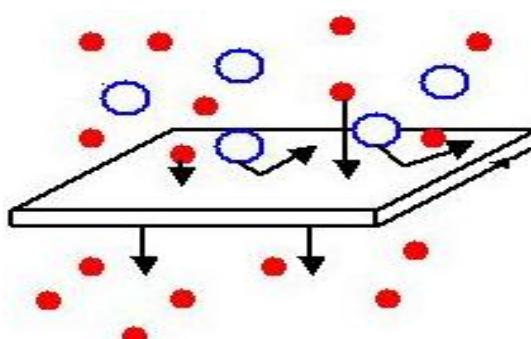
- شرائح مستوية.
- شرائح أنبوبية الشكل.

لوضع الشرائح في الخدمة تركب على حوامل ذات أشكال مختلفة: أنبوبية الشكل أو مستوية أو ليفية مجوفة أو حلزونية. عند اختيار شكل من هذه الأشكال يجب أن تؤخذ في الحسبان بعض العوامل و نذكر منها:

- نظام جريان المادة. هل هو رقائقي أم توربيني وهذا لتفادي ظاهرة الاستقطابية [23].
- سهولة عملية التنظيف.
- هل هناك ضرورة تستدعي وجود مساعد المرشح أم لا.

1. الشرائح المستوية

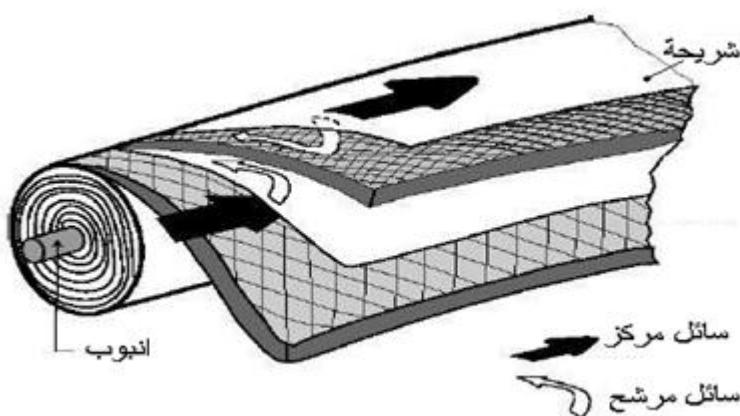
تعد من أبسط الأشكال وأقدمها، تكون على شكل طبقة رقيقة مستوية أحادية أو على شكل علبة مكونة من عدة طبقات.



الشكل (7-1) : شريحة مستوية.

2. الشرائح الحلزونية

هذا الشكل في حقيقة الأمر هو عبارة عن مجموعة من الطبقات الرقيقة المستوية تم لفها حول أنبوب يحتوي سطحه على فتحات تنفذ من خلالها المادة المرشحة الشكل (I-8) [26]. توضع بين كل طبقيتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع.



الشكل (I-8) : الشرائح الحلزونية .

3. الشرائح الأنبوية

يتكون هذا النوع من أنبوب له مسامية و نفاذية عاليتين (الحامل) توضع عليه طبقة (أو طبقات) نصف نفوذة. أبعاد الأنبوب (الطول ونصف القطر) يتم اختيارها حسب الحاجة والكلفة. وان كان في الغالب صغر نصف القطر يقلل من استهلاك الطاقة وكذا الكلفة الإنتاجية.

نميز في الشكل الأنبوبي نوعين: أنبوب أحادي القناة وأنبوب متعدد القنوات الشكل (I-9) [26,27].



الشكل (9-I) : شرائح أنبوبية الشكل .

4. الشرائح الليفية

هي عبارة عن مجموعة ألياف لها قطر صغير يتراوح بين بضع أعين الميكرونات وبضع مليمترات [27]. يختلف هذا النموذج عن سابقه في التركيب، فالشكل الأنبوبي يتكون من حامل + شريحة، أما هذا الأخير فالألياف تلعب في نفس الوقت دور الحامل والشريحة.

I.5.2. مستويات الترشيح بواسطة الأغشية و مجالات تطبيقها

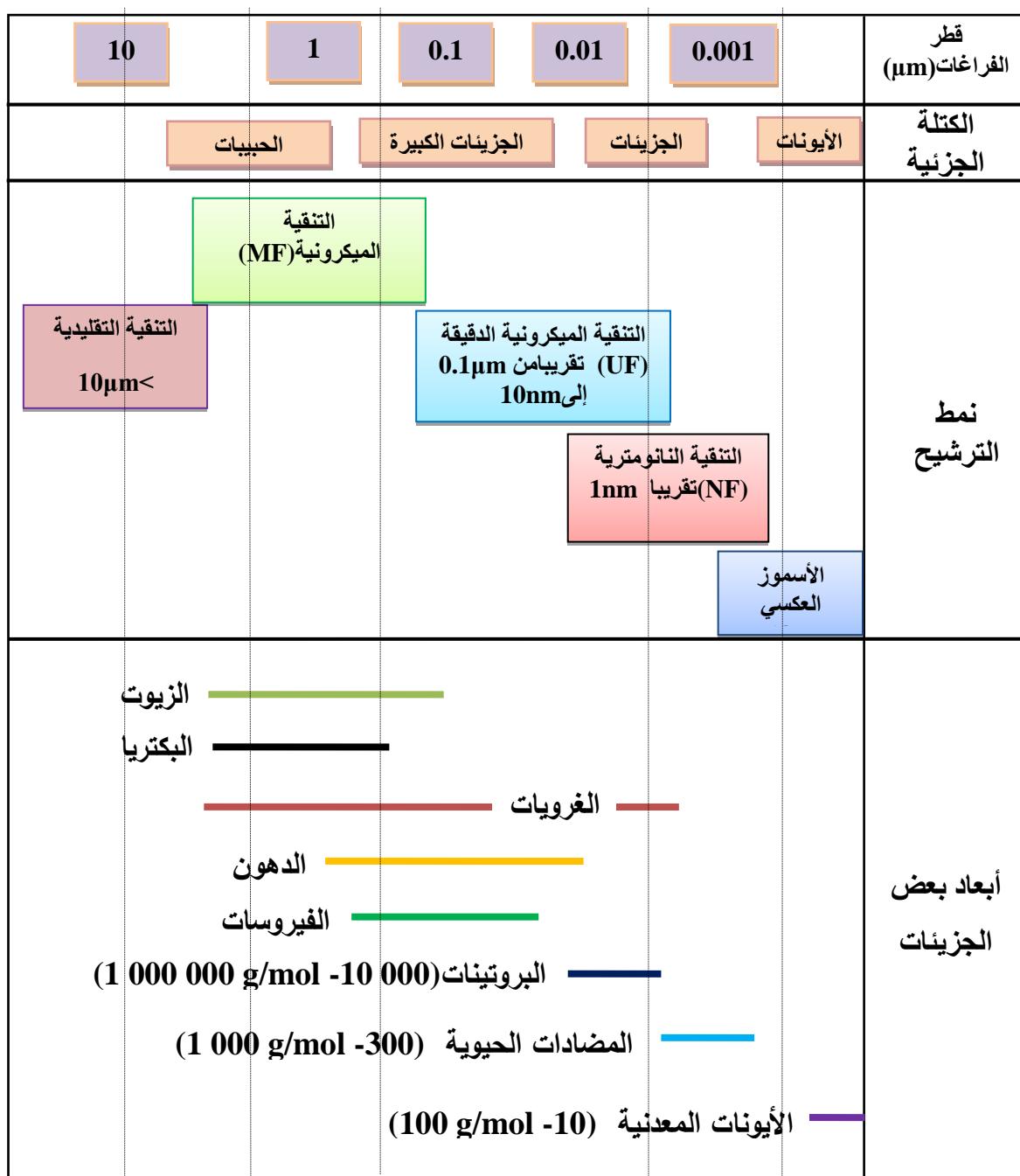
هناك عدة عوامل تؤثر في عملية الترشيح بواسطة الأغشية منها: أبعاد الجزيئات وشكلها والضغط المطبق وشحنة الجزيئات وكذلك طبيعة الشريحة.

بحسب طبيعة شحنة جزيئات السائل بالنسبة لسطح الشريحة يمكن أن نلاحظ عدة تفاعلات منها التفاعل جزيء- جزيء والتفاعل جزيء شريحة وهي عوامل تؤثر في عملية الفصل [23].

ولإجراء عملية الترشيح يجب أن تتوفر الطاقة اللازمة ل القيام بعملية الفصل، هذه الطاقة يمكن أن تكون عبارة عن تدرج في الضغط أو التركيز أو الكمون الكهربائي.

1.5.2.I مستويات الترشيح

حسب أبعاد الجزيئات و الضغط المطبق يمكن تصنيف عمليات الترشيح إلى عدة مستويات للترشيح وهي: الأسموز العكسي (OI)، المرشحات النانومترية (NF)، المرشحات الميكرونية الدقيقة (UF)، المرشحات الميكرونية (MF)، كما يوضحه الشكل (10.I).



الشكل 1-10 : مجال استخدام الشرائح الرقيقة بدلالة أبعاد الجزيئات [28].

1. مرشحات المعالجة الميكرونية (MF)

بدأ تطبيق التقنية الميكرونية (MF) لأول مرة في ألمانيا سنة 1929 م و استخدمت بشكل فعال خلال الحرب العالمية الثانية بهدف الحصول على مياه صالحة للشرب [23]، وهي تعتمد على ضغط منخفض يتراوح من 0.2 إلى 2 بار

تعد هذه التقنية إحدى طرق إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة من السائل وهذا يتطلب استخدام شرائح تتراوح أبعاد مساماتها بين $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ و $10 \text{ }\mu\text{m}$ فالشرائح المستعملة في هذه التقنية تسمح بمرور الجزيئات المنحلة سواء كانت صغيرة أو كبيرة الحجم وتوقف الجزيئات الصلبة الأكبر من $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ، كما تسمح بالخلص من جزء كبير من الجسيمات المسيبة للعكاره.

بعض استخدامات هذه التقنية في الميدان الصناعي [23,26]

- التخلص من الليبيات.
- التخلص من البكتيريا وبعض الغرويات والجزيئات العالقة وكذلك الايونات التي التصقت بجزيئات علامة.
- تقنية عصير الفواكه [26].
- استخلاص الخمائر.
- تعقيم الماء.
- معالجة مياه المجاري والمداعب.
- تركيز بعض منتجات الحليب.

2. مرشحات المعالجة الميكرونية الدقيقة (UF)

تعامل هذه المرشحات مع طور سائل متجانس حيث تعمل على إيقاف الجزيئات التي تتراوح أبعادها بين ($0.1 \text{ }\mu\text{m}$ و $0.01 \text{ }\mu\text{m}$)، تحت ضغط مطبق يتراوح بين 3 و 10 بار [23,26]، هذا النوع من الأغشية يسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل الماء والأملاح ويوقف الجزيئات العالقة التي لها كثافة مولية عالية مثل البروتينات، الغرويات...الخ .

الفرق بين مرشحات UF و مرشحات MF هو أن مرشحات المعالجة الميكرونية الدقيقة تعامل مع طور سائل متجانس أما المرشحات الميكرونية فتقوم بفصل السائل عن الصلب، كما يمكن لهده الأخيرة بعد مرور زمن من الخدمة أن تتحول إلى ميكرونية دقيقة بسبب تشكل قشرة رقيقة من الترببات على سطحها.

بعض استخدامات تقنية UF [23,26]

- رفع تركيز المحاليل ذات الجزيئات الماكر ونية والألبان،
- تحضير ماء عالي النقاوة للاستعمال الطبي أو الصناعة الالكترونية،
- فصل وزيادة تركيز البروتينات،
- معالجة مياه المجاري، إزالة الصبغيات، التخلص من الفيروسات.

3. المرشحات المعالجة النانومترية (NF)

استعمل هذا المصطلح لوصف تقنية جديدة للترشيح باستعمال الأغشية وهي تقع بين التقنية الميكرونية الدقيقة (UF) و الأسموز العكسي، كما يدل عليه اسم التقنية فهي تسمح بفصل مركبات أبعادها من رتبة $.1 \text{ nm}$

هذا النوع من المرشحات لا يمكنه إيقاف الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية في حدود 300 g/mol ، على العكس من ذلك فهي توقف بفعالية الأملاح المؤينة متعددة التكافؤ مثل (الكالسيوم، المغنيزيوم، الحديد... $(\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})$) والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية تفوق 300 g/mol .

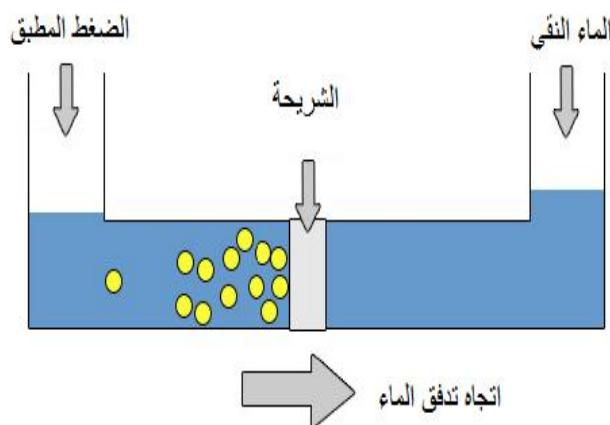
بعض استخدامات تقنية NF [23,26].

- إزالة العناصر المعدنية من الماء
- الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية.

4. مرشحات الأسموز العكسي

عند وضع غشاء يفصل بين وسطين الأول به ماء نقي و الثاني محلول مركز، يحدث انتقال لجزيئات الماء من الوسط الأقل تركيز باتجاه المحلول الوسط الأكثر تركيزاً، تعرف هذه الظاهرة بالأسموز، وبتطبيق ضغط معين على المحلول يقل انتقال جزيئات الماء تدريجياً مع زيادة هذا الضغط إلى أن يتوقف الانتقال عند ضغط معين يعرف بالضغط الأسموزي، عند زيادة الضغط عن هذه القيمة يصبح انتقال الجزيئات في الاتجاه المعاكس وتسمى هذه الظاهرة بالأسموز العكسي[28].

شرائح الأسموز العكسي هي عبارة عن شرائح كثيفة، تسمح بفصل جزيئات ذات أبعاد جد متقاربة، حيث توقف الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ عند ضغط يقارب 80 بار و تسمح بمرور الماء، ويكون انتقال الجزيئات عن طريق الانتشار، ويبين الشكل (I-11) مبدأ الأسموز العكسي.



الشكل (I-11) : مبدأ الأسموز العكسي .

بعض استخدامات هذه التقنية في الميدان الصناعي [23,26]

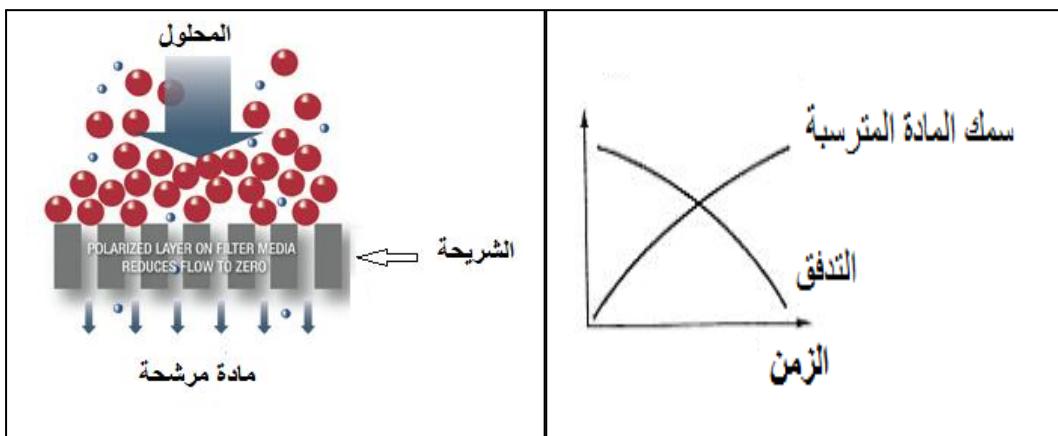
- إزالة الأملاح من الماء.
- تحليه مياه البحر.

I.6.2. أنماط الترشيح

نميز وجود نوعين رئيسيين من الترشيح هما الترشيج المباشر (الجبهي) والترشيج المماسي، وكل منهما تأثير كبير على فعالية و أداء الشريحة.

1. الترشيج المباشر

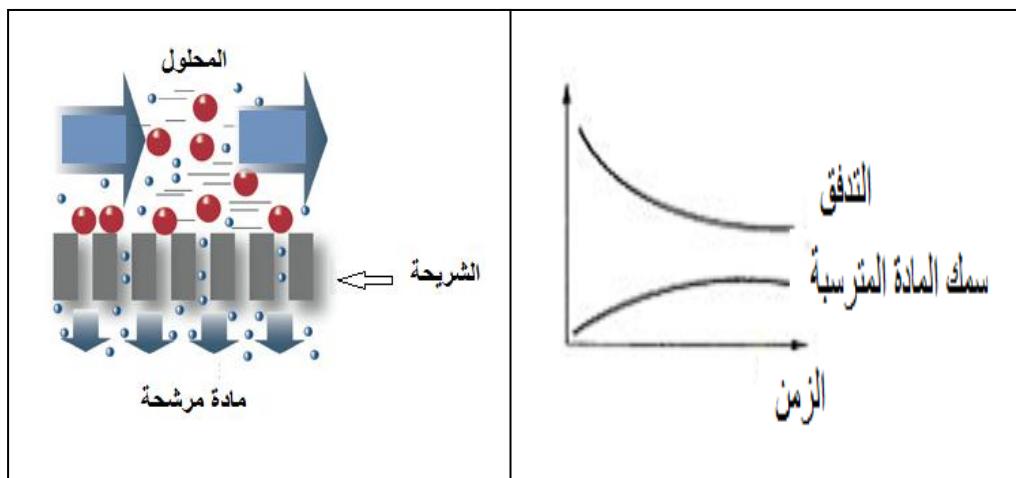
يرد محلول عموديا على سطح الشريحة أو المرشح و يعبر المرشح في نفس الاتجاه تحت تأثير الضغط المطبق. مع مرور الوقت يحدث تراكم للجزيئات المحجوزة من طرف المرشح لتشكل طبقة من التربات يزداد سمكها بسرعة مع مرور الزمن كما هو موضح في الشكل (I-12)، هذه الطبقة غير مرغوب فيها لأنها تعيق مرور السائل وتختفي من نسبة النفاذية [28].



الشكل (I-12): نموذج توضيحي لطريقة الترشيح المباشر وكيفية تغير التدفق بدلالة سماكة المادة المترسبة على سطح الشريحة [28].

2. الترشيح المماسي

في هذا النمط من الترشيح يجري المائع على سطح الشريحة بشكل مماسي، بفعل الضغط المطبق يعبر جزء من المائع الشريحة. الجريان المماسي لسطح الشريحة يسمح بجر الجزيئات المحجوزة و يمنع تراكمها على سطح الشريحة مما يقلل من خطر انسداد المسامات (الشكل (I-13))، هذا النوع من الترشيج يستخدم كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة و التنقية النانومترية و الأسموز العكسي[28].



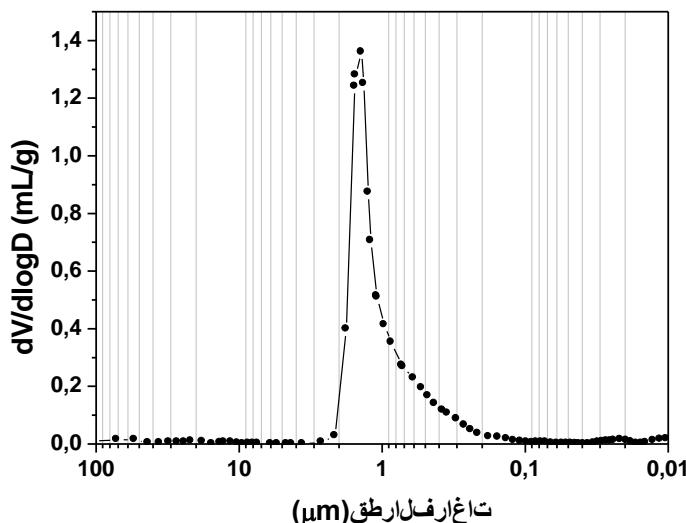
الشكل (I-13): نموذج توضيحي لطريقة الترشيج المماسي وكيفية تغير التدفق بدلالة سماكة المادة المترسبة على سطح الشريحة [28].

I.7.2. بعض المقادير المميزة للشرائح

1. المسامية وطريقة حسابها

يتم قياس المسامية في المرشحات بواسطة جهاز أعد خصيصاً لهذا العمل وهو جهاز قياس المسامت الرئقي (Porosimètre à mercure) ، حيث يسمح هذا الجهاز بمعرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر الفراغات المفتوحة التي يمكن أن يصل قطرها حتى 1.5nm . مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على الميزة الأساسية للرئيق فهو لا يدخل المواد المتصل بها، مثلاً إذا وضعت عينة مسامية في وعاء به كمية من الرئيق فإنه لا يتغل في مساماتها فلكي ينفذ في العينة يجب تطبيق ضغط.

الشكل (I-14) يمثل نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية، هذا المنحنى وكذلك معلومات أخرى حول العينة مثل المسامية ومتوسط قطر الفراغات يتم الحصول عليها بواسطة الحاسوب الموصول بجهاز قياس الفراغات الرئقي .Porosimetre



الشكل (I-14): نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية.

2. النفاذية

عملياً يتم تحديد مستوى النفاذية بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة

$$A = \frac{\Phi}{\Delta P} \quad (1 - I)$$

ويعرف التدفق ϕ على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح Q وسطح الشريحة S .

$$\Phi = \frac{Q}{S} \quad (2 - I)$$

بتعويض العلاقة (I-2) في العلاقة(I-1) نجد:

$$A = \frac{Q}{\Delta PS} \quad (3-I)$$

عملياً نفاذية شريحة معينة يعبر عنها بمقدار k يسمى معامل النفاذية وهو ميل المستقيم الذي يمثل الدالة.

$$\Phi = f(\Delta P) \quad (4-I)$$

3. نسبة الانتقائية (درجة التوقف)

الانتقائية طبقة رقيقة بالنسبة لعنصر ما تعرف على أساس نسبة ايقاف ذاك العنصر [28] وتعرف بالمعامل

$. TR$

$$TR(\%) = \left(\frac{C_0 - Cf}{C_0} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{Cf}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (5-I)$$

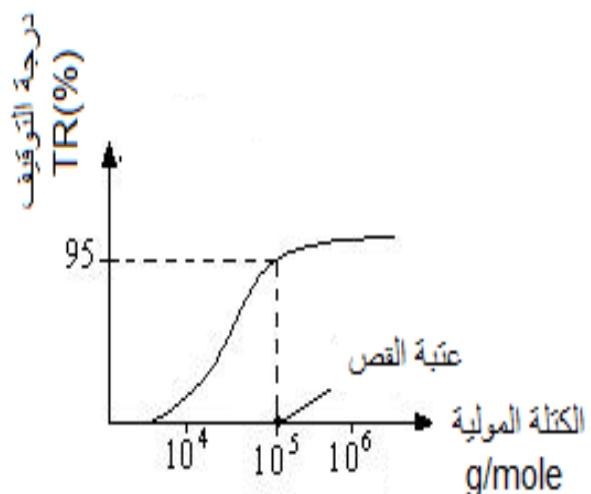
C_0 : التركيز الابتدائي للعنصر في محلول.

C_f : تركيز العنصر في محلول المرشح (النافذ من الطبقة).

4. عتبة القص للشريحة

تتميز شرائح التقنية الميكرونية الدقيقة و النانومترية بمعامل يعرف بمعامل أو عتبة القص، و يعبر عنها بواسطة الكتلة المولية لأصغر الجزيئات التي تم ايقافها بنسبة لا تقل عن 95% بواسطة الشريحة و تقاس بالدالتون (Dalton) (I-15)، و يبين الشكل (Dalton = 1g /mole) مبدأ تحديد عتبة القص للشريحة [28].

عتبة القص لها علاقة مباشرة بأبعاد مسامات الشريحة لكن هناك عوامل أخرى مؤثرة منها: أبعاد وشكل الجزيئات المرشحة فقد تكون كتلتها المولية أقل من عتبة القص لكن شكلها يمنعها من المرور وكذلك الضغط المطبق ... الخ [28].



الشكل (I-15) : مبدأ تحديد عتبة القص للشريحة (نأخذ في هذه الحالة نسبة الفصل 95%) [28].

المراجع

- [1] L.Ecraivain, `` Technique de l'ingénieur `` , A. 7290, p. 1- 23 (1986).
- [2] M.F Ashby et D.R Jones, `` Materiax `` ,Dunod, Paris, P. 143-157 (1991).
- [3] J.Philibert, `` Recueil de communications `` , Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, p. 2-16 (1985).
- [4] G. Aliprandi, `` Matériaux réfractaires et céramiques techniques `` , Ed. SEPTIMA, Paris , p. 238-260 (1979).
- [5] H .Abdizadeh, Thèse de Doctorat, " Elaboration et caractérisation de composites duplex " Institut Nationale Des Sciences Applique De Lyon, France (1997).
- [6] J.W. Harvey and D.W. Johnson, Binder Systems in Ferrites, J. Am. Ceram. Soc, Bull., Vol .59 , N° .6 , pp 637-639 (1990).
- [7] E. Dorre, and H. Hubner., Alumina :Processing, And Applications., New York: Springer-Verlag, 329 Pages, 1984.
- [8] L. GION, `` Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs`` , Extrait de L'industrie céramique " , France, pp. 159-163 (1969).
- [9] M. A. Hilmi, ``Métallurgie`` , Ed. Angelot, Egypte, pp. 100-300 (1977).
- [10] A. Vatan `` Manuel de Sédimentologie `` Edition Thecnip, (1967).
- [11] A. Jourdain, et F. Benot-Cation, `` La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires `` , Paris, p. 20-40 (1993).
- [12] S.Caillere, S Henin et M. Rautureau , `` Minéralogie des argiles `` Edition Masson, pp. 1-20 (1982).
- [13] R. Arthur et V. Hippel , `` Les Diélectriques et Leurs Applications `` Ed. DUNOD, Paris, pp. 232-234 (1961).
- [14] J. A. Pask and A. P. Tomsia, J. Am. Céram. Soc., 74 [10],pp 2367-73 (1991).
- [15] K .Traore , Thèse de Doctorat, " Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso " Université de Limoges, France (2003).

- [16] B. Sonuparlak, M.Sarikaya and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 70 [11]pp 837-42 (1987).
- [17] C. S. ROSS and P. F. KERR ``The Kaolin Mineral ``. U.S. Geological Survey Progress Paper, N°.165E (1930).
- [18] H. J. Percival, J. F. Duncan and P. K. Foster, J.Am. Ceram. Soc., 57 [1-2] 37-43 (1977).
- [19] A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, J. Am. Ceram. Soc., 61 [3-4] 170-173 (1978).
- [20] K. Okada, N. Otsuka, and J. Ossaka, J. Am. Ceram. Soc., 69 [10] C-251-C-253 (1986).
- [21] R. M. Orenstein and D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., 75 [7] 1899-1905 (1992).
- [22] Jean-Pierre BRUN." Procédés de séparation par membranes.(Transport Techniques membranaires Application)". MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico,pp. 1-241 (1989).
- [23] Tomas. Adrian Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface. Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).
- [24] Jean Louis branlt ., " Memento Technique De L'eau ", Edition du Cinquantenaire, P 176-220 (1989).
- [25] J. L.Chermant, `` Les Céramiques Thermomécaniques ``, Presse du CNRS, p. 20-40 (1989).
- [26] Joell Bertrand et all ." Génie Des Procédés ". TEC.DOC., (pp 137-200), Paris (1992).
- [27] Alain Maurel., "Osmose inverse et Ultrafiltration,II Technologie et application"., Technique de l'ingénieur. J 2796, pp. 1-16
- [28] Alain Maurel., "Technique séparatives à membranes, Considérations théoriques", Technique de l'ingénieur. J 2790, pp. 1-24

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة و دراسة المواد الأولية

مقدمة

نهم في هذا الفصل بدراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث وكذلك مجموعة التحاليل التي تم إجراؤها على هذه المواد والمتمثلة أساساً في: التحليل الكيميائي و التحليل بواسطة أشعة X و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء و التحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلي. مجموعة التحاليل هذه تهدف لمعرفة تركيب المواد وبعض خصائصها وسلوكها أثناء المعالجة الحرارية.

1.II. بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد**1.1.II. التحليل بواسطة أشعة X**

تقنية أشعة X تعد إحدى التقنيات الأساسية والضرورية لدراسة المواد وتحديد ماهيتها بصفة عامة وكذلك تركيبها.

التحليل الكيفي باستعمال انعراج أشعة X

طرق التحليل باستعمال أشعة X كثيرة ومن بينها تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون. توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الإنعراج ، الأولى تعرف بطريقة ديباي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديباي. أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج (كمية الإشعاع (شدة الخط) بدالة زاوية براغ (2θ)). تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج حيث نرافق بكل خط قيمتين محسوبتين و هما الشدة (I) و الفاصلة (d_{hkl}) هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ $d_{hkl} = \frac{2d \sin \theta}{\lambda}$.

قائمة الثنائيات (I_{hkl}, d) المحصل عليها انتلقاء من المخطط تكون مميزة لكل عنصر أو مركب. هذه القوائم تم إعدادها ووضعت على شكل كتب و في نظام بطاقات تعرف ببطاقات M.A.S.T. وهي مرتبة تبعاً لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور [1].

2.1.II. مطيافيه الأشعة تحت الحمراء

تتكون المادة من الجزيئات التي بدورها تتشكل من ذرات ترتبط فيما بينها بروابط كيميائية ذات إهتزازات مركزية، مطيافيه الأشعة تحت الحمراء تسمح بمعرفة ودراسة الإهتزازات [2].

تعتبر مطيافيه الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، حيث تعتمد على دراسة الأطيف المتصنة من طرف العينة في مجال ينحصر بين $0.7\mu\text{m}$ و $50\mu\text{m}$ ، و هو المجال الغني بالمعطيات في الميدان التطبيقي.

3.1.II التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA)

يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فـأي تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدراً لانبعاث أو امتصاص الحرارة [3]، وعندما يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد.

عملية تسخين بعض المواد الخزفية تؤدي إلى نقصان في كتلتها، هذا النقصان سببه احتراق مواد عضوية أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب هذه المواد الخزفية [3].

التحليل الحراري الكتلي يسمح بتحديد الكتلة الصناعية (نقصان كتلة العينة) خلال المعالجة الحرارية، وتشكل قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي.

في الغالب يستحسن رسم مشتق المنحنى المحصل عليه كون المعلومات التي يمكن استخلاصها تكون أكثرفائدة لكون هذا الأخير يمثل سرعة فقدان الكتلة (dp/dt) بدلاًلة درجة الحرارة وهذا يسمح بتحديد المناطق الحساسة والتي يجب اخذ بعض الاحتياطيات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [3].

4.1.II دراسة البنية المورفولوجية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

للتعرف على البنية المورفولوجية للعينات تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح، و الذي يقوم مبدأه على إرسال حزمة إلكترونات على العينة، تسمح لنا بالحصول على صورة مفصلة لسطح العينة المدروسة [4].

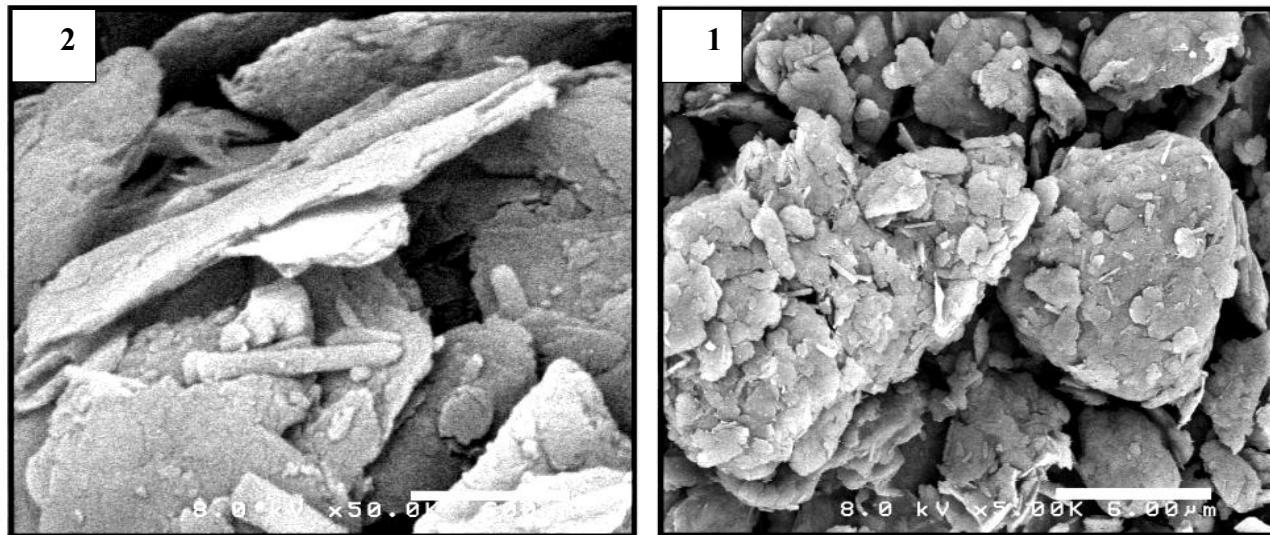
5.1.II السطح النوعي

يتوقف السلوك الكيميائي والطبيعي لحبوبات المادة على مساحة السطوح النوعية، وكلما صغرت حجم الحبيبات كلما زادت أهميتها من الوجهة الطبيعية والكيميائية نظراً لكبر السطح في وحدة الكتلة وتأثير السطح النوعي على الخواص الطبيعية للمادة، ومن ناحية أخرى يلعب دوراً هاماً في تأثيره على مسامية ومتوسط القطر في الشريحة. وقد تم قياس مساحة السطح النوعي بواسطة جهاز (ASAP2020 Micromeritics).

2.II. دراسة المواد الأولية

F₂. الكاولان 1.2.II

تم الحصول عليها من منجم تمزار بضواحي مدينة الميلية بولاية جيجل، لونها يميل إلى الأحمر و كتلتها الحجمية تقدر بحوالي 2.6 g/cm^3 [5]. يمثل الشكل (1-II) صورة بالمجهر الإلكتروني لمادة الكاولان ، حيث نلاحظ أن المسحوق يتشكل من حبيبات ذات شكل صفائي.



الشكل (1-II): صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق مادة الكاولان F_2 .

1. التحليل الكيميائي

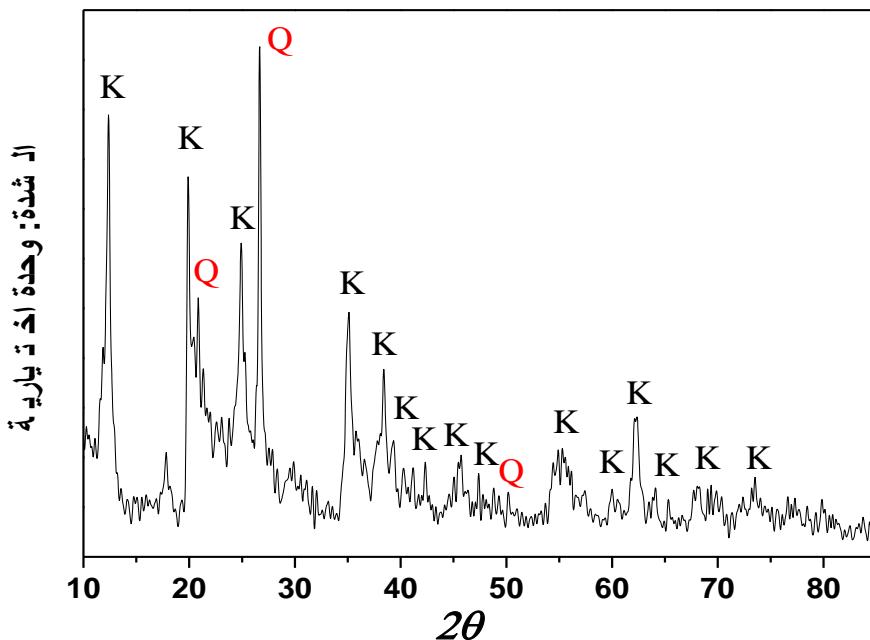
أعطى التحليل الكيميائي للكاولان (F_2) النتائج المبينة في الجدول 1-II وكما يظهر من هذه النتائج فالكاولان (F_2) مكونة أساساً من الألومين (Al_2O_3) و السيليسي (SiO_2) مع وجود بعض الشوائب يتصدرها ثاني أوكسيد البوتاسيوم (K_2O) بنسبة تقدر بـ 7% ثم أكسيد الحديد الثلاثي بنسبة 1.15% وهو المسؤول عن اعطاء اللون للكاولان.

الجدول 1-II: التركيب الكيميائي للكاولان (F_2)

I. L	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	الأكسيد
6.35	34.15	50.56	0.02	0.31	7.18	1.15	0.28	النسبة الوزنية (%)

2. انعراج الأشعة السينية

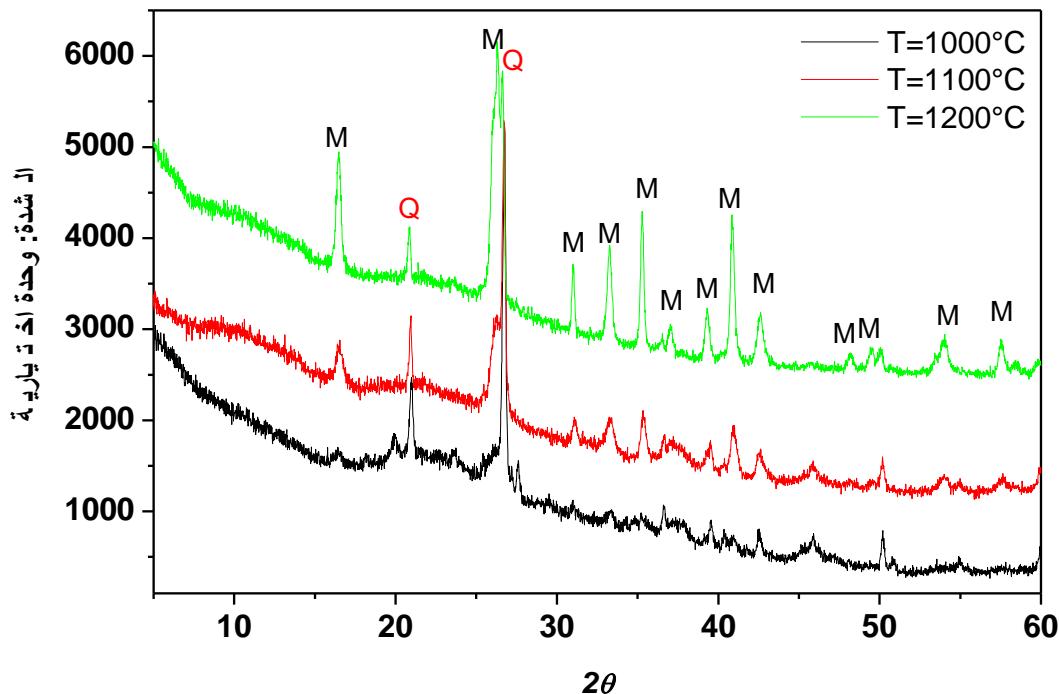
لمعرفة البنية البلورية و مدى نقاوة مادة الكاولان F_2 ، تم إجراء التحليل باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية . حيث تم استعمال الطول الموجي $\lambda_{CuK\alpha}=1.54\text{ \AA}$ وسرعة $10^\circ/\text{min}$ ، النتائج المحصل عليها للكاولان الخام موضحة في الشكل (II-2)، حيث نلاحظ أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود خطوط تابعة للكوارتز.



الشكل (II-2) : مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق مادة الكاولان الخام F_2 .

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

لمعرفة تأثير درجة الحرارة على الأطوار المكونة للكاولان F_2 تم إجراء التحليل بالأشعة السينية لعينات من الكاولان تمت معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة. النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (III-2)، حيث يلاحظ أن أغلب خطوط الانعراج تابعة للميليت مع وجود خطوط تابعة للكوارتز كما يلاحظ زيادة شدة خطوط الانعراج التابعة للميليت بزيادة درجة الحرارة.

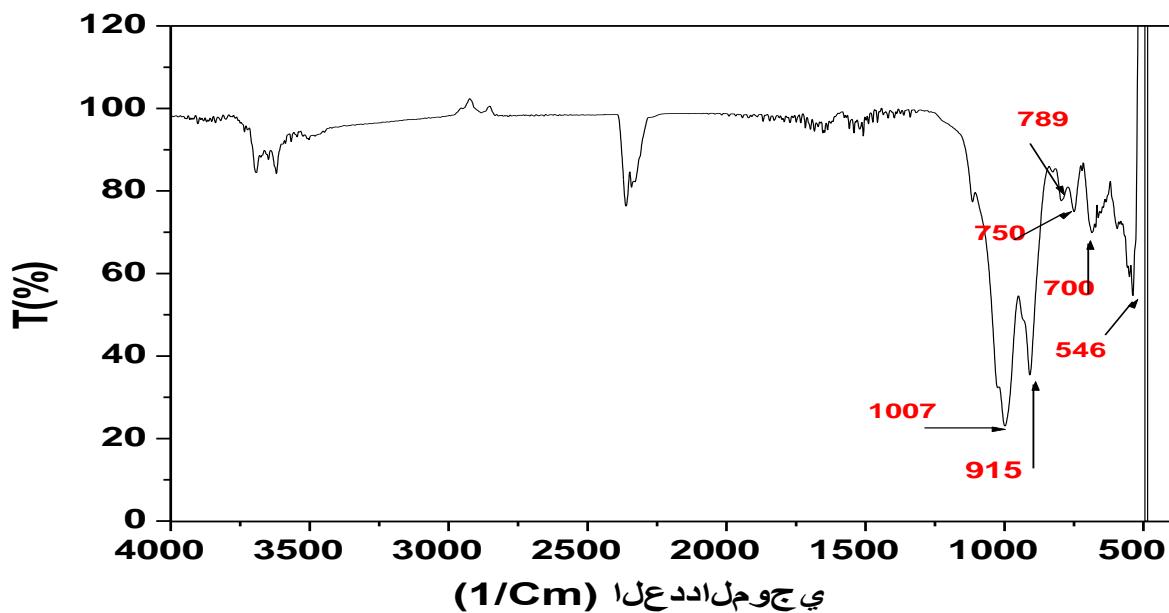


الشكل (3-II) : مخطط انعراج الأشعة السينية لعينات الكاولان F_2 المعالجة عند درجات حرارة مختلفة .
حيث: M:الميليت - بطاقة رقم: 0776-15 ، Q: الكوارتز- بطاقة رقم: 1045-46.

3. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لكاولان (F_2) (FTIR)

بالاضافة للأشعة السينية تم كذلك تحليل مادة الكاولان باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FTIR) على المادة الخام حيث تم مسح مجال الترددات $4000-400\text{cm}^{-1}$. يمثل الشكل (4-II) طيف الامتصاص المحصل عليه للمادة الخام ، و الجدول II-2 يلخص أهم النتائج المستخرجة من المنحنى.

عصابات الامتصاص المميزة على الشكل والروابط الكيميائية الموافقة لها هي: Si-O-Al (في حدود 546cm^{-1} و 750cm^{-1})، Al-OH-Al (في حدود 700cm^{-1} و 789cm^{-1})، Al-OH (في حدود 915cm^{-1}) و (في حدود 1007cm^{-1}). Si-O-Si



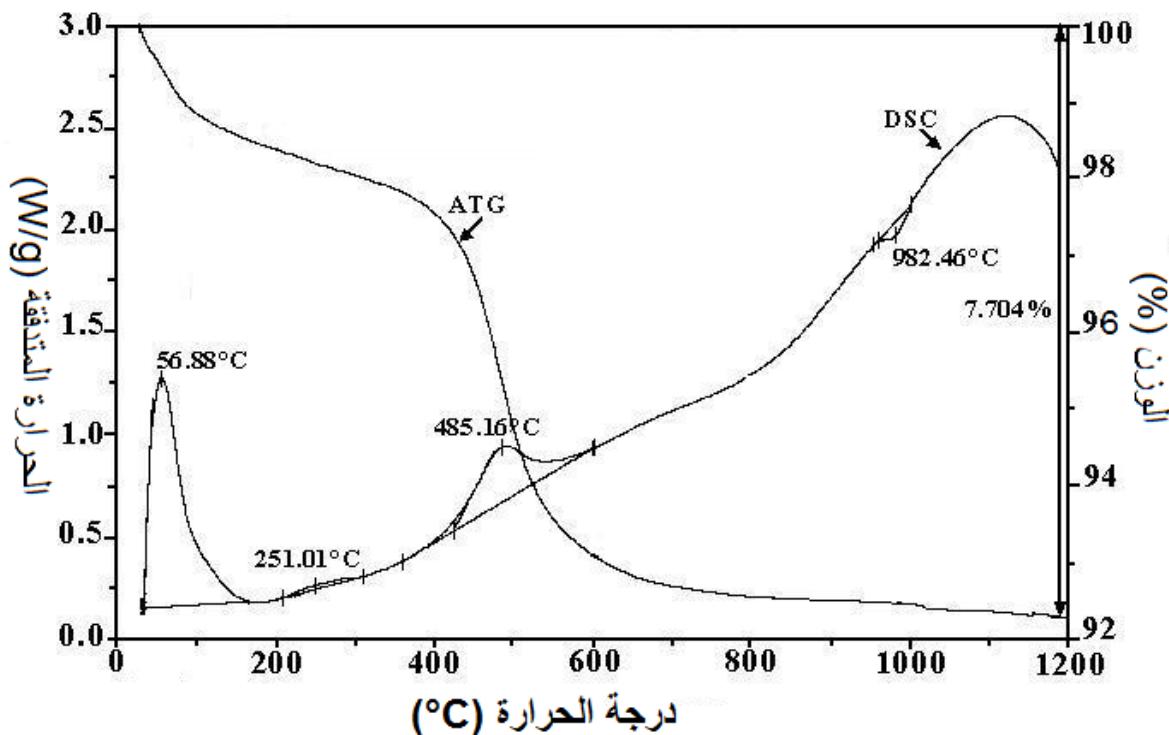
الشكل (4-II): طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الكاولان الخام F2.

الجدول II-2: عصابات الامتصاص و الروابط الكيميائية الموافقة.

المرجع	الرابطة الكيميائية	عصابة الامتصاص (cm^{-1})
6	Si-O-Al	750 - 546
6	Al-OH	789 - 700
6	Al-OH-Al	915
8-7	Si-O-Si	1007

4. التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) للكاولان F2

لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، تم إجراء التحليل الحراري التفاضلي (TGA) والتحليل الحراري الكتلي (TDA)، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (5-II).



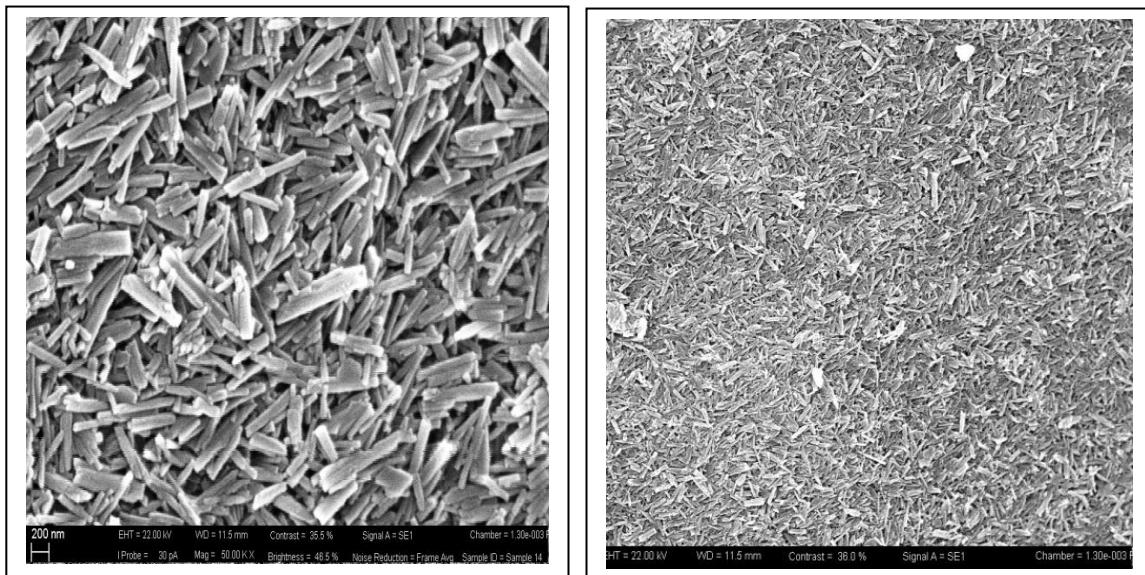
الشكل (5-II): التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) للكاولان F2.

يبين التحليل الحراري الكتلي أن نسبة الضياع في الكتلة أثناء المعالجة الحرارية تقدر بحوالي 7.7 % وذلك يعود للتفاعلات الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية. الضياع الأول في الكتلة يقدر بحوالي 1% و يقع في المجال من 50 إلى 100°C ويعود هذا النقصان إلى خروج ماء الرطوبة [9-12]، أما الضياع الثاني للكتلة فيقدر بحوالي 6.7% و يقع في المجال من 450 إلى 900 °C ويعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحولها إلى ميتاكاولان [10]. هذين التفاعلين يظهران في منحنى التحليل الحراري التفاضلي (TDA) على شكل تفاعلين ماصين للحرارة، التفاعل الأول يقع في حدود 57 °C وهو يعبر عن خروج ماء الرطوبة، أما الثاني فيقع في حدود 485 °C وهو يعبر عن خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله من كاولان إلى ميتاكاولان [9,10].

التفاعل الثالث الماصل للحرارة والذي تقع قمته في حدود 251°C فيمكن ارجاعه لاحتراق المواد العضوية أما التفاعل الناشر للحرارة والحاصل في حدود 982 °C فيرجعه بعض الباحثين إلى تشكيل طور السبينال أو طور الميليت [10,13].

2.2.II الكاولان DD2

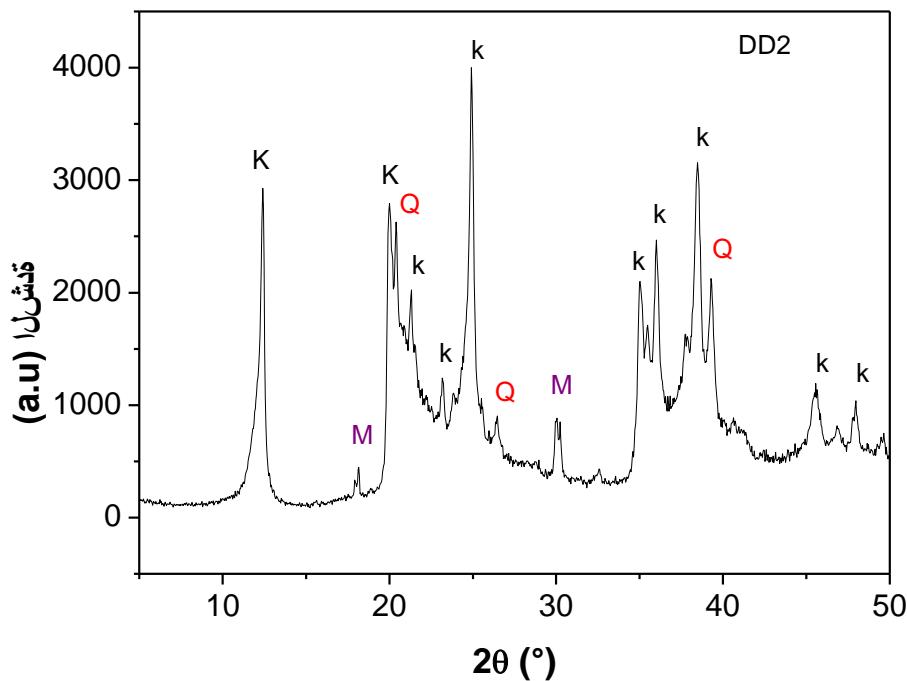
تم الحصول عليها من منطقة جبل دباغ بضواحي مدينة قالمة تميز بلونها الأبيض، والشكل (6-II) عبارة عن صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لحبوبات الكاولان DD_2 ، حيث نلاحظ أن المسحوق يتتشكل من حبيبات دقيقة لها شكل عصوي.



الشكل(6-II) : صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق مادة الكاولان DD2.

1. انعراج الأشعة السينية

لمعرفة البنية البلورية و مدى نقاوة مادة الكاولان DD_2 ، تم إجراء التحليل باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية، ويوضح الشكل (7-II) مخطط الانعراج المحصل عليه. انطلاقاً من الشكل (7-II) نلاحظ أن معظم خطوط الانعراج تابعة للكاولان مع وجود شوائب من الكوارتز والميسكوفيت.



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

M : الميسكوفيت بطاقة رقم: 07002

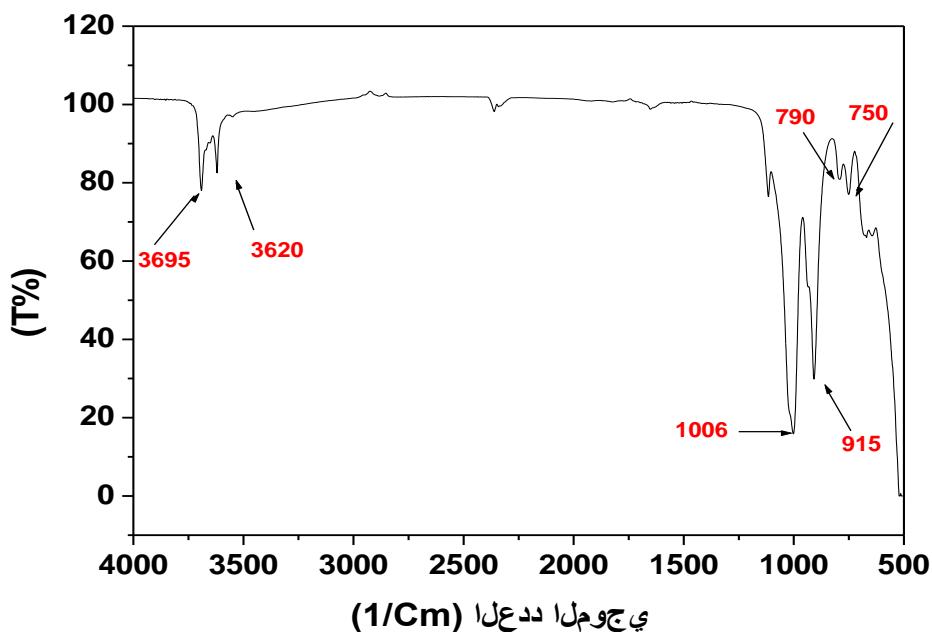
الشكل (7-II) : مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق مادة الكاولان 2 . DD2

2. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (FTIR) DD2

لتحديد التركيب الكيميائي ومعرفة الروابط الكيميائية المشكلة للمادة الأولية، قمنا بدراسة عينة من مسحوق الكاولان DD_2 باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FTIR) ، حيث تم مسح مجال الترددات من 400 إلى 4000 cm^{-1} ، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (8-II) والجدول II-3. عصابات الامتصاص المميزة على الشكل هي نفسها تقريبا التي تم ملاحظتها في عينة الكاولان 2 F_2 والمتمثلة في: Si-O-Al (في حدود 546 cm^{-1} و 750 cm^{-1})، Al-OH (في حدود 700 cm^{-1} و 789 cm^{-1})، Al-OH-Al (في حدود 915 cm^{-1} و 1007 cm^{-1}) و OH-Al (في حدود 3620 cm^{-1} و 3695 cm^{-1}).

الجدول 3-II: عصابات الامتصاص و الروابط الكيميائية الموافقة.

المرجع	الرابطة الكيميائية	عصابة الامتصاص (Cm^{-1})
6	Si-O-Al	750 - 546
6	Al-OH	790
6	Al-OH-Al	915
8-7	Si-O-Si	1006
14-8- 6	OH	3695 – 3620

**الشكل 8-II:** طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الكاولان الخام DD2.**3. التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) للكاولان DD2**

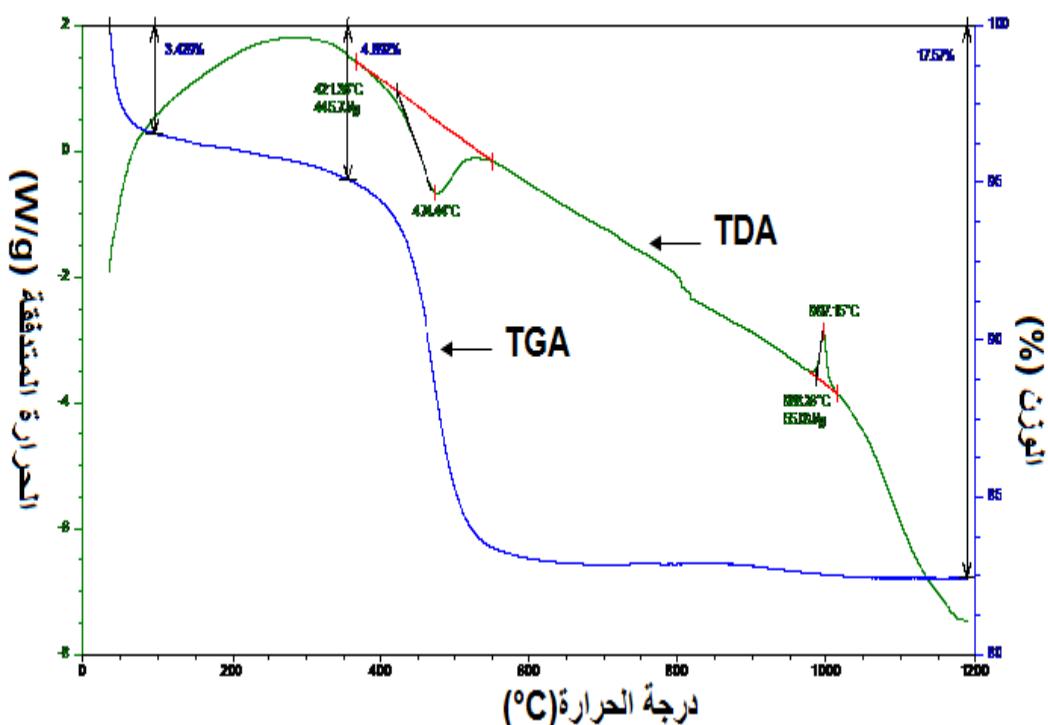
لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، قمنا بإجراء التحليل الحراري التفاضلي (TGA) والتحليل الحراري الكتلي (TDA)، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (9-II).

يبين التحليل الحراري الكتلي أن نسبة الضياع في الكتلة أثناء المعالجة الحرارية تقدر بحوالي 17.57 % وذلك يعود لحدوث تفاعلات أثناء المعالجة الحرارية، الضياع الأول في الكتلة يقدر بحوالي 3.429%.

يقع في المجال من 50 إلى 100°C ويعد هذا النقصان إلى خروج ماء الرطوبة [12-9]، أما الضياع الثاني للكتلة فيقدر بحوالي 14% و يقع في المجال من 420°C إلى 900 °C ويعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله إلى ميتاكاولان [10]، هذا النقصان في الكتلة يظهر في منحني التحليل الحراري التفاضلي (TDA) على شكل تفاعلات ماصة للحرارة، الأول في حدود 474 °C وهو يعبر عن خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان وتحوله من كاولان إلى ميتاكاولان [10,9]، أما التفاعل الثاني فيقع في حدود 977 °C يرجعه بعض الباحثين إلى تشكل طور السبينال أما البعض الآخر فيري أنه يعبر عن بداية تشكيل الميليت [10,13].

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

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



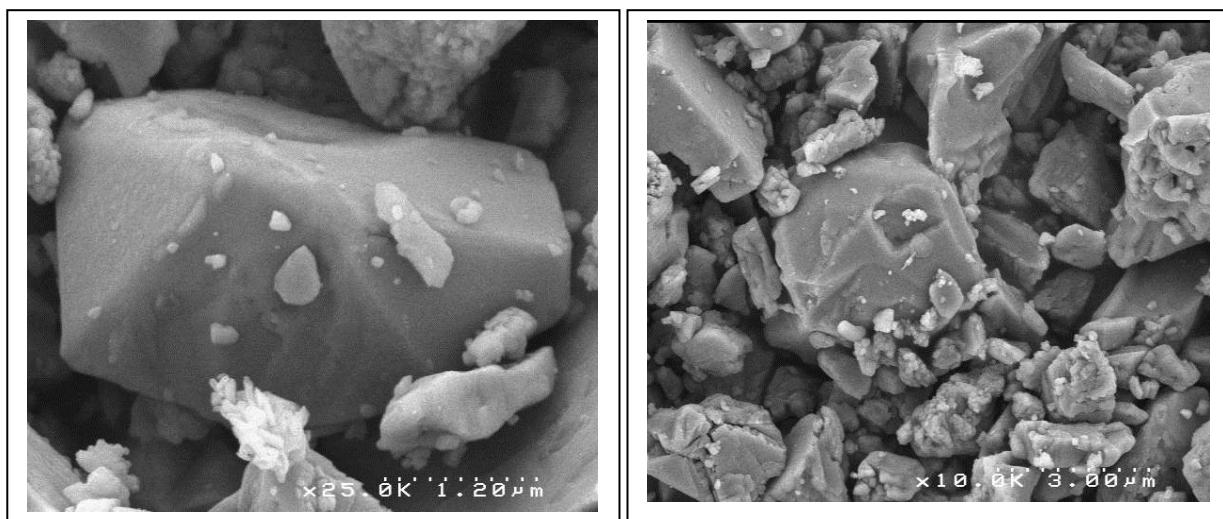
الشكل (9-II): التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) للكاولان 2-DD2.

4. السطح النوعي (BET)

تم قياس مساحة السطح النوعي لعينة من مسحوق مادة الكاولان₂ تم سحقها جيداً و غربلتها على مستوى 50μm وهذا باستخدام جهاز من نوع (ASAP2020 Micromeritics)، وقد قدرت مساحة السطح النوعي لعينة الكاولان بحوالي .39m²/g.

CaCO₃. 3.2. II كربونات الكالسيوم

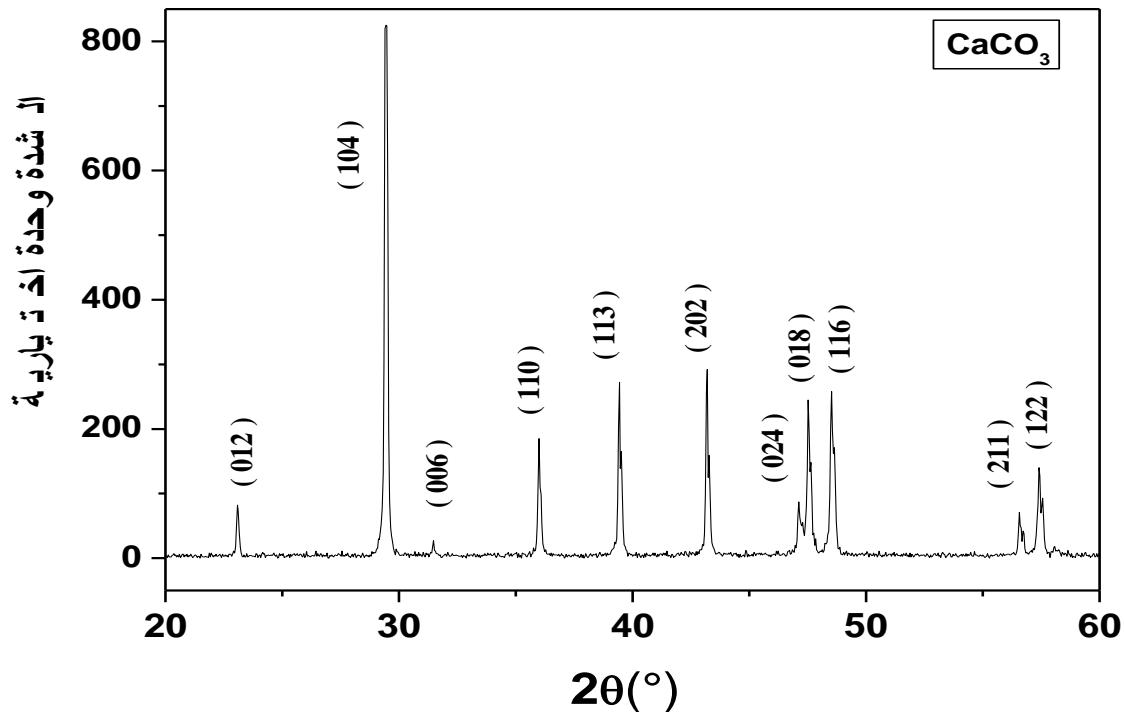
تم الحصول على مادة كربونات الكالسيوم من محطة بونوار بضواحي مدينة قسنطينة، وهي عبارة عن مسحوق أبيض اللون، تمتاز مادة كربونات الكالسيوم المستعملة ببنقاوتها وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي (2.71g/cm³) [15] ومساحة سطحها النوعي المقدرة بـ 3m²/g، ويوضح الشكل (10-II) صور بالمجهر الإلكتروني الماسح للبنية المورفولوجية لحبوبات كربونات الكالسيوم.



الشكل (10-II): صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لكرbonesات الكالسيوم CaCO₃.

1. انعراج الأشعة السينية

يوضح الشكل (11-II) طيف انعراج الأشعة السينية لمادة كربونات الكالسيوم المستخدمة في هذا البحث. بمطابقة خطوط الانعراج الظاهرة على المخطط مع تلك المدونة على بطاقات ASTM يظهر أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة كربونات الكالسيوم وهذا يدل على وجود طور وحيد.



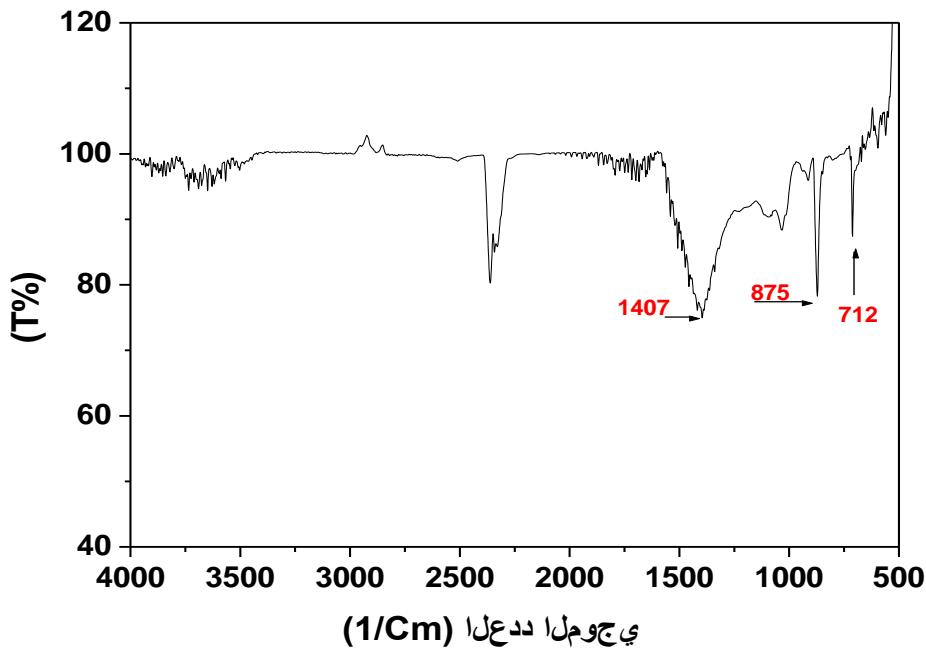
الشكل(11-II): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة كربونات الكالسيوم CaCO_3 .

2. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لكرbones الكالسيوم (**FTIR**) CaCO_3

تمت الدراسة باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (FTIR) حيث تم مسح مجال الترددات من 400 إلى 4000 cm^{-1} ، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (12-II) والجدول II-5. عصابات الامتصاص المميزة على الشكل هي: Calcite (في حدود 712 cm^{-1}) ، O-C-O (في حدود $1407-875 \text{ cm}^{-1}$).

الجدول II-5: عصابات الامتصاص و الروابط الكيميائية الموافقة.

المرجع	الرابطة الكيميائية	عصابة الامتصاص (cm^{-1})
16	Calcite	712
17-16	O-C-O	1407- 875

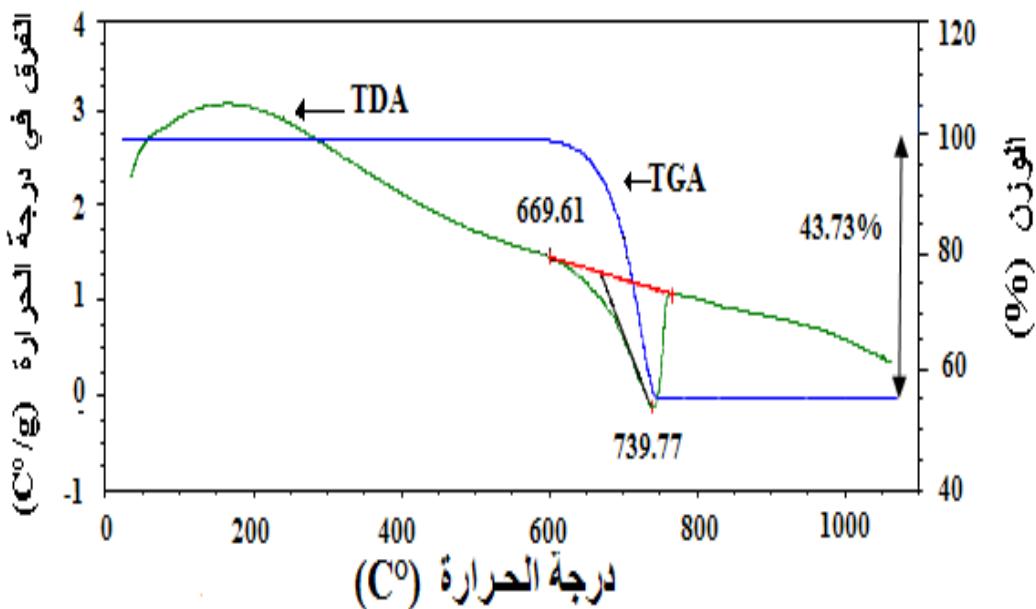


الشكل (12-II): طيف الأشعة تحت الحمراء لكربونات الكالسيوم CaCO_3 .

3. التحليل الحراري التفاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) لكربونات الكالسيوم CaCO_3

لمعرفة التفاعلات الحادثة أثناء المعالجة الحرارية قمنا بإجراء التحليل الحراري الكتلي والتحليل الحراري التفاضلي لعينة من مسحوق كربونات الكالسيوم، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (13-II). يبين التحليل الحراري الكتلي أن نسبة الضياع في الكتلة أثناء المعالجة الحرارية لكربونات الكالسيوم تقدر بحوالي 44% وهي نسبة معترضة، و السبب في ذلك يعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم و ابتعاث غاز ثاني أكسيد الكربون، حيث نلاحظ حدوث تفاعل ماص للحرارة تقع قمته في حدود 740°C ويعبر عن تفكك كربونات الكالسيوم وتحولها إلى أكسيد الكالسيوم و ثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية [18]:

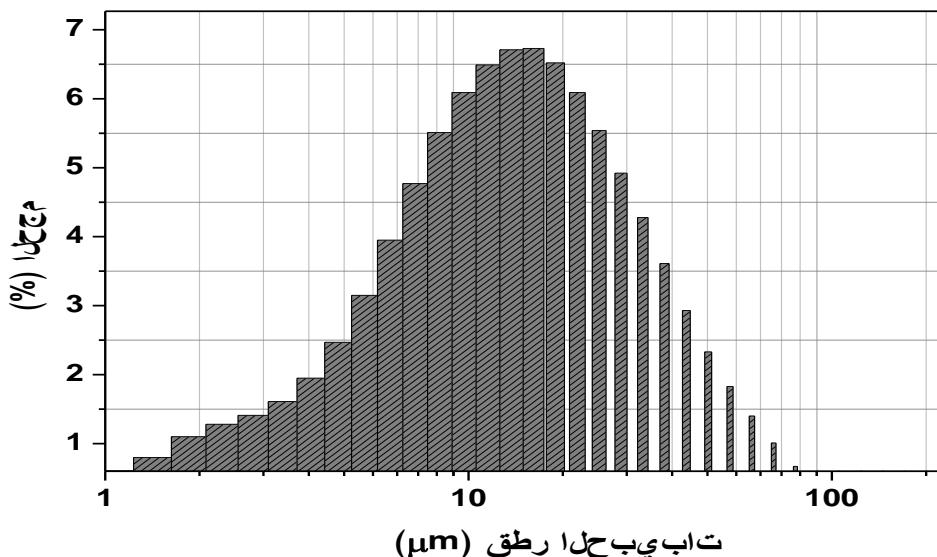




الشكل (13-II): التحليل الحراري التقاضلي (TGA) و الكتلي (TDA) لكربونات الكالسيوم CaCO_3 .

4. دراسة نمط توزيع حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم CaCO_3

يوضح الشكل(14-II) نمط توزيع حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم CaCO_3 . حيث نلاحظ أن حبيبات المسحوق يتراوح قطرها بين $1\mu\text{m}$ و $100\mu\text{m}$ و بمتوسط قطر يقدر بحوالي $(13\mu\text{m})$.



الشكل(14-II):نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم CaCO_3

المراجع

- [1] J. P. Eberhart, `` Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Ed. Doin, Paris VI, p. 212 (1976).
- [2] B. Stuart, Infrared Spectroscopy : Fundamentals and applications, Ed Willey (2004).
- [3] K .Traore , Thèse de Doctorat, " Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso " Université de Limoges, France (2003).
- [4] J. Michael Hollas , Modern Spectroscopy , Ed Willey (2004).
- [5] Y. Chatat, Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2003).
- [6] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, "Kaolin from DjebelDebbagh Mine, Guelma, Algeria", J. Ap. Sci. 2 (4) (2007) 435-440.
- [7] S. Rakib, Thèse de doctorat, "Membranes de microfiltration et ultrafiltration sur supports d'argile et d'arène granitique", Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc, 2000.
- [8] L. Massoudi, Thèse doctorat, "Préparation des nouveaux supports céramique pour membranes minérales à bas d'argiles marocaines", Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc, 1987.
- [9] J. Ha, E. Oh, I. Song , "The fabrication and characterization of sintered diatomite for potential microfiltration applications", Ceram. Int. 39 (2013) 7641-7648.
- [10] Y. H. Wang, Y. Zhang, X. Liu, G. Y. Meng, "Microstructure control of ceramic membrane support from corundum-rutile powder mixture", Pow. Tech. 168 (2006) 125-133.
- [11] B. Ghoulil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M. Demir, A. Figoli, "Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications ", Materials Characterization. 103 (2015) 18–27.

- [12] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, L. Foughali, A. Guechi, "Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO₃" Desalination and Water Treatment, (2015) 1–8.
- [13] G. E. Romanos, T. A. Steriotis, E. S. Kikkinides, N. K. Kanellopoulos, V. Kasseelouri, J.D.F. Ramsay, P. Langlois, S. Kallus, "Innovative methods for preparation and testing of Al₂O₃supported silicalite-1 membranes", J.Eur.Ceram.Soc. 21 (2001) 119-126.
- [14] R. D.Sahnoun, J.Bouaziz, "Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder", Ceram. Int. 38 (2012) 1-7.
- [15] P.A.Ciullo, "Industrial Minerals and Their Uses", Ed Noyes Publications,New Jersey, USA,1996, pp. 18-41.
- [16]A. C.Tas, "Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 701°C in Prerefrigerated CaCl₂-Gelatin-Urea Solutions", Int.J.Ap.Ceram. Tech.6 (2009)53-59.
- [17] M. L. Granados, " Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide", Ap.Cataly. B: Environmental. 73(2007) 317–326.
- [18] F. Bouzerara , A. Harabi , S. Achour, A. Larbot, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures",J.Eu.Ceram. Soc. 26 (2006) 1663-1671.

الفصل الثالث

تحضير المساند انطلاقاً من الكاولان
 F_2 و كربونات الكالسيوم و دراسة
بعض خصائصها

1.III مقدمة

الشريحة سمكها ضعيف (من أجزاء الميليمتر) و لا يمكنها تحمل فرق الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح لذلك يتم وضعها على دعامة (حامل) أو قاعدة توفر لها القوة الميكانيكية اللازمة وتساعدها على تحمل الإجهادات الخارجية [2,1]. هذه الحوامل يجب أن تمتاز بعدة خصائص بالإضافة إلى قدرتها على تحمل الإجهادات يجب أن تكون نفاذيتها أعلى من نفاذية الشريحة التي توضع عليها حتى لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الشريحة. وهذا يتوقف على خواص أخرى للحامل منها سمكه و أبعاد ونسبة الفراغات فيه. فبالنسبة للسمك كلما كان ضعيفاً كان أحسن بشرط أن لا يؤثر ذلك على خصائصه الميكانيكية ويتراوح السمك المثالي بين 1 و 2mm [3]، أما فيما يخص المسامية في المسند فكلما كانت كبيرة كلما كان أحسن، أما أبعاد المسامات فيجب أن تكون مناسبة حتى لا تطرح مشاكل خلال عملية وضع الشريحة. بالإضافة لخواص السابقة يجب أن تكون للمساند خواص كيميائية وحرارية مناسبة كذلك.

و هناك شكلين رئيسيين للمساند (القواعد)

- مساند مستوية الشكل.
- مساند أنبوبية الشكل.

بالنسبة للمساند المستوية هناك طريقتين رئيسيتين لتحضيرها و هما .

- الضغط الهيدروستاتيكي: في هذه الطريقة يتم تحضير مسحوق المادة الأولية ثم يكبس مباشرة تحت ضغط معين [4,5].
- التصفيف: هي طريقة عملية تستخدم كذلك لتحضير مساند مستوية الشكل. في هذه الطريقة تحضر العجينة الخزفية ليتم بعد ذلك تخفيض سمكها بالتدريج حتى الحصول على السمك المطلوب.

بالنسبة للمساند الأنبوبية الشكل فالطريقة الأكثر استعمالاً لتحضيرها هي طريقة الاستخراج (البثق) [6-8]، لكن هناك طريقة أخرى ظهرت فيما بعد وهي طريقة الطرد المركزي [9,10].

في تقنية البثق يتم التعامل مع عجينة خزفية محضرة هذه التقنية تستخدم بشكل واسع وفي عدة ميادين صناعية وهذا راجع لبعض ميزاتها والتي ذكر منها ما يلي:

- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات كثافة منتظمة وعالية.
- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات مقطع منتظم ولها شكل هندسي معقد.
- قدرة إنتاجية كبيرة وتكلفة منخفضة.

في طريقة الطرد المركزي يتم التعامل مع محلول معلق. هذا محلول يتكون أساساً من مسحوق المادة الأولية تم تشتتيته في الماء أو سائل آخر وتحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة معطياً بذلك شكلاً أنبوبياً.

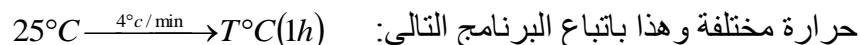
العينات المحضرة بطريقة الطرد المركزي مقارنة مع الطرق الأخرى تمتاز بعدة خصائص نذكر منها:

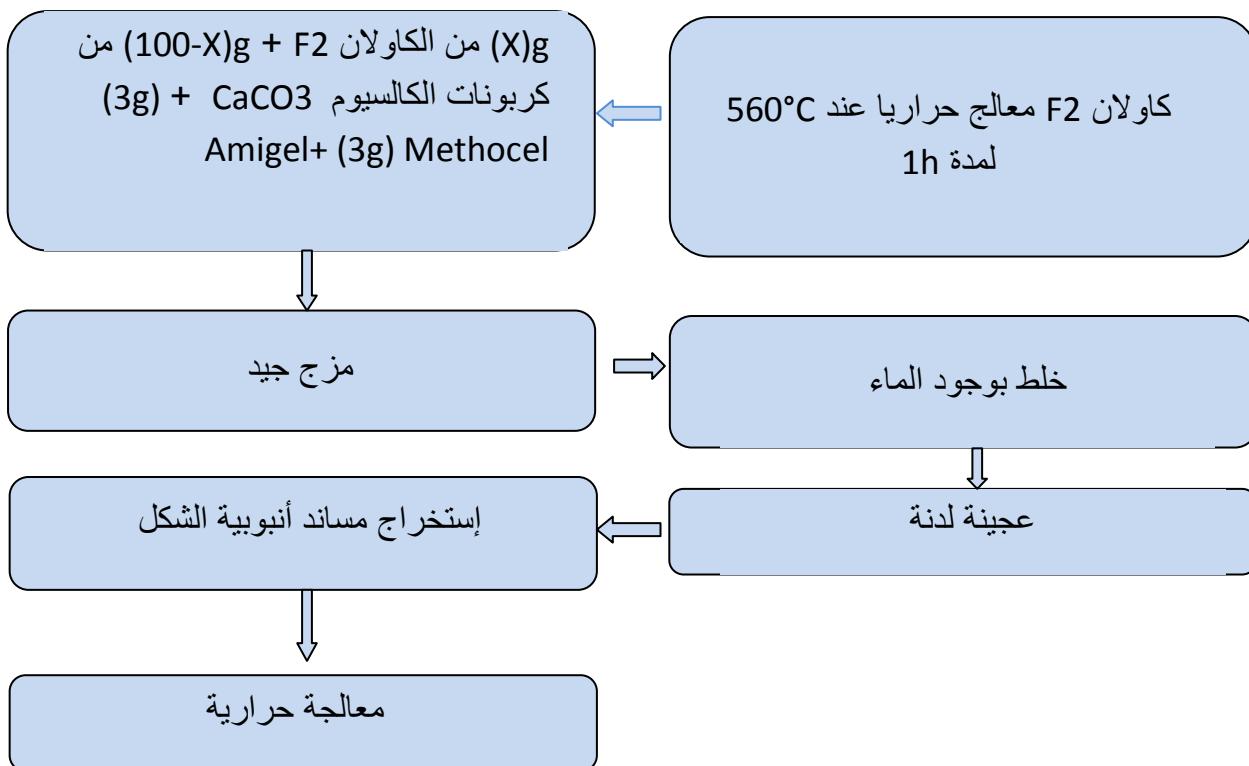
- سطح العينة يكون أملساً وناعماً جداً [1، 10].
- مجال توزيع المسامات ضيق جداً [1، 10].

III.2. تحضير المساند انطلاقاً مادتي الكاولان (F₂) و كربونات الكالسيوم باستخدام طريقة الاستخراج (البثق)

في هذا البحث تم استخدام تقنية البثق لتحضير المساند والشكل (III-1) يلخص أهم المراحل المتبعة خلال عملية التحضير.

يتم في البداية معالجة مادة الكاولان F₂ عند درجة الحرارة 560°C لمدة ساعة واحدة ثم يسحق الناتج سقاً طفيفاً لتنتم غربلته بعد ذلك على مستوى 250 μm . ثم تضاف نسب محددة من كربونات الكالسيوم CaCO₃ و المواد العضوية (Amijel+methocel) حيث تعمل كربونات الكالسيوم CaCO₃ على خلق المسامات [11] أما Amijel و methocel فهما يساعدان على عملية التشكيل. بعد عملية المزج الجيد للكاولان و كربونات الكالسيوم CaCO₃ و الإضافات العضوية، تضاف لهذه المواد كمية من الماء وتخلط جيداً لتعطي عجينة لينة سهلة التشكيل. هذه العجينة تحفظ بشكل جيد داخل كيس بلاستكي لمدة يوم أو أكثر لينتشر الماء في العينة بشكل جيد، لتنتم بعد ذلك عملية التشكيل (الشكل III-2) باستخدام طريقة الاستخراج (البثق). بعد تشكيل العينات يتم وضعها على أسطوانات من الألمنيوم تتحرك حركة دائرية حتى تجف الأنابيب بشكل متجانس ثم تتم معالجتها حرارياً عند درجات حرارة مختلفة وهذا باتباع البرنامج التالي:





الشكل (1-III): أهم المراحل المتتبعة لتحضير الحوامل الأنبوية الشكل



$D_{ext}=23\text{mm}$ القطر الخارجي

$D_{int}=17\text{mm}$ القطر الداخلي

$D_{ext}=10\text{mm}$ القطر الخارجي

$D_{int}=6\text{mm}$ القطر الداخلي

الشكل (2-III): مختلف أشكال الأنابيب المستخدمة.

1.2.III دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المضافة للكاولان على خواص المساند المحضرة بطريقة الاستخراج

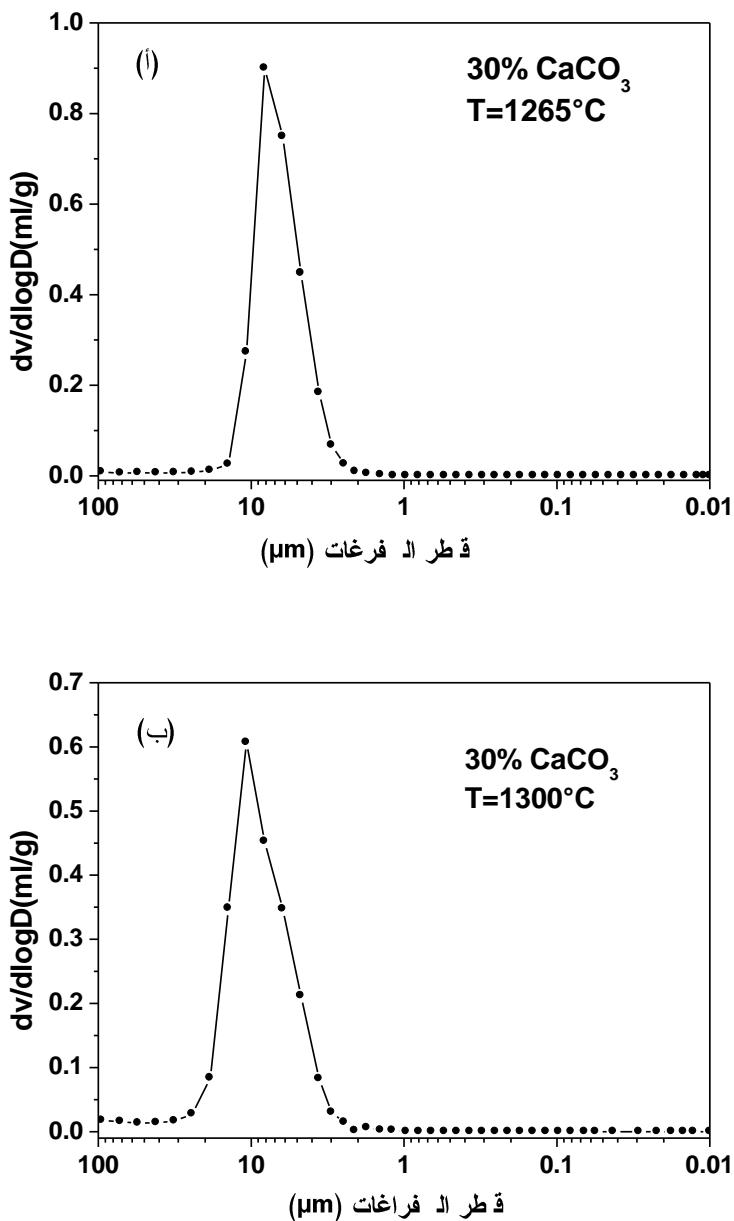
بالاضافة للخواص الميكانيكية والحرارية وكذلك البنية المجهرية للعينات هناك معلومات اساسية أخرى يجب معرفتها الا وهي مسامية و متوسط قطر الفراغات في العينة فالخاصية الاولى لها تاثير مباشر على النفاذية أما الثانية فهي التي تحكم وتحدد ابعاد الجزيئات التي يمكن فصلها بواسطة هذا المرشح. هذين الخاصيتين أو الميزتين تتم دراستهما بواسطة جهاز أعد خصيصاً لهذا العمل وهو جهاز قياس الفراغات الزئبقي (Porosimetre à mercure).

لمعرفة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المضافة للكاولان على خواص المساند ، تم تحضير مجموعة من العينات مختلفة التركيز وبعد المعالجة الحرارية تم دراسة نمط توزيع المسامات و أبعادها (D) ونسبتها الحجمية (V_p) باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Prosimètre à mercure).

1.1.2.III دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ على نمط توزيع المسامات

1. المساند المحضرة من الكاولان $F_2 + 30\%$ وزنا من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$

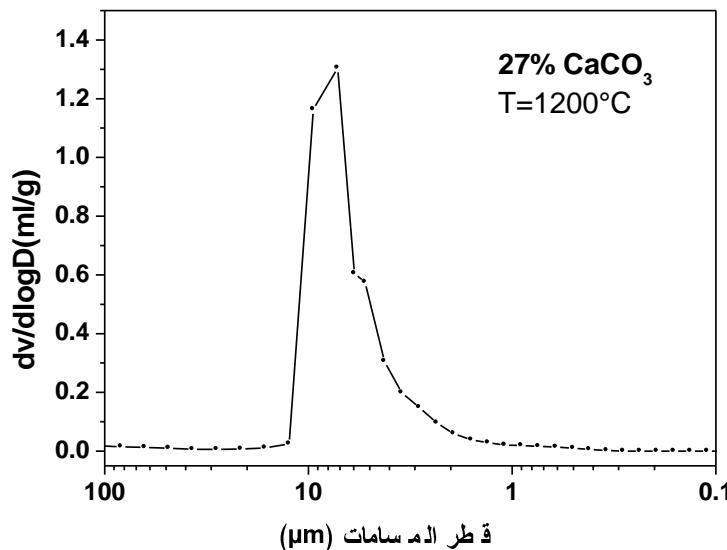
يمثل الشكل (III-3) نمط توزيع المسامات عند درجتي الحرارة $1265^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ حيث نلاحظ نمط توزيع أحادي. قطر المسامات في العينات المعالجة عند درجة الحرارة $1265^{\circ}C$ يتوزع في مجال يمتد تقريباً من $2\mu m$ إلى $16\mu m$ ، أما العينات المعالجة عند درجة الحرارة $1300^{\circ}C$ فإن مجال توزيع المسامات يكون أوسع حيث يمتد من $2\mu m$ إلى $30\mu m$. كما نلاحظ أنه ينراوح قليلاً جهة اليسار أي ناحية الفراغات كبيرة الحجم وهذا نتيجة عملية التلبييد حيث تزول المسامات ذات الحجم الصغير و تلتزم مسامات أخرى لتعطى مسامات ذات حجم أكبر.



الشكل (3-III): تغير نمط توزيع المسامات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان 30% + F2 من كربونات الكالسيوم CaCO_3

2. المساند المحضرة من الكاولان F₂ + 27% من كربونات الكالسيوم CaCO₃

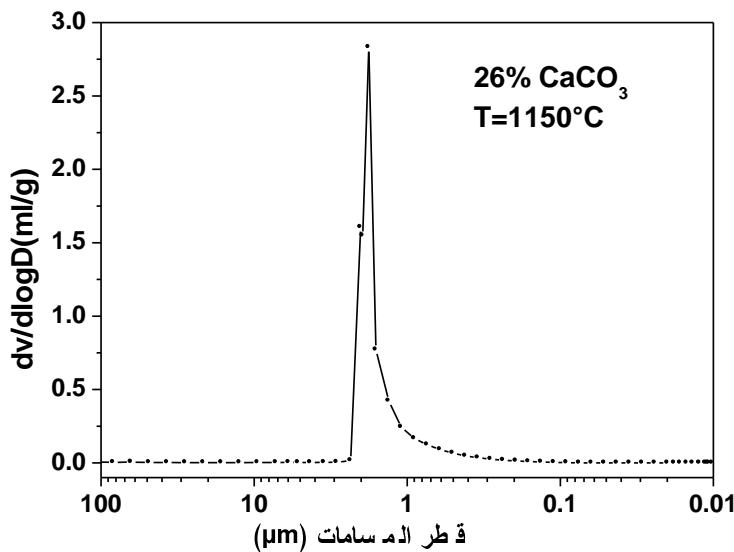
نمط توزيع المسامات عند درجة الحرارة 1200°C هو نمط أحادي كما يبينه الشكل (4-III) حيث تتوزع المسامات في مجال تمتد حدوده تقريباً من 1 μm إلى 12 μm و متوسط قطر المسامات يقدر بـ 6.2 μm.



الشكل (4-III): تغير نمط توزيع المسامات مع تغيير درجة الحرارة في عينات الكاولان + F₂ + 27% من كربونات الكالسيوم CaCO₃

3. المساند المحضرة من الكاولان F₂ + 26% من كربونات الكالسيوم CaCO₃

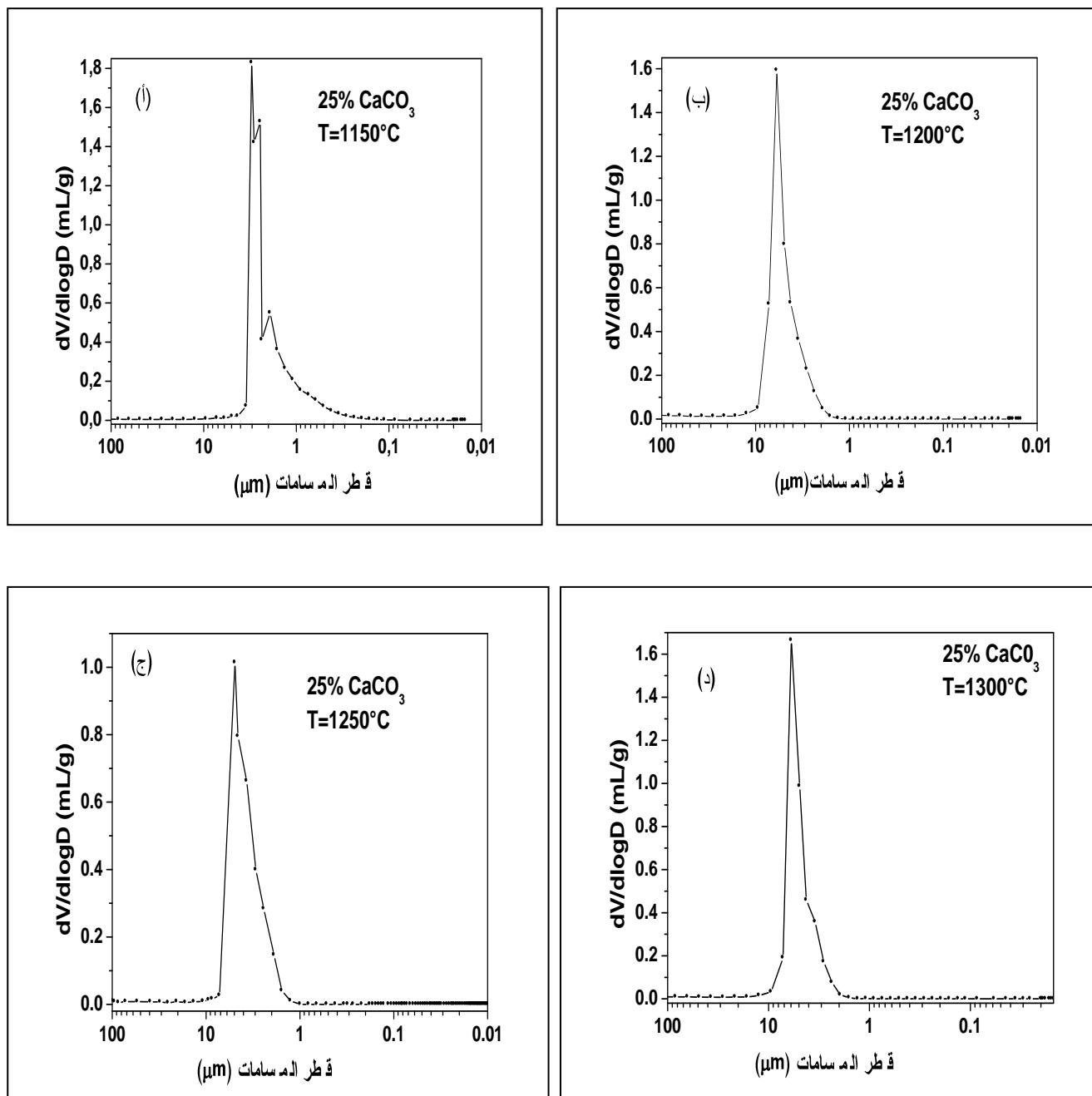
نمط توزيع المسامات في العينات المعالجة عند درجة الحرارة T=1150°C هو نمط أحادي كما هو موضح في الشكل (5-III) وهو مشابه لنمط توزيع المسامات في المساند المحضرة من الكاولان F₂ المضاف لها 30% وزناً من كربونات الكالسيوم CaCO₃. أما مجال توزيع الفراغات فيمتد تقريباً من 0.5 إلى 2.3 μm، وبمتوسط قطر للمسامات قدر بحوالي 1.4 μm.



الشكل (5-III): تغير نمط توزيع المسامات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان 26% + F2 من كربونات الكالسيوم CaCO_3 .

4. المساند المحضرة من الكاولان F2 + 25% من كربونات الكالسيوم CaCO_3

يمثل الشكل (6-III) نمط توزيع المسامات في العينات المحضرة من الكاولان F2 + 25% من كربونات الكالسيوم CaCO_3 و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. عند درجة الحرارة $T=1150^\circ\text{C}$ نلاحظ أن مجال توزيع الفراغات يمتد تقريباً من $0.5\text{ }\mu\text{m}$ إلى $4\text{ }\mu\text{m}$ و متوسط قطرها يقدر ب $0.9\text{ }\mu\text{m}$ ، أما بالنسبة لباقي درجات الحرارة فإن معظم المسامات لها قطر أقل من $12\text{ }\mu\text{m}$ حيث يتراوح بين 1 و $12\text{ }\mu\text{m}$ عند درجة الحرارة $T=1200^\circ\text{C}$ ، ويصبح المجال أقل اتساعاً عند درجة الحرارة $T=1250^\circ\text{C}$ حيث يمتد من 1 إلى $7\text{ }\mu\text{m}$.



الشكل (6-III): تغير نمط توزيع المسامات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان 25% + F2 من كربونات الكالسيوم CaCO_3 .

1.2.3. دراسة تأثير إضافة CaCO₃ في النسبة الحجمية للمسامات و متوسط قطرها

بعد المعالجة الحرارية تم حساب النسبة الحجمية للمسامات (V_P) و متوسط قطرها (D) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimétre à mercure). النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 1-III.

أول ملاحظة نسجلها هي تناقص النسبة الحجمية الكلية للمسامات وزيادة متوسط قطرها مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا بالنسبة لجميع العينات. وهو سلوك متوقع فارتفاع درجة الحرارة تبدأ المادة في التكثف و يزول جزء من الفراغات وبالتالي تنخفض نسبتها [7،12]. كما نلاحظ كذلك زيادة متوسط قطر المسامات مع زيادة تركيز كربونات الكالسيوم. بالنظر للجدول 1-III أين دونت نتائج القياسات لعينات الكاولان المحضرة نسجل نسبة فراغات عند الدرجة C 1150°C تقدر بحوالي V_P=51% و متوسط قطر يقدر ب D=1.4μm من أجل نسبة كربونات الكالسيوم مساوية إلى 26% أما من أجل النسبة (CaCO₃) 25% فإن متوسط القطر ينخفض إلى 0.9μm ونسبة فراغات تقدر بحوالي V_P=53% ، النسبة الكلية للفراغات تعتبر مقبولة لكن متوسط القطر ضعيف فمثل هذه العينات لا تصلح لتكون مساند للطبقات الرقيقة بالإضافة لذلك فالخواص الميكانيكية ضعيفة ، كون العينات المعالجة عند هذه الدرجة نسبة تلبيدها ضعيفة. تتميز بقية العينات بنسبة فراغات جيدة ومتوسط قطر كذلك فيمكن اعتبارها مساند جيدة، لأن المساند يجب أن تكون النسبة الكلية للفراغات بها معتبرة حتى تكون نفاذيتها عالية ولا تعيق مرور السائل الذي تم ترشيحه بواسطة الشريحة المركبة على هذا المسند، ولهذا وقع الاختيار على المساند المحضرة انطلاقاً من الكاولان F₂ + 25% وزناً من CaCO₃.

الجدول III-1 نتائج تأثير درجة الحرارة ونسبة كربونات الكالسيوم CaCO₃ في خصائص العينات.

متوسط قطر المسامات D(μm)	نسبة حجم المسامات V _P (%)	درجة حرارة المعالجة (°C)	نسبة كربونات الكالسيوم CaCO ₃
7.2	47.1	1265	30%
9.4	43.4	1300	
1.4	51.1	1150	26%
6.2	57.5	1200	27%
0.9	52.9	1150	25%
2.8	49.3	1200	
3.2	49.8	1250	
2.8	48.7	1300	

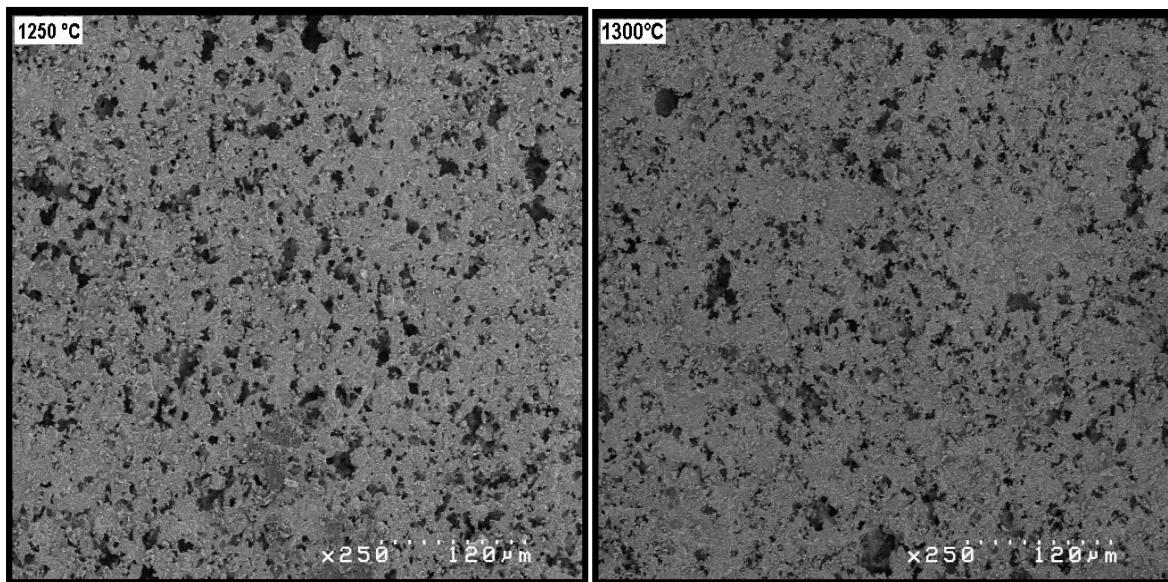
III.1.2.3. البنية المجهرية

للحصول على معلومات أكثر عن العينات المحضرة انطلاقاً من الكاولان F₂ المضاف لها 25%

تمت دراسة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.

يوضح الشكل (III-7) البنية المجهرية المحصل عليها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لسطح عينتين معالجتين حرارياً عند 1250°C و 1300°C حيث يلاحظ في هذه الصورة وجود مسامات ذات أبعاد وأشكال مختلفة أو كيفية كما أن السطح يبدو خاليًا من المسامات الكبيرة الحجم وكذا العيوب المجهرية وهو شيء إيجابي لأنه يتحكم في سمك وتجانس (الشريحة) التي ستوضع على هذا السطح

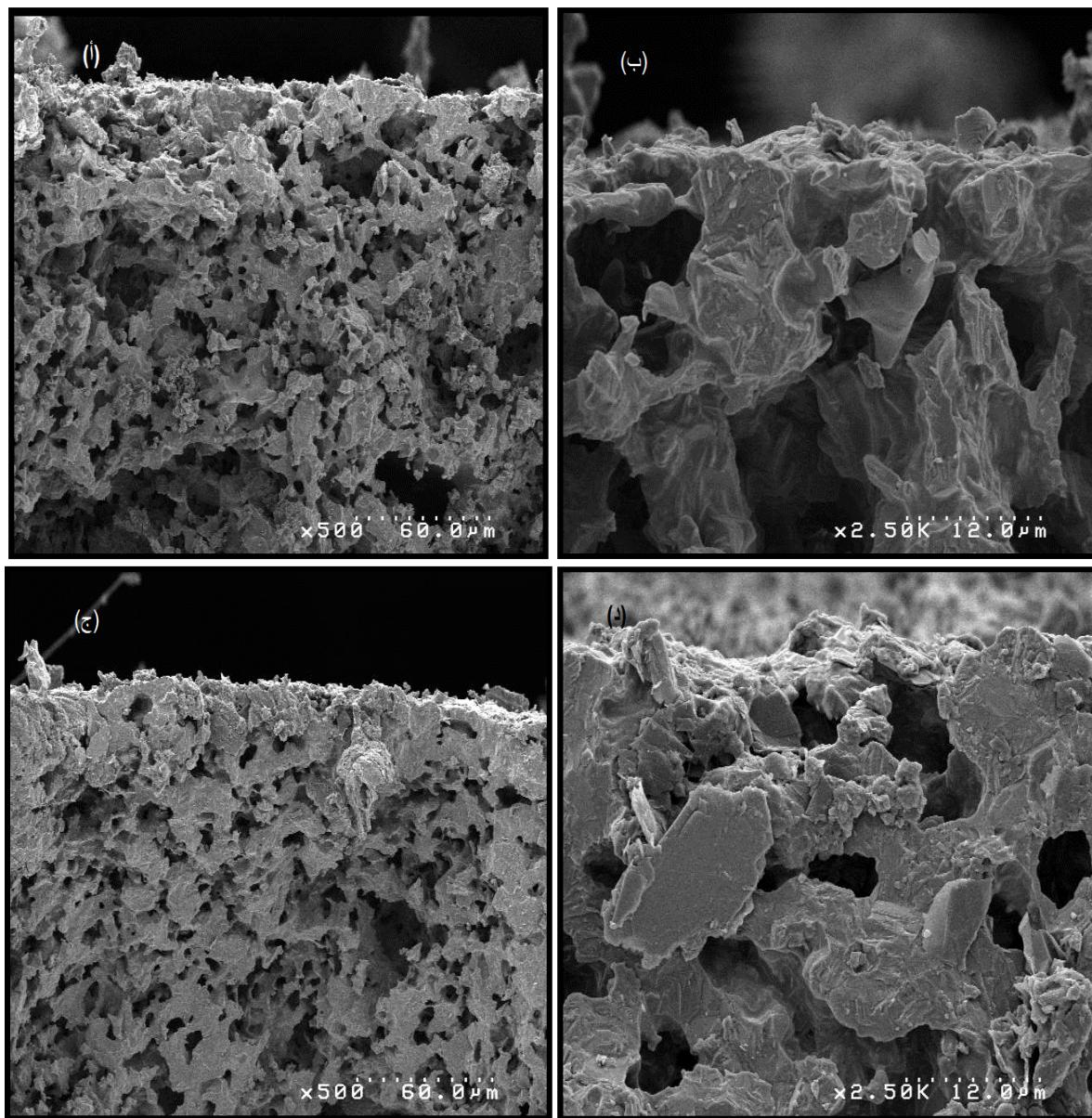
.[13,7,1]



الشكل (III-7): البنية المجهرية لسطح الحامل المحضر انطلاقاً من الكاولان F_2 و CaCO_3 25% والمُعالَج عند 1250°C و 1300°C .

يوضح الشكل (III-8) البنية المجهرية لمقاطع في مجموعة من العينات تمت معالجتها عند درجات الحرارة $T=1300^{\circ}\text{C}$ و $T=1250^{\circ}\text{C}$ ، حيث يبدو سطح العينة متجانساً بشكل كبير من ناحية توزيع الفراغات كما أنه يخلو من العيوب المجهرية والفراغات الكبيرة الحجم. كما تبين الصور وجود تشابه كبير في البنية المجهرية للعينات المعالجة عند درجتي الحرارة $T=1250^{\circ}\text{C}$ و $T=1300^{\circ}\text{C}$ حيث نلاحظ بنية جد مسامية وفراغات لها شكل كيسي، وهذا تأكيد للنتائج السابقة المحصل عليها بواسطة جهاز قياس المسامية Porosimétre حيث كان مجال توزيع المسامات وكذلك نمط توزيعها متتشابها.

إن إضافة نسبة 25% وزناً من كربونات الكلسيوم يؤدي إلى خلق نسبة معتبرة من المسامات بمتوسط قطر مقبول يسمح بمرور الجزيئات المرشحة دون تأثير في قيمة النفاذية، لذلك وقع الاختيار على هذه النسبة لتحضير العينات و دراستها.

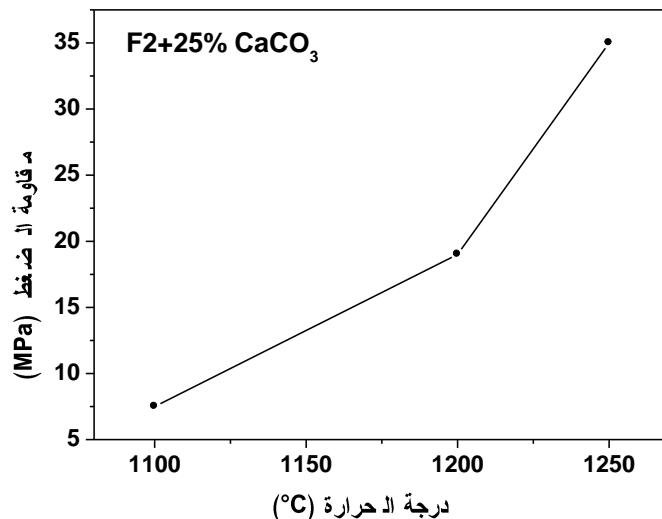


الشكل (8-III): صور مجهرية لمقاطع في مجموعة من العينات محضرة انطلاقاً من الكاولان F_2 و $25\% CaCO_3$ ((أ) و (ب) معالجة عند درجة حرارة $T=1250^\circ C$ – (ج) و (د) معالجة عند درجة حرارة $T=1300^\circ C$).

2.2. III دراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الميكانيكية

الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة انطلاقاً من الكاولان $F_2 + 25\% CaCO_3$ تمت دراستها بإجراء اختبار الضغط حيث تم قياس مقاومة الضغط. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 2-III و مماثلة في الشكل (9-III). نلاحظ على الشكل تزايد مقاومة الضغط مع تزايد درجة الحرارة وهذا يدل على تحسن الخصائص الميكانيكية للعينات هذا التحسن راجع لانخفاض نسبة الفراغات في العينات حيث انتقلت نسبة حجم الفراغ من القيمة $V_p=52.9\%$ عند الدرجة $1150^\circ C$

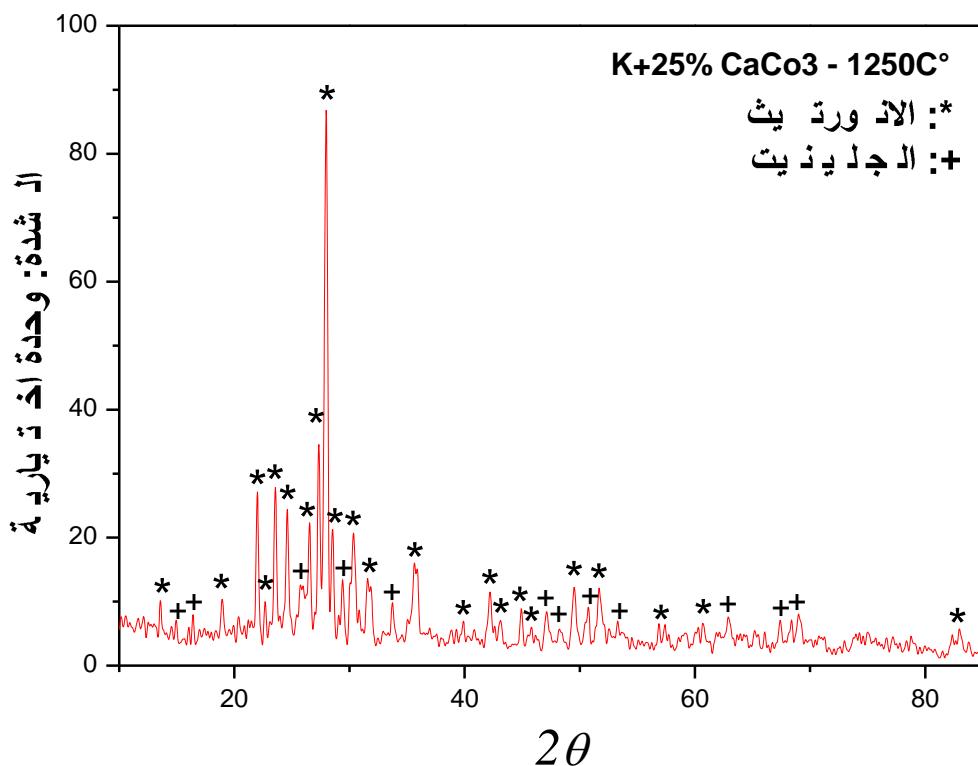
إلى القيمة $V_p=49.8\%$ عند درجة الحرارة 1250°C. هذه النتائج تبين لنا بوضوح أن الخواص الميكانيكية لها علاقة مباشرة بنسبة الفراغات (نسبة التلبييد) فكلما كانت نسبة الفراغات أقل كانت الخصائص الميكانيكية أحسن.



الشكل (9-III): تغير مقاومة الضغط مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان F₂ + 25% من كربونات الكالسيوم.

3.2.III التحليل بواسطة الأشعة السينية

يوضح الشكل (10-III) طيف انعراج الأشعة السينية لمسند محضر من الكاولان + 25% وزنا من كربونات الكالسيوم CaCO₃ والمعالج عند 1250°C، تحليل هذا الطيف بين وجود طورين Ghlinite و هما طور الأنورتيث Anorthite (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) و طور الجلينيت (2Ca.Al₂O₃.SiO₂) ، كما يلاحظ أن طور الأنورتيث هو الغالب .



الشكل (10-III): طيف انعراج الأشعة السينية لمساند محضرة من الكاولان $+ F_2$ 25% من كربونات $CaCO_3$ الكالسيوم والمعالجة عند $1250^\circ C$.

خلاصة الفصل: من خلال النتائج المحصل عليها تم اختيار المساند المحضرة الكاولان $+ F_2$ 25% من كربونات $CaCO_3$ الكالسيوم والمعالجة عند $1250^\circ C$ لاستخدامها في باقي الدراسة كونها تملك مسامية جيدة ومتوسط قطر مسامات جيد كذلك ومقاومة ميكانيكية مقبولة.

المراجع

- [1] P.M. Biesheuvel, A. Nijmeijer and H. Verweij, "Theory of batchwise centrifugal casting," *AICHE J.*, 44, 1914-22 (1998).
- [2] P. M. Biesheuvel and Henk Verweij, Design of ceramic membrane supports:_permeability, tensile strength and stress. *J. of Membrane Science.*, 1999, 156, 141–152.
- [3] A.Larbot. " Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology". Elsevier, pp 119-139 (1996).
- [4] A. Belouatek., N. Benderdouche., A. Addou, "Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment" *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005) 163–168
- [5] S. Vercauteren, J. Luyten, R. Leysen, E.F. Vansant." Synthesis and characterization of pillared clay membrane". *J. of Membrane Science.* 1996, 119 ,pp. 161–168.
- [6] K..Massoudi Thèse doctorat d'état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben ali, Maroc (1996).
- [7] 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).
- [8] Lee, S. H., Chung, K. C., Shin, M. C., Dong, J. I., Lee, H. S. and Auh, K. H., Preparation of ceramic membrane and application to the cross flow microfiltration of soluble waste oil. *Mater. Lett.*, 2002, 52, pp 266–271.
- [9] Pinggen Rao, Mikio Iwasa, Takahiro Tanaka, Isao Kondoh." Centrifugal casting of Al₂O₃–15 wt.%ZrO₂ ceramic composites". *Ceramics International.*, 29, pp 209–212 (2003).

- [10] P.M.Biesheuvel, V. Breedveld, A.P. Higler and H. Veweij. Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. *Chemical Engineering Science.*, 56, pp. 3517-3525 (2001).
- [11] O. Lyckfeldt and J.M. Ferreira. Processing Of Porous Ceramics by Starch Consolidation. *J. of European Ceramic Society.*, 18, 131-140, (1998)
- [12] Pei Wanga, Pei Huanga, Nanping Xua, Jun Shia, Y.S. Linb , Effects of sintering on properties of alumina microfiltration membranes. *J. of Membrane Science.*, 155, 309–314 (1999).
- [13] F.T. de Bruijn, L. Suna, Z. Olujic, P.J. Jansens, F. Kapteijn. Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation, *J. of Membrane Science.* 223, 141–156 (2003).

الفصل الرابع

تحضير شرائح التقنية الميكرونية MF باستخدام تقنية الطرد المركزي ودراسة خصائصها

1.IV. مقدمة

تقنية الطرد المركزي هي تقنية حديثة تستخدم لتحضير المساند الأنبوية الشكل، وهي تقنية تسمح بالحصول على عينات ذات خصائص ذاتية جيدة حيث يكون سطح العينات أملساً وناعماً و مجال توزيع الفراغات يكون ضيقاً جداً [2,1]. في هذه الطريقة يتم التعامل مع مسحوق للمادة الأولية يتم تشتتيته في الماء ثم يتم صب المحلول داخل الحامل وتحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على الجدار الداخلي للحامل.

في هذا البحث تم استخدام هذه التقنية لتحضير أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية انطلاقاً من مادة ثانية أكسيد الزركنيوم (ZrO_2).

2.IV. القسم النظري**1.2.IV دراسة نظرية مفصلة لتقنية الطرد المركزي**

لقد قام العديد من الباحثين بتحضير مساند للأغشية انطلاقاً من مواد خزفية باستخدام تقنية الطرد المركزي من بينهم الباحث نجمجر ورفقائه [1] الذي قدم دراسة نظرية مفصلة حول عملية تحضير مساند أنبوية انطلاقاً من مادة الألومين (Al_2O_3).

العرض النظري الذي قدمه الباحث نجمجر خاص باسطوانة معدنية عمودية نصف قطرها r_0 ملأة إلى مستوى معين بمحلول معلق مكون من الماء + ألومنيوم تركيزه (Φ_0) (الشكل IV-1). عندما تدور الاسطوانة المعدنية حول محورها الرئيسي ($r = 0$) وبفعل القوة الطاردة المركزية تتدفع حبيبات المادة (التي لها كتلة حجمية أعلى من الكتلة الحجمية للسائل) نحو جدار الاسطوانة. قوة الثقل هنا تهمل أمام القوة الطاردة المركزية ذات القيمة المرتفعة نسبياً ($g > r^2\omega$). وعليه فالقوى المؤثرة المعتبرة تكون ذات اتجاه قطري فقط.

عندما تبدأ الاسطوانة بالحركة يتوزع المحلول عبر كامل جدارها ويمكن تمييز أربعة مناطق داخل الاسطوانة (الشكل IV-1) وهي:

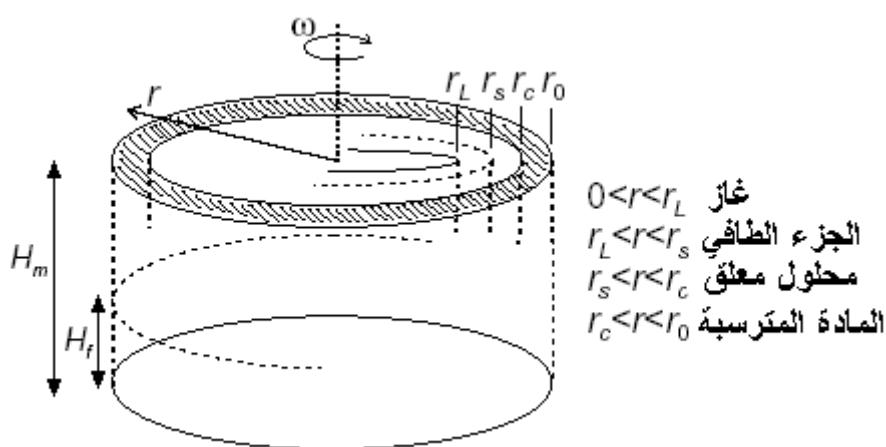
- المنطقة الأولى: اسطوانية الشكل ولها نفس محور الاسطوانة الرئيسية وهي معلوّة بالهواء سمكها (r_L).

- المنطقة الثانية: عبارة عن طور طافي سمكه ($r_s - r_L$).

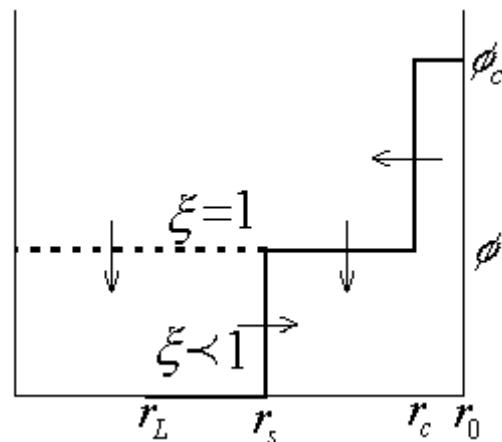
- المنطقة الثالثة: بها محلول المادة المعلقة وتمتد حدودها من (r_s) حتى (r_c).

- المنطقة الرابعة: هي منطقة المادة المترسبة على جدار الاسطوانة والتي يزداد سمكها (r_0-r_c) مع مرور الزمن. حيث يقابل هذه الزيادة نقصان في تركيز المنطقة المجاورة لها (التي تحتوي على المادة المعلقة) حتى ينعدم وعندما يتوقف نمو المنطقة المترسبة ويصبح $r_c=r_s$ ونحصل عندها على السمك النهائي للأنبوب.

يبين لنا (الشكل IV-2) بوضوح كيفية تغير التركيز في كل منطقة وكذلك تغير سمكها مع مرور الزمن.



الشكل (1-IV) : مخطط عام يوضح لنا مختلف الأطوار الناتجة داخل اسطوانة الطرد المركزي [1].



الشكل (2-IV): تغير التركيز في مختلف الأطوار (الخط المتقطع يوافق اسطوانة مملوئة كليا $\phi=1$) . الخط المستمر اسطوانة معبأة جزئيا $\phi < 1$. الأسهم تشير لجهة التغير مع مرور الزمن [1].

في هذا البحث تم إسقاط الدراسة النظرية السابقة التي قام بها نجمنجر على مادة أكسيد الزركنيوم (ZrO_2) التي استخدمت هنا لتحضير الأغشية بدل المساند.

العمل المنجز في هذا البحث مشابه للعمل الذي قام بها نجمنجر ورفقائه [1] من حيث الشكل ومختلف من حيث الهدف . الباحث السابق قام بتحضير مساند للأغشية انطلاقاً من مادة الألumin لكن في هذا البحث تم تحضير المساند باستخدام تقنية البثق هذه المساند استخدمت لتوضع عليها الأغشية باستخدام تقنية الطرد المركزي وهي فكرة أو طريقة يمكن اعتبارها حديثة كون المراجع التي تتحدث عنها قليلة جدا.

العرض النظري المقدم هنا يخص مسند أنبوي الشكل نصف قطره الداخلي r_0 مملوء تماماً بمحلول معلق (ماء + أكسيد الزركنيوم + APV) تركيزه (Φ_0) . عندما يدار المسند حول محوره الرئيسي ($r=0$) تتدفع حبيبات المادة نحو الجدار الداخلي للمسند بفعل القوة الطاردة المركزية فترسب ونحصل في النهاية على شريحة الزركنيوم سماكتها النهائي δ يتعلق بـ:

- التركيز الأبتدائي Φ_0 للمحلول المعلق (نسبة المادة في السائل).
- نصف القطر الداخلي للحامل r_0 .
- نسبة تعبئة للمسند ξ .

للتوسيع أكثر لنعتبر الاصطلاحات التالية.

ليكن V_L حجم السائل و V_S حجم المادة الصلبة عندها يعرف التركيز بـ:

$$\phi = \frac{V_S}{V_S + V_L} \dots\dots\dots(1)$$

نسبة التعبئة ξ هي النسبة بين حجم المحلول وحجم الحامل. إذا كان طول عمود السائل داخل الحامل هو H_m وطول الحامل H_f (الشكل IV - 1) فنسبة التعبئة ξ هي:

$$\xi = \frac{H_f}{H_m} \dots\dots\dots(2)$$

عندما يبدأ الحامل بالدوران يتوزع المحلول على كامل الجدار الداخلي للحامل بشكل منتظم ومتماطل متعدداً عن محوره تاركاً منطقة اسطوانية الشكل لها نفس محور الحامل ونصف قطرها (r_L) الذي يزداد مع مرور الزمن. مما سبق يمكن استنتاج العبارة التالية

$$H_f \pi r_0^2 = H_m \pi (r_0^2 - r_L^2) \dots\dots\dots(3)$$

بتعميض العلاقة (2) في العلاقة (3) نجد

$$r_L = r_0 \sqrt{1 - \xi} \quad \dots \dots \dots (4)$$

السمك النهائي للمنطقة المترسبة δ نحصل عليه عندما تنتقل كل حبيبات المادة من الطور الطافي و تتوضع على جدار الاسطوانة

$$\pi[r_0^2 - r_L^2] \phi_0 = \pi[r_0^2 - (r_0 - \delta_\infty)^2] \phi_C \quad \dots \dots \dots (5)$$

من العلاقات (4) و (5) نجد

$$\delta_\infty = r_0 \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{\phi_0}{\phi_C}} \right\} \quad \dots \dots \dots (6)$$

- آلية انتقال حبيبات المادة

حركة الجزيئات داخل محلول تتم تحت تأثير قوة الطرد المركزي وهذا بإهمال تأثير القوى التالية: قوة كوريوليس و قوة العطالة والانتشار البراوني (Brownian).

قوة العطالة وقوه كوريوليس تهملان اذا كان قيمة معامل تايلور ($\beta = 2/9 a_p^2 \omega \rho_L \eta^{-1}$) صغيرة جداً امام الواحد ($1 \ll \beta$) وهذه الحالة محققة هنا.

اما الانتشار البراوني الذي يعد احد الاليات لانتشار فيهمل للأسباب التالية [1]:

- عدم وجود تدرج في التركيز داخل محلول.
 - يهمل الانتشار البراوني لوجود تفاعل (تأثير) متبادل بين الجزيئات داخل محلول.
- كما يهمل الانتشار البراوني من طور محلول المعلق إلى الطور الطافي لسببين:
- تحرك حبيبات المادة بسرعة عالية يدفعها للحركة نحو الأمام (في اتجاه جدار الاسطوانة) وعدم الانتشار نحو الطور الطافي ذو التركيز الأقل.
 - يهمل الانتشار كذلك إذا كان رقم بيكلி Peclet قيمة عالية:

$$P_e = v \cdot L \cdot D^{-1}$$

قيمة معامل الانتشار لحبيبات مادة متقطعة داخل سائل تعطى بعبارة ستوكس-اينشتاين

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a_p} \quad \dots \dots \dots (7)$$

حيث: k ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة، η معامل اللزوجة، a_p نصف قطر حبيبات المادة.

بتعويض الطول L بنصف قطر الأنابيب r_0 وباستخدام العلاقات (13) و (7) نحصل على العلاقة التالية:

$$P_e = \frac{4\pi a_p^3 (\rho_s - \rho_L) \omega^2 r r_0}{3kT} \quad \dots\dots\dots (8)$$

من أجل $r=r_0$ وبالاستعانة بالجدول IV-1 نجد $P_e = 38.10^5$ وهي قيمة عالية تسمح بإهمال تأثير الانبعاث.

للأسباب السالفة الذكر تؤخذ بعين الاعتبار قوة الطرد المركزي فقط وتعطى سرعة الجزيئات $v_{p,s}$ داخل السائل باعتبار قوة الطرد المركزي وقابلية الطفو وقوة الاحتكاك.

تعطى قوة الاحتكاك بعبارة ستوكس وهذا باعتبار الحبيبات لها شكل كروي.

$$F_f = -6\pi\eta a_p v_{p,s} \quad \dots\dots\dots (9)$$

استخدام العلاقة (9) ناتج عن ضعف رقم رينولتز $R = 2\rho_L v_{p,s} a_p \eta^{-1}$ باستخدام القيم المدرجة في الجدول IV-1 يأخذ رقم رينولتز القيمة $R=17.10^{-8}$.

مجموع قوتي الطرد المركزي F_C وقابلية الطفو F_b يعطى بالعلاقة

$$F_C + F_b = \frac{4}{3}\pi a_p^3 (\rho_s - \rho_L) \omega^2 r \quad \dots\dots\dots (10)$$

بتطبيق المبدأ الأساسي للتحريك

$$\sum \vec{F} = m\vec{\gamma}$$

نحصل على المعادلة التفاضلية للحركة

$$\frac{4}{3}\pi a_p^3 (\rho_s - \rho_L) \omega^2 r - 6\pi\eta a_p \frac{dr}{dt} = \frac{4}{3}\pi a_p^3 \rho_s \frac{d^2 r}{dt^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

وهي معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية لها يكون من الشكل

$$v_{p.s}(t) = \frac{2a_p^2(\rho_s - \rho_L)\omega^2 r}{9\eta} \left[1 - e^{\frac{-9\eta t}{2a_p^2 \rho_s}} \right] \dots\dots\dots(12)$$

لما $t \rightarrow \infty$ السرعة $v_{p.s}$ تعطى بالعلاقة

$$v_{p.s} = \frac{2a_p^2(\rho_s - \rho_L)\omega^2 r}{9\eta} = S\omega^2 r \dots\dots\dots(13)$$

$$S = \frac{2a_p^2(\rho_s - \rho_L)}{9\eta} \quad \text{حيث}$$

من العلاقتين (12) و (13) وباعتبار النسبة

$$\frac{v_{p.s}}{v_{p.s}(t)} = 0.99$$

$$t = -\frac{2a_p^2 \rho_s}{9\eta} \ln(0.01) \dots\dots\dots(14) \quad \text{نجد}$$

باستخدام القيم المدرجة في الجدول IV-1 نجد أن زمن بلوغ النسبة 99% هو $t = 15.10^{-9} s$ وهو وهذه القيمة تسمح باستخدام العلاقة (13) مباشرة عوض العلاقة (12).

لكن هذه العبارة تخص جزئية كروية واحدة تتحرك داخل مائع لانهائي غير محدود. لذلك أدخلت تعديلات على هذه العبارة من قبل (Richardson-Zaki) [1]، باعتبار الجزيئات متتماثلة وعندما تأخذ عبارة السرعة الشكل التالي

$$v_{p.s} = \frac{2a_p^2(\rho_s - \rho_L)}{9\eta} (1 - \phi)^n \omega^2 r = S(\phi) \omega^2 r \dots\dots\dots(15)$$

الجدول IV-1 قيم المقادير الفيزيائية المستعملة في الدراسة النظرية.

القيمة	الرمز	المقدار الفيزيائي
0.55	Φ_C	تركيز
0.027	Φ_0	التركيز الابتدائي للمحلول
8.5 mm	r_0	نصف القطر الداخلي للحامل
0.3 μm	a_p	نصف قطر الحبيبات
$34.6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}^{-1}$	η	لزوجة السائل
1043 kg/m^3	ρ_L	الكتلة الحجمية للسائل
5890 kg/m^3	ρ_s	الكتلة الحجمية للمادة الصلبة
6000 rpm=628 rad/s	ω	السرعة الزاوية
300 K	T	درجة الحرارة

- معادلة الاستمرارية

معادلة الاستمرارية التي تربط بين التدفق والتركيز وضعت من قبل (Lamm 1929, Fujita 1962, Bowen et Rowe 1970)، وتعطى في جملة الإحداثيات الاسطوانية بالعبارة التالية:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rJ)}{\partial r} \quad \dots\dots\dots (16)$$

حيث J يمثل تدفق حبيبات المادة داخل محلول وعبارته هي:

$$J = \phi v_{p.s} \quad \dots\dots\dots (17)$$

بتعميض المعادلتين (15) و (17) في العلاقة (16) نجد

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -2\omega^2 \phi S(\phi) - \omega^2 r \frac{\partial(\phi S(\phi))}{\partial r} \quad \dots\dots\dots (18)$$

لقد بين ((Sambuichi) 1987) [1] انه إذا كان التركيز الابتدائي (Φ_0) ثابت فإن التركيز (Φ) لا يتعلق بـ.(r)

ومنه فالحد الثاني للطرف الثاني للمعادلة (18) سوف ينعدم لتأخذ المعادلة الشكل التالي:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -2\omega^2 \phi S(\phi) \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

- الحركة عند الحدود

$$\phi(v_{p.s} - v_c) = \phi_c(v_{p.c} - v_c) \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

$v_{p.s}$ سرعة الجزيئات في السائل

$v_{p.c}$ سرعة الجزيئات في الطبقة

v_c سرعة الجزيئات في الحد

سرعة الجزيئات في المادة المترسبة على جدار الاسطوانة منعدمة لأنه يمكن اعتبار الطبقة المتوضعة غير قابلة للانضغاط.

عندما يمكن إعادة كتابة المعادلة (20) على الشكل

$$v_c = \frac{d\delta}{dt} = -v_{p.s} \frac{\phi}{\phi_c - \phi} \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

ستتناول في الفقرة التالية حالتين

الحالة I : -

في حالة $h(\phi) = 1 \Rightarrow (S(\phi) \rightarrow S)$

بمكاملة المعادلة (19) مع الأخذ بعين الاعتبار $\phi_0 = \phi|_{t=0}$ نحصل على

$$\phi = \phi_0 e^{-2S\omega^2 t} \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

هذه المعادلة تبين لنا كيفية تغير تركيز المحلول مع مرور الزمن.

بتعويض العلقتين (13) و(22) في المعادلة (21) واستخدام العلاقة $r_C - r_0 = \delta$ ثم حساب تكامل العبارة الناتجة (مع الأخذ بعين الاعتبار الشرط الابتدائي التالي $\delta|_{t=0} = 0$) نجد:

$$\delta = r_0 \left[1 - \sqrt{\frac{\phi_C - \phi_0}{\phi_C - \phi_0 e^{-2S\omega^2 t}}} \right] \quad \dots\dots\dots (23)$$

هذه المعادلة تبين لنا كيفية تغير سمك المنطقة المترسبة مع مرور الزمن وكذلك مع تغير التركيز الابتدائي للمحلول.

بمماضلة المعادلة (23) نحصل على سرعة تغير (زيادة) سمك المنطقة المترسبة.

$$v = \frac{d\delta}{dt} = r_0 S \omega^2 \phi_0 e^{-2S\omega^2 t} \frac{(\phi_C - \phi_0)^{\frac{1}{2}}}{(\phi_C - \phi_0 e^{-2S\omega^2 t})^{\frac{3}{2}}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

يعرف t_C على انه الزمن اللازم للحصول على السمك النهائي δ_∞ للمادة المتوضعة.

من اجل نسبة التعبئة $\eta = 1$ نجد من المعادلة (23) أن الزمن t_C غير منته. لذلك يعرف t_C على انه الزمن اللازم للحصول على النسبة 99% من السمك النهائي للمادة المترسبة. أي أن الزمن اللازم لترسيب كل المادة الصلبة المشتتة في محلول المعلق والحصول على السمك النهائي δ_∞ يعرف على أساس النسبة

$$\frac{\delta}{\delta_\infty} = 0.99$$

وعليه فمن المعادلتين (23) و(6) نجد

$$t_C = \frac{-1}{2S\omega^2} \ln \left\{ \frac{\phi_C}{\phi_0} - \frac{\frac{\phi_C}{\phi_0} - 1}{\left(0.99 \sqrt{1 - \frac{\phi_0}{\phi_C}} + 0.01 \right)^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (25)$$

نلاحظ من هذه المعادلة أن زمن ترسب المادة (t_C) يتاسب عكساً مع المعامل S ومع مربع السرعة الزاوية ω . كما نلاحظ أن نصف قطر الاسطوانة ليس له أي تأثير على (t_C) (حيث لم يظهر r_0 في المعادلة).

- الحالة II

في هذه الحالة الاسطوانة معبأة جزئياً مما يستلزم ظهور الطور الطافي أثناء الحركة (الشكل IV-1) الحد الفاصل (يبعد عن محور الاسطوانة بمسافة r_s) بين الطور الطافي والمحلول المعلق ينتقل مع مرور الزمن (يزداد r_s) حتى يبلغ سطح المادة المترسبة وهذا بعد زمن (t_c) من بداية الحركة.

المعادلة التفاضلية التي تعبّر عن حركة r_s هي

$$\frac{dr_s}{dt} = S(\phi)\omega^2 r_s \quad \dots\dots\dots(26)$$

حل هذه المعادلة التفاضلية مع الأخذ بعين الاعتبار للشروط الابتدائية $r_s|_{t=0} = r_L$ من الشكل

$$r_s = r_L e^{S\omega^2 t} \quad \dots\dots\dots(27)$$

الزمن (t_c) اللازم كي تترسب كل المادة على جدار الاسطوانة نحصل عليه لما يصبح

$$r_s = r_0 - \delta_\infty$$

باستخدام العلاقة (4) نحصل على عبارة (t_c)

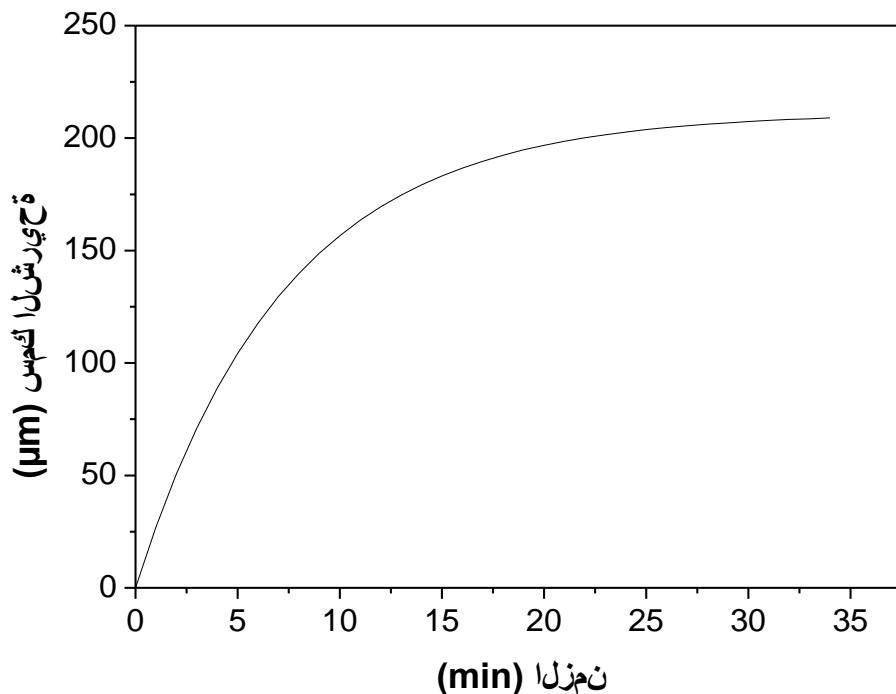
$$t_c = \frac{1}{S\omega^2} \ln \left\{ \sqrt{\frac{1 - \xi \frac{\phi_0}{\phi_c}}{1 - \xi}} \right\} \quad \dots\dots\dots(28)$$

نلاحظ من المعادلة (28) أن الزمن $\rightarrow \infty$ من أجل $\xi = 1$ (وهي حالة اسطوانة معبأة كلياً).

بتعويض المعادلة (28) في (23) نحصل على المعادلة (6).

- المنحنى النظري لغيرات سمك بدلالة الزمن

يبين لنا الشكل (IV-3) بيانياً كيفية تغير سمك المادة المترسبة مع مرور الزمن من أجل ($\epsilon = 1$) وهو تمثل بياني للمعادلة (23) وهذا بالاعتماد على القيم المدرجة في الجدول IV-1. أهم ملاحظة يمكن تسجيلها هي تباطأ سرعة زيادة السمك مع مرور الوقت.



الشكل (IV-3) : تغير سمك المادة المترسبة مع الزمن .

3.IV. القسم العلمي

1.3.IV. اختيار المسند

الشريحة منفردة لا يمكنها أن تتحمل فرق الضغط المطبق عليها وكذلك الإجهادات الخارجية خلال عملية الترشيح لذلك فهي توضع على مسند (حامل أو دعامة). اختيار حامل بعينه للتطبيق يتوقف على خواص هذا الأخير والتي نذكر منها نسبة الفراغات وأبعادها وكذلك خواصه الميكانيكية. وعلى هذا الأساس فقد وقع اختيارنا على الحوامل المحضررة انطلاقاً من الكاولان F_2 المضاف لها 25% وزناً من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) والمحضرة بطريقة الاستخراج (حوامل ذات شكل أنبوبى) قطرها الداخلي . $D_{ext}=23mm$ ($D_{int}=17mm$) و الخارجي ($D_{ext}=23mm$) و المعالجة حراريا عند $1250^{\circ}C$

الجدول IV- 2 : بعض خصائص الحامل المستخدم لوضع الشريحة الميكرونية

درجة حرارة المعالجة	نسبة المسامية	اجهاد الضغط الأعظمي	متوسط قطر المسامات	$\sigma_{Max}(MPa)$
(°C)	(%)	(μm)	D(μm)	
1250	49.8	3.2		35

2.3.IV. المواد الأولية

أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) : وهي مادة تستعمل كثيراً في تحضير الشرائح نظراً لاستقراره الكيميائي والحراري الجيد [3,4]. مادة أكسيد الزركونيوم المستعملة في هذا البحث لها سطح نوعي يقدر بحوالي $13m^2/g$ ومتوسط قطر حبيباتها يقدر بـ $0.6\mu m$.

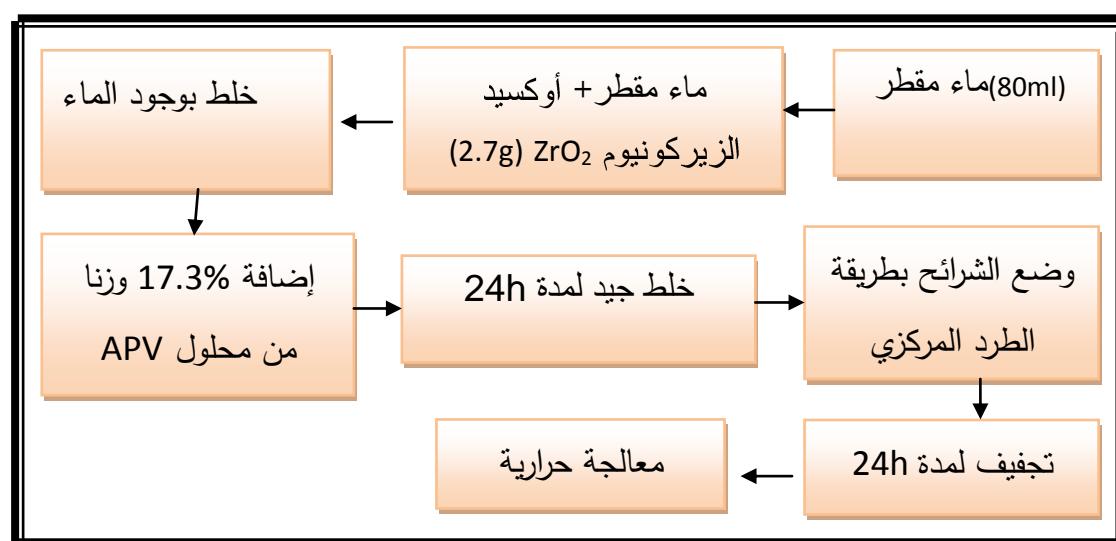
المادة الرابطة : المادة المستعملة هي (APV) وهي مادة قابلة للذوبان في الماء، درجة تفككها تقع في حدود $250^{\circ}C$ ، النسبة الوزنية لهذه المادة في محلول المحضر تقدر بـ 12%.

3.3.IV. طريقة التحضير

في طريقة الطرد المركزي يتم ملأ الحامل الأنبوبي الشكل بمحلول معلق ثم يدار بسرعة حول محوره تحت تأثير قوة الطرد المركزي تنتج حركة لحبوب ZrO_2 نحو جدار المسند وتترسب على سطحه الداخلي مشكلة شريحة.

الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشريحة يلخصها لنا الشكل (IV- 4) :

- + نأخذ ml 80 من الماء المقطر ونضيف له 2.7g من مسحوق ZrO_2 لتنتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد حتى الحصول على محلول متجانس.
- + نقوم بإضافة g 17.3 من APV المحضر مسبقا (12%) لتنتم بعدها عملية الخلط الجيد ولمدة 24 ساعة تقربيا حتى الحصول على محلول معانق.
- + يتم صب المحلول داخل المسند (حامل الشريحة) الذي يوضع بدوره في جهاز الطرد المركزي ثم يدار بسرعة تقدر ب 6000 دورة في الدقيقة لمدة زمنية محددة بعد ذلك يتم إخلاء الأنابيب ويترك حتى يجف لتنتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.



الشكل (4- IV): أهم الخطوات المتتبعة في عملية تحضير الشرائح الميكرونية.

4.3.IV المعالجة الحرارية

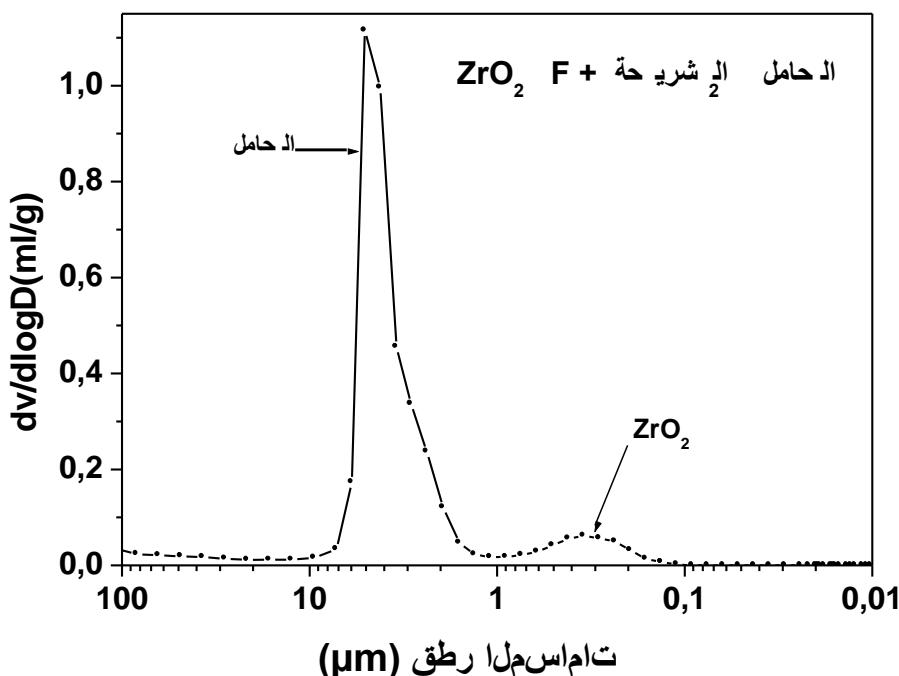
بعد وضع الشريحة على الحامل تتم المعالجة الحرارية في درجة حرارة أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة الحامل ، وهذا حتى لا تتغير خواص هذا الأخير و قد استخدم البرنامج التالي:

$$25^{\circ}C \xrightarrow{2^{\circ}C/min} 250^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C/min} 1150^{\circ}C(1h)$$

اخترنا في البداية سرعة التسخين $2^{\circ}C/min$ حتى تحرق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلها من العينة دون إحداث تشوهات في الشريحة نظراً لسمكها الضعيف.

5.3.IV. تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة

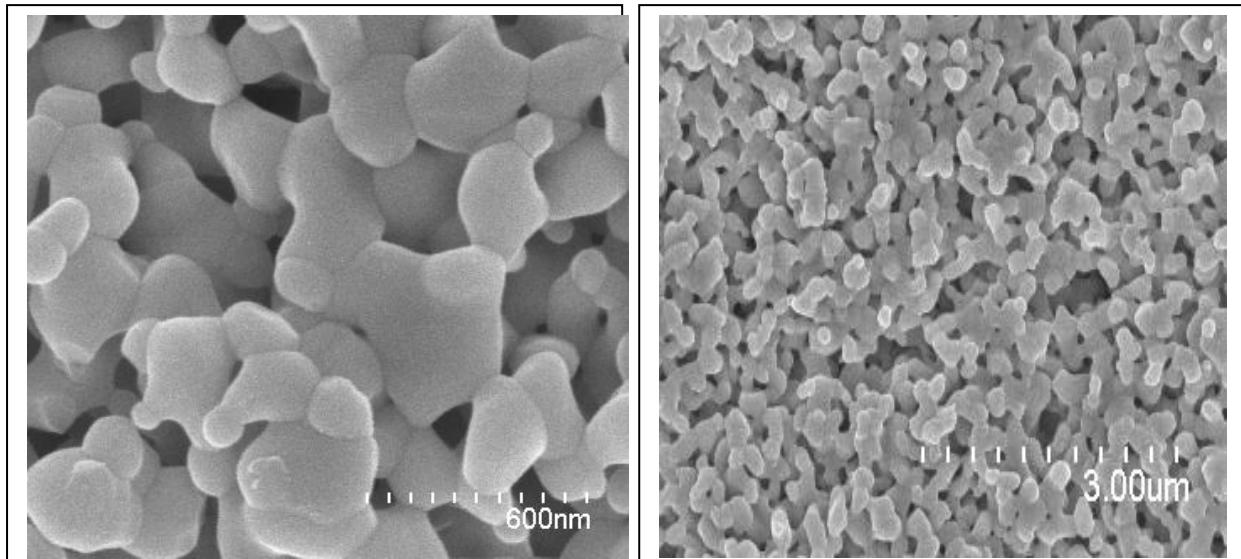
تم حساب متوسط قطرها (D) في العينة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (à mercure). يوضح الشكل(5-IV) منحنى توزيع الفراغات لكل من الحامل والشريحة الميكرونية المحضرة من أوكسيد الزيركونيوم ZrO_2 و المعالجة عند $1150^{\circ}C$. من الشكل يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة الميكرونية بحوالي $0.3 \mu m$



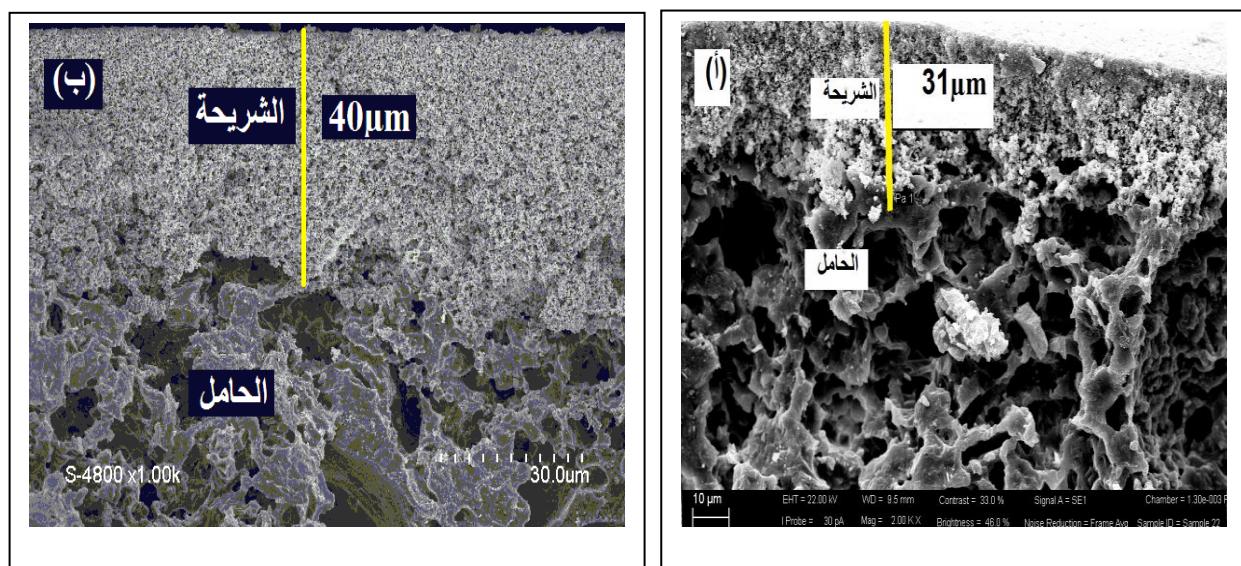
الشكل (5-IV): توزيع المسامات في الحامل+الشريحة ZrO_2 .

6.3.IV. البنية المجهرية

الشريحة تمت دراسة بنيتها بواسطة المجهر الإلكتروني. يوضح الشكل(6-IV) مظهر عام لسطح الشريحة. صورة المجهر الإلكتروني تعطينا فكرة عامة عن الشريحة المحضرة حيث تبين الصورة تجانساً كبيراً في سطح العينة و خلوه من العيوب المجهرية وكذا من المسامات الكبيرة الحجم. يمثل الشكل (7-IV) مقاطع في العينات المحضرة، حيث تعطينا فكرة عن سمك الشرائح المحضرة و الذي قدر بحوالي $31 \mu m$ من أجل زمن وضع الشريحة مساوي إلى $t=10min$ أما من أجل زمن وضع الشريحة قدره $t=15min$ فإن سمك الشريحة يزداد و يقدر بحوالي $40 \mu m$.



الشكل (6- IV): صورة بالمجهر الإلكتروني لسطح شريحة (ZrO_2) باستخدام تكبيرين مختلفين.



الشكل(7-IV): يمثل مقاطع في العينات المحضرة
أ) زمن وضع الشريحة $t=10\text{min}$ - ب) زمن وضع الشريحة $t=15\text{min}$

7.3.IV. تقدیر سمک الشریحة و مقارنة بين الحسابات النظرية والتجريبية

أ- تقدیر سمک الشریحة باستخدام علاقات الدراسة النظرية السابقة

تم حساب القيم النظرية لسمک الشریحة انطلاقا من العلاقة (23) والتي أعطت القيم التالية:

$$\delta_{th}(t=15\text{min}) = 183\mu\text{m}$$

$$\delta_{th}(t=10\text{min}) = 157\mu\text{m}$$

وهي تمثل القيم العظمى لسمک الشریحة المترسبة قبل المعالجة الحرارية أي قبل خروج الماء و المواد العضوية وهذا سبب الاختلاف بين السمک النظري و السمک الحقيقي.

ب- تقدیر سمک الشریحة باستخدام طريقة نظرية ثانية

للمقارنة بين النتائج التجريبية والنظرية فرضنا أن كل مادة أكسيد الزركنيوم المعلقة في محلول تترسب على السطح الداخلي للحاملي طبقة مثالية سمکها δ خالية من العيوب والفراغات.

$$\pi[r_0^2]\phi_0 = \pi[r_0^2 - (\bar{r}_0 - \delta)^2]\rho_{ZrO_2} \quad \dots \dots \dots \quad (29)$$

حيث

Φ_0 : التركيز الابتدائي للمحلول

δ : سمک الشریحة المترسبة

r_0 : نصف القطر الداخلي للحاملي

ρ_{ZrO_2} : الكتلة الحجمية لأكسيد الزركنيوم

قدر السمک النظري للشریحة المثالية انطلاقا من العلاقة (29) بحوالي $\delta_{th2}=20\mu\text{m}$ ، وهو أقل من السمک الحقيقي وهذا راجع إلى المسامات الموجودة في الشریحة كما توضحه البنية المجهرية لكل من السطح و المقطع (الشكل 6-IV و الشكل 7-IV)).

تقدير نسبة المسامية في الشریحة المحضرة انطلاقا من أكسيد الزركنيوم بطريقة الطرد المركزي و المعالجة عند 1150°C بحوالي 47% ، مما يؤدي إلى تضاعف حجم الشریحة وسمکها مقارنة بالحالة المثالية، وفي هذه الحالة يصبح السمک النظري مساوي تقريريا السمک الحقيقي و النتائج المحصل عليها ملخصة في الجدول 3-IV.

الجدول IV-3: السمك النظري و التجربى للشريحة المحضرة.

النتائج التجريبية	الطريقة النظرية (2)		الطريقة النظرية (1)	سمك الشريحة (μm)
	في غياب المسامات	في وجود المسامات		
40	38	20	183	

8.3.IV. اختبار النفاذية

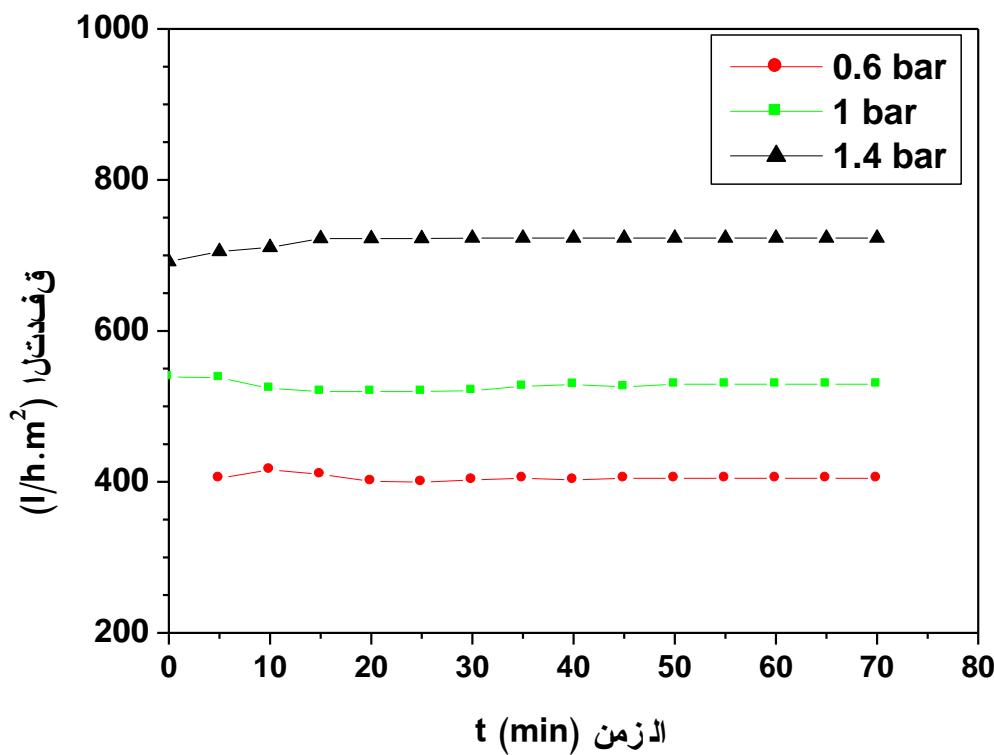
استعملنا الجريان المماسى في اختبار النفاذية على العينات المحضرة ذات الشكل الأنبوبي لتجنب التراكم المستمر على سطح الشريحة للعناصر التي تم إيقافها.

قياس النفاذية:

تم اختبار النفاذية على الشرائح الميكرونية التي تم تحضيرها بطريقة الطرد المركزي من أجل زمن وضع الشريحة قدره $t=15\text{min}$. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر. قبل إجراء القياسات يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24h وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن [6,5].

1- تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

يبين الشكل(IV-8) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط المطبق. أول ملاحظة نسجلها هو زيادة قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق [5,6]. كما نسجل تغير التدفق مع مرور الزمن خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة، فمن أجل ضغط قدره $P=1\text{bar}$ تقدر قيمة التدفق ب $\Phi = 530 \text{ l/h.m}^2$.

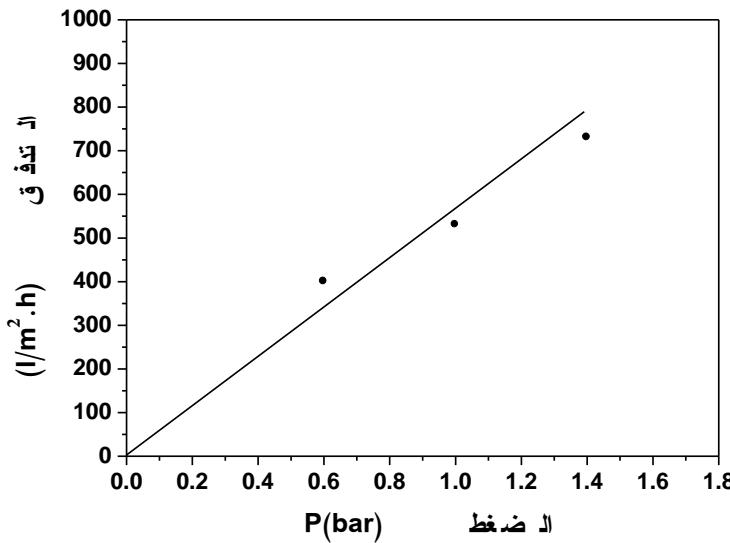


الشكل (8-IV): تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط المطبق.

2- حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. كما يظهر في الشكل (9-IV) المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل قيمة معامل النفاذية، و يقدر بحوالي

$$K=550 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$$



الشكل (9-IV): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

9.3.4. دراسة فعالية شريحة ZrO_2 المحضرة في الرفع من تركيز البروتينات

للوقوف على مدى فعالية شريحة MF المحضرة في توقف البروتينات أو زيادة تركيزها تم إجراء اختبار على نوع بسيط من البروتينات هو الألبمين (Albumine).

1. تحضير محليل منحنى المعايرة

تم تحضير محليل معلوم التركيز انطلاقاً من محلول أولي تم تحضيره بإذابة 10g من الألبمين في 1L من محلول الفيزيولوجي هذا الأخير تم تحضيره بإذابة 9g من NaCl في 1L من الماء المقطر، بعد إضافة الكاشف للمحاليل المحضرة (Réactif de Gornall). تم قياس شدة الامتصاص بواسطة جهاز Spectrophotomètre مما يسمح لنا بتحديد تغيرات شدة الامتصاص بدلالة تركيز الألبمين وهو ما يعرف بمنحنى المعايرة.

2. تحضير وترشيح محلول الألبمين

قمنا بإجراء الاختبار على نوع بسيط من البروتينات يُعرف علمياً باسم الألبمين (Albumine)، وهو إحدى مكونات بياض البيض. تحضير محلول الترشيح تم بمزج بياض بيضة في 1L من محلول الفيزيولوجي.

لتحديد مدى فعالية المرشحات الميكرونية في رفع تركيز الألبمين تم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر من بياض البيض قبل الترشيح وبعد مرور 20min من بدأ عملية الترشيح.

بالاعتماد على منحنى المعايرة تم حساب تركيز الألبين في محلول و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-4.

باستخدام العلاقة (30) تم حساب انتقائية المرشحات الميكرونية للألبين

$$TR\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (30)$$

C_f : تركيز محلول المرشح

C_i : تركيز محلول قبل الترشيح

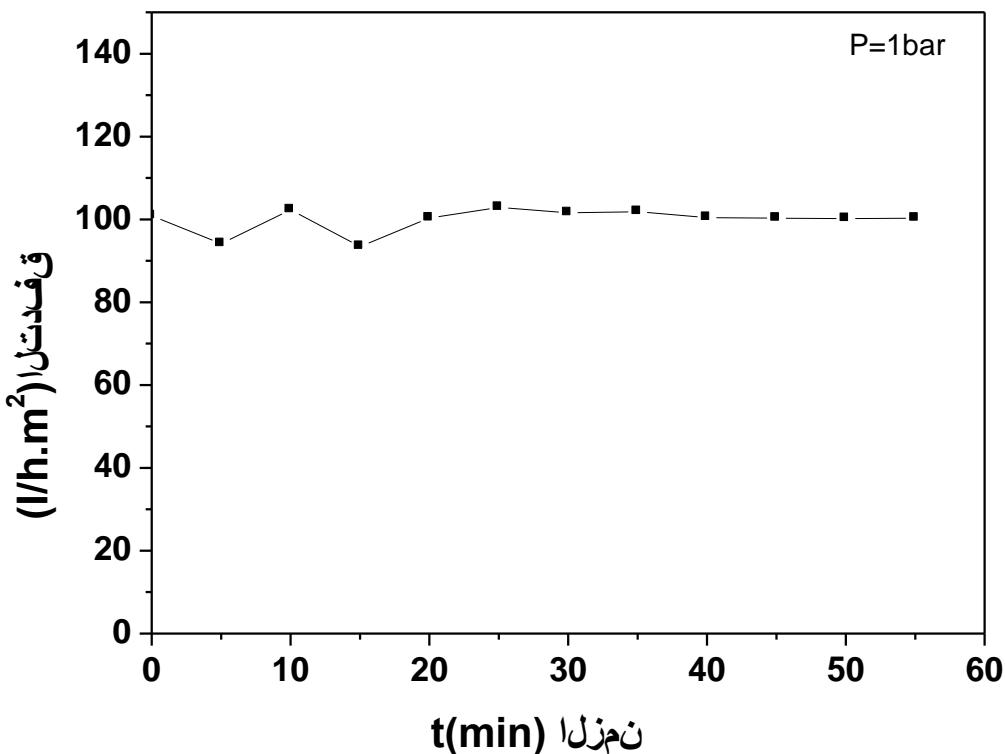
الجدول IV-4: نتائج تركيز محلول الألبين قبل وبعد الترشيح

$C = 8.36$	قبل الترشيح
$C = 3.3$	بعد الترشيح $t = 20\text{min}$
60	TR (%)

تقدر نسبة الانتقائية للمرشح الميكروني المحضر انطلاقاً من أكسيد الزركنيوم بتقنية الطرد المركزي للألبين بحوالي 60% وهي نسبة مقبولة بالنسبة للمرشحات الميكرونية.

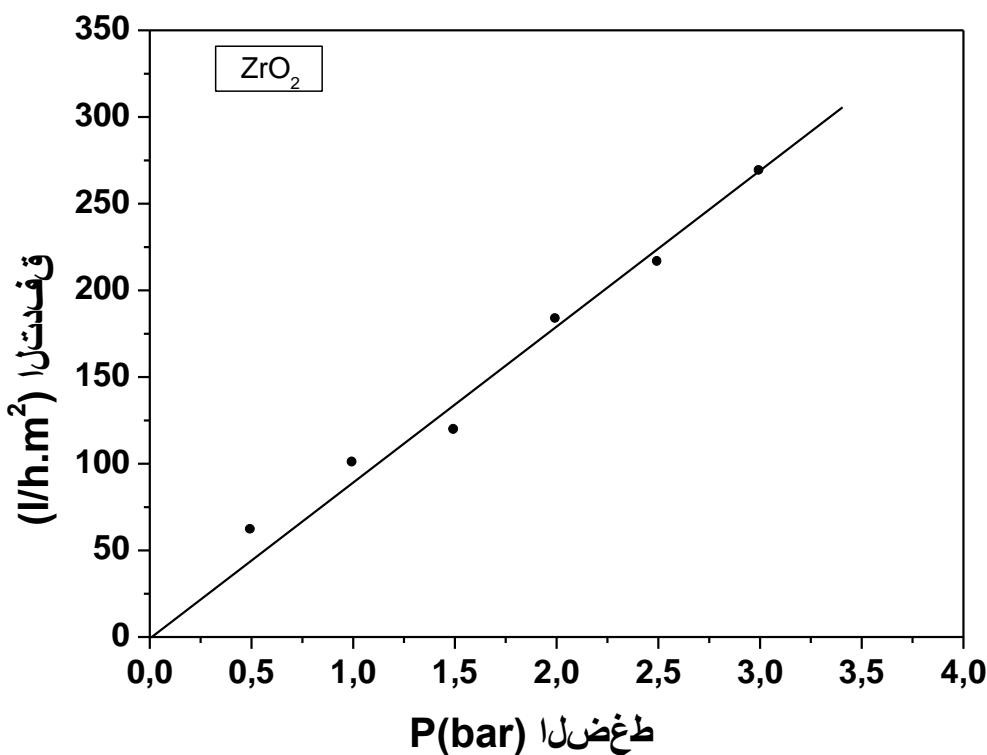
3. اختبار النفاذية باستخدام محلول الألبين

تم اجراء اختبار النفاذية لمحلول الألبين بدل الماء المقطر. يبين الشكل (10-IV) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ضغط مطبق قيمته ($P=1\text{bar}$). يبين لنا المنحنى استقراراً لقيمة التدفق في حدود القيمة 100l/h.m^2 وهي أقل من قيمة تدفق الذي تم حسابه سابقاً من أجل الماء المقطر (530l/h.m^2) من أجل نفس قيمة الضغط ، و هذا راجع للزوجة محلول الألبين [7].



الشكل (10-IV): تغير التدفق بدلالة الزمن من أجل $P=1\text{bar}$

لحساب معامل نفاذية الألبيمين تم دراسة تأثير الضغط على قيمة التدفق، المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ الشكل (11-IV) ، ميله يمثل معامل النفاذية و يقدر $K=90 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهو أقل من معامل نفاذية الماء المقطر ($K=550 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$) وهي نتيجة متوقعة نظراً للزوجة محلول الألبيمين.



الشكل (11-IV): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق .

خلاصة الفصل: شرائح التقنية الميكرونية المحضرة انطلاقا من ZrO_2 بطريقة الطرد المركزي تمتاز بتجانس جيد وخالية من الثقوب الكبيرة وذات قوة تلاصق عالية مع القاعدة.

المراجع

- [1] P.M. Biesheuvel, A. Nijmeijer and H. Verweij, “Theory of batchwise centrifugal casting,” *AIChE J.*, 44, 1914-22 (1998).
- [2] P.M.Biesheuvel, V. Breedveld, A.P. Higler and H. Veweij. Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. *Chemical Engineering Science.*, 56, pp. 3517-3525 (2001).
- [3] T.Tsuru, S. Wada, S. Izumi, M. Asaeda. Silica-zirconia membranes for nanofiltration , *J. of Membrane Science.* 149, 127–135 (1998).
- [4] C.C. Chen, B.H. Chiang. Formation and characteristics of zirconium ultrafiltration dynamic membranes of various pore sizes , *J. of Membrane Science.* 1998, 143 , 65–73.
- [5] N. Saffaj , S. Alami Younssi , A. Albizane and *al.*, Elaboration and properties of TiO₂_ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. *Separation and Purification Technology*, Volume 36, 2004, Pages 107-114.
- [6] S. Khemakhem, R. Ben Amar, R . Ben Hassen,A. Larbot. *et al.*, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. *Desalination*, 2004, 167, 19–22.
- [7] T. Adrian Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface. Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).

الفصل الخامس

تحضير و دراسة شرائح التزقية الميكرونية الدقيقة (UF)

1. مقدمة V

يتم تحضير شرائح التقية الميكرونية الدقيقة غالباً من مواد مثل أكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) والألومنيوم (Al_2O_3) و ثاني أكسيد التيتان (TiO_2) وأكسيد المغnezيوم (MgO) وهذا راجع لخصائصها الحرارية والكيميائية الجيدة [1,2,3].

في هذا البحث تم تحضير شريحة خاصة بالتقية الميكرونية الدقيقة (UF) انطلاقاً من مادة الكاولان DD_2 . هذه الشرائح تم تركيبها على شرائح خاصة بالتقية الميكرونية محضرة من مادة الكاولان F_2 . لتحضير هذه الأغشية تم استخدام تقنية الصب (Technique de coulage).

المرشحات المحضرة تتكون من :

1- مساند أنبوبية الشكل محضرة باستخدام تقنية الاستخراج (البثق) إنطلاقاً من مادة الكاولان



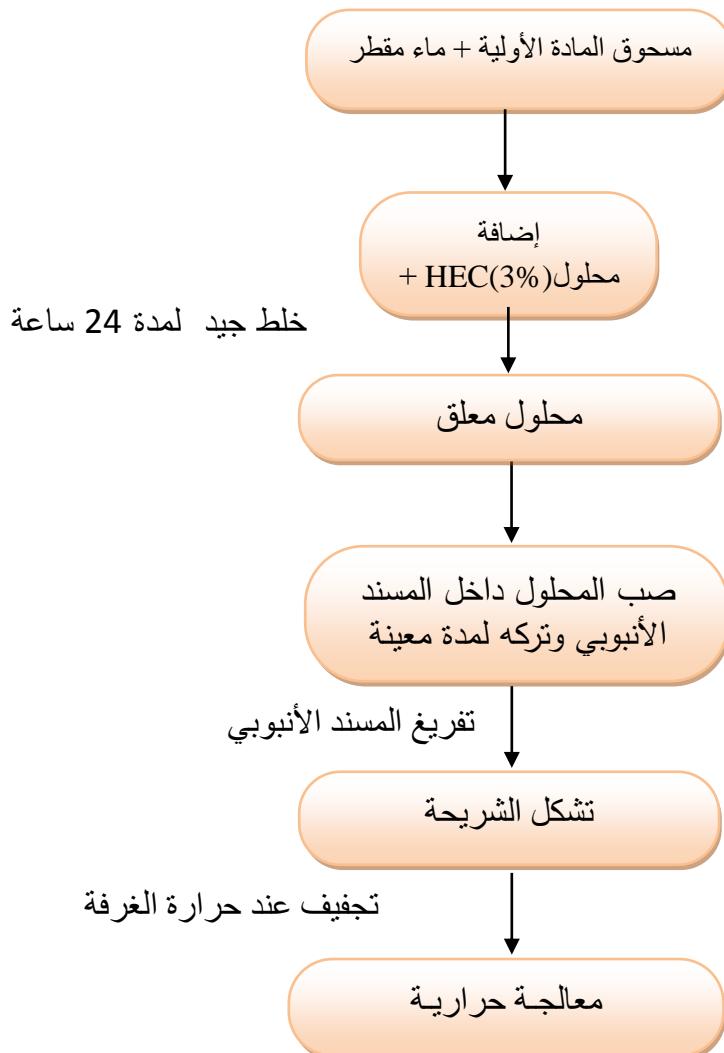
2- طبقة خاصة بالتقية الميكرونية (MF) محضرة من الكاولان F_2 .

3- طبقة ثانية خاصة بالتقية الميكرونية الدقيقة (UF) محضرة من مادة الكاولان DD_2 .

2. تحضير الشرائح باستخدام تقنية الصب V

تقنية الصب طريقة معروفة منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية حيث تستخدم لتحضير قطع معقدة الشكل. أما في ميدان صناعة المرشحات فقد تم استخدام هذه التقنية لوضع طبقة (أو طبقات رقيقة) (بعض ميكرونات) على سطح حامل مسامي [4,5]. وفيما يلي أهم مراحل هذه العملية والتي يلخصها لنا الشكل (1-V):

- تحضير محلول معلق: عملية التحضير تشمل الخطوات التالية وهي تشتت المادة الأولية في الماء ثم إضافة مواد عضوية (مادة رابطة، مادة ملدنة) تساعد في الحصول على شريحة جيدة.
- صب محلول في حامل مسامي هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية وهذا يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الشريحة.
- بعد فترة زمنية محددة وعند الحصول على السمك المناسب للشريحة الذي يزداد مع زيادة الزمن يتم إخلاء الحامل من محلول.
- يوضع المرشح (الحامل + الشريحة) في درجة حرارة عادية ليجف ببطء ثم يعالج حرارياً.



الشكل (1-V): أهم الخطوات المتتبعة خلال عملية تحضير الشرائح.

3. اختيار الحامل

كما سبقت الإشارة إليه فالشريحة منفردة لا يمكنها أن تتحمل فرق الضغط المطبق عليها وكذلك الإجهادات الخارجية خلال عملية الترشيح لذلك فهي توضع على حامل. انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها في الفصل الثالث تم اختيار المساند المحضرة من الكاولان (F_2 75%) و كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$ 25%) وهي مساند ذات شكل أنبوبي قطرها الداخلي يقدر ب $D_{int}=6\text{mm}$ و الخارجي $D_{ext}=10\text{mm}$. أهم خصائصها موضحة في الجدول (1-V).

الجدول (V-1): بعض خصائص المسند المستخدم لوضع الشريحة الميكرونية الدقيقة

الضغط σ_M (MPa)	متوسط قطر المسامات $D(\mu\text{m})$	نسبة المسامية $V_p(%)$	درجة حرارة المعالجة (°C)
35	3.2	49.8	1250

4. تحضير الشريحة البينية (شريحة خاصة بالتقنية الميكرونية) ((Microfiltration) V

قبل تحضير الشريحة الفعالة (شريحة UF) تم تحضير شريحة بينية خاصة بالتقنية الميكرونية (MF) انطلاقاً من مادة الكاولان F_2 . العينات المحضرة تعتبر كمرشحات خاصة بالتقنية الميكرونية، كما يمكن اعتبارها كذلك كحوامل لشرائح أخرى لها مسامات أقل دقة، أي شرائح خاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration.

1- المواد المستخدمة

أ - المادة الأولية: استخدمت نفس مادة الكاولان (F_2) المستعملة في عملية تحضير المساند حيث تم سحقها جيداً ثم غربلتها باستخدام غربال قطر فتحاته يقدر ب $50\mu\text{m}$.

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

درجة تفكك هذه المادة تقع في حدود 250°C . النسبة الوزنية لمادة (HEC) في محلول المحضر تقدر ب 3%.

ج- الملن: الملن يساعد على اعطاء الطبقة نوعاً من المرونة لتجنب تشققها. المادة المستعملة هي أغليوكول البولييثيلان (polyéthéléne glycol) (PEG-300) كتلته المولية 300.

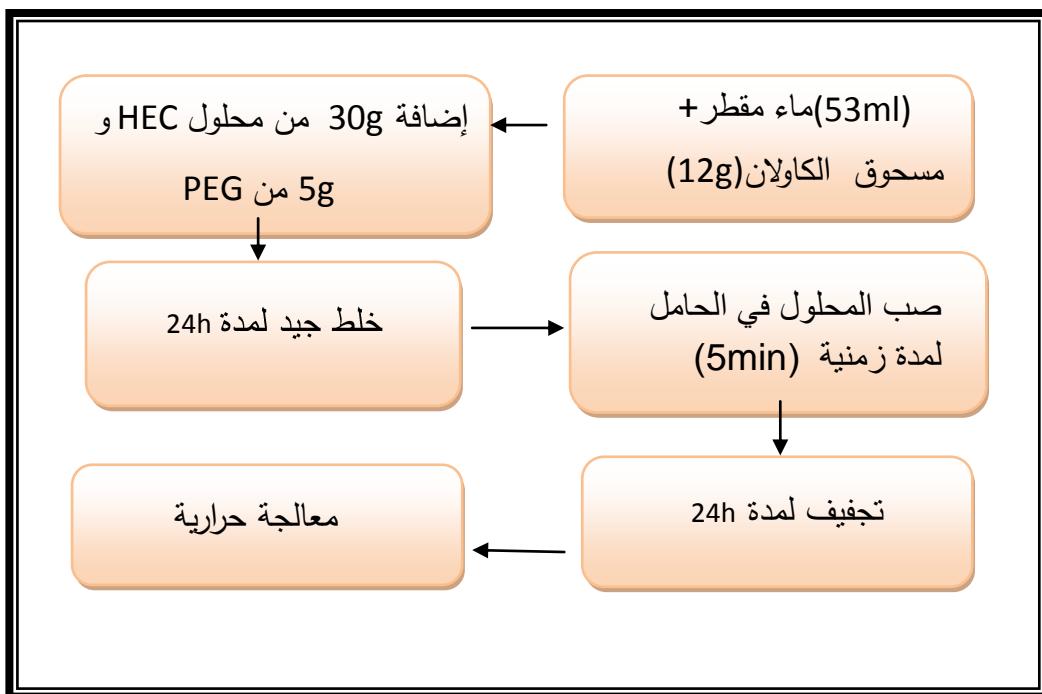
2 - خطوات تحضير الشريحة البينية

الخطوات المتبعة في عملية التحضير يلخصها لنا الشكل (V-2) :

+ نأخذ ml 53 من الماء المقطر ونصيف له 12g من مسحوق الكاولان F_2 لنتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد حتى الحصول على محلول متجانس.

+ إضافة 5g من PEG و 30g من محلول HEC المحضر مسبقاً تتم بعدها عملية الخلط الجيد ولمدة 24 ساعة تقريباً حتى الحصول على محلول معلق.

يتم صب المحلول داخل الأنابيب (حامل الشريحة) ويترك مدة 5 دقائق بعد ذلك يتم إخلاء الأنابيب ويترك حتى يجف لتنتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.



الشكل (2-V): أهم الخطوات المتتبعة في عملية تحضير الشرائح الميكرونية .

3- المعالجة الحرارية:

بعد تحضير الشريحة تتم المعالجة الحرارية في درجة حرارة أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة الحامل وهذا حتى لا تتغير خواص هذا الأخير وقد استخدم البرنامج التالي:

$$25^{\circ}C \xrightarrow{2^{\circ}C/min} 250^{\circ}C(30\text{ min}) \xrightarrow{3^{\circ}C/min} 1000^{\circ}C(1h)$$

اخترنا سرعة التسخين الأولى $2^{\circ}C/min$ حتى تحرق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلياً من العينة دون إحداث تشغقات في الشريحة نظراً لسمكها الضعيف.

5. تحضير الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration V

لتحضير شرائح خاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة (UF) تم استخدام نوع آخر من الكاولان وهي DD_2 . هذه الشرائح تم وضعها على الشرائح المحضرة سابقاً باستخدام F_2 وقد استخدمت كذلك تقنية الصب لوضع شريحة UF.

1- المواد المستخدمة

أ - المادة الأولية: المادة المستخدمة لتحضير الشريحة الميكرونية الدقيقة هي الكاولان DD_2 حيث تم سحقها جيداً، المسحوق المحصل عليه تمت غربلته على مستوى $50\mu m$.

ب - المادة الرابطة: المادة المستعملة هي هيدروكسييل السيليلوز (HEC) (hydroxyéthyl cellulose) في محلول المحضر يقدر تركيزه بـ 3%.

ج- الملن: الملن يساعد على إعطاء الطبقة نوعاً من المرونة لتجنب تشتها. المادة المستعملة هي أغليوكول البوليثيلان (PEG-300) (polyéthélyne glycol).

2 - تحضير الشرائح

الخطوات المتتبعة في عملية التحضير يلخصها لنا الشكل (3-V) وهي كالتالي:

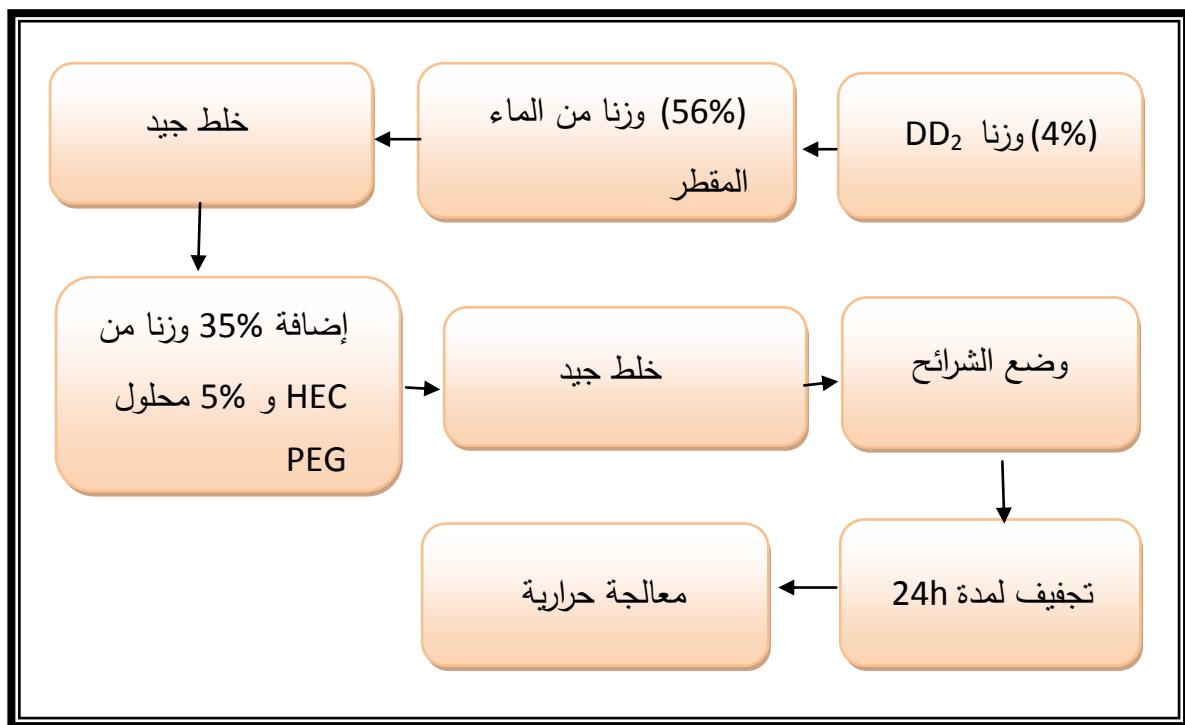
+ إضافة مادة الكاولان DD_2 للماء المقطر ثم القيام بعملية الخلط الجيد.

+ إضافة الملين والملن مع الخلط الجيد حتى الحصول على محلول معلق متجانس.

+ محلول يتم صبه داخل الشريحة الميكرونية ويترك لمدة زمنية معينة بعد ذلك يتم إخلاء الأنابيب ويترك حتى يجف لتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.

3- المعالجة الحرارية

تمت معالجة الشريحة عند درجة حرارة $550^{\circ}C$ باستخدام سرعة تسخين $1.2^{\circ}C/min$ ، وذلك للسماح بخروج المواد العضوية المضافة ببطء وتجنب تشكيل العيوب المجهرية نظراً للسمك الضعيف للشريحة [9-6].

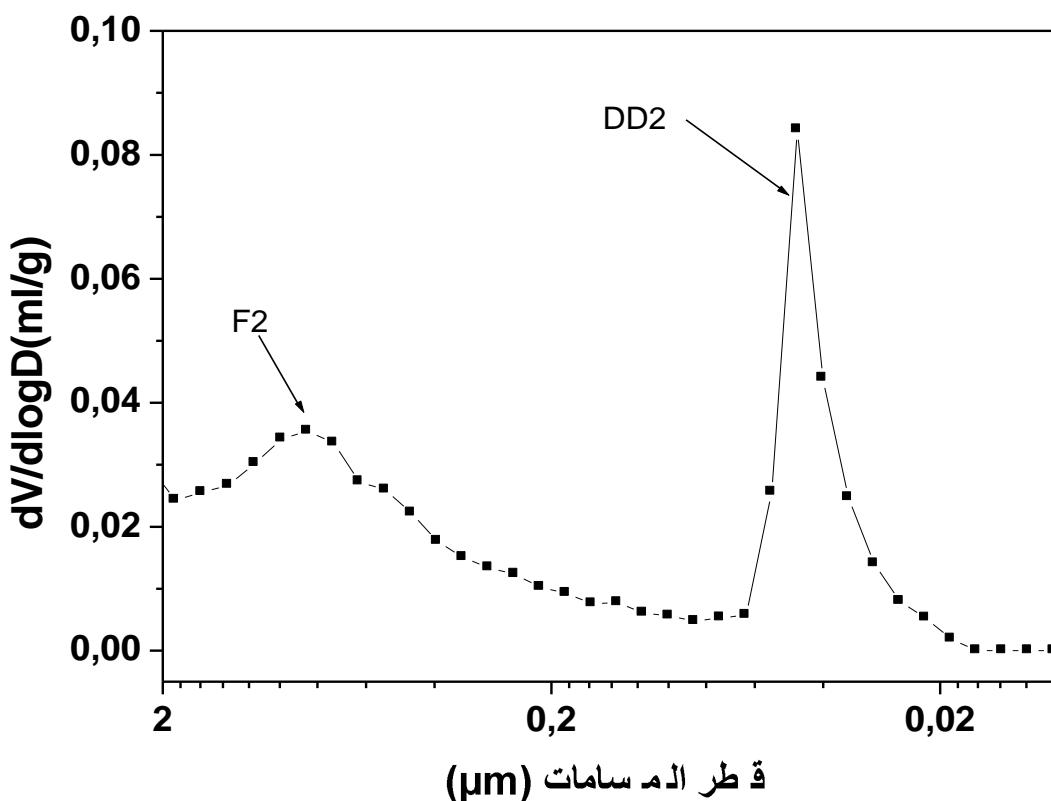


الشكل(3-V): أهم الخطوات المتتبعة في عملية تحضير الشرائح الميكرونية الدقيقة.

6. دراسة شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة المحضررة V

6.1. تقدير متوسط المسامات في الشريحة

تم حساب النسبة الحجمية لفراغات (V_p) ومتوسط قطرها (D) في العينة وهذا باستخدام جهاز Porosimétre à mercure يوضح الشكل (4-V) منحني توزيع الفراغات للشريحة الميكرونية المحضررة من الكاولان F_2 و المعالجة عند $1000^{\circ}C$ و الشريحة الميكرونية الدقيقة المحضررة من الكاولان DD_2 التي تمت معالجتها عند $550^{\circ}C$. من الشكل يمكن أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة الميكرونية بحوالي $0.8\mu m$ أما متوسط قطر فراغات الشريحة الميكرونية الدقيقة فقدر بحوالي .50nm



الشكل (4) : منحنى توزيع الفراغات للشريحة الميكرونية F_2 والميكرونية الدقيقة DD_2

6.7.2. اختبار النفاذية

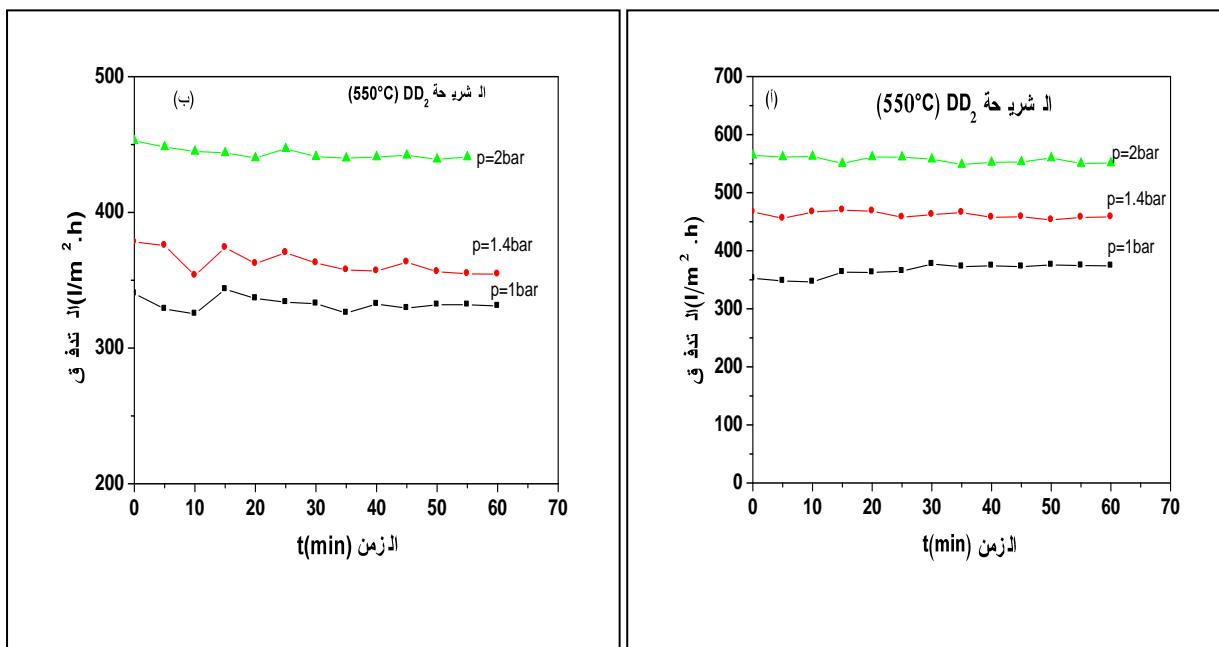
يقصد بالنفاذية قياس قدرة المرشح على إمداد السوائل بين حبيباته سواء كانت مسامية أو غير مسامية، حيث تتحكم في حركة السائل عبر المرشح مجموعة من العوامل منها:

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

المائع المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر. قبل إجراء القياسات يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24h وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن [10,11].

1- دراسة تأثير سماكة الشريحة في قيمة النفاذية تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

من أجل دراسة تأثير سماكة الشريحة على التدفق تم اختيار عينتين، العينة الأولى (DD_2 , $t=3\text{min}$) و العينة الثانية (DD_2 , $t=7\text{min}$) حيث الزمن t يمثل زمن وضع الشريحة على المسند أي زمن التحضير. يبين الشكل (5-V) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط المطبق. أول ملاحظة نسجها هو زيادة قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق [10, 11]. كما نسجل التغير المألف للتدايق مع مرور الزمن حيث ينخفض خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة. كما نلاحظ التأثير الواضح لزمن وضع الشريحة على قيم التدفق الذي يتناقص كلما زاد زمن وضع الشريحة وهذا راجع إلى زيادة سماكة الشريحة [12]. فمن أجل $P=2\text{bar}$ فإن التدفق يساوي بالتقريب $\Phi = 450 \text{ l/h.m}^2$ من أجل الشريحة (DD_2 , $t=3\text{min}$) و يساوي $\Phi = 550 \text{ l/h.m}^2$ من أجل الشريحة (DD_2 , $t=7\text{min}$).

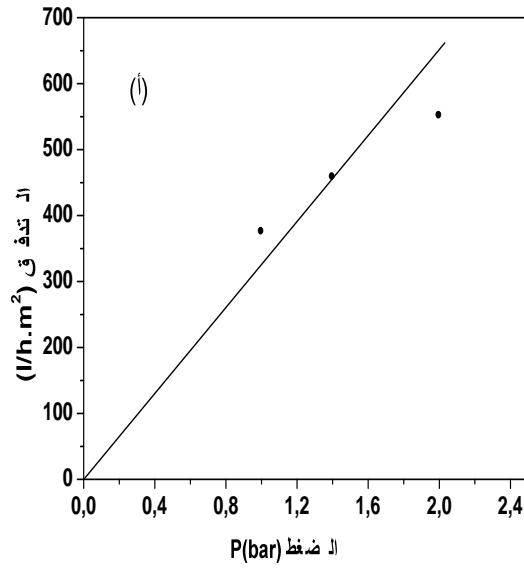
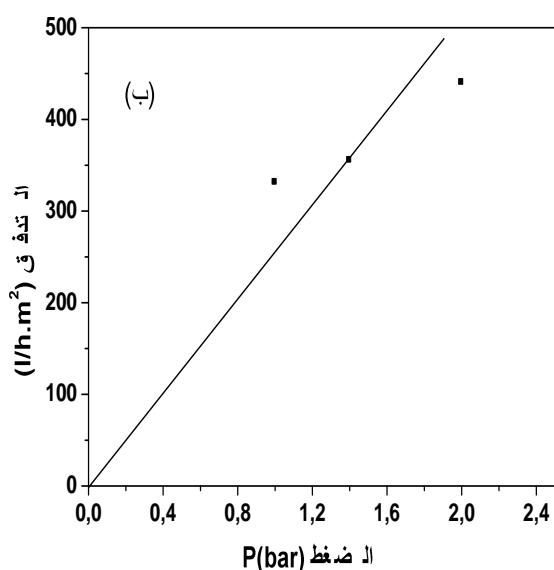


الشكل (5-V) : تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط المطبق

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

2- حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. هذا الاختبار تم إجراءه على مرشحين، المرشح الأول (4% DD2, t=3min) و المرشح الثاني (4% DD2, t=7min). كما يظهر في الشكل 6-(أ - ب) المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل قيمة معامل النفاذية وتساوي $t=3\text{min}$ $K=260 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ من أجل الزمن $t=7\text{min}$ $K=330 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ والتي تقدر حوالي $K=330 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهذا راجع إلى زيادة سمك الشريحة.



الشكل (6-V): تغير التدفق الضغط المطبق

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

7. بعض التطبيقات على شرائح الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration)

7.1 دراسة فعالية المرشحات الميكرونية الدقيقة المحضر في الرفع من تركيز البروتينات

للوقوف على مدى فعالية مرشحات UF المحضر في توقف أو استخلاص البروتينات من المحاليل أو زيادة تركيزها تم إجراء الاختبار على نفس النوع من البروتينات الذي أستعمل في الفصل الرابع وهو الألبين، كما تم اختيار المرشح (4% DD2 t=3min) لتجنب تأثير سمك الشريحة على تدفق الألبين.

1. تحضير وترشيح محلول الألبين

تم تحضير محلول الترشيح بمزج بياض بيضة في 1 لتر من محلول الفيزيولوجي (9g من NaCl في 1 لتر من الماء المقطر) و لتحديد مدى فعالية المرشحات المحضر في رفع تركيز الألبين تم قياس الامتصاصية للمحلول المحضر قبل الترشيح وبعد الترشيح من أجل $t=10\text{min}$ و $t=20\text{min}$ من بداية عملية الترشيح و ضغط مطبق قدره $P=1\text{bar}$. بالاعتماد على منحنى المعايرة للألبين يمكن حساب التركيز والناتج المحصل عليها مدونة في الجدول (2-V)

الجدول 2-V : نتائج تركيز محلول الألبين قبل وبعد الترشيح

قبل الترشيح	بعد الترشيح $t=10\text{min}$	بعد الترشيح $t=20\text{min}$
$C=2.5$	$C=0.54$	$C=0.40$
TR=78%	TR=84%	

تم حساب انتقائية المرشحات الميكرونية الدقيقة للألبين باستخدام العلاقة التالية

$$TR\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \times 100$$

C_f : تركيز محلول المرشح

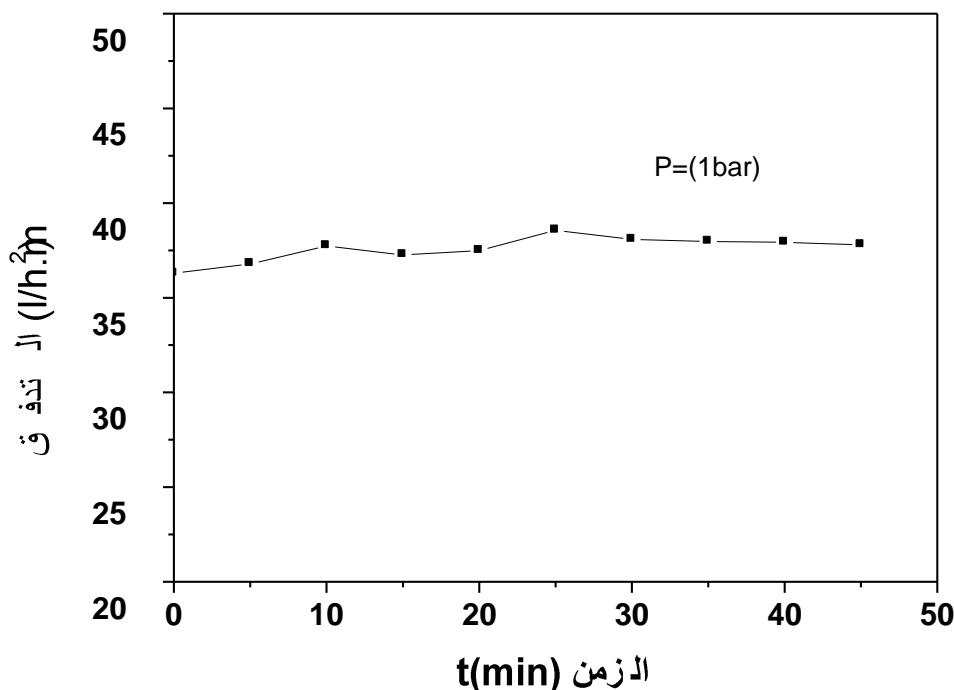
C_i : تركيز محلول قبل الترشيح

قدرت نسبة إيقاف المرشح للألبين بحوالي 78% في عينة من محلول المرشح وهذا بعد مرور زمن قدره $t=10\text{min}$ منذ بدأ عملية الترشيح هذه القيمة ارتفعت إلى 84% من أجل $t=20\text{min}$ ، إن زيادة نسبة الانقائية مع الزمن راجعة إلى تشكيل طبقة أخرى فوق الشريحة الميكرونية الدقيقة أثناء عملية

الترشيح والتي بدورها تساهم في عملية الفصل. كما نلاحظ أن نسبة الانتقائية للمرشحات الميكرونية الدقيقة أعلى من نسبة انتقائية المرشحات الميكرونية MF و التي تمت تحضيرها و دراستها في الفصل الرابع أين قدرت نسبة الفصل ب 60% من أجل زمن قدره $t=20\text{min}$.

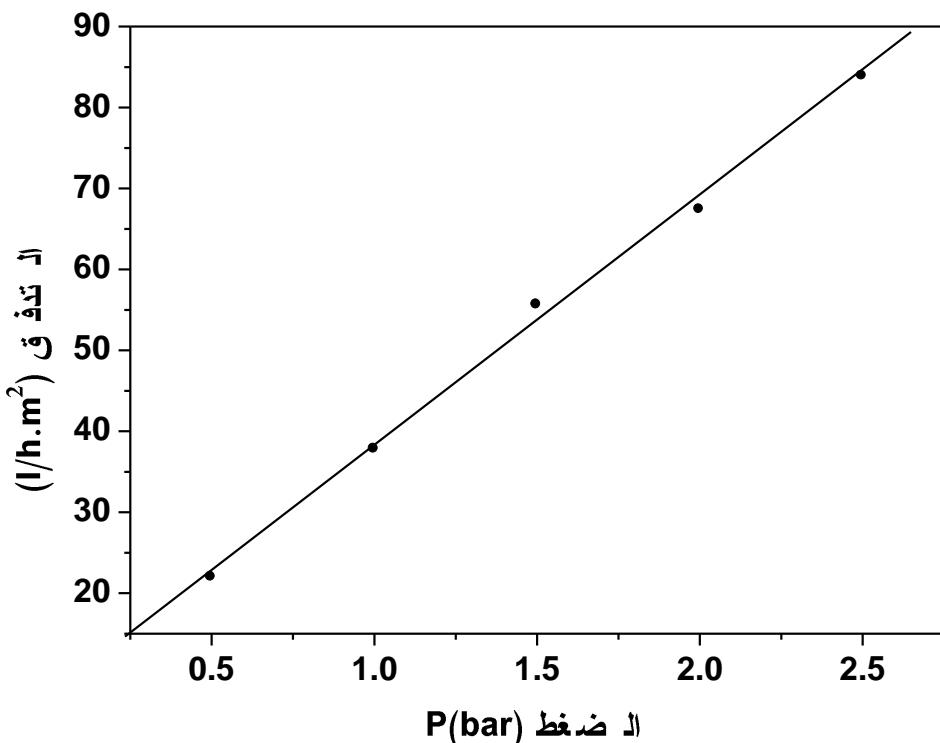
2. اختبار النفاذية باستخدام محلول الألبمين

يبين الشكل(7-V) تغير تدفق محلول الألبدين مع مرور الزمن من أجل ضغط مطبق قيمته ($P=1\text{bar}$). حيث يلاحظ تغيراً للتذبذب خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة تقدر ب 38l/h.m^2 وهي أقل من قيمة التدفق الذي تم حسابه سابقاً من أجل الماء المقطر لنفس المرشح والمقدمة ب 375l/h.m^2 من أجل نفس قيمة الضغط ، و هذا راجع للزوجة العالية لمحلول الألبمين مقارنة مع الماء [12]. كما نلاحظ كذلك أنها أقل من قيمة تدفق الألبمين في شريحة MF المحضرة انطلاقاً من ZrO_2 باستخدام طريقة الطرد المركزي من أجل ضغط قدره $P=1\text{bar}$ والتي تبلغ حوالي $\Phi=100\text{l/h.m}^2$ وهذا راجع لفارق في قطر المسامات التي قدرت في شريحة MF ب 300nm وب 50nm في شريحة UF.



الشكل (7-V): تغير تدفق الألبمين بدلالة الزمن

لحساب معامل نفاذية الألبمين تمت دراسة تأثير الضغط على قيمة التدفق، المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ الشكل (V-8) ، ميله يمثل معامل النفاذية و يقدر $K=30 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهو أقل من معامل النفاذية للمرشح الميكروني الذي درس في الفصل الرابع و هي نتيجة متوقعة نظرا لاختلاف قطر المسامات.



الشكل (V-8) : تغير تدفق الألبمين بدلالة الضغط

2.7.V دراسة فعالية شريحة UF في إزالة الألوان

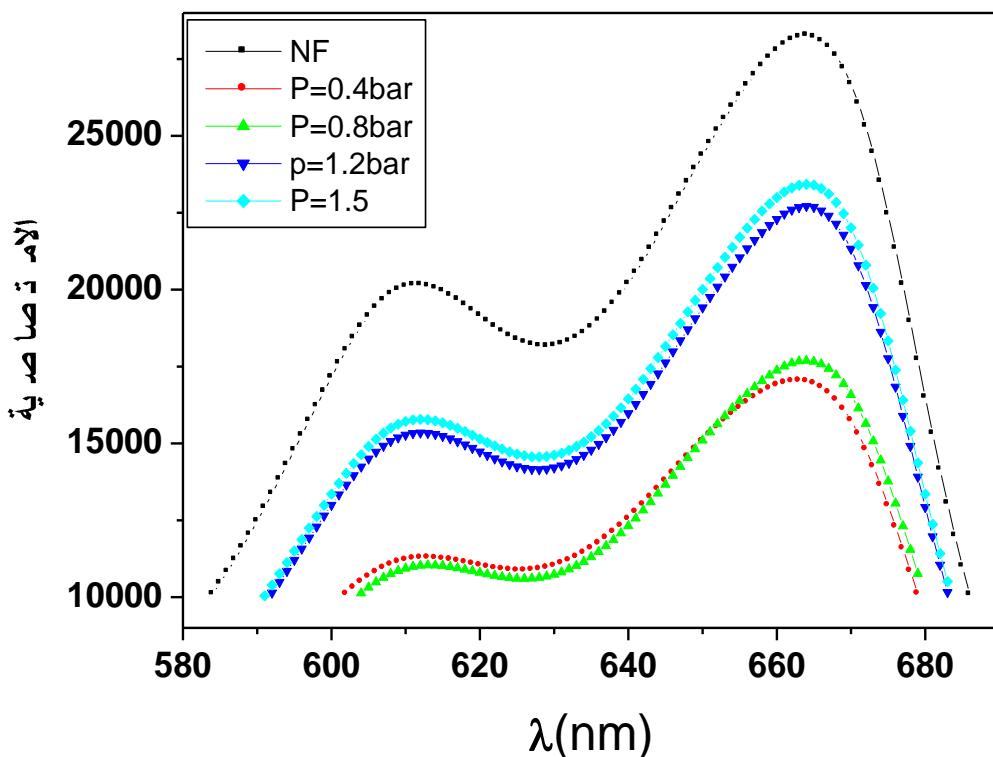
لتحديد قدرة المرشحات الميكرونية الدقيقة في إزالة الألوان تم إجراء الاختبار على محلول أزرق الميثيلين، وقد تم اختيار المرشح (4% DD2 $t=3\text{min}$) لتجنب تأثير سمك الشريحة على تدفق محلول .

1. تحضير وترشيح محلول أزرق الميثيلين

تم تحضير محلول أزرق الميثيل بتركيز 2ml/l من أجل إجراء الدراسة التطبيقية لإزالة الألوان باستخدام شرائح UF المحضرة انطلاقاً من DD_2 . قياس شدة الامتصاصية للمحلول المحضر قبل وبعد الترشيح يسمح بتحديد نسبة إيقاف أو إزالة الألوان.

تم ترشيح محلول أزرق الميثيلين ($\text{PH}=7.4$) باستخدام قيم مختلفة للضغط وقياس شدة الامتصاصية قبل وبعد الترشيح. يبين الشكل (V-9) تغير شدة الامتصاصية بدلالة طول الموجة والضغط المطبق حيث نلاحظ أن أكبر قيمة للامتصاصية سجلت بالنسبة للمحلول غير المرشح (NF) كما نلاحظ زيادة شدة الامتصاصية في المحاليل المرشحة عند زيادة ضغط الترشيح من أجل مختلف قيم أطوال الموجة وهذا يدل على زيادة تركيز محلول أزرق الميثيلين المرشح.

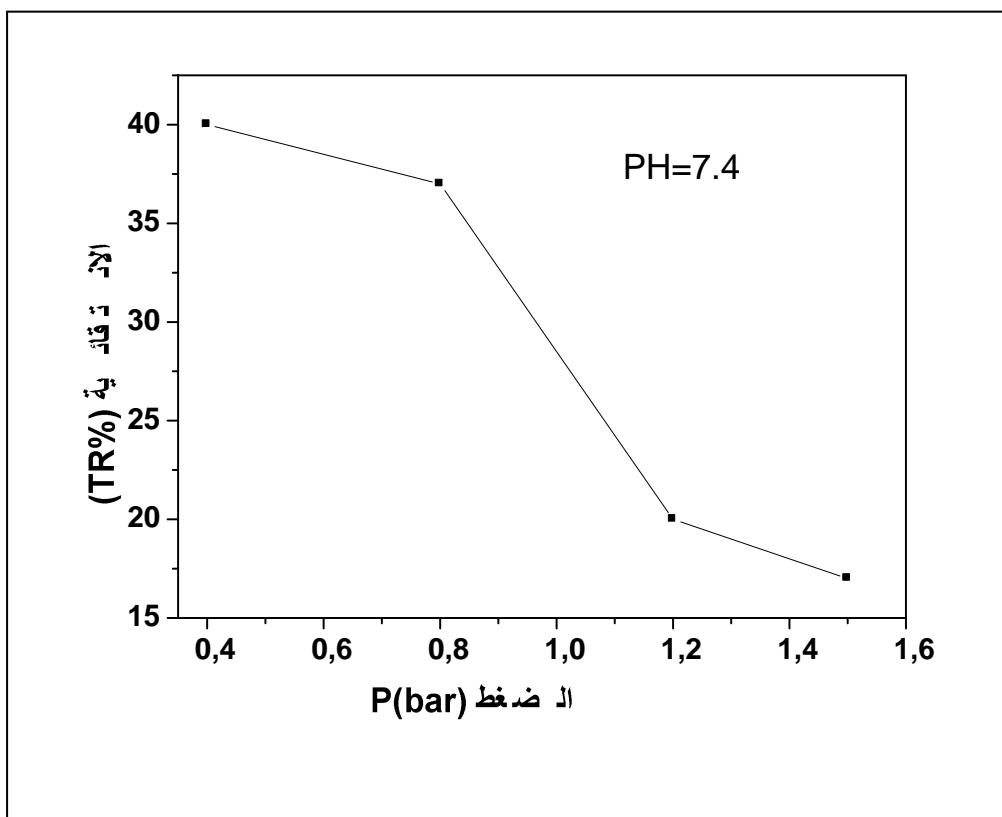
يبين الجدول V-3 و الشكل (V-10) تغير نسبة توقف أو إزالة الشريحة للون الأزرق من الماء بدلالة الضغط المطبق.



الشكل V-9 : تغير شدة الامتصاصية بدلالة طول الموجة والضغط المطبق

الجدول V-3 : نتائج تركيز محلول أزرق الميثيل قبل وبعد الترشيح

بعد الترشيح				قبل الترشيح	
P=1.5bar	P=1.2bar	P=0.8bar	P=0.4bar		الضغط
2.3428	2.2712	1.7692	1.7013	2.8269	C
17	20	37	40		TR%



الشكل (10-V): تغير الانقاضية بدلالة الضغط المطبق

من خلال النتائج نلاحظ أن الانقاضية تتناقص مع زيادة الضغط المطبق حيث تبلغ القيمة TR=40% من أجل ضغط قدره P=1.5bar و تقدر ب TR=37% عندما يبلغ الضغط القيمة P=0.8bar، و تساوي حوالي 17% من أجل ضغط قدره P=0.4bar وهي نسب مقبولة مقارنة مع متوسط قطر المسامات لشريحة الميكرونية الدقيقة المحضرة ويمكن القول أنه يمكن استخدام شريحة DD2 المحضرة في إزالة الألوان.

3.7.V دراسة فعالية شريحة (UF) DD2 في معالجة المياه

لمعرفة مدى فعالية الشريحة الميكرونية الدقيقة المحضرة من الكاولان DD_2 في معالجة المياه قمنا بإجراء بعض التحاليل قبل الترشيح وبعد الترشيح على عينة من المياه تم الحصول عليها من واد النيل ببلدية الطاهير بولاية جيجل والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (V-4).

الجدول (V-4): نتائج التحاليل

العناصر	PH	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Turbidité (NTU)	Nitrite (NO_2^- mg/L)	Nitrate (NO_3^- mg/L)	Sulfate (SO_4^{2-} mg/L)	Phosphate (PO_4^{3-} mg/L)
قبل الترشيح	8.27	3.433	28.66	0.0433	3.84	201.43	$1.02 \cdot 10^{-4}$
بعد الترشيح	6.35	0.166	1.36	0.0203	1.034	13.19	0

هذه النتائج تبين انخفاض نسبة كل العناصر التي تم الكشف عليها، حيث انخفضت الناقلة من درجة العكارة من القيمة 28NTU الى القيمة 1.4 كما نسجل كذلك انخفاض نسبة النيترات والنتريت والسويفات كذلك والتخلص الكلي من الفوسفات. هذه النتائج تبين أن أغشية UF المحضرة أثبتت فعاليتها في معالجة المياه.

خلاصة الفصل: شرائح التفافية الميكرونية الدقيقة المحضرة انطلاقاً من الكاولان DD_2 بتقنية الصب. أثبتت فعاليتها وقدرتها الجيدة على إزالة الألوان و معالجة المياه وفصل بعض أنواع الجزيئات الصغيرة مثل البروتينات التي بلغت نسبة توقفها 84%.

المراجع

- [1] C.C. Chen, B.H. Chiang. Formation and characteristics of zirconium ultrafiltration dynamic membranes of various pore sizes , J. of Membrane Science. 1998, 143 , 65–73.
- [2] Li-Qun Wu, Pei Huang, Nanping Xu, Jun Shi, Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes . J. of Membrane Science., 173 , 263–273 (2000).
- [3] Yuanyuan Liu, Liang Hong. Fabrication and characterization of (Pd/Ag)–La_{0.2}Sr_{0.8}CoO₃–δcomposite membrane on porous asymmetric substrates, J. of Membrane Science. 224 , 137–150 (2003).
- [4] S. Rakib, Thèse doctorat d'état , Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc (2000).
- [5] Y. Kondo et al. Slip Casting Of alumina Using Porous Alumina Mold. J. of the Ceramic Society of Japan. Vol 101-905, (1993)
- [6] A. Nijmeijer, doctoral Thesis, "Hydrogen selective silica membranes for us in membrane steam reforming", UnivTwente, Netherlands, 1999.
- [7] A.Larbot, "Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis", Mem. Sci. Tech. 4 (1996) 119-139.
- [8]B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD₂) and calcite mixtures", Algerian.J. Adva. Mat. 4, 233 (2008).
- [9]S. Condom,Thèse de Doctorat, "Etude des mécanismes de sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration en spinelle de cobalt. Modélisation", Univ Montpellier II, France, 2004.
- [10] N. Saffaj , S. Alami Younssi , A. Albizane and *al.*, Elaboration and properties of TiO₂_ ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite

support. Separation and Purification Technology, Volume 36, 2004, Pages 107-114.

[11] Khemakhem, S., Ben Amar, R., Ben Hassen, R., Larbot. *et al.*, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination, 2004, 167, 19–22.

[12] T. Adrian Paul, "Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface. Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).

الفصل السادس

تحضير و دراسة شرائح التزفيت
الميكرونية الدقيقة (UF) انطلاقاً من
مسحوق سيليكات الألمنيوم

1.VI. مقدمة

ستنطربق في هذا الفصل لعملية استخلاص مسحوق نانومترى انطلاقاً من مادتي سيليكات الصوديوم و كلور الألمنيوم، و دراسة بعض خصائص المسحوق المحضر لما لها من تأثير بالغ على الخصائص النهائية للشريحة، كما ستنطربق لعملية تحضير شرائح انطلاقاً من هذه المادة.

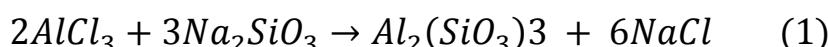
2. تحضير مسحوق سيليكات الألمنيوم VI

للحصول على شرائح ذات مسامات صغيرة للغاية يجب أن تكون حبيبات المسحوق أصغر ما يمكن، لذلك اتجهت الأبحاث نحو طرق جديدة تسمح بالتحكم في خصائص وبنية المسحوق المراد تحضيره من بينها الطريقة سائل-هلام (Sol-gel) التي يتم استخدامها للحصول على مساميق نانومترية وذات خصائص ممتازة متحكم فيها [1,2].

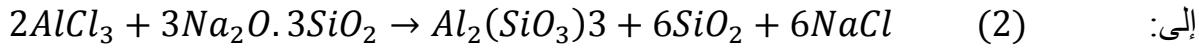
تقوم هذه الطريقة على مزج محلولين أو أكثر وبعد حدوث تفاعلات كيميائية يتم الحصول على مادة مترسبة تتحول إلى مسحوق بعد تجفيفها [1-4].

في هذا البحث استعملت طريقة سائل-هلام (Sol-gel) لتحضير مسحوق سيليكات الألمنيوم باستخدام سيليكات الصوديوم.

في حالة سيليكات أحادية ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) معادلة التفاعل مع كلور الألمنيوم هي:



لكن مادة سيليكات الصوديوم المتوفرة لدينا و المنتجة من طرف الشركة الإفريقية للزجاج بمدينة الطاهير بولاية جيجل هي نوع من الدرجة الثالثة ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) (Rapport 3) أي كل جزيئ من أكسيد الصوديوم (Na_2O) يقابله ثلاثة جزيئات من السيليس (SiO_2)، في هذه الحالة فإن المعادلة (1) تؤول إلى:

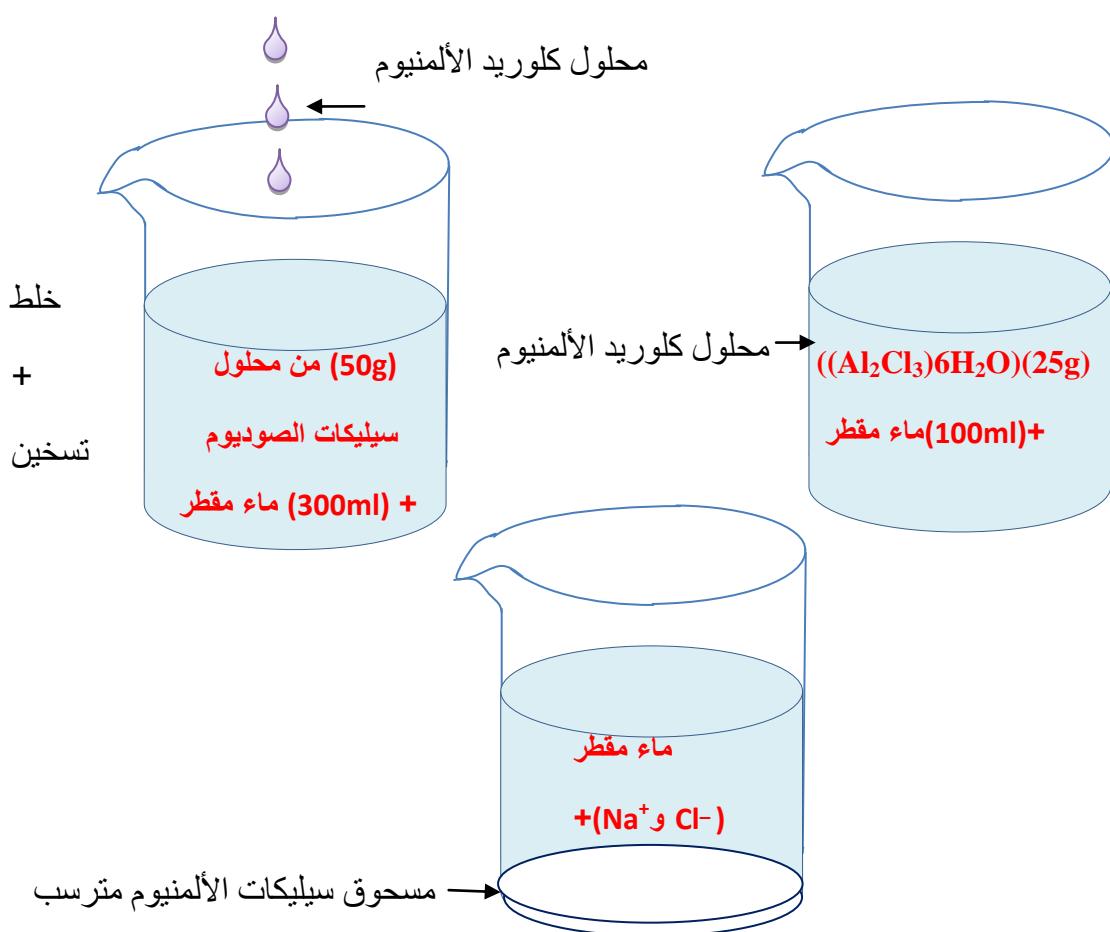


حسب المعادلة (2) يظهر أنه سوف ينتج لدينا خليط من مسحوق SiO_2 ومسحوق $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ هذا نظرياً. وللتعرف على خصائص المسحوق المحضر وكذا تأثير المعالجة الحرارية في هذه الخصائص يجب القيام ببعض التحاليل.

عملية التحضير الملخصة في (الشكل 1-V) مررت عبر المراحل التالية:

- إذابة 25g من كلوريد الألمنيوم المميه ($\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) في 100ml من الماء المقطر مع الخلط الجيد لمدة 30min حتى الحصول على محلول كلوريد الألمنيوم.
- تخفيف محلول سيليكات الصوديوم المحصل عليه من مصنع الزجاج وذلك بإذابة 50g في 300ml من الماء المقطر.

- إضافة محلول كلوريد الألمنيوم بطريقة التقطير إلى محلول سيليكات الصوديوم مع الخلط الجيد تحت درجة حرارة 50°C .
- بعد إضافة حوالي 40ml من محلول كلوريد الألمنيوم نلاحظ تشكيل الهلام وبعد إضافة كل الكمية المذكورة من محلول كلوريد الألمنيوم تتكون جزيئات سيليكات الألمنيوم لنحصل في النهاية على محلول معقّ.
- بعد ترسب محلول الغسل بالماء المقطر حتى التخلص الكلي من شوارد الصوديوم (Na^+) و الكلور (Cl^-) العالقة في الماء.
- تجفيف عند درجة حرارة 80°C للحصول في النهاية على المسحوق.



الشكل (1-VII): طريقة تحضير مسحوق سيليكات الألمنيوم.

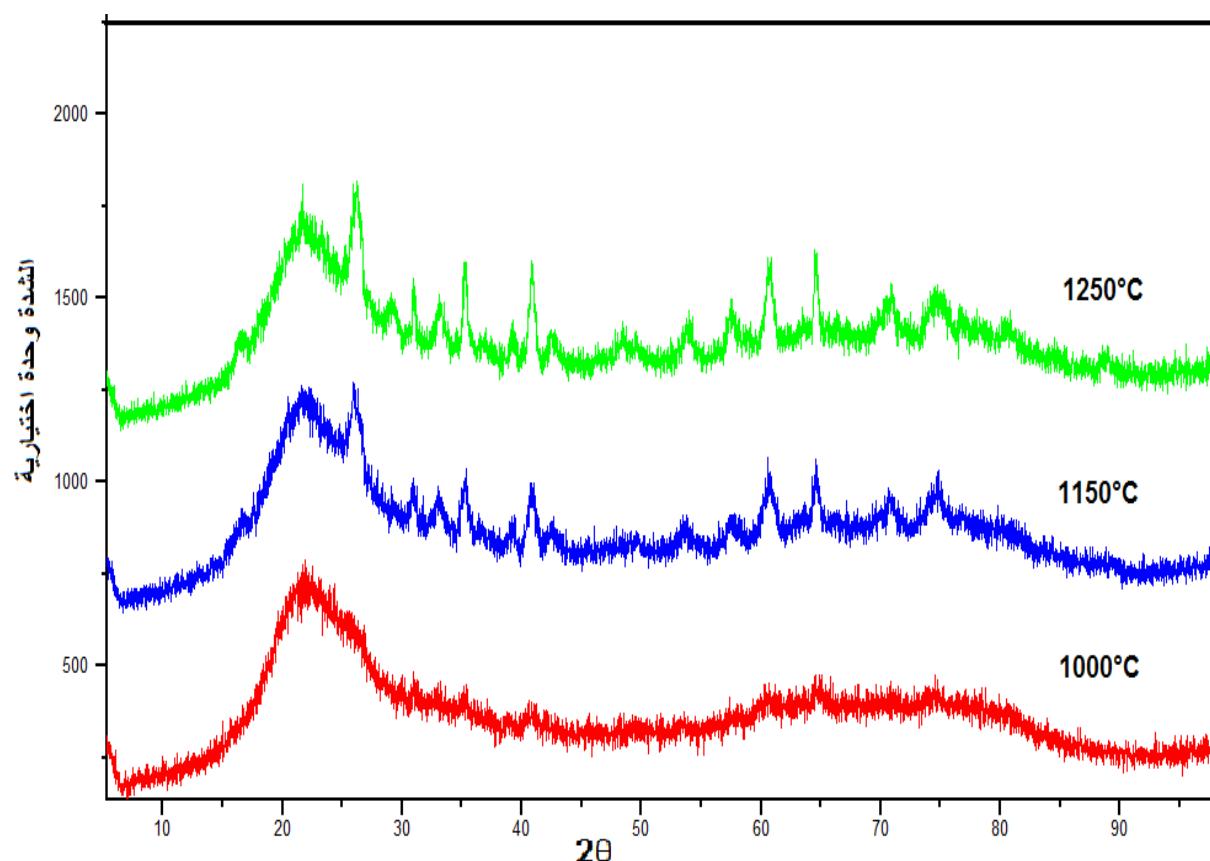
3. VI. دراسة بعض خصائص المسحوق المحضر

للتعرف على بعض خصائص المسحوق المحضر وتأثير المعالجة الحرارية في هذه الخصائص تم إجراء بعض التحاليل منها انعراج الأشعة السينية (XRD) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) و مساحة السطح النوعي (BET).

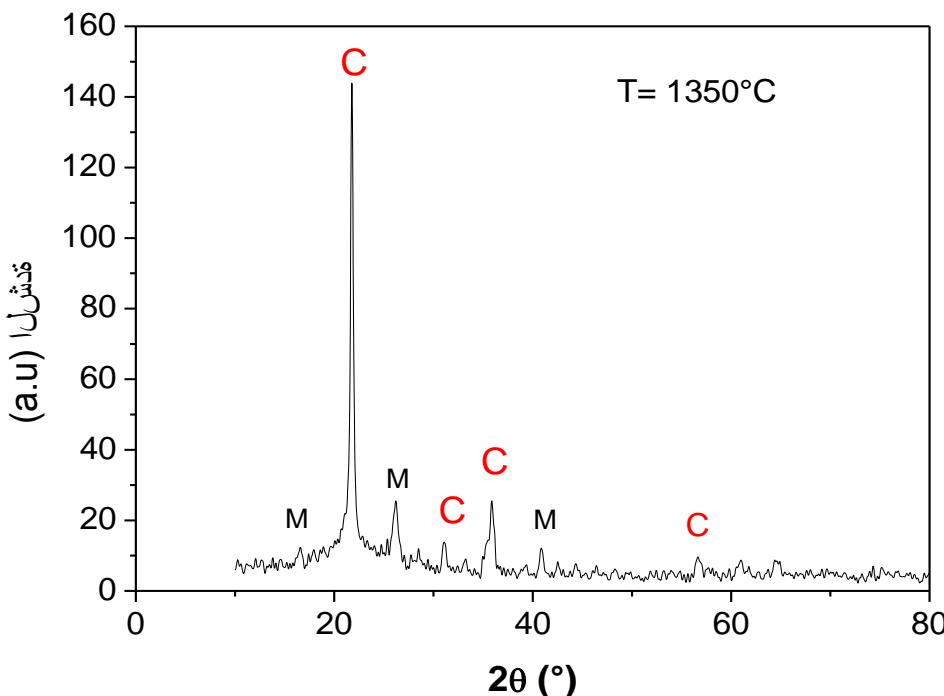
1. انعراج الأشعة السينية:

لمعرفة الأطوار المتشكلة في المسحوق المحضر تم اجراء تحليل انعراج الأشعة السينية لثلاث عينات تمت معالجتهم حراريا عند 1000°C و 1150°C و 1250°C على التوالي، النتائج المحصل عليها موضحة في الشكل (2-VI). نلاحظ من خلال الشكل أن المسحوق المحضر له بنية لا بلورية وأن عملية تبلوره لم تبدأ إلا في حدود 1150°C وحتى في درجة حرارة 1250°C لا نستطيع تحديد الأطوار المكونة للمسحوق بالضبط.

الشكل (3-VI) يمثل مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق سيليكات الألمنيوم المحضر والمعالج حراريا عند $T=1350^{\circ}\text{C}$ حيث نلاحظ ظهور خطوط انعراج تابعة للكريستوباليت و أخرى تابعة للميليت.



الشكل (2-VI): مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق المحضر معالج عند درجات حرارة مختلفة.



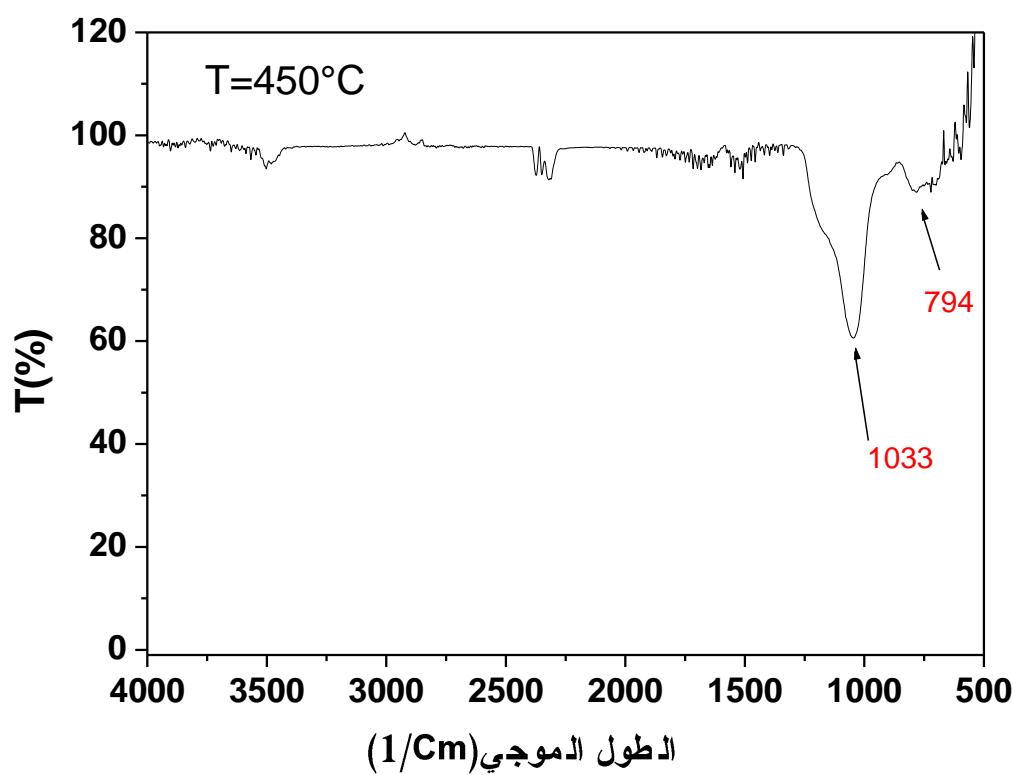
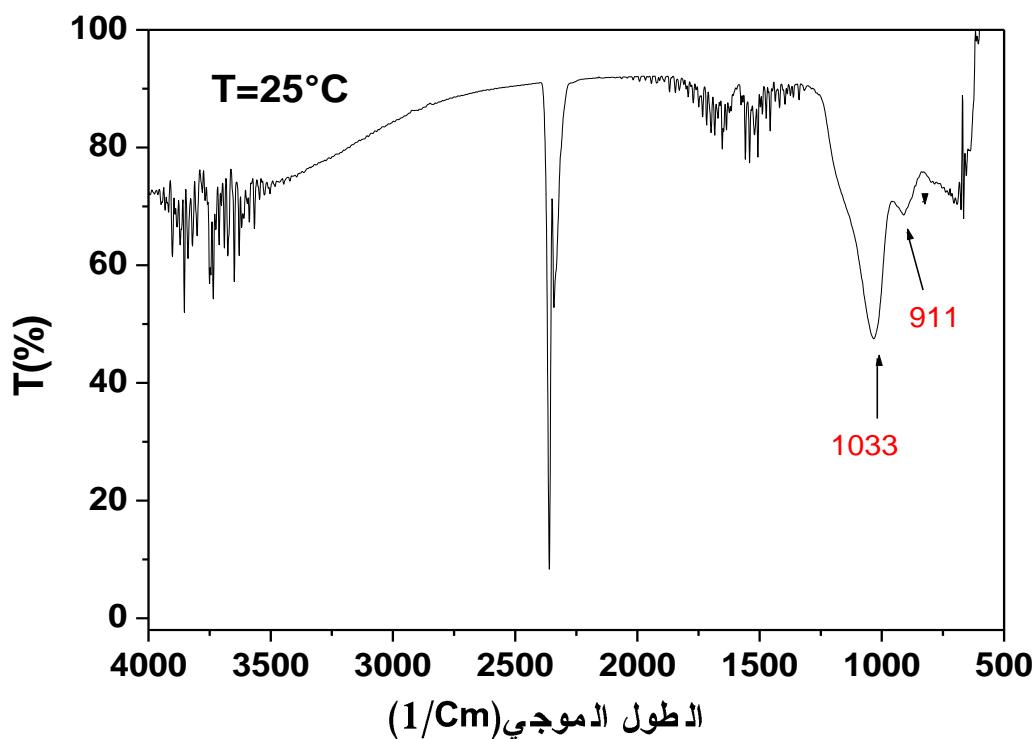
الشكل (3-VI): مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق سيليكات الألمنيوم المعالج عند درجة حرارة

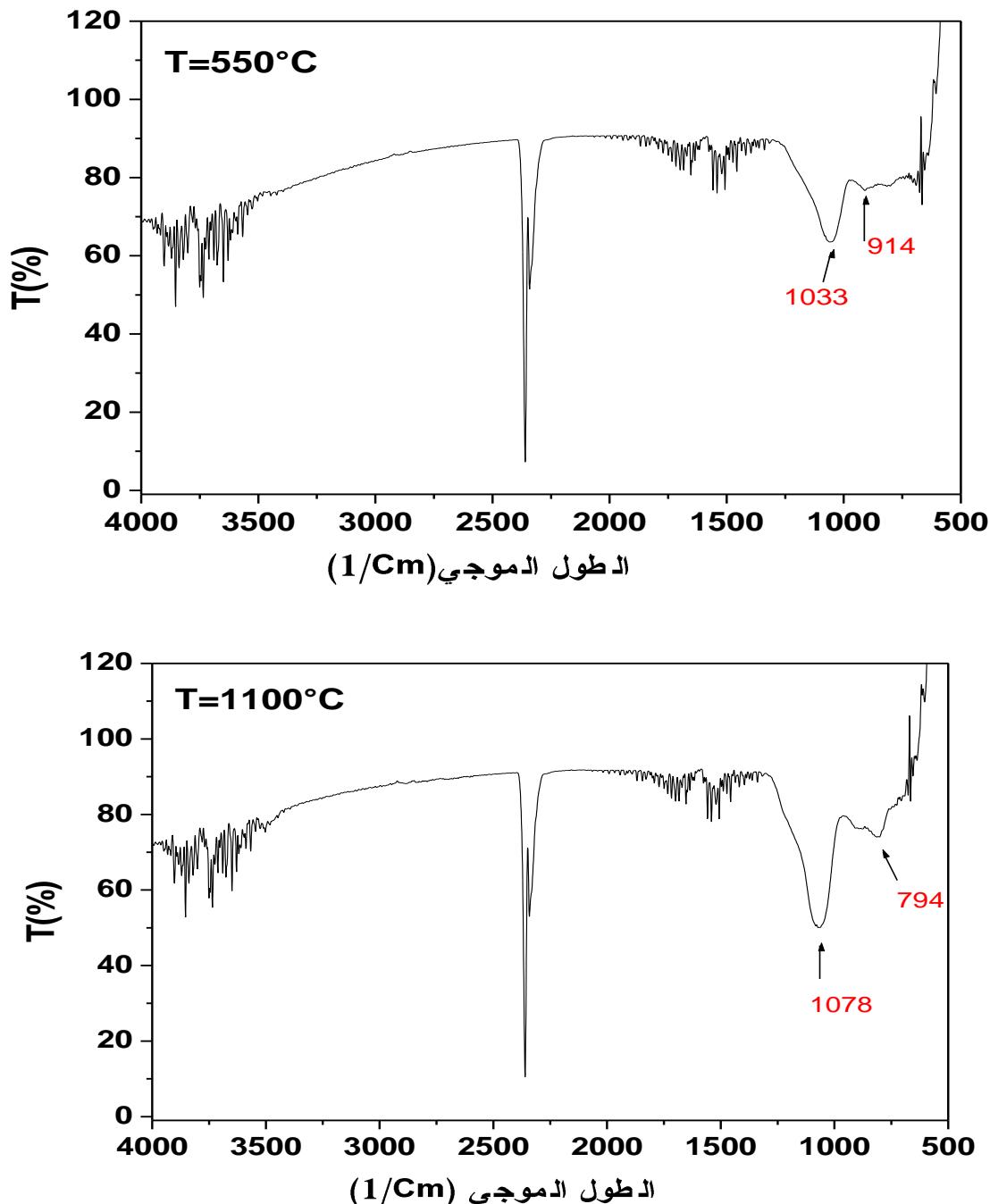
$T=1350^{\circ}\text{C}$

حيث: C: كريستوباليت - بطاقة رقم: 15-0776 . M: الميليت- بطاقة رقم: 39-1425.

2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

لمعرفة الروابط الكيميائية الدالة في تركيب المسحوق المحضر و تغير هذه الخصائص مع المعالجة الحرارية تم استعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه نوع: (FTIR) ، حيث تم مسح مجال الترددات من (500~cm^{-1} إلى 4000~cm^{-1}) واستعملنا مادة برومور البوتاسيوم (KBr) كمادة مشتتة، فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (4-VI).





الشكل(4-VI): طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق سيليكات الألمنيوم معالج عند درجات حرارة مختلفة.

انطلاقاً من الشكل (VI-4) نلاحظ حدوث عدة عصابات لامتصاص وهي موافقة لاهتزازات الروابط الداخلة في تركيب مسحوق سيليكات الألمنيوم ، و التي يمكن تلخيصها في الجدول (VI-1).

الجدول VI-1: عصابات الامتصاص و الروابط الموافقة لها.

المرجع	الرابطة الكيميائية	عصابة الامتصاص (Cm^{-1})
5	Al-OH	794
5	Al-OH-Al	914-911
6-7	Si-O-Si	1078-1033

3. السطح النوعي (BET)

يتوقف السلوك الكيميائي والطبيعي لحببات المادة على مساحة السطوح النوعية، وكلما صغر حجم الحبيبات كلما زادت أهميتها من الوجهة الطبيعية والكيميائية نظراً لكبر السطح في وحدة الكتلة وتأثير السطح النوعي على الخواص الطبيعية للمادة، ومن ناحية أخرى يلعب دوراً هاماً في تأثيره على مسامية ومتسط القطر في الشريحة. تم قياس مساحة السطح النوعي بواسطة جهاز ASAP2020 Micromeritics (ASAP2020 Micromeritics)، لعينات من المسحوق المحضر والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة، النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (VI-2). حيث تقدر بحوالي $296 \text{ m}^2/\text{g}$ من أجل درجة حرارة قدرها $T=200^\circ\text{C}$ وهذا يدل على أن مسحوق سيليكات الألمنيوم المحضر هو مسحوق نانومترى. قيمة هذه المساحة تقل مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تبلغ القيمة $13 \text{ m}^2/\text{g}$ في المسحوق المعالج عند 1100°C .

الجدول VI-2: تغيرات مساحة السطح النوعي للمسحوق المحضر و المعالج عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$)	مساحة السطح النوعي (m^2/g)
200	296
550	317
800	246
1100	13

4. VI. تحضير شريحة التقنية الميكرونية الدقيقة انطلاقاً من مسحوق سيليكات الألمنيوم المحضر

بعد تحضير المسحوق و دراسته نستخدمه كمادة أولية لتحضير شريحة فعالة توضع على شريحة F_2 الخاصة بالمعالجة الميكرونية والمحضر سابقاً. وللحصول على شريحة متجانسة خالية من العيوب المجهرية يجب اعطاء عناء كبيرة لكل مراحل التحضير، كلزوجة محلول و تركيزه و كذلك شروط التجفيف والمعالجة الحرارية، و يمكن تلخيص الخطوات المتتبعة خلال عملية تحضير هذه الشريحة كالتالي:

إضافة 3g من مسحوق سيليكات الألمنيوم إلى 74.5ml من الماء المقطر ثم القيام بعملية خلط جيد.

إضافة 20% وزناً من محلول (HEC) و 2.5% من محلول (PEG) إلى محلول السابق ثم الخلط الجيد لمدة 24 ساعة للحصول على محلول معلق متجانس.

وضع الشريحة باستخدام تقنية الطرد المركزي لمدة زمنية تقدر ب $t=7\text{min}$ و بسرعة دوران 2000 دورة في الدقيقة.

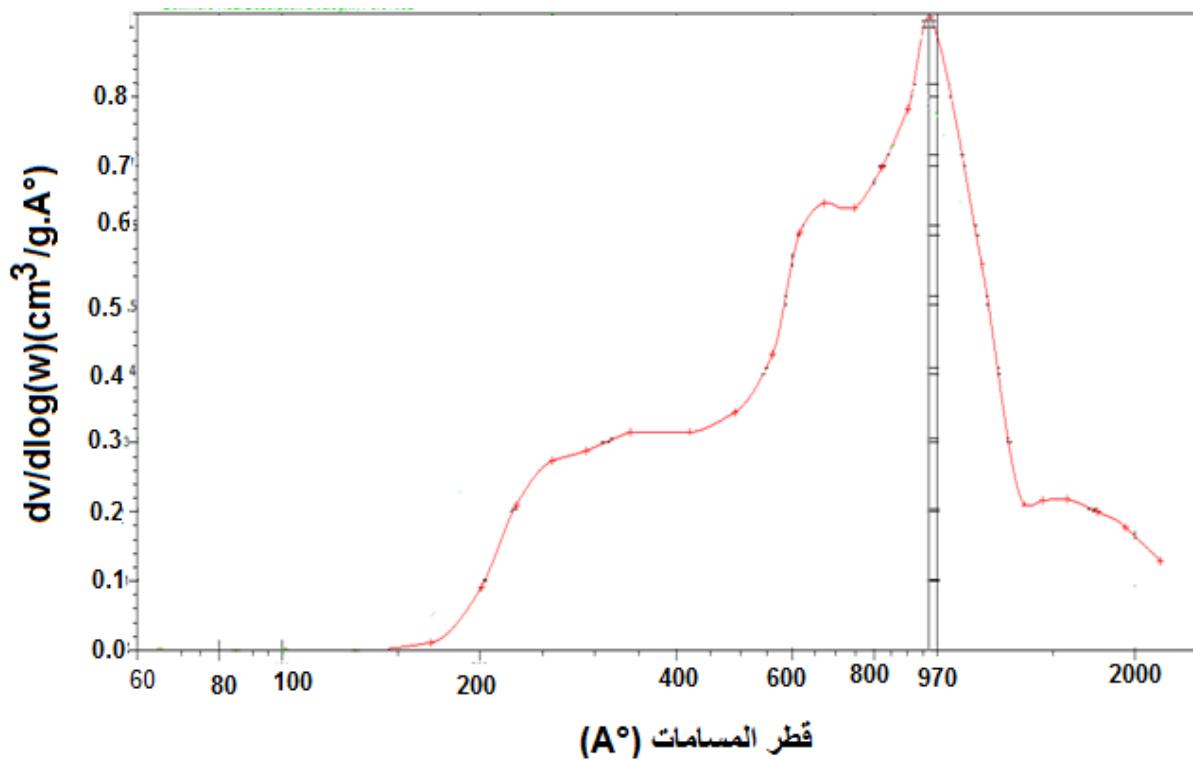
إخلاء الأنابيب وتركه ليجفف عند حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة
المعالجة الحرارية باستخدام البرنامج التالي:



اخترنا سرعة التسخين الأولى 2°C/min حتى تحرق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلياً من العينة دون إحداث تشغقات في الشريحة نظراً لسمكتها الضعيف [9,8].

5. VI. تقدير متوسط قطر المسامات في الشريحة

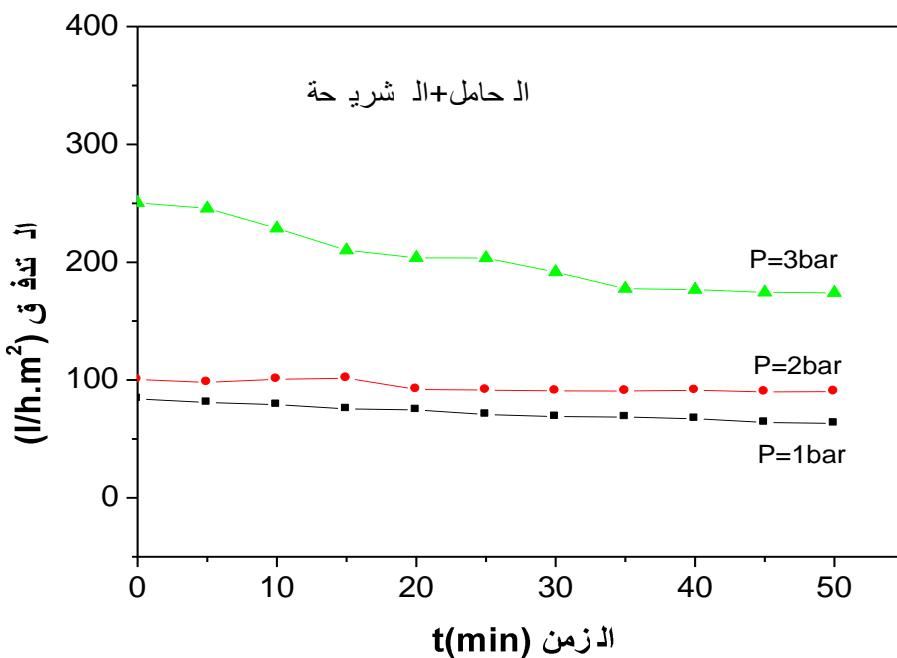
تم تقدير متوسط قطر المسامات في العينة باستخدام جهاز ASAP2020 Micromeritics . يوضح الشكل(5-VI) منحنى توزيع الفراغات لكل من الحامل والشريحة الميكرونية الدقيقة المحضر من سيليكات الألمنيوم بطريقة الطرد المركزي و المعالجة عند 1150°C . من الشكل يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة الميكرونية الدقيقة بحوالي 97nm.



الشكل (5-VI): منحنى توزيع الفراغات للشريحة الميكرونية الدقيقة المحضرة من سيليكات الألمنيوم.

6. VI. اختبار النفاذية

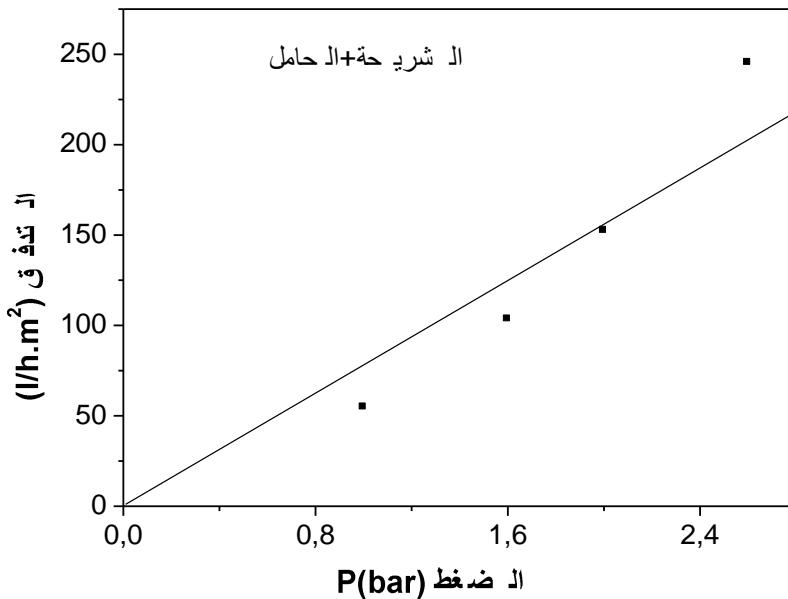
يبين الشكل (6-VI) تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل قيم مختلفة للضغط المطبق. أول ملاحظة نسجلها هو زيادة قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق [10-12]. كما نسجل تغير التدفق مع مرور الزمن خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة. فمن أجل ضغط قدره $P=1\text{bar}$ فإن التدفق يساوي 174 l/h.m^2 و يبلغ القيمة $\Phi=63 \text{ l/h.m}^2$ من أجل ضغط قدره $P=3\text{bar}$.



الشكل (6-VI): تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط المطبق.

2- حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. كما يظهر في الشكل (7-VI) المنحنى عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل قيمة معامل النفاذية و يقدر ب $K=79 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ وهي قيمة ضعيفة مقارنة مع شريحة DD2



الشكل (7-VI): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

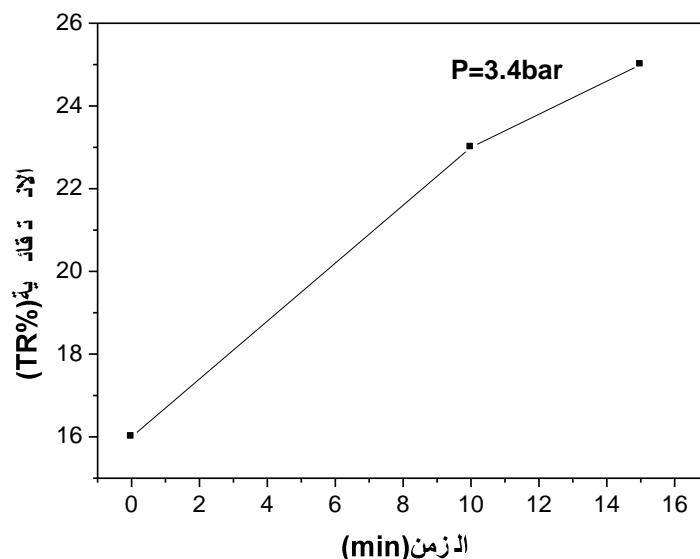
7. دراسة فعالية الشريحة المحضرة في الرفع من تركيز البروتينات في محلول VI

1. تحضير وترشيح محلول الألبمين

بعد تحضير محلول الألبمين حسب الطريقة المشار إليها في الفصلين السابقين تم ترشيحه باستخدام ضغط قدره $P=3.4\text{ bar}$ ، بعد ذلك تم قياس امتصاصية محلولين الغير مرشح و المرشح من أجل أزمنة مختلفة ($t=20\text{ min}$ ، $t=10\text{ min}$ ، $t=0\text{ min}$) . النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول (3-VI). حيث نلاحظ زيادة نسبة التوقف مع مرور الزمن كما يوضحه الشكل(8-VI) وأحسن قيمة سجلت بعد مرور زمن قدره 15 min بنسبة توقف تقدر ب 25% ويمكن القول هنا كذلك أن الشريحة المحضرة يمكن استخدامها في استخلاص البروتينات.

الجدول VI-3: نتائج امتصاصية محلول الألبيمين قبل وبعد الترشيح

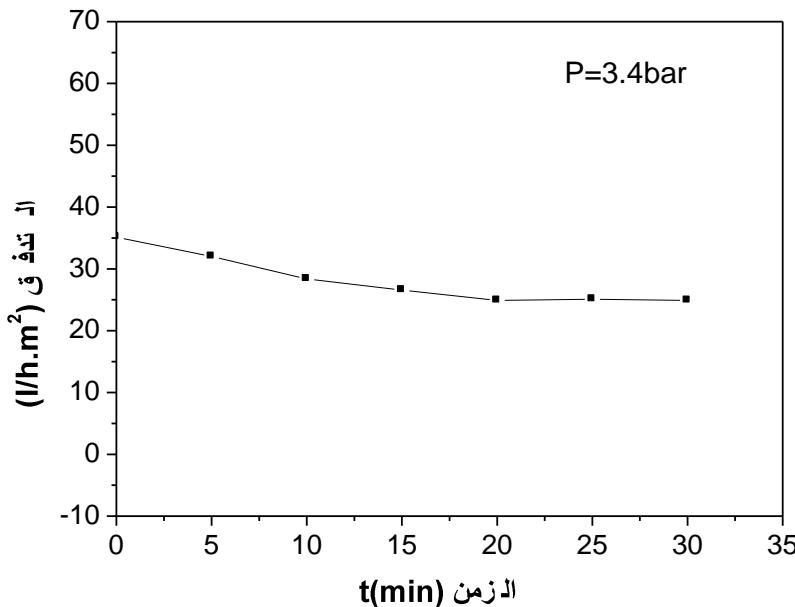
بعد الترشيح	قبل الترشيح		
t=15	t=10	t=0	الزمن min
0.151	0.155	0.169	الامتصاصية
25	23	16	الانتقائية (TR%)



الشكل VI-8: تغير الانتقائية بدلالة الزمن.

2. اختبار النفاذية لمحلول الألبيمين

يبين الشكل VI-9) تغير تدفق محلول الألبيمين مع مرور الزمن من أجل ضغط مطبق قيمته (P=3.4bar). حيث يلاحظ تغيراً للتدفق خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة تقدر ب $251/h.m^2$ وهي أقل من قيمة التدفق الذي تم حسابه سابقاً من أجل الماء المقطر لنفس المرشح والمقدرة ب $631/h.m^2$ من أجل ضغط قدره P=1bar، وهذا ناتج عن لزوجة محلول الألبيمين [13].



الشكل (9-VI): تغير تدفق الألuminين بدلالة الزمن

خلاصة الفصل: تم تحضير مادة نانومترية وهي سيليكات الألمنيوم انطلاقاً من سيليكات الصوديوم وكلوريد الألمنيوم تمتاز بسطح نوعي جيد . و استعمالها لصناعة أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة.

المراجع

- [1] P. B. Sarawade, J.K. Kim, A.Hilonga, D. V.Quang, S. J.Jeon, H. T. Kim,"Synthesis of sodium silicate-based hydrophilic silica aerogel beads with superior properties: Effect of heat-treatment", *J. Non-Cryst.Soli.* 357 (2011) 2156-2162.
- [2] Liang-Yi Lin, HsunlingBai, "Facile and surfactant-free route to mesoporous silica-based adsorbents from TFT-LCD industrial waste powder for CO₂ capture", *Microporous and Mesoporous Materials* 170 (2013) 266–273.
- [3] P. B.Sarawade, J. K. Kim, A.Hilonga, D. V.Quang, H. T. Kim, "Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-basedmesoporous precipitated silica", *Ap. Sur. Sci.* 258 (2011) 955-961.
- [4] Dang Viet Quang, Pradip B. Sarawade, AskwarHilonga, Sung Dae Park, Jong-Kil Kim, HeeTaik Kim, "Facile route for preparation of silver nanoparticle-coated precipitated silica", *Applied Surface Science* 257 (2011) 4250–4256.
- [5] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, "Kaolin from DjebelDebbagh Mine, Guelma, Algeria", *J. Ap. Sci.* 2 (4) (2007) 435-440.
- [6] A. Majouli, S. A.Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, H. Loukili, M. Belhaj, "Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite", *Desalination*.277 (2011) 61-66.
- [7] S. Rakib, Thèse doctorat, "Membranes de microfiltration et l'ultrafiltration sur supports d'argile et d'arène granitique", UnivSidi Mohamed ben Abdellah,Maroc, 2000.
- [8] A. Nijmeijer, doctoral Thesis, "Hydrogen selective silica membranes for us in membrane steam reforming", UnivTwente, Netherlands, 1999.

- [9] S. Condom, Thèse de Doctorat, "Etude des mécanismes de sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration en spinelle de cobalt. Modélisation", Univ Montpellier II, France, 2004.
- [10] N. Saffaj , S. Alami Younssi , A. Albizane and *al.*, Elaboration and properties of TiO₂_ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. Separation and Purification Technology, Volume 36, 2004, Pages 107-114.
- [11] S. Rakib., M. Sghyar., M. Rafiq., A. Larbot., L. Cot., "New porous ceramics for tangential filtration". Separation and Purification Technology, 2001, 25, 385–390.
- [12] Khemakhem, S., Ben Amar, R., Ben Hassen, R., Larbot. *et al.*, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination, 2004, 167, 19–22.
- [13] T. Adrian Paul, " Etude comparée du colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface. Thèse doctorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maîtrise en génie civil, Université Laval, France. (2004).

خلاصة عامة

تطبق تقنية الأغشية في مختلف الميادين كالصيدلة والتغذية والبيولوجيا والكيميات والطب وغيرها. وهي تحل مرتبة عالية في تطبيقات معالجة المياه. فباستخدام الترشيح الميكروني (MF) و الترشيج الميكروني الدقيق (UF) أصبح من الممكن فصل الجزيئات بمختلف أصنافها الكبيرة والصغرى الحجم، بحيث تظهر المياه من الميكروبات والجراثيم.

ونظراً لترانيد أهمية الأغشية الخزفية في السنوات الأخيرة و اتساع سوق إنتاجها و استعمالها فقد هدف هذا البحث إلى تحضير و دراسة استعمال أغشية ترشيج جديدة تتميز بأقطار مسامات مناسبة لفصل الجزيئات الصغيرة مثل البروتينات.

في هذا البحث تم تحضير أغشية مركبة تتكون من طبقات متتالية. الطبقة الأولى تمثل القاعدة ولها سمك في حدود 2mm هذه القاعد أو المسند تركب عليه شريحة أو شريحتين.

مساند الأغشية تم تحضيرها انطلاقاً من مادتي الكاولان وكربونات الكالسيوم، هذه القواعد تم تحضيرها باستخدام تقنية الاستخراج، هذه التقنية مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل أحادية القناة.

أهم خصائص القواعد المحضرة مثل المسامية والبنية المجهرية والخصائص الميكانيكية تم دراستها. النتائج المحصل عليها بينت أن القواعد المحضرة والمعالجة عند 1250°C تملك خصائص جيدة حيث قدرت مساميتها بـ 50% ومتوسط قطر هذه المسامات قدر بـ حوالي 6 μm و مقاومتها الميكانيكية للضغط قدرت بـ 35Mpa.

أغشية التقنية الميكرونية تم تحضيرها من مادة الزركونيوم ZrO₂ أين تم استخدام تقنية الطرد المركزي وهي تقنية حديثة في هذا الميدان.

أغشية التقنية الميكرونية الدقيقة تم تحضيرها عن طريق تقنية الصب وهذا باستخدام نوعين من مادة سليكات الألمنيوم. النوع الأول هو مادة طبيعية تم الحصول عليها من جبال دباغ بمدينة قالمة وهي مادة الكاولان DD2، أما النوع الثاني فهو مادة تم تحضيرها مخبرياً انطلاقاً من سليكات الصوديوم و كلوريد الألمنيوم.

أهم النتائج المحصل عليها في هذه الدراسة نوجزها فيما يلي:

- 1- النسبة الحجمية للمسامية في القواعد المحضرة والمعالجة عند 1250°C قدرت بـ حوالي 50% و متوسط قطر المسامات قدر بـ حوالي 6 μm وهي قيم تعتبر جيدة.

- 2- في هذا البحث تم تحضير نوعين من الأغشية. أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية (MF) باستخدام مادة الزركونيوم و أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة (Membranes de microfiltration) باستخدام سيليكات الألمنيوم.
- 3- الأغشية تم تحضيرها باستخدام طريقتين مختلفتين وهما طريقة الصب (Coulage) و طريقة الطرد المركزي (Centrifugation) التي تعتبر تقنية حديثة لتحضير الأغشية.
- 4- متوسط قطر المسامات في شرائح التقنية الميكرونية المحضرة من ZrO_2 قدر ب $0.3\mu m$.
- 5- متوسط قطر المسامات في شرائح التقنية الميكرونية الدقيقة المحضرة من الكاولان DD2 قدر ب $50nm$ وهي نتيجة تعتبر مهمة.
- 6- الأغشية المحضرة تمتاز بتجانس جيد و خالية من الثقوب الكبيرة و ذات قوة تلاصق عالية مع القاعدة.
- 7- تمتاز الأغشية المحضرة بميزات جيدة منها سهولة التحضير و سعرها المناسب و نفاذيتها الجيدة.
- 8- تم تحضير مادة نانومترية وهي سيليكات الألمنيوم انطلاقاً من سيليكات الصوديوم و كلوريد الألمنيوم. المادة المحضرة تم استعمالها لصناعة أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة.
- 9- الأغشية المحضرة خلال هذا البحث تم تجربتها باجراء بعض التطبيقات حيث أثبتت فعاليتها وقدرتها الجيدة على إزالة الألوان و فصل بعض الأنواع من الجزيئات الصغيرة مثل البروتينات.

ملخص

في هذا البحث تم تحضير مساند (قواعد) للأغشية انطلاقاً من مواد خزفية محلية مع بعض الإضافات العضوية. المادتين الأساسيتين المستخدمتين هما الكاولان و كربونات الكالسيوم. حضرت القواعد باستخدام طريقة البثق (الاستخراج Extrusion) وهي طريقة كلاسيكية مستخدمة كثيراً. القواعد المحضرة كان لها شكل أنبوب ذو قناع واحد. ولقد أظهرت النتائج بأن القواعد المحضرة من الكاولان المضاف لها 25% وزناً من كربونات الكالسيوم والمعالجة عند 1250°C تملك مسامية جيدة تتراوح في حدود 50% ومتوسط قطر مساماتها في حدود $6\mu\text{m}$ و مقاومتها الميكانيكية تقدر ب 35Mpa .

في هذا البحث تم أيضاً تحضير نوعين من الأغشية على قواعد محضرة من الكاولان المضاف لها 25% وزناً من كربونات الكالسيوم. النوع الأول هو أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية (MF) (Membranes de microfiltration) وهذا باستخدام مادة الزركونيوم و النوع الثاني هو أغشية خاصة بالمعالجة الميكرونية الدقيقة (UF) (Membranes d'ultrafiltration) باستخدام سيليكات الألومنيوم. حضرت الأغشية باستخدام طريقتين مختلفتين وهما طريقة الصب (Coulage) و طريقة الطرد المركزي (Centrifugation) التي تعتبر تقنية حديثة لتحضير الأغشية. كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد وخالية من الثقوب الكبيرة والعيوب و ذات قوة تلاصق عالية مع القاعدة. ولقد أظهرت نتائج بعض التطبيقات التي تم اجراءها بأن الأغشية المحضرة لها قدرة جيدة على إزالة الألوان وفصل بعض الأنواع من الجزيئات الصغيرة مثل البروتينات.

الكلمات المفتاحية: كاولان، مساند، أغشية، معالجة ميكرونية، معالجة ميكرونية دقيقة

Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré et étudié des supports pour membranes à partir des matériaux céramiques locaux tels que le kaolin F2 et la calcite (CaCO_3). Ces supports ont été réalisés par extrusion. Cette technique nous a permis d'obtenir des supports tubulaires qui ont été frittés à différentes températures. Les supports qui ont été traités à 1250°C montrent de bonnes caractéristiques ; comme porosité, diamètre moyenne des pores et propriétés mécanique.

Les membranes élaborées au cours de ce travail, sont l'exemple type d'une structure composite et une superposition de couches de granulométrie et d'épaisseur différentes qui assurent une grande tenue mécanique et une faible résistance au passage du fluide.

Une membrane de microfiltration ($0.3\mu\text{m}$) est élaborée à partir de Zircone (ZrO_2) par la technique de centrifuge, sur le support de Kaolin (F2). les membranes d'ultrafiltration sont constituées d'un support macro poreux (F2) revêtu d'une première couche en Kaolin (F2) ($0.8\ \mu\text{m}$), puis un deuxième dépôt en silicate d'aluminium présente des diamètres de pores de l'ordre de($50\ \text{nm}$) par la technique de coulage.

Les résultats obtenus montrent que les membranes élaborées. Peut être utilisée dans le domaine de traitement des eaux usées, l'élimination des colorants et la séparation des protéines.

Mots clés : Kaolin, Supports, Membranes, Microfiltration, Ultrafiltration.