



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل

كلية العلوم الدقيقة و الإعلام الآلي

قسم الفيزياء

الرقم التسلسلي:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

مقدمة من طرف الطالبة

جردير رقية

بعنوان

تحضير أغشية خزفية ودراسة بعض تطبيقاتها

نوقشت يوم:

أمام لجنة المناقشة:

مشرفا

أستاذ

بوزرارة فرحات

رئيسا

أستاذة محاضرة

مجسم نبيلة

ممتحنا

أستاذة محاضرة

بولعناصر سعاد

السنة الجامعية 2020/2019

شكر و عرفان

الحمد لله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا،
والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله وصحبه

أجمعين

أتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى الأستاذ -بوزارة
فرحات- أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم
الدقيقة والاعلام الآلي جامعة جيجل لإشرافه على هذا
البحث المتواضع ومتابعته المستمرة وتوجيهاته المفيدة
كما أتوجه بالشكر الي اساتذتنا الكرام لجنة المناقشة
مجمع نبيلة و بولعناصر سعاد

كما لا أنسى كل من ساعدني من قريب أو بعيد

جردير رقية

الإهداء

إلي قدوتي في الحياة الذي أحمل اسمه بكل افتخار

أبي الغالي

إلي رفيقتي وتوأم روحي إلى رمز الحنان والعطاء

أمي العنونة

إلى اللذين ودعتهم مبكرا لكن أرواحهم لازالت ترافقني أينما ذهبت

رحمة الله عليهم

إلي رمز النوام إخوتي وأخواتي

أميرة، أسماء، عبد الرؤوف، عبد الصمد، أسامة

إلي رفيقات الدرب

إلي كل الأهل والأقارب

أهدي لكم هذا العمل.

جريدة رقية

الفهرس

1	مقدمة عامة
الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات والاعشبية	
2	1-1- الخزفيات
2	1-1-1- تعريف الخزفيات
3	1-1-2- أنواع الخزفيات
3	1-2-1- الخزفيات التقليدية
3	1-2-2- الخزفيات التقنية
3	1-3- أهم مراحل تحضير الخزفيات
4	1-4- بعض تطبيقات المواد الخزفية
5	1-2- دراسة بعض المواد الخزفية
5	1-2-1- السيليس (ثاني أكسيد السليسيوم)
5	1-1-2- الأشكال البلورية المختلفة للسيليس
9	1-2-2- بعض خواص السيليس
9	1-2-2- كربونات الكالسيوم
10	1-2-3- أكسيد الكالسيوم
12	1-2-4- ثاني أكسيد الزركونيوم
13	1-3- مخططات اتزان الأطوار
13	1-3-1- النظام SiO_2-CaO
15	1-3-2- النظام ZrO_2-SiO_2
16	1-4- الأغشبية (الشرائح)
16	1-4-1- تعريف الشرائح
17	1-4-2- تعريف الترشيح
17	1-4-3- خصائص الأغشبية
17	1-4-3-1- الخصائص الهندسية
20	1-4-4- طبيعة الأغشبية
21	1-4-5- أنواع الأغشبية
21	1-4-5-1- الأغشبية المسامية

21	I-4-5-2- الأغشية المنعدمة المسامية (الكثيفة)
21	I-4-5-3- أغشية التبادل الأيوني
21	I-4-6- مستويات الترشيح
22	I-4-7- أنواع الترشيح
22	I-4-7-1- الترشيح المماسي
22	I-4-7-2- الترشيح المباشر
23	I-4-8- بعض المقادير الميزة للأغشية
23	I-4-8-1- المسامية
23	I-4-8-2- النفاذية
24	I-4-8-3- نسبة الانتقائية (درجة التوقيف)
24	I-4-8-4- عتبة القص
24	I-4-8-5- مقاومة الغشاء
24	I-4-9- تنظيف الأغشية
25	I-4-9-1- التنظيف الكيميائي
25	I-4-9-2- التنظيف الميكانيكي
25	I-4-10- بعض تطبيقات الأغشية

الفصل الثاني: المواد الأولية والطرق التجريبية

27	II-1- المواد الأولية
27	II-1-1- رمل السيليس السيليس (ثاني أكسيد السليسيوم) (SiO_2)
28	II-1-2- كربونات الكالسيوم
28	II-1-3- ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2
28	II-2- تحضير العينات
29	II-2-1- تحضير المساند الخزفية
30	II-2-2- تحضير شرائح أكسيد الزركونيوم
31	II-3- الأجهزة المستعملة وطرق التحليل
31	II-3-1- جهاز البثق
32	II-3-2- الفرن الكهربائي

- 33.....3-3-II اختبار النفاذية
- 33..... 4-3- II اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط
- 34.....5-3-II مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS)

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- 35.....1-III دراسة المساند الخزفية
- 35.....1-1-III اختبار النفاذية
- 35.....1-1-1-III دراسة تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق ودرجة الحرارة التي تمت عندها معالجة العينات
- 38.....2-1-1-III حساب معامل النفاذية
- 40.....2-1-III اختبار المقاومة الميكانيكية
- 41.....2-III دراسة الشريحة المحضرة من مادة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2
- 41.....1-2-III بعض خواص كل من المسند والشريحة
- 42.....2-2-III اختبار النفاذية
- 44.....3-III بعض التطبيقات العملية لشرائح أكسيد الزركونيوم ZrO_2
- 44.....1-3-III توقيف بروتين ألبومين المصل البقري BSA (Bovin serum albumin)
- 48.....2-3-III دراسة توقيف بروتينات الحليب (حليب بقر طبيعي)
- 51.....3-3-III ترشيح محلول أزرق الميثيل
- 54.....الخلاصة العامة

الفصل الأول

يتناول هذا الفصل ما يلي:

- عموميات حول الخزفيات.
- التعريف ببعض المواد الخزفية وخاصة المواد الأولية المستعملة في هذا البحث.
- دراسة بعض مخططات اتزان الأطوار
- دراسة نظرية و عموميات حول الأغشية:
 - تعريف الأغشية.
 - بعض خواص الأغشية ومبدأ عملها.
 - مختلف أشكال الأغشية وأنواعها.
 - بعض تطبيقات الأغشية.

مقدمة

تعتبر صناعة الخزفيات من الصناعات التقليدية التي لها انتشار واسع واستعمالات كثيرة وهذا لتوفر المواد الأولية وسهولة الحصول عليها. تطورت صناعة الخزفيات من هوية في أوائل القرن العشرين لتأخذ منحى علمي باقتحامها المجال الصناعي، ولم تعد تقتصر على المفهوم التقليدي لتشمل عدة مجالات لاستخدامها والتي نذكر منها: منتجات بيئية تخص تصفية المياه، إنتاج المواد العازلة، المنتجات الكهربائية والمنتجات البيوكزفية و المنتجات الطبية وغيرها من الاستعمالات. وبالتالي أصبحت المواد الخزفية جزءا مهما من العلوم و التكنولوجيا وذلك لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الجيدة (ارتفاع درجة انصهارها، استقرارها الكيميائي، قوة روابطها الكيميائية...).

ومزامنة للتطور الصناعي والاقتصادي تفتت ظاهرة التلوث البيئي بشتى الأنواع، ويعد تلوث المياه بالمخلفات الصناعية والبشرية من المشاكل الأساسية التي تواجه العالم بأسره ولاسيما أن هذا التلوث في تزايد مستمر؛ لذا أصبحت معالجته والسعي لإيجاد حلول ناجحة له من المواضيع التي تشغل الباحثين، وتوجد عدة طرق لتنقية المياه منها طريقة التحفيز الضوئي باستخدام أنصاف نواقل نشطة، وكذلك تقنية الأغشية والتي تعد من التكنولوجيات الحديثة التي لها دور فعال في معالجة التلوث وبالتالي استغلال مصادر جديدة و خاصة مياه البحار و المحيطات.

I-1- الخزفيات

I-1-1- تعريف الخزفيات

الخزفيات مواد مصنعة غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية [1] وأهم ميزة تمتاز بها هي الخاصية البلاستيكية أي أنها قابلة للتشكيل [2] وهي ذات بنية كثيفة، وتتم عملية تحضير قطعة خزفية بثلاثة مراحل أساسية هي [1] :

أ: سحق المواد الأولية ومجانستها.

ب: التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلا معينا).

ج: التكتيف عن طريق المعالجة الحرارية.

I-1-2 أنواع الخزفيات

تنقسم الخزفيات إلى قسمين أساسيين وهما: الخزفيات التقليدية و الخزفيات التقنية.

I-1-2-1-1 الخزفيات التقليدية

يتم الحصول عليها عن طريق مزج الغضار أو الصلصال مع الماء لتعطي عجينة لدنة يتم تشكيلها ثم معالجتها حرارياً، وفي معظمها هي أواني للاستعمالات اليومية.

I-1-2-1-2 الخزفيات التقنية

يشمل هذا النوع من الخزفيات مركبات سيليكاتية أو مركبات أوكسيدية أو لا أوكسيدية حيث تحضر من مواد أولية مرت على بعض العمليات مثل المعالجة الكيميائية و المعالجة الحرارية...الخ.

تعتبر الخزفيات السيليكاتية من أقدم الأنواع التي صنعها الإنسان، وهي تُصنع أساساً من المواد الخام جنباً إلى جنب مع الألومينا مثل سيليكات الألومنيوم، أما الأوكسيدية فهي تتكون أساساً من أكاسيد معدنية مثل أكسيد الزركونيوم ZrO_2 و أكسيد الكالسيوم CaO ، والنوع الآخر وهو الخزفيات اللاأوكسيدية والتي تتشكل من عناصر مثل الكربون والنيتروجين و السيليكون مثل كربيد السيليكون SiC أو نيتريد الألومنيوم [3].

I-1-3-1 أهم مراحل تحضير الخزفيات

أ - تحضير ودراسة المسحوق

يعتبر مسحوق المادة الأولية أساس القطعة الخزفية، لذلك تعتبر عملية اختياره وتحضيره مهمة جداً لأن خصائص المسحوق هي التي تتحكم في نوعية القطعة النهائية [4]. وتعد عملية تحضير المسحوق مهمة جداً لان في هذه المرحلة تتحدد أبعاد وشكل الحبيبات حيث أن صغر الحبيبات يخلق مساحات تلامس كبيرة بين الحبيبات مما يؤدي إلى رفع فعالية التلييد عند ارتفاع درجة الحرارة [5]. وللحصول على مسحوق ناعم ذو حبيبات صغيرة (اقل من $1\mu m$) يتم سحق المواد الأولية ومجانستها، وتوجد عدة طرق للسحق نذكر منها: السحق الكوكبي، السحق التاكلي، السحق الاهتزازي [2].

بعد عملية التحضير تأتي مرحلة دراسة المساحيق بتقنيات مختلفة وهذا حسب الهدف من الدراسة، فقد تتركز هذه الدراسة على قياس الكثافة و أبعاد الحبيبات ونمط توزيعها و كذلك تركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية [4] أو على تغير البنية البلورية أثناء المعالجة الحرارية... الخ.

ب- الإضافات العضوية

إن الهدف من إضافة المواد العضوية هو المساعدة على ربط جزيئات المادة بعضها ببعض، كما تضاف مواد أخرى تعرف بالملدنات تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [4] والتي يجب التخلص منها قبل مرحلة التلييد.

ج- التشكيل

ونقصد به إعطاء المادة الأولية شكلا معينا، وهي عملية دقيقة لتجنب العيوب في القطعة النهائية، كون بعض العيوب لا يمكن إزالتها بعملية التلييد و من أهم طرق التشكيل نذكر: طريقة الكبس المحوري و طريقة الكبس الهيدروستاتيكي و طريقة البثق و طريقة الصب.

د- التلييد

التلييد هو آخر مرحلة في تحضير الخزفيات أين يتم فيه تحويل المادة الأولية من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وملتحمة.

I-1-4- بعض تطبيقات المواد الخزفية

تعد الخزفيات من المواد التي لها تاريخ عريق مع الحضارة الإنسانية حيث لم يحدد بدقة أول ظهور لها في العصور الماضية أين اقتصر دور الخزفيات على الأواني والأغراض التقليدية الموجه للاستعمال اليومي.

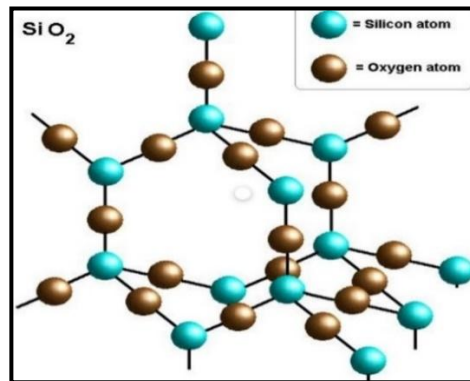
لكن في العصر الحالي أولى العلماء هذه المواد أهمية لما لها من خصائص، و لم يعد استعمال الخزفيات مقتصر على الأغراض التقليدية كأواني الطهي والطوب الحراري، وإنما أصبحت موادا رئيسية في كثير من الصناعات التكنولوجية الحديثة، ويرجع السبب في ذلك إلى استخدام هذه المواد في كثير من التطبيقات لسهولة تصنيعها و هي ذات خواص ميكانيكية وحرارية جيدة، وبسبب انخفاض معامل تمددها الحراري

استخدمت في المنتجات الكهربائية مثل أجزاء الدارات الكهربائية والمرشحات وأجهزة ضبط نسبة الوقود في محركات السيارات، والمنتجات المغناطيسية مثل المكونات الخاصة بذاكرة الحاسوب، والمنتجات النووية مثل الجدران الواقية للمفاعلات النووية، والمنتجات الميكانيكية مثل أجزاء آلة الاحتراق الداخلي للسيارات و أدوات القطع، والمنتجات الحرارية مثل العوازل الحرارية ومبطنات الأفران، والمنتجات البيولوجية مثل العظام الاصطناعية والمفاصل الصناعية وكذا الأسنان الصناعية [3].

I-2-دراسة بعض المواد الخزفية

I-2-1- السيليس (ثاني أكسيد السليسيوم)

السيليس من المركبات الأكسجينية للسليسيوم وهو من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية حيث يتحد مع العديد من العناصر بنسبة تصل 90% ويشكل معها العديد من المركبات. يملك السيليس عدة أشكال بلورية وهي صعبة الانصهار ويوجد في الطبيعة بثلاث أشكال متبلورة وهي: الكوارتز Quartz و التريديميت Tridymite و الكريستوباليت Cristobalite. كما يتواجد كذلك في أشكال غير متبلورة مثل زجاج السيليس ويوضح (الشكل I-1) البنية البلورية للسيليس.



الشكل I-1: البنية البلورية لـ SiO₂

I-1-2-1- الأشكال البلورية المختلفة للسيليس

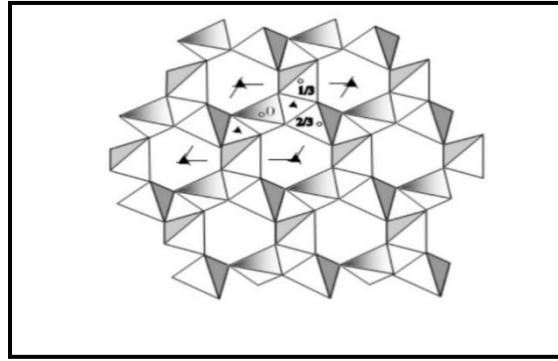
1-الكوارتز Quartz

يعد الكوارتز ثاني أكثر المعادن وفرة على القشرة الأرضية ويمكن إيجاده في جميع الصخور الرسوبية الحمضية والمتحولة، ويمتاز بمقاومة شديدة للعوامل الجوية [6،7]. ينتمي الكوارتز إلي مجموعة

السيليكات وبشكل أكثر تحديدا إلى المجموعة الفرعية، و يتم العثور عليه في نوعين من البلورات وهما:
الكوارتز α و الكوارتز β ، وهو الشكل الطبيعي للسيليس [8].

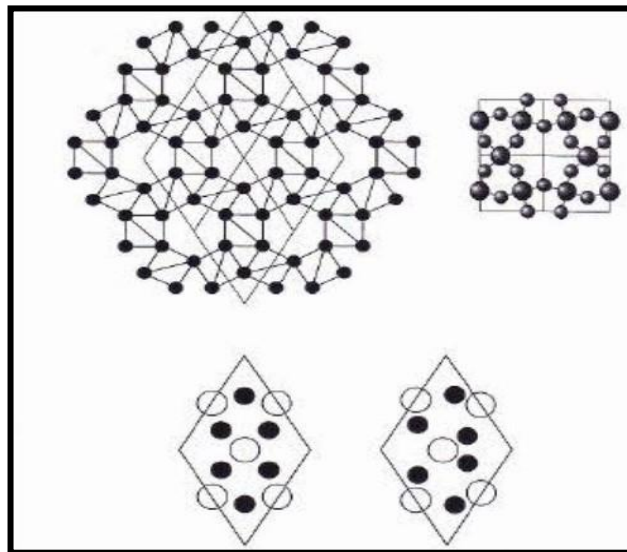
يعتبر الكوارتز α مستقرا عند درجات الحرارة الأقل من 573°C و له بنية بلورية ثلاثية متساوية الأحرف
(trapézoédrique trigonale) (الشكل-I-2) ، ثوابت الشبكة السداسية $a=4.913\text{A}$ $c=5.405\text{A}$
تحتوي هذه الخلية على ثلاث جزيئات SiO_2 [9,7] أما كتلته الحجمية فتقدر بحوالي 2.5334g/cm^3

[11,10,7].



الشكل-I-2: البنية البلورية للكوارتز α

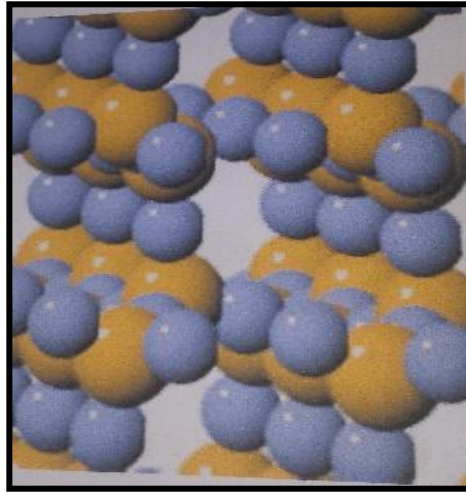
الكوارتز β هو نتيجة تحول الكوارتز α في درجة الحرارة اعلى من 573°C ، لها بنية شبه منحرف
سداسي (trapézodrique hexagonale) (الشكل-I-3)، ثوابتها $a=4.996^{\circ}\text{A}$ ، $c=5.456^{\circ}\text{A}$ تحتوي
خليتها على ثلاث جزيئات SiO_2 ، أما كتلته الحجمية فتقدر بحوالي 2.6495g/cm^3 [11,10,7].



الشكل-I-3: البنية البلورية للكوارتز β .

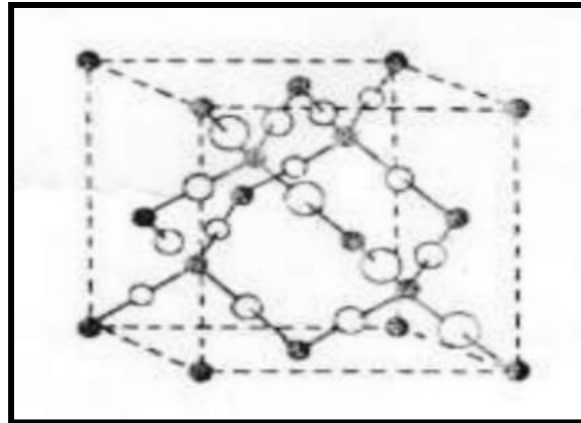
2- التريديميت Tridymite

يعد التريديميت من الأشكال النادرة و الأقل أهمية من بين أشكال السيليس، يوجد في الحمم البركانية والنيازك وله بنيتين أساسيتين هما: التريديميت α والتريديميت β [9]. يملك التريديميت α بنية بلورية معينة مستقيمة (Orthorhombic)، ثوابت شبكتها $a=9.9^\circ A$ ، $b=17.1^\circ A$ ، $c=16.3^\circ A$ (الشكل I-4) حيث نلاحظ ان $b=a\sqrt{3}$ وهذا ما يؤكد أن خلية الشبكة البلورية بالتقريب شبكة سداسية، و التريديميت α مستقر في درجات الحرارة المنخفضة وله كتلته حجمية تقدر بحوالي $2.26g/cm^3$ [11.9.7].



الشكل I-4: بنية التريديميت α [9].

بالنسبة للتريديميت β فهو مستقر في المجال $870^\circ C - 1470^\circ C$ و يملك بنية سداسية (Hexagonal) (الشكل I-5)، ثوابت شبكتها $a=5.04^\circ A$ ، $c=8.24^\circ A$ والخلية فيها تحتوي على أربع جزيئات SiO_2



[10,7].

الشكل I-5: البنية البلورية ل التريديميت β [12]

3- الكريستوباليت Cristobalite

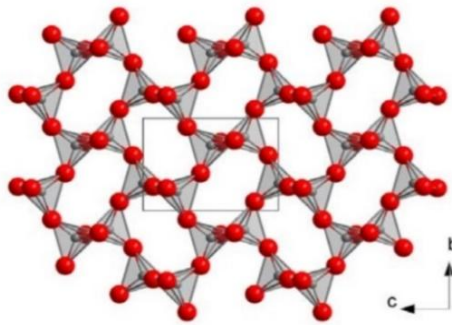
يوجد الكريستوباليت في الطبيعة في بعض الحمم البركانية و هو الشكل الثابت للسيليس في المجال

الحراري التالي $1470^{\circ}\text{C} - 1713^{\circ}\text{C}$ [9,7].

الكريستوباليت α يمتلك بنية رباعية (quadratique)(الشكل I-6)، ثوابت شبكتها $a=4,969$ ، $b=6,925$

و خليتها تحتوي على أربع جزيئات من SiO_2 وكتلته الحجمية تقدر بحوالي 2.333g/cm^3

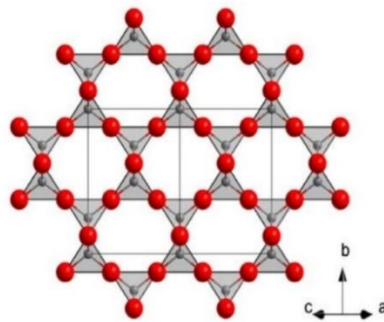
[11,10,7].



الشكل I-6: بنية الكريستوباليت α [10]

الكريستوباليت β يمتلك بنية مكعبة (cubique) (الشكل I-7) قريبة من بنية الماس حيث يأخذ السيليسيوم

نفس المواضع التي يحتلها الكربون في الماس وبمسافات متساوية بين السيليس والأكسجين [10,9,7].



الشكل I-7: بنية الكريستوباليت β [10]

I-2-1-2- بعض خواص السيليس

• الخواص الفيزيائية

المسامية: هذا العامل مهم جدا في تفاعل السليكا، كلما زادت المسامية والتوزيع المتجانس زادت إمكانية الوصول إلى silanols [10].

الصلابة: يملك السيليس صلابة كبيرة تقاوم التشوه وله قدرة على مقاومة التآكل.

• الخواص الكهربائية

مثل العديد من العوازل فإنه لا يتوافق تماما مع قانون أوم ، يقدر عرض الشريط الممنوع بحوالي 8.9 فولت و هو أصل الطبيعة العازلة ل SiO₂ [10].

• الخواص الكيميائية

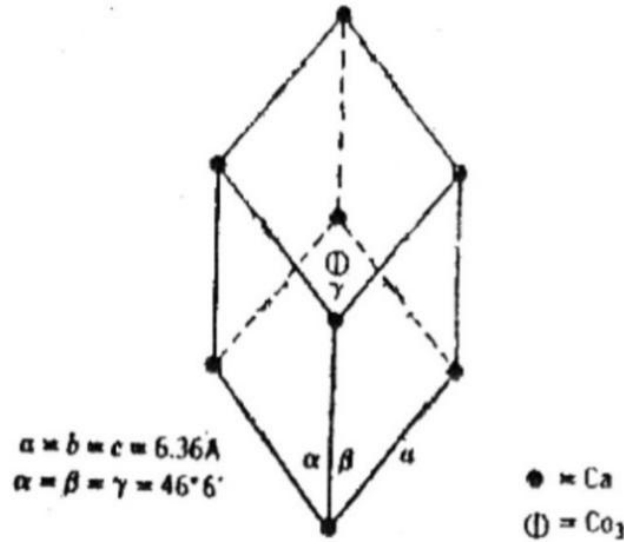
الشكل البلوري لثاني أكسيد السليسيوم في درجة حرارة الغرفة هو الكوارتز α وهو عبارة عن هيكل متعدد الأشكال من السليكا.

I-2-2- كربونات الكالسيوم

توجد كربونات الكالسيوم في الطبيعة على شكل صخور وهي منتشرة بكثرة في معظم أنحاء العالم، يكون لونها أبيضاً في الحالة النقية و صيغتها الكيميائية هي CaCO₃، وكتلتها المولية (M=100.1g/mol) ،كتلتها الحجمية النظرية 2.71g/cm³. درجة نقاوة CaCO₃ الطبيعية عالية جداً، حيث تفوق درجة نقاوتها أحيانا 98% [13]. تلعب كربونات الكالسيوم دوراً أساسياً في تحضير المساند الخزفية، حيث تساعد على تحسين أو توليد السامية [14].

• خصائصها الفيزيائية

بنية كربونات الكالسيوم هي بنية ثلاثية متساوية الأحرف (الشكل I-8)، حيث تتوزع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح وجزيئات CO₃ بمركزه كما يبينه الشكل I-8.



الشكل 8-I: بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [13]

• خصائصها الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية جيدة، حيث تقدر صلابتها ما بين 80 و 190 MN/m^2 ولها معامل تمدد ضئيل جدا إذ يقدر بحوالي $5 \cdot 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$ ، أما معامل يونغ فيتراوح بين $2.2 \cdot 10^4$ و $8.48 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ [13].

• خصائصها الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا لذلك يستعمل فيزيائيا أكثر منه كيميائيا، من أهم خصائصها تفككها في درجات الحرارة المرتفعة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:



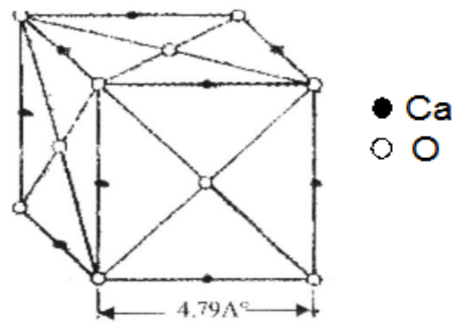
3-2-I أكسيد الكالسيوم

هو عبارة عن مسحوق أبيض يستخلص من كربونات الكالسيوم بعد عملية كلستنتها. يستعمل أكسيد الكالسيوم في عدد من الصناعات من بينها صناعة الإسمنت، صناعة الزجاج، صناعة الذهب، صناعة النحاس.....

يعتبر الكلس CaO مادة غير مستقرة كيميائياً حيث يتفاعل بسهولة مع الماء ويعطي ماءات الكالسيوم [13].

• الخصائص الفيزيائية

إن بلورة الكلس عبارة عن شبكتين مكعبتين ممركتزا الوجوه متداخلتين إحداهما للكالسيوم والأخرى للأوكسجين (الشكل I-9)، بضم كل ذرة أوكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC) [13].



الشكل I-9: الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [13]

• الخصائص الميكانيكية

تتراوح صلادته ما بين 2 و 3 على سلم موهس، معامل تمدده ضئيل جداً بحيث يقدر بحوالي $1.38 \cdot 10^{-7} \text{m}/^\circ\text{C}$ وهذا في درجات الحرارة المحصورة بين $T=0^\circ\text{C}$ و $T=1700^\circ\text{C}$ ويملك درجة انصهار عالية جداً $T(f)=2625^\circ\text{C}$ [5, 10].

• الخصائص الكيميائية

إن أهم خاصية يمتاز بها أوكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، فعند إضافة الماء له فإنه يعطي ماءات الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة التالية:



$$\Delta E = 16 \text{ cal/mol}$$

يكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة منه، بنيته سداسية بالإضافة إلى تفاعله مع الأحماض قوية كانت أم ضعيفة [5].

I-2-4- ثاني أكسيد الزركونيوم

يوجد في الطبيعة على شكل بلورات من سيليكات الزيركونيا $ZrSiO_4$ والذي يتم إرجاعها للحصول على أكسيد الزركونيوم ويعود أصل كلمة الزركونيوم إلى Zargon (ذهبي اللون) الذي اشتق من كلمتين فارسيتين Zar (ذهب) gun (لون) وتم اكتشاف أكسيد الزركون من قبل الكيميائي الألماني **MartinHeinrich Kalproth** عام 1789، يستخدم في الطب وفي مواد التجميل كمزيل للرائحة ومثبت للصبغات وكمادة حرارية، ويستخدم كذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية وأنواع خاصة من الزجاج [3].

هو مسحوق أبيض نقي نسبيا تبلغ نقاوته حوالي 80% وزنا، كما يتواجد أيضا على شكل $ZrSiO_4$ بنقاوة عالية تقدر بحوالي 98% [15].

• الخصائص الفيزيائية

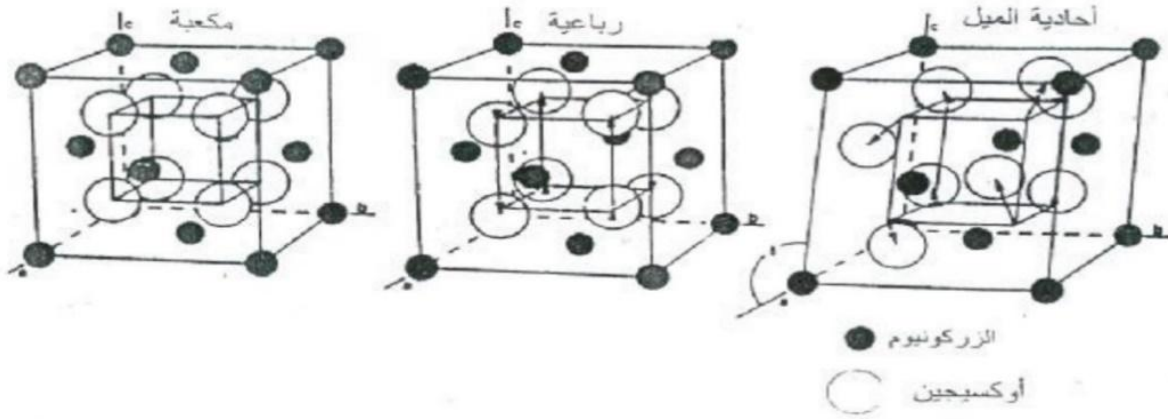
البنية البلورية:

أكسيد الزركونيوم له بنية بلورية أحادية الميل عند درجة الحرارة العادية، ويتميز بتحولاته التآصلية حيث يمكنه اخذ ثلاثة أشكال بلورية ممثلة فيما يلي (الشكل I-10) [16,17,18]:

بنية أحادية الميل: عند درجة الحرارة $T < 1190^\circ C$.

بنية رباعية: عند درجة حرارة $1190^\circ C < T < 2370^\circ C$.

بنية مكعبة: عند درجة الحرارة $T > 2370^\circ C$.



الشكل I-10: البنية البلورية لثاني أكسيد الزركونيوم [15].

يكون التحول من البنية الرباعية إلى البنية الأحادية الميل أثناء التبريد مصحوبا بزيادة في الحجم تتراوح بين 5% و 9% ، هذا التحول لا يتم عند نفس درجة الحرارة أثناء التبريد والتسخين حيث يتم بين (1000 - 1170°C) أثناء التسخين، بينما يبدأ أثناء التبريد عند 1000°C لينتهي عند 700°C [3,15] مما يؤدي إلي إجهادات داخلية تؤثر بصورة كبيرة على الخصائص الميكانيكية [18]، ويمكننا ملاحظة ما يلي:

- عدم الحفاظ على البنية الرباعية في درجة حرارة الغرفة.
- يحدث أثناء التحول من الطور الأحادي الميل إلى الطور الرباعي تقلص في الحجم أثناء التسخين، وزيادة في مرحلة التبريد مما يؤدي إلى تدهور الخزفيات.
- نسبة الطور الرباعي ليست نفسها في حالة التبريد والتسخين

I-3-3-مخططات اتزان الأطوار

I-3-1- النظام SiO₂-CaO

يتميز هذا النظام بوجود أربعة أطوار وسيطيه بينها ثلاثة مستقرة حتى عند درجات الحرارة العالية (الشكل I-11)

• **الولسطانيت (المتاسلكات)**

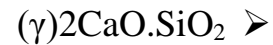
صيغته الكيميائية $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% وزنا لكل من المركبين CaO و SiO_2 عند درجات الحرارة 1544°C ، يتبلور في بنية ثلاثية الميل [20,19]

• **الرنكيت (السييسكيسليكات)**

صيغته الكيميائية $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ، ينتج هذا الطور عن تحول بيرتكتيكي عند درجة الحرارة 1464°C للتركيبية (سائل + $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) المتكون من نسبة مولية لأكسيد السيليسيوم تساوي 40% [20,19].

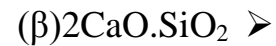
• **الأرثوسيليكات (ثاني كلس السيليكات)**

صيغته الكيميائية $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ، يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 2130°C يتبلور الأرثوسيليكات في أربعة أشكال مميز من بينها طور واحد مستقر عند درجات الحرارة العادية [20,19].

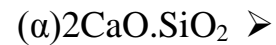


هو الطور الوحيد المستقر وهذا عند درجات الحرارة العادية، كثافته تقدر بحوالي 2.97 g/cm^3 أبعاده خلتيه الأولية هي:

$$a = 5.06\text{Å}, b = 11.28\text{Å}, c = 6.68\text{Å}$$



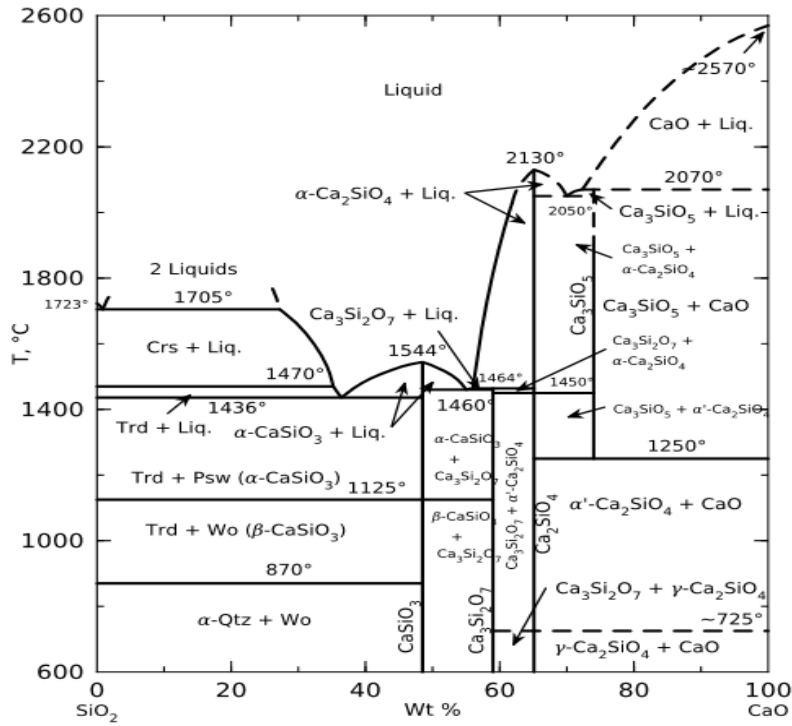
هذا الشكل غير مستقر عند درجات الحرارة العادية لكن يمكن أن يكون مستقرا جزئيا بإضافة مثبت مثل Ba_2O_3 بنيته أحادية الميل، كثافته 3.28 g/cm^3 .



هذا الشكل مستقر عند درجات الحرارة العالية، بنيته البلورية سداسية، كثافته 3.04 g/cm^3 ، كما يمكن أن يوجد هذا الشكل عند درجات حرارة منخفضة في حالة شبه مستقرة بوجود شوائب.

• ثلاثي كلس السيليكات

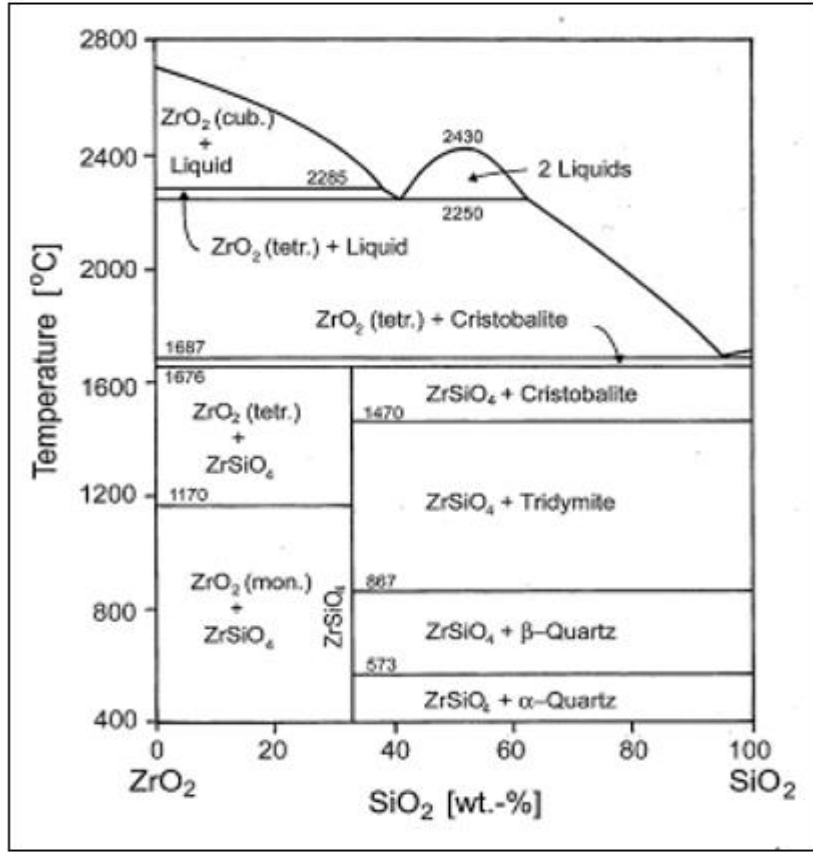
صيغته الكيميائية $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. يتشكل هذا الطور نتيجة تحول بيريتكتيكي للتركيبية سائل زائد صلب بتركيز يقدر بحوالي % 25 من SiO_2 عند درجة الحرارة 2070C° يبقى هذا الطور مستقرا حتى درجة الحرارة 1250C° ليتحول تحولا أوتكتيكي لينتج أكسيد الكالسيوم وثاني كلس السيليكات [19 ، 20].



الشكل I-11 : مخطط التوازن لنظام $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ [21]

I-3-2- النظام $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

يوجد في النظام $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (الشكل I-12) مركبا واحد مستقرا وهو (ZrSiO_4) حيث يتحلل في درجة الحرارة $1675\text{C}^\circ \pm 10\text{C}^\circ$ لإعطاء الزركونيا ZrO_2 و السيليكيا، ويمكن رفع درجة حرارة التحلل إلي 1775C° عن طريق إضافة الشوائب.

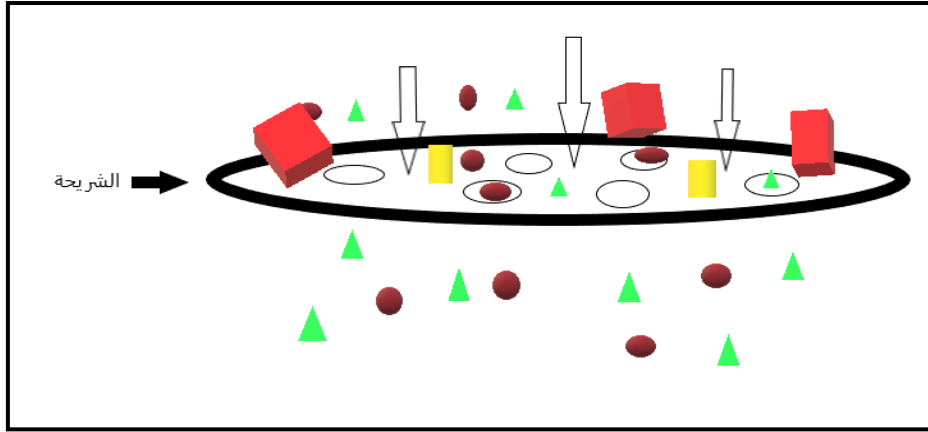


الشكل I-12: مخطط التوازن لنظام ZrO_2-SiO_2 [22].

I-4-الأغشية (الشرايح)

I-4-1- تعريف الشرايح

الشريحة هي سطح مادي رقيق جدا (ذات سمك ضعيف من رتبة أجزاء المليمتر) (الشكل I-13). يمكن أن تكون على شكل طبقة بيولوجية أو على شكل طبقة محضرة من مادة عضوية أو غير عضوية (معدنية أو خزفية). تعمل الشريحة على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة. نعني بهذا إذا ورد سائل على سطح الطبقة و فيه أصناف مختلفة من الجزيئات فان صنفا أو عدة أصناف من الجزيئات يتم إيقافها ونوع أو أنواع أخرى تمر عبر الشريحة [5]. تتميز الأغشية بشكل أساسي بميزتين أساسيتين وهما متوسط قطر المسامات و عتبة القص.



الشكل I-13: رسم توضيحي لشريحة

I-4-2 تعريف الترشيح

الترشيح أو التصفية (filtration) هي عملية ميكانيكية أو فيزيائية تستخدم لفصل المواد الصلبة الدقيقة أو المنحلة في السائل وذلك بوضع غشاء مسامي يسمح للسائل بالتدفق والمرور خلال مسام الغشاء ويمنع مرور المواد الصلبة [5]. يعتمد الترشيح على عدة عوامل نذكر منها نسبة المسامات وقطرها و سمك الغشاء و آليات الترشيح.

I-4-3 خصائص الأغشية

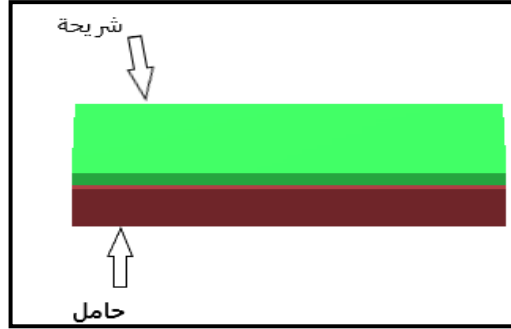
I-4-3-1- الخصائص الهندسية

الشريحة تحتاج إلى دعامة (مسند أو حامل) وتأخذ هذه الدعامة عدة أشكال مما يمنح الشرائح أشكالاً متعددة وهي:

أ- الأغشية المستوية

يعد هذا النوع من أبسط الأشكال وقد يتكون من طبقة واحدة أو من عدة طبقات رقيقة (الشكل I-14).

هذا النوع من الأغشية لديه حجماً ممتداً منخفضاً [23].

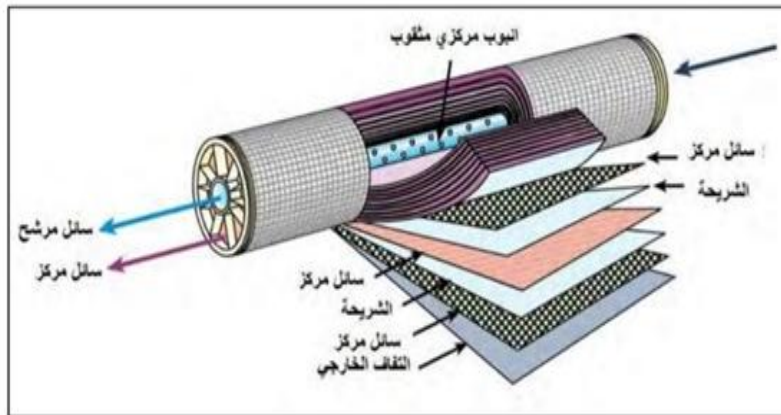


الشكل I-14 - شريحة ذات شكل مستوي

ب- الأغشية الحلزونية

عبارة عن طبقات رقيقة مستوية يتم لفها حول أنبوب به فتحات تسمح بنفاذ المادة المرشحة [4]

(الشكل I-15).



الشكل I-15 - شريحة ذات شكل حلزوني [5]

ت- الأغشية الأنبوبية

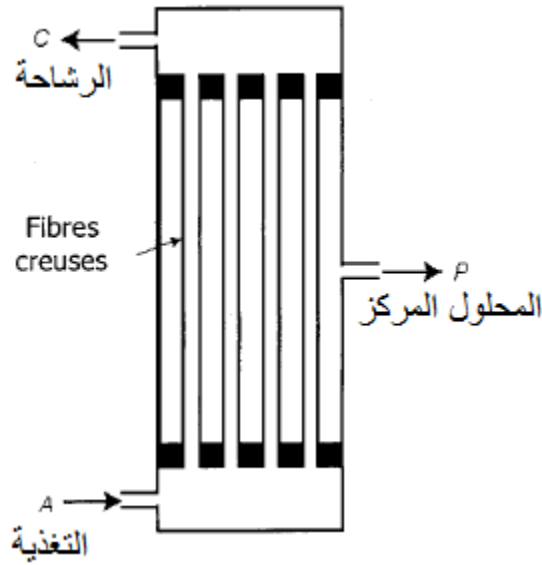
تتكون من حامل أنبوبي مسامي نفوذ وضعت عليه طبقة (أو طبقات) نصف نفوذه (الشكل I-16). الحامل الأنبوبي قد يكون أحادي القناة أو متعدد القنوات [4]. أبعاد الأنبوب تتناسب طرديا مع استهلاك الطاقة والكلفة الإنتاجية.



الشكل I-16- شرائح ذات شكل أنبوبي

ث- الأغشية الليفية

هي عبارة عن مجموعة من الأنابيب (الشكل I-17) لها قطر صغير يتراوح بين 50 و 1000µm والداخلي بين 25 و 800µm [4]. تحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية، وفي غالبيتها هي مرشحات غير متناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة بحيث يتدفق السائل المرشح من داخل إلى خارج الأنبوب أو العكس [24] و هذا النوع من الأغشية منخفض التكلفة.



الشكل I-17- المرشحات اللبيفية

I-4-4-1 طبيعة الأغشية

1- الأغشية العضوية

تتشكل أساساً من البوليمير وتتميز ببنية غير متجانسة وتستخدم على نطاق واسع في محطات تحلية مياه البحر [25].

2- الأغشية اللاعضوية

تصنع من مواد غير عضوية مثل السيراميك، وتتكون من دعامة يوضع عليه غشاء أو عدة أغشية. وهي تمتاز بعمر أطول بكثير من عمر الأغشية العضوية ومقاومة درجات الحرارة العالية ومقاومة كيميائية جيدة، مما يجعلها قابلة للاستخدام الصناعي والمجال البيئي ولكن تكلفتها العالية هي التي تحد من انتشارها.

3- الأغشية الهجينة

تتكون هذه الأغشية من مواد عضوية وأخرى غير عضوية وهي تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية هامة منها الانتقائية العالية والتدفق الكبير.

I-4-5- أنواع الأغشية

I-4-5-1- الأغشية المسامية

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

وتصنف أنماط الترشيح بواسطة الشرائح المسامية حسب قطر هذه المسامات إلى ما يلي [4]:

-شرائح التنقية الميكرونية (MF) Microfiltration قطر المسامات $10\mu\text{m} \geq \Phi \geq 0.1$

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

- شرائح التنقية النانو مترية. Nano filtration (NF) قطر المسامات : Φ من رتبة النانومتر [4]

I-4-5-2- الأغشية المنعدمة المسامية (الكثيفة)

يتطلب استخدام هذا النوع من الأغشية تطبيق ضغط مرتفع مقارنة مع الاغشية المسامية وذلك راجع لخلو الغشاء من المسامات ما عدا فراغات البنية البلورية. تحضر هذه الشرائح غالبا من مواد عضوية وتمتاز بدرجة انتقاء عالية ونفاذية ضعيفة، و آلية الفصل فيها تعتمد على آلية الانتشار [5].

I-4-5-3-أغشية التبادل الأيوني

وهي نوع خاص من الأغشية الكثيفة و تحضر غالبا من مواد عضوية و نفاذيتها لصد الأيونات عالية ومنخفضة بالنسبة للماء. تتم عملية الفصل في هذا النوع من الأغشية تحت تأثير قوة فرق الجهد الكهربائي [4].

I-4-6 مستويات الترشيح

توجد عدة مستويات للترشيح وقد تم تصنيفها الى عدة اقسام وهي:

1- المرشحات الميكرونية

2- المرشحات الميكرونية الدقيقة

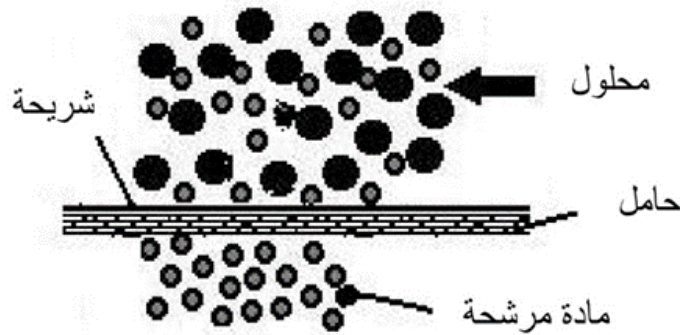
3- أغشية الترشيح النانومتري

4- أغشية الأسبوز العكسي

I-7-4-أنواع الترشيح

I-7-4-1-الترشيح المماسي

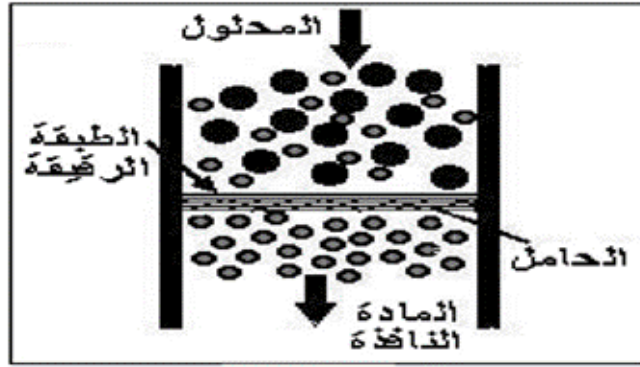
في هذا النوع من الترشيح يجري السائل على سطح الغشاء بشكل مماسي (الشكل I-18) وبفعل الضغط المطبق يعبر جزء من السائل الغشاء يستخدم هذا النوع من الترشيح كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة والتنقية النانومترية والتناضح العكسي. الجريان المماسي للسائل يمنع تراكم المادة على سطح الشريحة ويقلل من خطر انسداد مساماتها وبالتالي يساعد على الحفاظ على مردود المرشح ويزيد من مدة استعماله [26].



الشكل I-19: نموذج توضيحي لنمط الترشيح المماسي [26]

I-7-4-2-الترشيح المباشر

هذا النوع من الترشيح هو ترشيح تقليدي ويرد فيه السائل بشكل عمودي على الشريحة (الشكل I-19) مرافق لتطبيق الضغط تتراكم الجزيئات على سطح الشريحة مما يعيق عملية الترشيح وتتنخفض نسبة النفاذية، هذا النوع من الترشيح يحتاج لتنظيف دائم مما يجعله محدود الاستعمال في المجال الصناعي، بينما بقي استخدامه واسعا في المخابر لبساطة تجهيزاته.



الشكل I-18: نموذج توضيحي لطريقة الفصل المباشر

I-4-8- بعض المقادير المميزة للأغشية

I-4-8-1- المسامية

تتم دراسة المسامية عن طريق جهاز قياس المسامات الزئبقي (Prosimètre à mercure) والذي يقوم بقياس المسامية وقطر المسامات المفتوحة في العينة. يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على الميزة الأساسية للزئبق وهي عدم تبليل المواد التي يلامسها. يتم الحصول على المعلومات الخاصة بالعينة مثل المسامية وقطر المسامات ونمط توزيعها من الحاسوب الموصول بالجهاز.

I-4-8-2- النفاذية

النفاذية هي خاصية من خصائص الأغشية وهي دليل على قدرة السوائل (أو الغازات) على التدفق خلال الغشاء (المرشح). نحصل عمليا على النفاذية بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة.

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

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

$$\varphi = \frac{Q}{S}$$

وبالتعويض نجد:

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

يعبر عمليا عن نفاذية شريحة ب معامل K يسمى معامل النفاذية. حيث K هو ميل المستقيم الممثل للدالة.

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

3-8-4-I- نسبة الانتقائية (درجة التوقيف)

تعرف انتقائية غشاء بالنسبة لعنصر ما على أساس كمية المادة (أملاح، جزيئات ماكرونية، حبيبات...) التي تم ايقافها (لم تمر عبر الغشاء) و هي تعرف بالمعامل T_R (La sélectivité: appelé aussi taux de rétention)

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

C_0 : التركيز الابتدائي للمحلول

C_P : تركيز المحلول النافذ عبر الغشاء

4-8-4-I- عتبة القص

أو ما يعرف بالكتلة المولية لأقل مكون (جزيئي) تم توقيفه بنسبة لا تقل عن 95%. و هي تقاس بوحدة

الدالتون [24] $Da=1g/mol$

5-8-4-I- مقاومة الغشاء

مقاومة الغشاء هي مقلوب النفاذية و يعطى بالعلاقة

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{s\Delta p}{V_p}$$

9-4-I- تنظيف الأغشية

عملية تنظيف الأغشية أساسية للحصول على نتائج جيدة، و في الغالب لا تستعيد الأغشية الخصائص الأولية كاملة بعد عدة استعمالات، ولكن إذا نظفت بصورة منتظمة وبشكل جيد عند كل استعمال وجد أن خواصها مطابقة للخواص الأولية إلى حد كبير. و توجد عدة طرق لتنظيف الأغشية منها التنظيف الكيميائي والتنظيف الميكانيكي.

1-9-4-I- التنظيف الكيميائي

تعتمد عملية التنظيف الكيميائي على مرحلتين: مرحلة يستعمل فيها حمض ومرحلة يستعمل فيها أساس وتكون المراحل مفصولة بمراحل تنظيف بالماء المقطر و بشكل عام كل نوع من الأغشية له طريقة مناسبة.

تتيح عمليات التنظيف الحمضية إزالة الكاتيونات وتجنب تكوين الهيدروكسيدات الغير قابلة للذوبان والتي تشكل رواسب على سطح الغشاء عندما تترسب و يكون من الصعب تنظيفها بعد ذلك. وتهدف مراحل التنظيف القلوية لتحليل المواد العضوية و البيولوجية وغالبا ما يتم استخدامها مع التركيبات التي يوجد فيها الكلور والمواد الحافظة للتوتر السطحي من أجل القضاء تماما على عوامل الانسداد.

I-4-9-2- التنظيف الميكانيكي

يتم استخدام الطاقة الميكانيكية لفتح مسامات الأغشية، يسهل تنظيف الغشاء عن طريق الغسيل العكسي بشكل دوري وهي التقنية الأكثر استخداما. إن الحقن المستمر للماء والهواء بتطبيق ضغط عالي يسمح بالتالي بإزالة المادة المترسبة على سطح الغشاء.

I-4-10- بعض تطبيقات الأغشية

على الرغم من أن الأغشية معروفة لفترة طويلة جدا إلا أن تقنية الفصل بالأغشية اتبعت تطورا صناعيا سريعا وحديثا للغاية منذ السبعينيات، تعتبر تقنية الاغشية الرقيقة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطور مجال معالجة المياه لأنها أساس الترشيح الفائق والترشيح الدقيق وهي مشابهة للمرشحات ذات أساس من البوليمير. [27]

ولقلة سمك هذه الاغشية وسهولة تشققها ترسب على مواد أخرى تستخدم كقواعد وبالتحديد الاغشية التي لها حوامل من السيراميك لما لها من خصائص عالية ولكل مجال نوع خاص من الترشيح وهذا ما يمثله الجدول I-1 .

الجدول I-1: بعض مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الأغشية [4]

نوع الترشيح	ميدان التطبيق	المجال
MF	معالجة مياه المجاري	البيئة
UF	إزالة اللون من المياه	
UF	معالجة مياه المدابغ	
UF	فصل الغرويات	
MF	تركيز عصير الفواكه	التغذية
UF	تركيز بعض منتجات الحليب	
UF	التخلص من الليبيدات	
MF	فصل الزيوت	
NF	فصل وزيادة تركيز البروتينات	
MF	تركيز السكريات	
OI	تحلية مياه البحر	
MF	التخلص من البكتيريا	الطب والصيدلة
UF	الرفع من تركيز المضادات الحيوية	
UF	التخلص من الفيروسات	
UF	ماء عالي النقاوة يستخدم في الالكترونك الدقيقة	الصناعة
NF	فصل المعادن السامة	
UF	فصل الماء عن المواد النفطية	

الفصل الثاني

يتناول هذا الفصل ما يلي:

- تحليل المواد الأولية المستعملة.
- الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينات.
- الأجهزة المستعملة وطرق التحليل.

1-II المواد الأولية

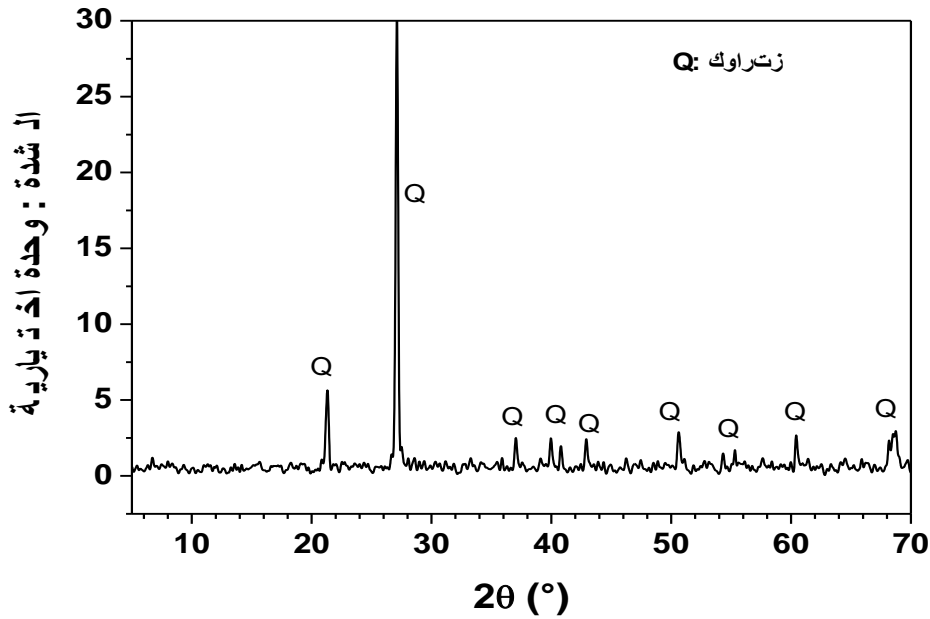
1-1-II رمل السيليس السيليس (ثاني أكسيد السليسيوم) (SiO_2)

استخدم رمل السيليس SiO_2 (أو رمل الكوارتز) كمادة أولية أساسية لتحضير المساند (القواعد) الخزفية. هذه المادة تم الحصول عليها من مصنع الخزف بمدينة الميلية (ولاية جيجل).

يوضح الجدول (1-II) نتائج التحليل الكيميائي لمادة رمل الكوارتز حيث نلاحظ وجود نسبة ضئيلة من الشوائب لا تتعدى قيمتها 3% وهذا يدل على نقاوة المادة. كما يوضح الشكل (1-II) طيف انعراج الأشعة السينية لعينة من الرمل وكما يبينه المخطط فجميع خطوط الانعراج تابعة للسيليس (SiO_2) المتبلور على شكل كوارتز، لذلك يطلق على هذه المادة اسم رمل الكوارتز.

الجدول(1-II): التركيب الكيميائي لرمل الكوارتز (SiO_2).

الأكسيد	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO
النسب الوزنية	97.6	0.83	0.30	0.60	0.50	0.10	0.04	0.01



الشكل (1-II): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الرمل السيليسي (بطاقة رقم: 1045-46).

II-1-2 كربونات الكالسيوم

توجد كربونات الكالسيوم في الطبيعة على شكل صخور وهي منتشرة بكثرة في معظم انحاء العالم وفي الجزائر خاصة.

صيغتها الكيميائية CaCO_3 ، يكون لونها ابيض في حالتها النقية وكتلتها المولية تقدر ب $M=100.1\text{g/mol}$ ، كتلتها الحجمية النظرية 2.71g/cm^3 .

كربونات الكالسيوم المستخدمة في هذا البحث تم الحصول عليها من ضواحي مدينة قسنطينة (محجرة بنوارة بمدينة الخروب) وهي مادة عالية النقاوة، حيث تصل درجة نقاوتها الى 98% [13]. تلعب هذه المادة دورا أساسيا في تحضير المساند الخزفية، حيث أن إضافة كمية منها إلى مادة رمل السيليس سمح لنا بالحصول على مساند مسامية بعد المعالجة الحرارية [4].

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا، و لذلك فهو يستعمل فيزيائيا أكثر منه كيميائيا، من أهم خصائصها تفككها في درجات الحرارة المرتفعة لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:

**II-1-3 ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2**

مادة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 المستخدمة في هذا البحث هي مادة مخبرية.

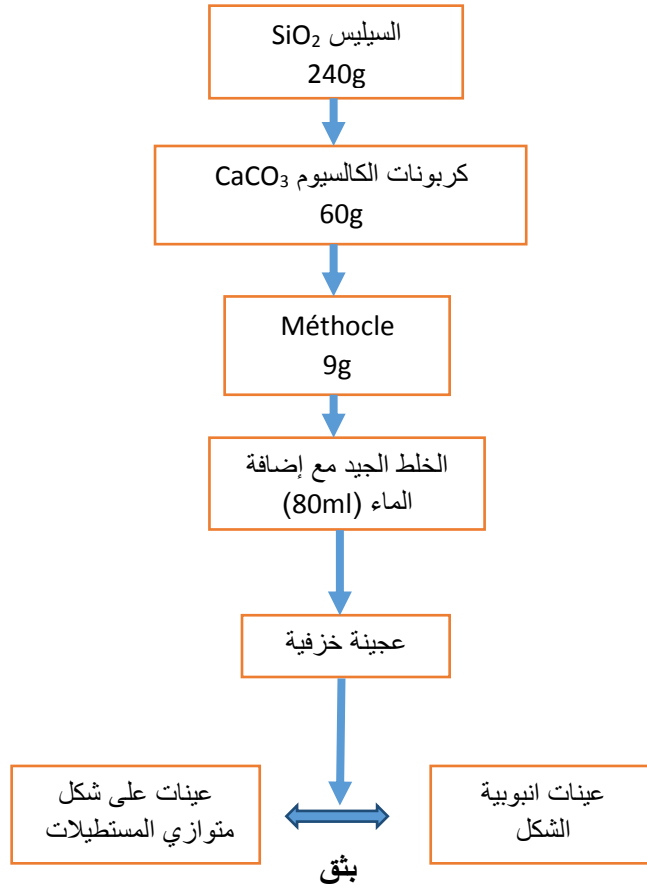
II-2 تحضير العينات

تم تحضير المساند (القواعد) باستخدام مادة رمل السيليس SiO_2 و مادة كربونات الكالسيوم CaCO_3 وقد تم اختيار هذين المادتين بالاعتماد على بحوث سابقة، أما الأغشية فتم تحضيرها باستخدام مادة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 .

II-2-1- تحضير المساند الخزفية

اخترنا السيليس كمادة أساسية لتحضير الخزفيات لتوفره محليا مع إضافة كربونات الكالسيوم بنسبة محددة وكذلك إضافة بعض المواد العضوية بنسب محددة لتحسين خواص المرونة وجعل العجينة قابلة للتشكيل. تحضير المساند تم باستخدام تقنية تعرف باسم تقنية الإستخراج أو البثق، سمحت لنا هذه التقنية بتحضير عينات أنبوبية الشكل أحادية القناة و أخرى على شكل متوازي المستطيلات هذه الأخيرة تم استخدامها في دراسة الخصائص الميكانيكية.

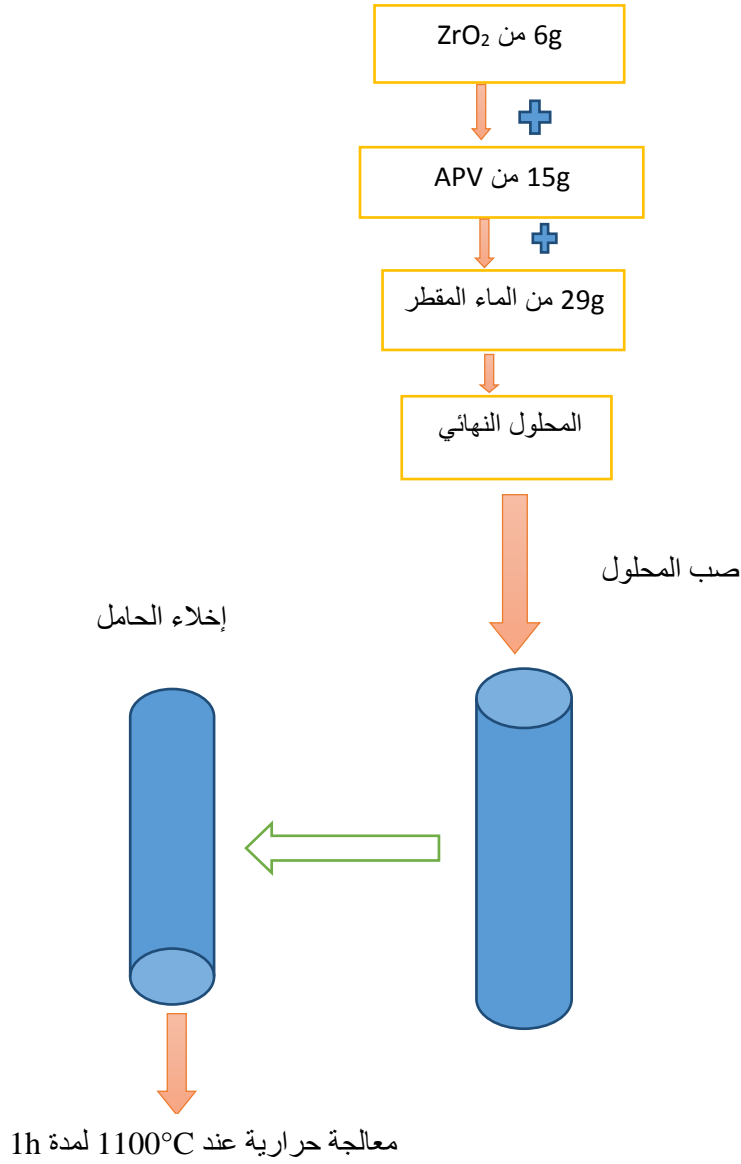
لتحضير العينات تم أتباع البروتوكول التالي: نأخذ 240g من السيليس تم نقوم بخلطها مع 60g من كربونات الكالسيوم و9g من مادة Méthocele (مادة عضوية) ثم نضيف كمية من الماء مع الاستمرار في عملية الخلط حتى نتحصل على عجينة قابلة للتشكيل. توضع العجينة بعدها في كيس بلاستيكي ويغلق جيدا و تترك لفترة زمنية كي ينتشر الماء في العجينة، وبعدها نقوم بتحضير العينات باستخدام تقنية البثق عن طريق جهاز خاص. بعد خروج العينات يتم وضعها على أسطوانات من الألمنيوم تتحرك حركة دائرية مما يسمح للأنابيب بان تجف بشكل متجانس وهذا لمدة 12 ساعة على الأقل وبعد عملية التجفيف تتم المعالجة الحرارية للعينات في درجات حرارة مختلفة (1450°C - 1400°C - 1350°C - 1300°C). يلخص (الشكل II-2) أهم الخطوات المتبعة في عملية التحضير.



الشكل II - 2: مراحل تحضير المساند (القواعد)

II-2-2-تحضير شرائح أكسيد الزركونيوم

- يلخص الشكل II -3 اهم الخطوات المتبعة لتحضير الشرائح والتي مرت عبر المراحل التالية:
- نقوم بمزج 12g من محلول APV (alcohol Poly vinyl) المحضر سلفا مع 88ml من الماء المقطر ثم القيام بالخلط الجيد حتى تتفكك كليا حبيبات APV و نتحصل على مادة لزجة.
 - نقوم بمزج 12% وزنا من مسحوق مادة ZrO_2 مع 15% وزنا من محلول APV و 60% وزنا من الماء المقطر ثم نقوم بعملية الخلط .
 - نقوم بصب المحلول المتحصل عليه سابقا داخل المساند الأنبوبية و نتركه لحوالي 30 ثانية ثم يتم إفراغ الأنبوب و يتم تركه يجف لمدة يوم كامل.
 - بعد مرحلة التجفيف يتم معالجة العينات في درجة حرارة $1100^{\circ}C$.



الشكل II-3: رسم تخطيطي للمراحل المتبعة في تحضير شرائح الزركونيوم

II-3- الأجهزة المستعملة وطرق التحليل

II-3-1- جهاز البثق

تم تحضير المساند باستعمال جهاز الاستخراج الموضح في (الشكل II-4)



الشكل II-4: صورة جهاز الاستخراج

II -3-2- الفرن الكهربائي

لتبيد العينات قمنا باستعمال فرن من نوع Nabertherm تصل درجة حرارته القصوى إلى 1500°C)
الشكل II-5).



الشكل II-5: صورة للفرن المستعمل

II-3-3-اختبار النفاذية

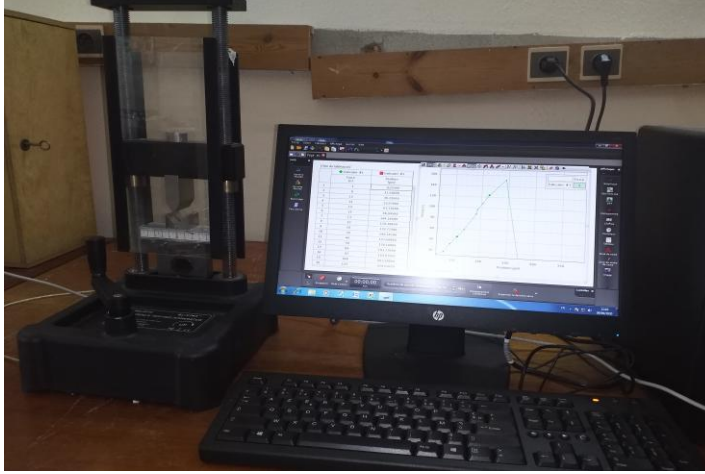
الهدف من هذا الاختبار هو معرفة معامل نفاذية المرشحات، من خلال دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط، ويوضح (الشكل II - 6) صورة للتركيبية المستعملة.



الشكل II - 6: صورة التركيبية المستعملة

II-4-3- اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

لحساب إجهاد الثني تم تحضير عينات لها شكل متوازي المستطيلات و بعد المعالجة الحرارية يتم قياس أبعادها النهائية (الطول والعرض والسك) باستخدام القدم القنوية (بدقة 0.01mm). (الشكل II-7).



الشكل II-7: صورة لجهاز اختبار الثني

II-3-5- مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS)

يستخدم الطيف الضوئي المرئي و الأشعة فوق البنفسجية لفحص الجزيئات الموجودة في المحلول حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى [28,29] ، وتقع هذه التحولات في نطاق الطول الموجي للمجال المرئي 800nm 350nm و الأشعة فوق البنفسجية 350nm - 200nm [30].

الجهاز المستعمل هو من نوع JENWAY 7315 Spectrophotometer (الشكل II-8)



الشكل II-8 : صورة لجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية

الفصل الثالث

يتناول هذا الفصل ما يلي:

- دراسة المساند الخزفية.
- دراسة شريحة ثاني أكسيد الزركونيوم المثبتة على المساند المحضرة سابقاً.
- تطبيقات عملية لشرائح ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 .

مقدمة

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج المحصل عليها خلال هذه الدراسة، حيث تناولنا في البداية دراسة خصائص المساند التي تم تحضيرها (التدفق ومعامل النفاذية والخصائص الميكانيكية) ثم تم التطرق لدراسة أغشية الزركونيوم المحضرة وفي الأخير تم التطرق لبعض التطبيقات العلمية لهذه الأغشية.

III-1- دراسة المساند الخزفية

III-1-1- اختبار النفاذية

النفاذية والمسامية خاصيتين مهمتين وتلعبان دورا أساسيا في تحديد نوعية المساند، فالنفاذية تعبر عن قدرة السائل على المرور عبر مادة المسند وهي تعبر عن كمية الماء المتدفقة عبر وحدة السطح وخلال وحدة الزمن. يتم تحديد النفاذية من خلال تقييم مقدار مقاومة المادة لتدفق السوائل. تعتبر النفاذية أحد الخصائص الفيزيائية الهامة للمسند، حيث يقال إن المادة قابلة للنفاذ إذا كانت تحتوي على فراغات مستمرة، لذا فهي ترتبط ارتباطا وثيقا بالمسامية (عدد المساحات الفارغة في الوسط). كما تجدر الإشارة إليه أنه لا فائدة من وجود نسبة عالية من المسامية دون وجود نفاذية للمسند، فقد تكون المادة عالية المسامية ولكن لديها قنوات قليلة لترتبط هذه المسام مع بعضها، مما يؤدي إلى ضعف النفاذية. تم إجراء هذا الاختبار للوقوف على مدى فعالية المساند التي قمنا بتحضيرها، وقد استخدمنا التركيب الموضح في الشكل II-6. ولمعرفة تأثير درجة حرارة تلييد العينات في قيمة معامل نفاذيتها تم إجراء هذا الاختبار على عينات تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة وقد تم استعمال الماء المقطر في هذا الاختبار.

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

قمنا بقياس التدفق لمجموعة من العينات الأنبوبية الشكل و المحضرة من 80% وزنا من SiO_2 و 20% وزنا من $CaCO_3$. قبل عملية الاختبار نقوم بوضع العينات في الماء المقطر لحوالي 24 ساعة قبل الاستعمال للحصول على استقرار في قيمة التدفق في أسرع وقت ممكن. أثناء الاختبار نقوم بقياس الزمن

اللازم للحصول على حجم معين V من الماء والذي عبر سطح الأنبوب خلال الزمن t، وهذا عند قيم مختلفة للضغط (0.3، 0.4، 0.5، 0.7 و 1bar) ثم نحسب التدفق باستخدام العلاقة (1):

$$\varphi = \frac{V}{S.t} \dots\dots(1)$$

حيث:

$$S = 2\pi r l$$

: تمثل مساحة سطح أنبوب الاختبار.

$$V=10\text{ml}$$

: حجم الماء المتدفق عبر الأنبوب.

$$t$$

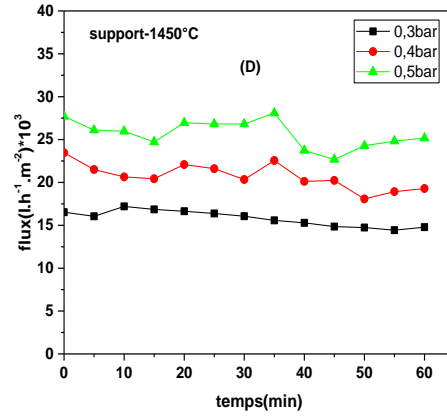
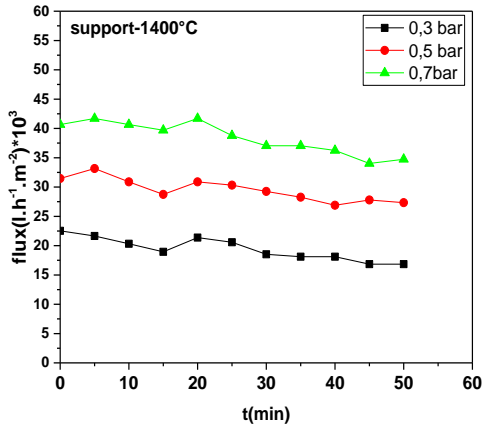
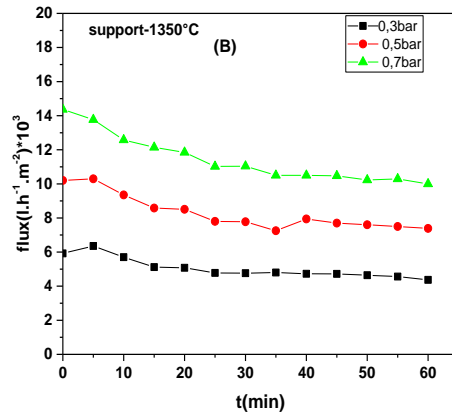
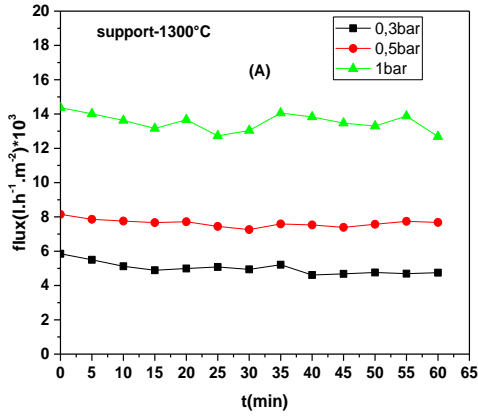
: زمن الحصول على الحجم V.

يوضح الجدول III -1 مثالا للقيم المحصل عليها من أجل عينة معالجة عند درجة الحرارة 1450°C. النتائج المحصل عليها لتدفق الماء المقطر بدلالة الزمن والضغط، من أجل عينات معالجة في درجات حرارة مختلفة (1300°C 1350°C 1400°C 1450°C) ممثلة في الشكل III -2.

نلاحظ من خلال الشكل III-1 تناقص قيمة التدفق خلال الفترات الأولى من الاختبار، ثم يستقر تدريجيا تقريبا بعد الدقيقة 30 من بداية الاختبار، وهذا بالنسبة لكل قيم الضغط المطبقة و في جميع العينات، كما نلاحظ اختلاف في قيم التدفق كما تبينه المنحنيات، حيث تتراوح بين 5000 و 6000 l/h.m² في المساند المعالجة في 1300°C و 1350°C من أجل ضغط قدره 0.3bar، وترتفع قيمة التدفق في العينات المعالجة في درجات الحرارة 1400°C لتبلغ حدود (20000 l/h.m²)، في حين يتناقص التدفق قليلا في العينة المعالجة عند 1450°C لتأخذ قيما في حدود (18000 l/h.m²) وهذا التباين في قيم التدفق راجع إلى تغير متوسط قطر مسامات العينات و التي تم معالجتها في درجات حرارة مختلفة، حيث تزداد قيمة التدفق مع ارتفاع درجة حرارة معالجة العينات ماعدا العينات المعالجة عند 1450°C أين سجلنا انخفاضا في قيمة التدفق وقد يرجع هذا إلى تكثيف المادة ونقصان نسبة المسامية، كما نلاحظ كذلك أن قيمة التدفق تزداد بزيادة الضغط المطبق بالنسبة لجميع العينات.

الجدول III-1: النتائج التجريبية بالنسبة لعينة معالجة في 1450°C و من اجل ضغط قدره 0.3bar.

المجال الزمني للقياس t(min)	t(s)	Flux(l/m ² h)
0	9.18	16215.69
5	8.82	16877.55
10	8.69	17130.03
15	8.85	16820.34
20	8.96	16613.84
25	9.08	16394.27
30	9.27	16058.25
35	9.54	15603.77
40	9.75	15267.69
45	10.04	14826.69
50	10.09	14753.22
55	10.32	144424.42
60	10.07	14782.52



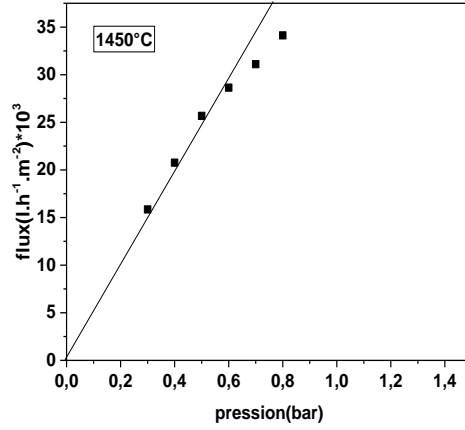
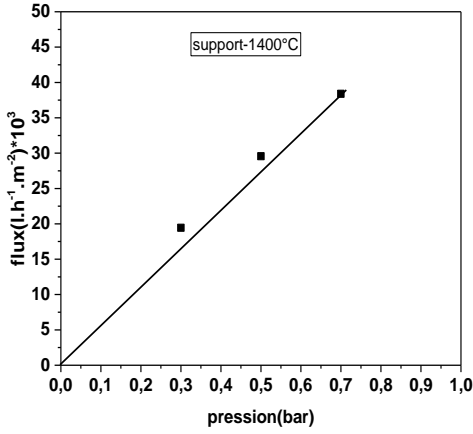
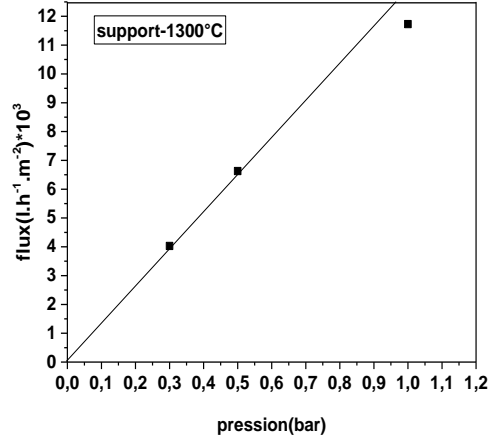
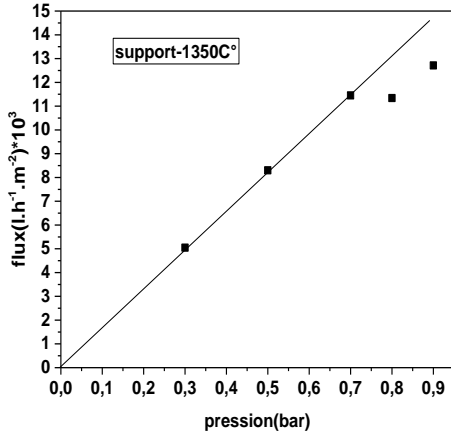
الشكل III-1: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق لعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

III-1-1-2- حساب معامل النفاذية

معامل النفاذية يعبر عن قدرة المرشح على تمرير المائع. يتم الحصول على قيمة معامل النفاذية انطلاقاً

من المنحني الذي يمثل تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق كما في الشكل III-2.

نتائج حساب قيمة معامل النفاذية المحصل عليها لمختلف العينات مدونة في الجدول III-2.



الشكل 2-III: تغير التدفق بدلالة الضغط لمساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة

الجدول 2-III: القيم التقريبية لمعامل النفاذية لمختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة (°C)	1300	1350	1400	1450
النفاذية (l/(m ² .h.bar))	13020	16550	54000	50000

نلاحظ من خلال منحنيات الشكل 2-III و الجدول 2-III أن قيمة معامل النفاذية ترتفع مع ارتفاع درجة

حرارة المعالجة حيث ترتفع من 13000 l/(m².h.bar) بالنسبة للعينات المعالجة عند 1300°C إلى

حوالي (16000 l/m².h.bar) ، ثم إلى 54000 (l/m².h.bar) بالنسبة للعينات المعالجة في 1350°C

و 1400°C على الترتيب، ويمكن إرجاع هذا إلى زيادة المسامية ومتوسط قطر المسامات. أما بالنسبة

للعينات المعالجة في 1450°C فقيمة معامل النفاذية انخفضت إلى حوالي $(1/\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$ 50000 و قد يعود هذا التناقص إلى تكثيف المادة ونقصان نسبة المسامية كما ذكرنا سابقاً.

III-1-2- اختبار المقاومة الميكانيكية

الخصائص الميكانيكية لها أهمية كبيرة بالنسبة لأية قطعة خزفية، فهي تعبر عن مدى مقاومة العينة للقوى الخارجية. لمعرفة مقاومة الثني للعينات المحضرة تم إجراء اختبار الثني ذو ثلاث نقاط على عينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

العينات المحضرة لها شكل متوازي المستطيلات يتم قياس أبعادها قبل كل اختبار، أما عدد العينات المستخدمة فهو أربع عينات و هذا كي نحصل على قيمة متوسطة قريبة من القيمة الحقيقية.

يقوم مبدأ هذا الاختبار على قياس قيمة القوة المطبقة بدلالة الانحناء (التشوه) الناتج ، و قد تم استعمال

$$\sigma = \frac{3F.l}{2.b.h^2}$$

العلاقة التالية لحساب قيمة الإجهاد عند نقطة الانهيار:

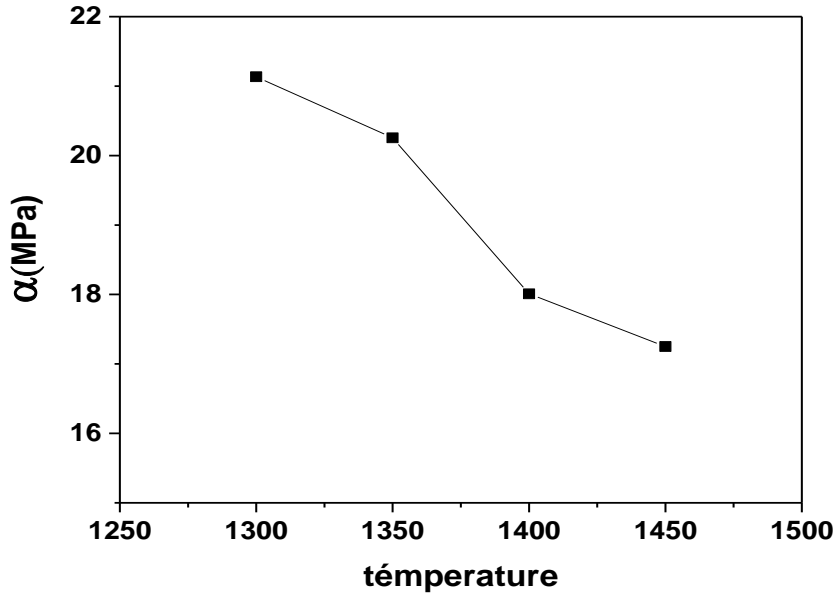
حيث:

l : الطول بين نقطتي الارتكاز للعيينة (طول العينة).

b : عرض العينة.

h : سمك العينة.

يبين الشكل III-3 نتائج هذا الاختبار، حيث نلاحظ أن تناقص في قيمة مقاومة الثني للعينات مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة وهذا يدل على تراجع الخواص الميكانيكية بسبب زيادة قطر المسامات. فالمسامات الكبيرة الحجم تضعف الخصائص الميكانيكية بشكل كبير مما يجعل العينات هشة و قابلة للكسر بسهولة. كما نشير الى وجود عدة عوامل تؤثر في الخواص الميكانيكية للعينات، من بينها المسامية ونوع الأطوار المشكلة لكل عينة ونسبتها.



الشكل III-3: تغير مقاومة الشني بدلالة درجة حرارة التلييد.

III-2- دراسة الشريحة المحضرة من مادة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2

III-2-1- بعض خواص كل من المسند والشريحة

كما ذكرنا سابقا فان الشريحة لها سمك ضعيف جدا، و هي لا تتحمل الإجهادات الخارجية اثناء الترشيح، لذلك فهي بحاجة إلى حامل أو دعامة. يعتمد اختيار الحامل على مجموعة من الخواص منها، الخواص الميكانيكية و النفاذية و المقاومة الكيميائية، لذلك قمنا باختيار المسند ذو الخصائص المذكورة في الجدول

III-3.

يوضح الجدول III - 4 بعض خواص الشريحة المحضرة من مادة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2

الجدول III - 3: خواص المسند المستخدم

طريقة التحضير	الشكل	درجة حرارة المعالجة	مقاومة الشني (MPa)	المسامية (%)	متوسط قطر المسامات (μm)
البيثق	أنبوبي	1350C°	20	47	6

الجدول III - 4: خواص الشريحة المستخدمة

طريقة التحضير	الشكل	درجة حرارة المعالجة	متوسط قطر المسامات
البتق	أنبوب	1100°C	≈ 0.2 μm

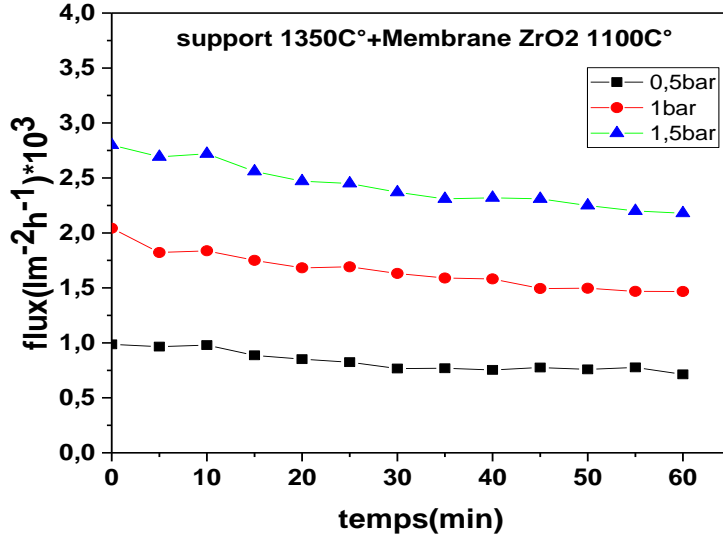
III-2-2- اختبار النفاذية

تعد النفاذية من المقادير المميز للشريحة او المرشح ولتقدير قيمة معامل نفاذية الشريحة المحضرة استعملنا التركيب التجريبي الموضح في الشكل II-6، قبل إجراء القياسات نقوم بوضع العينات في الماء المقطر لمدة 24 ساعة بهدف الوصول إلى استقرار في قيمة التدفق في أسرع وقت.

1- دراسة تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

يبين الشكل III-4 تغيرات التدفق بدلالة الزمن و هذا من أجل ثلاث قيم مختلفة للضغط (bar) 1.5، 0.5، و قد استخدمنا العينة المكونة من حامل معالج عند 1350°C و شريحة ZrO₂ معالجة عند 1100°C.

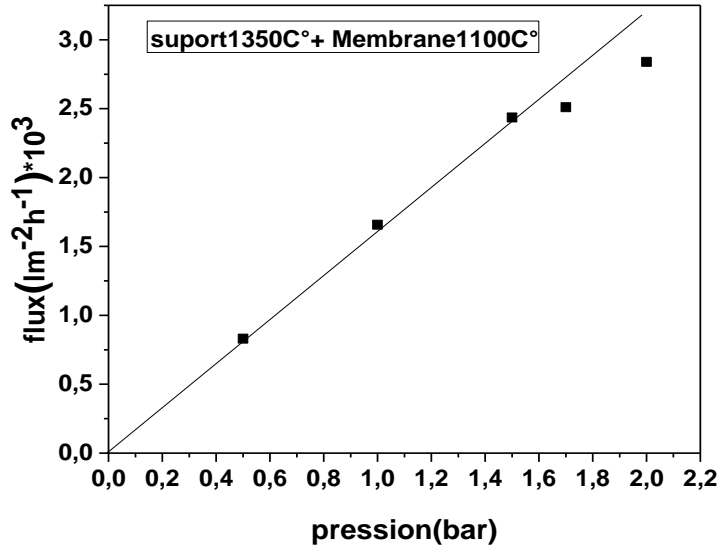
نلاحظ من خلال الشكل تناقص قيم التدفق خلال النصف ساعة الأول للاختبار ثم استقرارها في حدود قيم معينة مع مرور الزمن، كما نلاحظ كذلك زيادة في قيمة التدفق عند زيادة الضغط، وهذا راجع لزيادة قوة دفع السائل عبر مسامات الشريحة، فمثلا من أجل ضغط قدره 0.5bar نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي 831 l/hm² ومن اجل ضغط 1bar نسجل 1658 l/hm² و من أجل ضغط 1.5bar نسجل 2436 l/hm².



الشكل III-4: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق.

2- حساب معامل النفاذية k للشريحة

لمعرفة معامل النفاذية قمنا بدراسة التدفق بدلالة الضغط وتحصلنا على النتائج الممثلة في الشكل III-5. المنحنى الناتج عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ حيث نلاحظ أن التدفق متناسب مع الضغط (كلما زاد الضغط المطبق زادت قيمة التدفق)، ميل هذا المستقيم يمثل قيمة معامل النفاذية و الذي قدر بحوالي 1600 $(l/m^2.h.bar)$ وهي قيمة تعتبر جيدة مقارنة مع الأبحاث المنشورة في هذا الميدان.



الشكل III-5: تغير التدفق بدلالة الضغط

III-3- بعض التطبيقات العملية لشرايح أكسيد الزركونيوم ZrO_2

للوقوف على مدى فعالية المرشح الذي تم تحضيره قمنا بإجراء بعض التطبيقات وقد تمثلت في ترشيح بروتين BSA ثم ترشيح مادة الحليب و هذا لمعرفة مدى قدرة الشريحة على توقيف البروتينات وفي الأخير قمنا بدراسة إزالة اللون بواسطة الغشاء المحضر حيث استخدمنا محلول أزرق الميثيلين.

III-3-1 توقيف بروتين ألبومين المصل البقري BSA (Bovin serum albumin)

BSA هو بروتين ألبومين مصل مشتق من الأبقار. يستخدم غالبا كمعيار لتركيز البروتين في التجارب المخبرية و يتم تسويقه كمكمل غذائي وتتميز جزيئاته بشكلها الكروي و حجمها الكبير (مقارنة مع البروتينات الأخرى) و يحتوي على نسبة مرتفعة من الأحماض الأمينية.

قمنا بتحضير محلول تركيزه 1g/l (اي إذابة 1g من بروتين BSA في 1L من الماء المقطر)، ثم قمنا بترشيح هذا المحلول بواسطة شريحة الزركونيوم المحضرة سابقا وهذا باستخدام التركيب التجريبي

الموضح في الشكل III-6

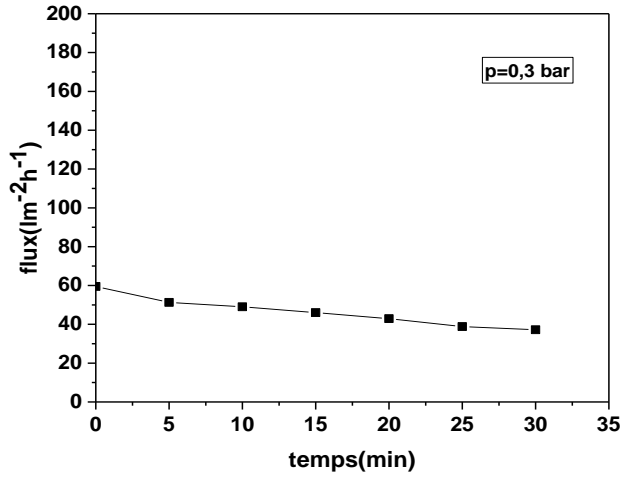


الشكل III-6: صورة التركيب التجريبي المستخدم

1- دراسة تدفق محلول BSA

يبين الشكل III-7 نتائج عملية قياس تدفق محلول بروتين BSA عبر شريحة ZrO_2 بدلالة الزمن و باستخدام ضغط قدره 0.3bar.

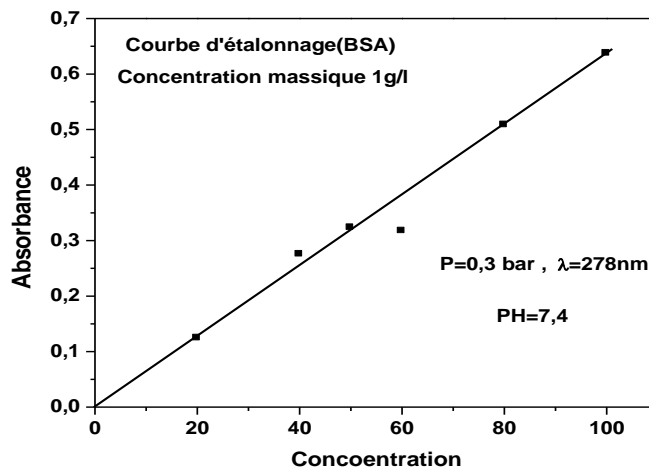
نلاحظ من خلال الشكل أن قيم تدفق محلول بروتين BSA تتراوح بين $37 \text{ l}/(\text{h.m}^2)$ و $60 \text{ l}/(\text{h.m}^2)$ وهي قيم ضعيفة مقارنة مع القيم المحصل عليها عند دراسة تدفق الماء المقطر، أين تحصلنا على قيمة للتدفق في حدود $500 \text{ l}/(\text{h.m}^2)$ من أجل نفس قيمة الضغط. إن انخفاض قيمة التدفق في الشريحة راجع إلى طبيعة المحلول المرشح حيث أن مسامات الشريحة تعمل على توقيف جزيئات البروتين، التي يمكن أن تتراكم على سطح الشريحة وتسد المسامات وهذا يؤدي إلى تراجع قيمة التدفق [31-33].



الشكل III-7: تغير تدفق بروتين BSA بدلالة الزمن.

2- منحنى المعايرة

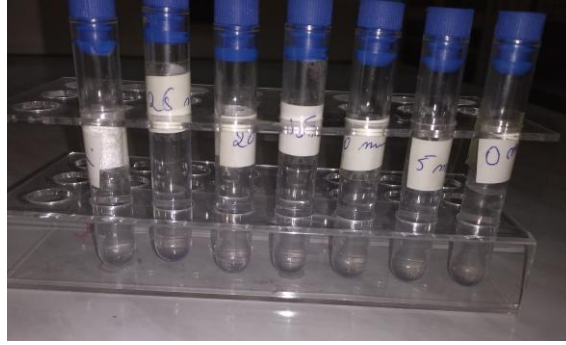
قمنا بتحضير عينات للمحلول بتركيزات مختلفة (انطلاقاً من المحلول المحضر سابقاً) ثم قمنا بقياس الامتصاصية لكل عينة باستخدام جهاز Spectrophotomètres UV-VIS يوضح الشكل III-8 منحنى المعايرة المحصل عليه (منحنى تغير الامتصاصية بدلالة تركيز بروتين BSA). المنحنى عبارة عن خط مستقيم وهو في توافق مع قانون بييرلامبرت (ينص القانون على ان تركيز المادة الكيميائية يتناسب طردياً مع امتصاص المحلول وهو صالح في المحاليل ضعيفة التركيز)



الشكل III-8: تغير الامتصاصية بدلالة تركيز بروتين BSA.

3 – حساب نسبة توقيف بروتين BSA

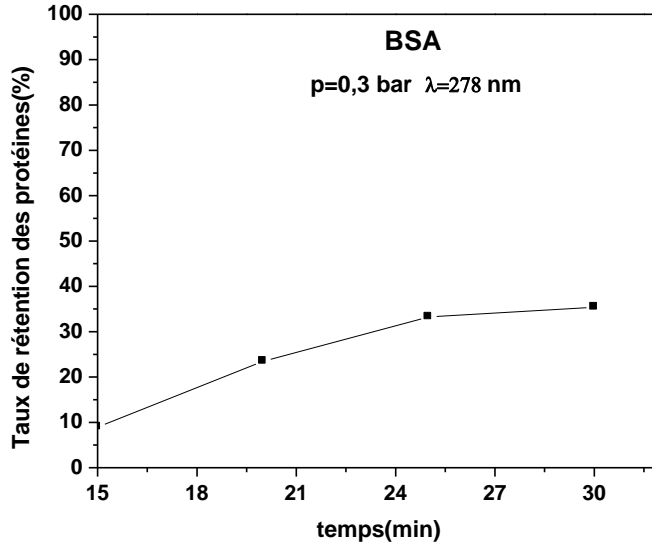
لتقدير نسبة توقيف بروتين BSA قمنا بأخذ عينات الراشح الناتج عن عملية الترشيح كل 5 دقائق (الشكل III-9)، بعدها قمنا بتحليل العينات بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وهذا بحساب الامتصاصية عند طول الموجة 278nm وتحصلنا علي النتائج الموضح في الجدول III-5 والممثلة في الشكل III-10 . نلاحظ من خلال الشكل تزايد نسبة توقيف بروتين BSA مع مرور زمن الترشيح حيث ترتفع من 9% في بداية عملية الترشيح لتصل الى حوالي 35% بعد مرور نصف ساعة، إن الزيادة في نسبة توقيف البروتين راجعة إلى انسداد المسامات وبالتالي عدم مرور الجزيئات.



الشكل III-9: صورة المحاليل الناتجة عن ترشيح بروتين BSA

الجدول III-5: نتائج تحليل عينات BSA المرشحة بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

الزمن (min)	15	20	25	30
الامتصاصية	0.574	0.482	0.420	0.414



الشكل III-10: نسبة توقيف بروتين BSA

III-3-2 دراسة توقيف بروتينات الحليب (حليب بقر طبيعي)

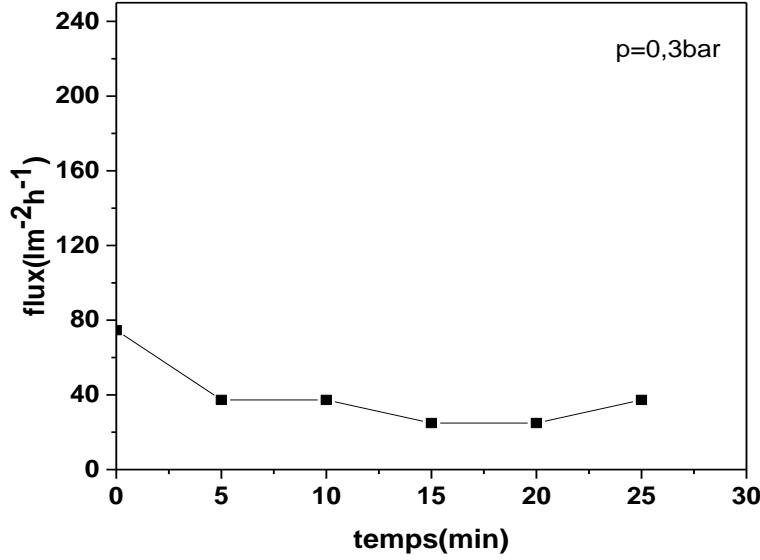
يحتوي الحليب على ثلاث أنواع أساسية من البروتينات: الكازين Casein يشكل 80% من البروتينات، اللاكتو جلوبيولين و اللاكتا البيومين (يشمل ثلاث بروتينات أساسية BSA ، β -Lg ، α -La) يشكلان 20%. يعتبر بروتين الكازين هو المسؤول عن اللون الأبيض للحليب لأنه عبارة عن مادة بيضاء بالإضافة إلى خصائص الحليب العاكسة لكل أطوال موجة الضوء.

في هذا التطبيق قمنا باستعمال - المرشح المكون من حامل (1350°C) و شريحة ZrO_2 (1100°C). - جهاز التحليل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية - حليب بقر طبيعي.

1- دراسة تدفق الحليب عبر الشريحة

قمنا بترشيح حليب البقر الطبيعي بواسطة شريحة الزركونيوم و هذا بتطبيق ضغط قدره 0.3bar. النتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل III-11. نلاحظ من خلال المنحنى تناقص قيم التدفق في بداية عملية الترشيح ثم تثبتت تقريبا في حدود $(37 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1})$ ، وهي قيمة منخفضة مقارنة مع قيمة التدفق المسجلة في حالة الماء المقطر، هذا الفرق يرجع أساسا إلى طبيعة المادة المرشحة وكثافتها. كون الحليب يحتوي على عدة مكونات وخاصة المواد الدسمة التي لها جزيئات كبيرة الحجم مقارنة مع المكونات الأخرى هذه

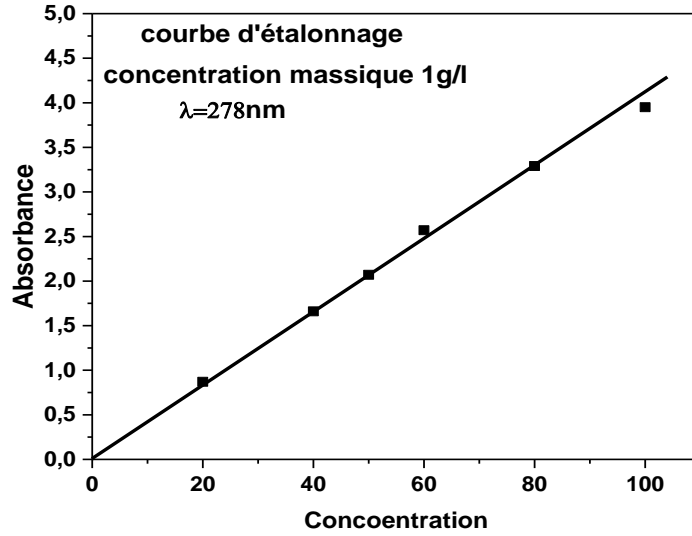
الجزئيات يتم إيقافها بسهولة من قبل الشريحة وبالتالي يمكن أن تتراكم على سطح الشريحة أو ربما بعض الجزئيات قد تتغلغل داخل مسامات الشريحة مما يؤدي إلى انسداد المسام ونقصان التدفق دون ان ننسى التفاعلات بين الشريحة و السائل [34-37].



الشكل III-11: تغير تدفق الحليب بدلالة الزمن

2- منحنى المعايرة

قمنا بتحضير عينات من الحليب بتركيزات مختلفة ثم قمنا بقياس الامتصاصية لكل عينة. منحنى المعايرة المحصل عليه موضح في الشكل III-12.



الشكل III-12: تغير الامتصاصية بدلالة التركيز لبروتينات الحليب

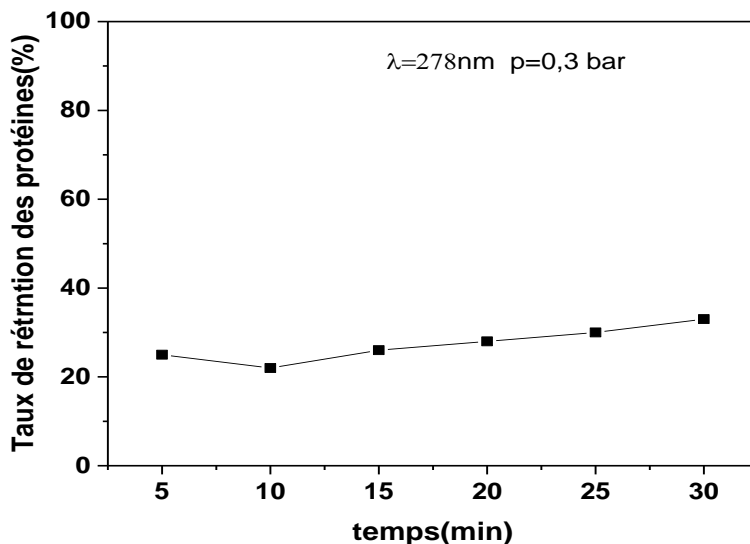
3- حساب نسبة توقيف بروتينات الحليب

لمعرفة نسبة التوقيف قمنا بتحليل عينات من الراشح الناتج عن عملية الترشيح كل 5 دقائق. نتائج قياس الامتصاصية مدونة في الجدول III-6 ونتائج نسبة التوقيف ممثلة في الشكل III-13. نتحصل على المنحني الذي يمثل نسبة توقيف البروتينات بواسطة شريحة الزركونيوم .

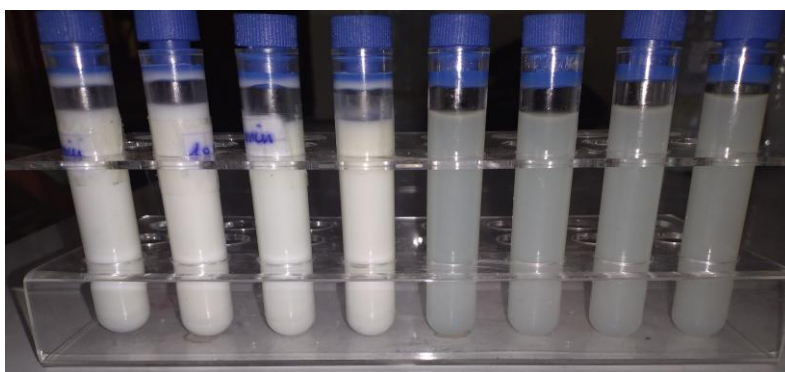
نلاحظ من خلال الشكل أن نسبة توقيف بروتينات الحليب تتراوح بين 22% و 33% خلال النصف ساعة الأولى من عملية الترشيح، تصل هذه النسبة بعد مرور 3 ساعات الي 56% إن ارتفاع نسبة توقيف البروتينات قد يرجع الى تشكل طبقة فعالة من المواد الدسمة التي تم توقيفها على سطح الشريحة هذه الطبقة بدورها تساعد في عملية الفصل. يوضح الشكل III-14 صورة لمجموعة من العينات قبل وبعد عملية الترشيح أين نلاحظ تغيرا كبيرا في لون الحليب بعد عملية الترشيح حيث أصبح تقريبا شفافا وهو دليل على توقيف نسبة من بروتين الكازيين لأنه هو المسؤول عن إعطاء اللون الأبيض للحليب.

الجدول III-6: نتائج قيم الامتصاصية المتحصل عليها من تحليل عينات الحليب المرشح

الزمن (min)	0	5	10	15	20	25	30
الامتصاصية	1.61	3.10	3.26	3.07	3.02	2.93	2.8



الشكل III-13: نسبة توقيف البروتينات بدلالة الزمن.



الشكل III-14: صورة لمجموعة من عينات الحليب قبل وبعد عملية الترشيح.

III-3-3 ترشيح محلول أزرق الميثيل

أزرق الميثيل هو مركب كيميائي له عدة استعمالات في مجالات كيميائية و بيولوجية، يوجد على شكل

محلول مائي وكذلك في الحالة الصلبة

الصيغة الجزيئية: $C_{16}H_{18}N_3ClS$

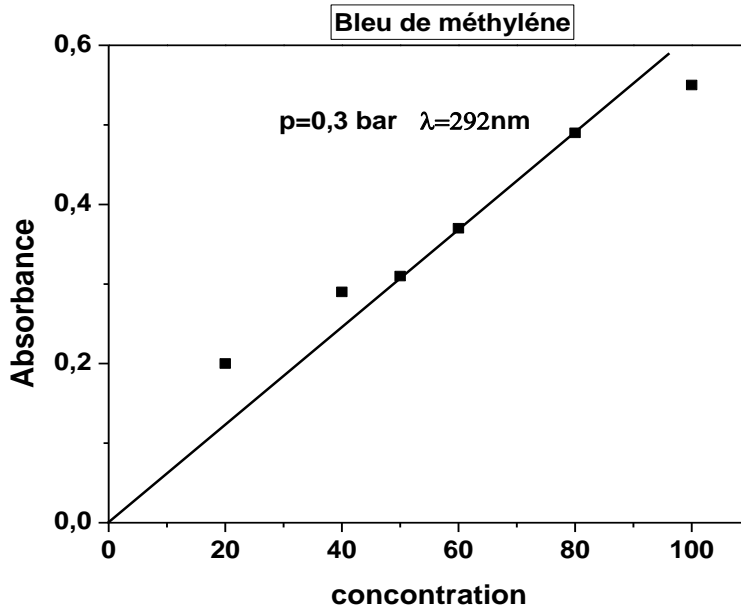
الكتلة المولية: 319.85g/mol

الذوبانية: 40g.L⁻¹ à 20°C

درجة الانصهار: 190°C

1- منحنى المعايرة

انطلاقاً من المحلول الأصلي الذي قمنا بتحضيره (5ml/l) ، نقوم بتحضير محاليل بتركيز مختلفة، ونقوم بتحليلها باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية في طول موجة $\lambda = 292\text{nm}$ ، المنحنى الممثل في الشكل III-15 يمثل الامتصاصية بدلالة التركيز.

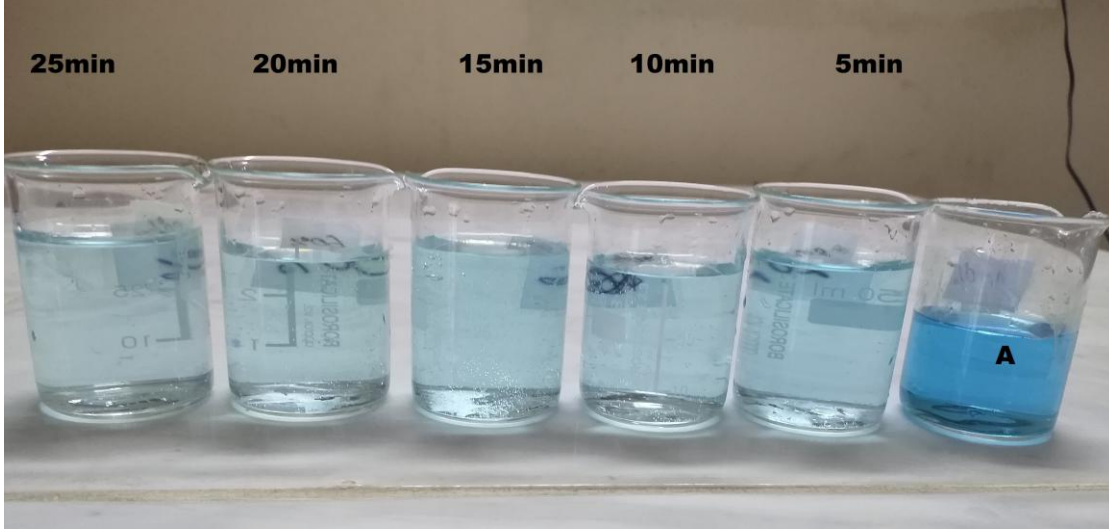


الشكل III-15: تغير الامتصاص بدلالة التركيز لمحلول أزرق الميثيل

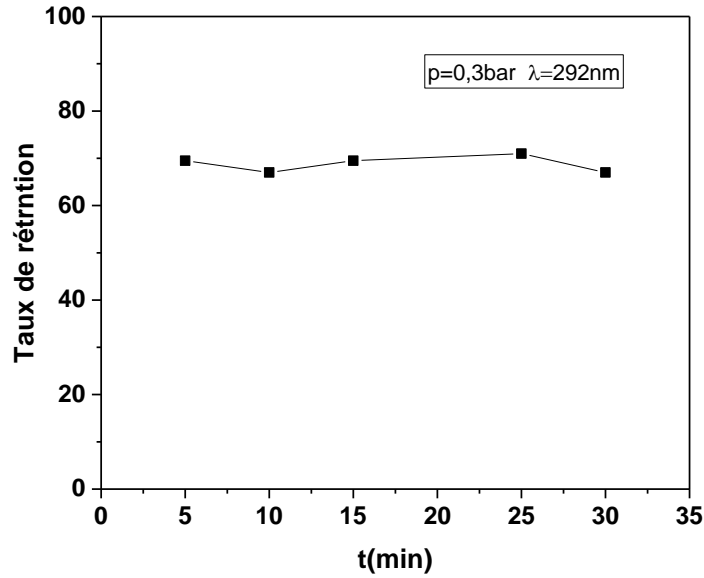
2- نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل

يمثل الشكل III-16 صورة لعينة من المحلول الأصلي (غير مرشح) و مجموعة من عينات الراشح المحصل عليه. تبين هذه الصورة وجود فرق واضح في شدة لون عينات الراشح والعينة الأصلية وهذا يدل أن الشريحة عملت على توقيف بعض جزيئات أزرق الميثيل مما أدى الى تخفيف اللون.

نلاحظ من خلال الشكل III-17 الذي يمثل تغير نسبة توقيف جزيئات محلول أزرق الميثيل مع مرور زمن الترشيح أن نسبة التوقيف تتراوح بين 68% و 71% أي انها بقيت تقريبا ثابتة بعد مرور نصف ساعة على بدأ عملية الترشيح وتعتبر هذه النتيجة جيدة.



الشكل III-16: صورة للمحلول الابتدائي A و عينات الراشح



الشكل III-17: نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل بدلالة الزمن.

تعد المرشحات المحضرة أساسا من الخزفيات من اهم أنواع المرشحات كالمرشحات الميكرونية لما لها من فعالية عالية في الترشيح. تم في المرحلة الأولى من هذا البحث تحضير قواعد خزفية انطلاقا من ثاني أكسيد السليسيوم مضافا إليها كربونات الكالسيوم وهي مواد متوفرة محليا وزهيدة الثمن، أما الطريقة المستخدمة فهي طريقة البثق والعينات المحضرة لها شكل أنبوبي وقد تمت معالجة القواعد (المساند) في درجات حرارة مختلفة (1450°C , 1400°C , 1350°C , 1300°C). في المرحلة الثانية تم تحضير شرائح أكسيد الزركونيوم حيث تم تثبيتها علي المساند المعالجة في 1350°C و تم معالجة معالجة الشرائح في 1100°C . بعدها قمنا بدراسة بعض من خصائص هذه المساند، حيث تمت دراسة النفاذية عن طريق قياس تغير التدفق بدلالة الزمن و الضغط وحساب معامل النفاذية كما تم قياس المقاومة الميكانيكية للعينات. و في الأخير تم إجراء تطبيقات لمعرفة مدى فعالية هذه المرشحات حيث قمنا بترشيح بعض السوائل (الحليب، بروتين BSA، محلول أزرق الميثيل). وتحليل العينات الناتجة عن الترشيح باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) و من خلال تحليل العينات حصلنا علي النتائج التالية: نسبة توقيف بروتين BSA يتراوح بين 9% و 35% ، نسبة توقيف بروتينات الحليب تتراوح بين 22% و 33% ، نسبة توقيف جزيئات أزرق الميثيل تتراوح بين 68% و 71% .

المراجع:

- [1] ب.غويل، «تحضير ودراسة مساند للأغشية انطلاقاً من مواد خزفية»، شهادة الماجستير في الفيزياء، جامعة الحاج لخضر باتنة، 2010.
- [2] ف.عطية جباد، محيدر الطائي ، ح.علاء جابر ، تحضير ودراسة بعض الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للبورسلين المستخدم فيه بديل الفلدسبار The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering .-3-2010
- [3] أ.رغدي، «دراسة آلية و حركية كل من التليد و التحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجبسييت مضافاً لها الكاولان المحلية»، شهادة دكتوراه ،جامعة محمد بوضياف بالمسيلة، 2018.
- [4] ب.غويل، «تحضير ودراسة مرشحات خزفية مصنعة من مواد أولية محلية» ، شهادة دكتوراه ،جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل، 2015 .
- [5] ف.زنيخري، «تحضير ودراسة المرشحات وحواملها انطلاقاً من الكاولان و كربونات الكالسيوم» شهادة الدكتوراه ، جامعة منتوري قسنطينة ، 2015 .
- [6] ح.قيطة ، «حساب الأقطار المتوسطة لبلورات الكوارتز في الأصناف اللونية لرمال كثبان ورقلة، باستخدام قانون شيرر»، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [7] أ.سراج «تحضير ودراسة مميزات البورسلان انطلاقاً من مواد أولية محلية» شهادة الماجستير، جامعة قسنطينة 2013.
- [8] H.AMZAL , « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite a base de polypropylène chargé de farin coquille d'œuf », diplôme de Master , université M'hamed Bougara – Boumerdes ,2017.

[9] K. Cheikh , « Préparation de Membranes à base de céramique pour des applications dans le domaine de l'environnement » ,Thèse de doctorat, Université Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel,2019 .

[10] K. CHETTAH, « Etude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO₂ dopées au Cobalt » ,diplôme de magister , Université Constantine 1, 2014.

[11] ع. جملي، « دراسة تأثير إضافات الزجاج المسترجع في آليات تلييد البورسولان» ، شهادة الماجستير، جامعة محمد بوضياف -المسيلة، 2016.

[12] <http://tarek.khahia.org>

[13] ف. زنيخري، «تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من مواد أولية محلية»، مذكرة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة ، 2008 .

[14] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M. 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.

[15] ف. سحنون، «تحضير المواد الحرارية ذات القاعدة من الكاولان-المين ودراسة تأثير الإضافات على خواصها الكهربائية و الحرارية والميكانيكية» ،شهادة الدكتوراه، جامعة فرحات عباس – سطيف، 2008.

[16] A. MECIF, « Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon » ,Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2010.

[17] Zhe. CHEN, « Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO₂ obtenus par MOCVD » ,Thèse de doctorat , Université Paris-SUD11,2011

[18] ل.روار، س.عزيزي،«ترسيب طبقات رقيقة من ZnO علي مساند خزفية: تأثير درجة حرارة تلييد المساند» ، شهادة الماستر، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي،2018.

[19] س.شحلاط، «تحضير و دراسة خصائص الولسطنائيت المحضرة من كاربونات الكالسيوم و أكسيد السيليسيوم» ، شهادة الماستر، جامعة منتوري قسنطينة،2005.

[20] ل. فوغالي،«تحضير و دراسة خزفيات ذات أساس من السيلييس» ،شهادة دكتورا، جامعة منتوري قسنطينة،2015.

[21] W. Woelffel, « Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires silico-sodocalciques» , Thèse de doctorat, Université Pierre-et-Marie Curie, 2015.

[22]A. MECIF, « Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon » , Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantin , 2010.

[23] S. Boukhar, « Caractérisation des membranes d'ultrafiltration .Application au de ssale-ment et à laconcentration de jus de fruit,Diplôme de Master, Université Hassiba Ben Bouali Chlef,2016.

[24] ن. مجم، «تحضير ودراسة أغشية المعالجة الميكرونية انطلاقا من مواد خزفية» ، شهادة دكتورا ،جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل، 2016.

[25] M. BELALIA, S. Zahia , « Préparation des membranes à base des matériaux polymères et inorganiques », Diplôme de Master, Université Abou-BakrBelkaid – Tlemcen ,2018.

[26] ف.بوزرارة، « تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة أساسا من الكاولان و الدولوما»، شهادة دكتوراه ، جامعة منتوري قسنطينة،2005.

[27] N.Khettal, « Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides » , Diplôme de Master , Université Abou-BakrBelkaid – Tlemcen ,2017.

[28] G. Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium», thèse de doctora, university of Bordeaux, (2006).

[29] و. بن علي، ص. بوشول، «تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم ((CdS)المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي CBD»، ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، 2018.

[30] ز. حريز عبد القادر، ي. قادي، «دراسة تأثير السترونتيوم Sr على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك « ZnO، ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2018.

[31] K. Suresh, G. Pugazhenth. Cross flow microfiltration of oil-water emulsions using clay based ceramic membrane support and TiO₂ composite membrane. Egyptian Journal of Petroleum., 26(3), (2017), 679-694.

- [32] F. Russo, R. Castro-Munoz, F. Galiano, A. Figoli, Unprecedented preparation of porous matrimid 5218 membranes, *Journal of Membrane Science*. 585 (2019) 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.036>.
- [33] C. Song, T. Wang, Y. Pan, J. Qiu. Preparation of coal-based microfiltration carbon membrane and application in oily wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*., 51, (2006), 80–84.
- [34]S. Saksena, A.L. Zydney, Effect of solution pH and ionic strength on the separation of albumin from immunoglobulins (IgG) by selective filtration, *Biotechnol. Bioeng*. 43 (1994) 960–968. <https://doi.org/10.1002/bit.260431009>.
- [35]S.H. Lin, C.L. Hung, R.S. Juang, Effect of operating parameters on the separation of proteins in aqueous solutions by dead-end ultrafiltration, *Desalination*. 234 (2008) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.077>.
- [36]F.Y. Mahlicli, S.A. Altinkaya, Y. Yurekli, Preparation and characterization of polyacrylonitrile membranes modified with polyelectrolyte deposition for separating similar sized proteins, *J. Membr. Sci*. 415–416 (2012) 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.028>.
- [37]P. Monash, G. Pugazhenth, Effect of TiO₂ addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution, *Desalination*. 279 (2011) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.065>.

الملخص

تم في هذا العمل تحضير مساند خزفية مسامية أنبوبية الشكل انطلاقا من مواد أولية محلية، تمثلت في رمل السيليس (SiO_2) و كربونات الكالسيوم باعتماد تقنية البثق ثم معالجة العينات عند درجات حرارة مختلفة بين 1350°C و 1450°C . بعد ذلك تم ترسيب طبقة من ثاني أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) على المساند المعالجة في 1350°C ثم معالجة الشريحة في درجة حرارة 1100°C و دراسة بعض خصائصها. الشريحة المحضرة تم استخدامها لدراسة توقيف كل من بروتينات الحليب وبروتين BSA و جزيئات محلول ازرق الميثيل. أثبتت النتائج المحصل عليها فعالية هذه الشريحة توقيف البروتينات وترشيح السوائل حيث تراوحت نسبة توقيف جزيئات ازرق الميثيل بين 68% و 71% ونسبة توقيف بروتينات الحليب تراوحت بين 22% و 33% أما نسبة توقيف بروتين BSA النقي فتراوحت بين 9% و 35% وهي نسب جيدة.

الكلمات المفتاحية: سيليس SiO_2 ، ZrO_2 ، مساند خزفية، أغشية، تطبيقات الأغشية.

Résumé :

Dans ce travail, les supports, élaborés sous forme tubulaire par la technique d'extrusion, ont été préparés à partir de matériaux locaux (le sable de quartz et la calcite). Le traitement thermique (1300°C - 1450°C) a conditionné à la fois sa résistance mécanique et sa texture poreuse. Une membrane de microfiltration ($0.2 \mu\text{m}$) en Zircon (ZrO_2) a été ensuite mise au point et déposée sur le support (calciné à 1300°C) par la technique de coulage de barbotine. Les principales caractéristiques de ces membranes sont données.

La membrane de Zircone (ZrO_2) peut être utilisée pour éliminer partiellement le bleu de méthylène en solution aqueuse et la concentration des protéines.

Les résultats obtenus montrent:

- . Une élimination entre 68 et 71% du colorant du bleu de méthylène.
- . L'utilisation de la membrane ZrO_2 ($0.2\mu\text{m}$) s'avère intéressante pour la concentration des protéines.

Mots clés : silici SiO_2 , Zircon ZrO_2 , supports, membranes, Application membranaires