

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة منتوري - قسنطينة  
كلية العلوم  
قسم الفيزياء

الرقم...  
السلسلة...

رسالة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم  
في الفيزياء  
فرع الخزفيات

تحت عنوان

تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة  
أساسا من الكاولان والدولوما

من طرف  
بوزرارة فرحات

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	سليمان عاشور
مقررا	جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	حرايبي عبد الحميد
ممتحنا	جامعة منتوري قسنطينة	أستاذ	بوعود صلاح الدين
ممتحنا	جامعة سطيف	أستاذ	عصماني حسين
ممتحنا	جامعة سطيف	أستاذ	بوعواجة نور الدين
ممتحنا	جامعة جيجل	أستاذ محاضر	بريهي نور الدين

## تشكرات

أقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذ عبد الحميد حرابي على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث كما أقدم بجزيل الشكر للأستاذ سليمان عاشور على مساعدته المطلقة وقبوله ترأس لجنة المناقشة. اشكر الأستاذ بوعود صلاح الدين من جامعة قسنطينة على تلييته الدعوة و قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

اشكر الأستاذين حسين عصماني و نورالدين بوعواجة من جامعة سطيف على قبولهما المشاركة في لجنة المناقشة كما اشكر كذلك الأستاذ بريهي نورالدين من جامعة جيجل على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

اشكر كل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز هذا البحث المتواضع.

## الفهرس

7.....	مدخل عام
<b>الفصل الأول</b>	
<b>عموميات حول الخزفيات</b>	
10.....	1.I. مقدمة
11.....	2.I. تعريف الخزفيات
12.....	3.I. خصائص عامة للخزفيات
13.....	4.I. المواد الصلصالية
14.....	5.I. الكاولينيت
18.....	6.I. الدولوميت
20.....	7.I. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية
20.....	1.1.7.I. اختيار المسحوق
20.....	2.1.7.I. دراسة المساحيق
21.....	3.1.7.I. تحضير المسحوق لأجل التشكيل
21.....	4.1.7.I. الإضافات العضوية
22.....	2.7.I. التشكيل
22.....	3.7.I. التكتيف
23.....	2-3-7-I التليد
27.....	8-I بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد
27.....	1-8-I التحليل بواسطة اشعة X
29.....	2-8-I التحليل الحراري التفاضلي (ATD)
29.....	3-8-I التحليل الحراري الكتلي (ATG)
29.....	4-8-I التمدد الحراري

## الفصل الثاني

### عموميات حول المرشحات

- 1.II. مقدمة..... 33
- 2.II. تعريف الترشيح ..... 33
- 3.II. تعريف الشريحة..... 34
- 4.II. تصنيف الشرائح..... 34
- 1.4.II. تصنيفها حسب آلية الفصل..... 35
- 2.4.II. تصنيف الطبقات الرقيقة(الأغشية) حسب بنيتها..... 36
- 3.4.II. نماذج (أشكال) الطبقات الرقيقة..... 38
- 5.II. الفصل باستخدام الطبقات الرقيقة: أقسامه و مجالات تطبيقه..... 42
1. 5.II. العوامل التي تتحكم في عملية الفصل ..... 42
- 2.5.II. مستويات الترشيح أو الفصل ..... 42
- 1.2.5.II. التنقية الميكرونية (MF)..... 40
- 2.2.5.II. التنقية الميكرونية الدقيقة (UF)..... 44
- 3.2.5.II. التنقية النانومترية (NF)..... 45
- 4.2.5.II. الأسبوز العكسي (التناضح العكسي)..... 45
- 6.II. أنماط الترشيح..... 46
- 7.II. أقسام الطبقات الرقيقة..... 47
- 8.II. بعض طرق تحضير المرشحات الخزفية ودراستها..... 48
- 9.II. بعض المقادير المميزة للمرشحات ..... 49

## الفصل الثالث

### دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

- 1.III. دراسة المواد الأولية ..... 67
- 1.1.III. الكاولان (DD3)..... 67
- 1 - التحليل الكيميائي للكاولان DD3 ..... 67

69.....	2- انعراج الأشعة السينية .....
69.....	3- التحليل التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان DD3 .....
70.....	4- التحليل الحراري للكاولان DD3 .....
71.....	III.2.1. الدولوميت ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ ).....
72.....	1- التحليل الحراري للدولوميت .....
73.....	2- الدولوما ( $\text{CaO.MgO}$ ) .....
74.....	III.3.1. الكاولان (F2) .....
75.....	1- التحليل الكيميائي للكاولان (F2) .....
76.....	2- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (F2) .....
77.....	III.2. الطرق التجريبية المتبعة لتحضير المساند.....
77.....	III.1.2. تحضير مساند الكاولان (DD3) + الدولوما .....
79.....	III.2.2. تحضير مساند الكاولان (F2) باستخدام طريقة الطرد المركزي.....
80.....	III.3.2. تحضير مساند الكاولان (F2) باستخدام طريقتي الاستخراج والتصفية.....
82.....	III.4.2. تحضير مساند من مادة الكاولان (F2) المكلسنة عند $900^\circ\text{C}$ باستخدام طريقتي الاستخراج والتصفية .....
84.....	III.3. تحضير الشرائح .....
84.....	III.1.3. تحضير شرائح خاصة بالتنقية المكر ونية (MF).....
85.....	III.2.3. تحضير شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (ultrafiltration) .....
87.....	III.4. بعض الاختبارات و الأجهزة المستعملة .....
87.....	III.1.4. اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط .....
89.....	III.2.4. دراسة بنية العينات .....
النفاذية	III.3.4. اختبار
89.....	.....
90.....	III.4.4. حساب المسامية .....

## الفصل الرابع: دراسة المساند

### القسم الأول

- 1.IV. دراسة المساند المحضرة من الكاولان (DD3) و الدولوما ..... 92
- 1.1.IV. دراسة مسحوق الكاولان ..... 92
- 2.1.IV. التحليل الحراري ..... 93
- 3.1.IV. التحليل بأشعة X ..... 94
- 4.1.IV. حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها ..... 96
- 5.1.IV. دراسة خصائص الفراغات ..... 97
- 6.1.IV. دراسة الخصائص الميكانيكية ..... 106
- أ – الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان دولوما ..... 106
- ب – الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان ..... 108

### القسم الثاني

- 2.IV. دراسة مساند الكاولان (F2) المحضرة باستخدام طريقة الطرد المركزي ..... 111
- 1.2.IV. تأثير سرعة الدوران على سمك المساند ..... 111
- 2.2.IV. دراسة تأثير زمن الدوران على سمك الأنابيب ..... 112
- 3.2.IV. تحضير العينات ودراستها ..... 114
- 1- تأثير درجة الحرارة في نسبة وأبعاد الفراغات ..... 114
- 2 – البنية المجهرية ..... 117
- 3- النتيجة ..... 119

### القسم الثالث

- 3.IV. دراسة مساند الكاولان (F2) المحضرة باستخدام طريقتي الاستخراج والتصفیح ..... 121
- 1.3.IV. دراسة مسحوق المادة الأولية ..... 121
- 2.3.IV. التحليل الحراري ..... 122
- 3.3.IV. المعالجة الحرارية للعينات ..... 123
- 4.3.IV. حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها ..... 124

- 124 ..... 5.3.IV دراسة خصائص الفراغات
- 129 ..... 6.3.IV البنية المجهرية لعينات الكاولان +20% وزنا من النشا
- 130 ..... 6.3.IV الخصائص الميكانيكية

### القسم الرابع

- 134..... 4.IV دراسة المساند المحضرة من الكاولان ( F2 ) المكلسنة عند 900°C
- 134..... 1.4.IV التحليل الحراري لمسحوق الكاولان المعالج عند 900°C
- 135..... 2.4.IV حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها
- 136..... 3.4.IV دراسة خصائص الفراغات
- 138 ..... 4.4.IV البنية المجهرية
- 141 ..... 5.4.IV الخصائص الميكانيكية

### الفصل الخامس: دراسة الشرائح

#### شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية microfiltration

- 144..... 1.V . دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية (microfiltration)
- 144 ..... 1.1.V اختيار الحامل
- 145 ..... 2.1.V تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة
- 145 ..... 3.1.V البنية المجهرية
- 146 ..... 4.1.V الاستقرار الكيميائي
- 148 ..... 5.1.V اختبار النفاذية
- 151 ..... 6.1.V اختبار الانتقائية
- 152 ..... 7.1.V دراسة تأثير النسبة الحجمية للفراغات في قيمة التدفق
- 153 ..... 8.1.V دراسة تأثير حامل الشريحة في قيمة التدفق
- 2.V . دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية (microfiltration) والموضوعة على حوامل محضرة من مادة الكاولان المعالجة عند 900°C
- 157 ..... 1.2.V اختيار الحامل
- 157..... 2.2.V تحضير الشريحة ومعالجتها الحرارية

158.....	3.2.V	تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة
159.....	4.2.V	البنية المجهرية
162.....	5.2.V	اختبار النفاذية
163.....	6.2.V	النتيجة
165.....	3.V	دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration)
166.....	1.3.V	تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة
166.....	2.3.V	البنية المجهرية
169.....	3.3.V	اختبار النفاذية

### الفصل السادس

171.....	VI	تطبيقات
----------	----	---------

---



## مدخل عام

تواجه الجزائر اليوم تحديات بيئية عديدة ناجمة عن دخول عدد من الصناعات الحديثة التي لها تأثيراتها السلبية في الموارد الطبيعية. فخلال السنوات الأخيرة عرف بلدنا نموا ديموغرافيا كبيرا وتطورا صناعيا لا بأس به، وهي عوامل ساعدت كثيرا في ارتفاع نسبة النفايات التي ترمى يوميا، حيث يصب معظمها في الوديان والمجاري المائية التي ارتفعت نسبة تلوثها بشكل رهيب.

و للتصدي لهذه التحديات والحفاظ على المحيط واستغلال الثروة المائية بشكل عقلاني اتجهت الأبحاث في هذا الميدان نحو عملية تطهير المياه باستخدام المرشحات الخزفية.

تشكل دراسة وتحضير المصفيات موضوعا ذو أهمية بالغة. فاستخدام الطبقات الرقيقة الصناعية يزداد من يوم لآخر وهذا راجع لمجالات تطبيقها الواسعة سواء كانت منزلية أو صناعية أو بيئية فهي تستخدم في عملية فصل السوائل والأمزجة الغازية وفصل المواد الصلبة عن السائلة وتطهير المياه وغيرها من التطبيقات الأخرى.

تحضر الطبقات الرقيقة من مواد مختلفة، فهناك الطبقات الرقيقة الورقية (سيليلوزية) والمعدنية والخزفية تملك هذه الأخيرة خصائص لا تملكها الطبقات الرقيقة الأخرى. فهي تتحمل الضغط ودرجات الحرارة العالية وتمتاز باستقرار كيميائي جيد حيث يمكن استخدامها في أوساط حمضية أو قاعدية. علاوة على ذلك يمكن تنظيفها عند درجات حرارة عالية أو بواسطة استعمال البخار (تعقيم).

صناعة الطبقات الرقيقة الخزفية المسامية مكلف نوعا ما ومشكل في حد ذاته وهذه هي ضريبة ميزاتها الجيدة. فارتفاع كلفتها راجع لعدم إمكانية معالجة المواد الخزفية في الحالة السائلة لكونها تملك درجة حرارة انصهار عالية مقارنة مع المواد البوليميرية ومعظم المعادن. لذلك تم إعطاء عناية كبيرة لمسحوق المادة الخزفية أين تعتبر عملية تحضير المسحوق وتشكيله ومعالجته حراريا مراحل أساسية ومهمة. كما أن اختيار مادة ما للاستعمال يتعلق مباشرة بتكلفة القطعة الخزفية المحضرة من هذه المادة، فالصانع يبحث دوما عن مواد ذات كلفة إنتاجية منخفضة، لهذا اتجهت الأبحاث نحو استغلال المواد غير المكلفة.

انطلاقا من هذه المعطيات وتحت هذا المنظور العام تأتي أهمية هذه الدراسة والتي تهدف إلى تحضير مصفيات انطلاقا من مواد خزفية واستخدامها في معالجة المياه الملوثة كأحد الوسائل للوقاية الصحية في منع الأمراض وإعادة استعمال المياه الملوثة كماء نظيفة نقية.

تزيل هذه المصفيات المواد العالقة والروائح الكريهة وتزيل الكيماويات العضوية والمبيدات و الهرمونات

وغيرها من المواد الضارة المنتشرة في مياه الصرف الصحي والمياه السطحية والجوفية والصناعية وتحسن نوعيتها بواسطة الترشيح دون إضافة أي مواد كيميائية أو خلق مواد جديدة.

المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث هي الكاولان (صنف DD3) والتي تم الحصول عليها من مدينة قالمة والكاولان (F2) والتي جلبت من منجم تمازارت بمنطقة الميلية ولاية جيجل و الدولوما التي تم جلبها من ضواحي باتنة وهي مواد متوفرة بكثرة في بلدنا.

ينقسم هذا البحث إلى ستة فصول، الفصل الأول عبارة عن مقدمة حول الخزفيات، الفصل الثاني هو كذلك عبارة عن عموميات حول المرشحات. الفصل الثالث يعالج دراسة وتحليل المواد الأولية المستعملة وكذلك الطرق التجريبية المتبعة في عملية تحضير المساند والأغشية باستخدام مجموعة من الطرق وهي الضغط الهيدروستاتيكي وطريقة التصفيح وطريقة الاستخراج وطريقة الطرد المركزي. الفصلين الرابع والخامس خصصا على التوالي لدراسة المساند والأغشية المحضرة أما الفصل السادس والأخير فخصص لبعض التطبيقات.

## الفصل الأول

### عموميات حول الخزفيات

---

## I.1. مقدمة حول الخزفيات

ان مفهوم علم الخزفيات لم يعد يقتصر على تلك المفاهيم الشائعة التقليدية، وإنما أصبح أكثر تطوراً وأهمية فالخزفيات هي فرع من فروع التكنولوجيا أو العلم الذي يتعامل مع خامات فلزية غير معدنية ولا عضوية، أو المتعلق بإنتاج سلع أو أدوات من هذه المواد أو باستخدامها، وبالرغم من أن المفهوم الشائع لدى الناس أن الخزف لا يتعدى الأغراض التقليدية في الاستخدام مثل أواني الطهي، وكذلك الخزف الصحي، إلا أنه في الوقت الحالي لم تعد كلمة خزف كافية لوصف وتحديد مجال واسع من المنتجات والأجسام والتقنيات الخزفية التي تتنوع في أشكالها وبنيتها، مثل المواد المتعددة البلورات والمواد ذات البلورة الواحدة والمواد غير البلورية، والطبقات السميكة والدقيقة والألياف وغيرها؛ ومن ذلك يتضح أن مفهوم علم الخزف لم يعد يقتصر على تلك المفاهيم الشائعة التقليدية، وإنما أصبح أكثر تطوراً وأهمية.

وأصبحت مجالات الاستفادة من الخزف عديدة ومتسعة جداً بحيث يدخل فيها الخزف بشكل أساسي، ومن هنا تم تقسيم منتجات الخزفيات تبعاً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية إلى:

### 1- منتجات كهربائية

مثل أجزاء الدارات الكهربائية والمرشحات وأجهزة تعمل بالموجات فوق الصوتية وأجهزة

ضبط نسبة الوقود في محركات السيارات وأجهزة مراقبة تسرب الغازات.

### 2- منتجات مغناطيسية

مكونات خاصة بذاكرة الحاسوب والشرائط الممغنطة والرؤوس المغناطيسية لأجهزة تسجيل

الصوت.

### 3- منتجات نووية

الجدران الواقية للمفاعلات النووية.

### 4- منتجات بصرية

لإنتاج أجزاء شفافة تقاوم الحرارة العالية والتآكل.

**5- منتجات ميكانيكية**

أجزاء آلة الاحتراق الداخلي للسيارات وأدوات القطع.

**6- منتجات حرارية**

عوازل حرارية ومبطنات الأفران.

**7- منتجات كيميائية**

وسائط التبادل الإلكتروني ومساعدات الحفز.

**8- منتجات بيولوجية**

بيوسيراميك: أجزاء صناعية للعظام ومفاصل صناعية وأسنان صناعية ومشارط للعمليات الجراحية.

**9- منتجات بيئية**

شرائح رقيقة خاصة بترشيح الماء أو تنقية الهواء.

**2.I تعريف الخزفيات**

الخزفيات هي أحد فنون الصناعة، تركز أساساً على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عينة سهلة التشكيل تصبح صلبة بعد معالجتها حرارياً [1].  
كما تعرف الخزفيات على أنها مواد غير عضوية وغير معدنية يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية [1]. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس.... الخ.

لذلك تميز الخزفيات بطريقة تحضيرها التي تتم عبر المراحل التالية [2].

أ: سحق المواد الأولية و مجانستها.

ب: التشكيل (إعطاء المواد الأولية شكلاً معيناً).

ج: التكثيف عن طريق المعالجة الحرارية.

إن تكنولوجيا الصناعة الخزفية تتطلب إعطاء شكل معين لموادها الأولية قبل معالجتها حرارياً، وهي أهم ميزة تميزها على باقي الصناعات الأخرى.

### 3.I . خصائص عامة للخزفيات

#### 1 - الرابطة الكيميائية

هي المسؤولة عن تماسك المواد، وتلعب دورا أساسيا في تحديد بعض خصائصها وتصنيفها، وتملك الخزفيات رابطة كيميائية قوية (الجدول 1-I) ذات طبيعة تكافئية أو أيونية.

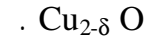
الجدول 1-I طاقة الرابطة لبعض المركبات [3]

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

#### 2- الدالتونيدات

باستثناء الغرافيت مثلا معظم الخزفيات عبارة عن مركبات أو خليط لمركبات سواء كانت بلورية أو زجاجية (أي أنها تتكون من ذرات لعنصرين مختلفين على الأقل).

إن لبعض المركبات تركيب كيميائي ثابت، توافقه صيغة ستوكيومترية بسيطة مثل  $Al_2O_3$  و  $BaTiO_3$  ... الخ وهي التي تعرف بالدالتونيدات [3]، والبعض الآخر لا يملك صيغة محددة مثل



#### 3- الخصائص الحرارية

##### أ - درجة الانصهار

في ميدان الخزفيات نجد مواد درجة انصهارها تفوق  $2000\text{ }^{\circ}C$  وهذه الميزة لها صلة وطيدة بالخاصية الأولى، وهي نتيجة لقوة الرابطة الكيميائية. والجدول أدناه يعطي بعض قيم درجات حرارة انصهار بعض المواد.

الجدول 2-I درجة حرارة انصهار وكثافة بعض المواد.

المركب	$Al_2O_3$	$TiO_2$	Ca O - Cr O3	CaO	Ba O - $Al_2$ O3
درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	2070	2640	2160	2600	2000
الكثافة ( $g/cm^3$ )	3.97	4.24	3.22	3.32	3.99

**ب - الناقلية الحرارية**

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

**4 - الخصائص الميكانيكية**

بسبب قوة رابقتها الكيميائية تملك الخزفيات قيمة عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن. إن قوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك فهي بصفة عامة مواد قصفة ( القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها [4] ). إذا فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد.

**5 - الخصائص الإلكترونية**

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات عازلة كهربائياً و ناقليتها ضعيفة مقارنة مع المعادن.

**6 - الخصائص الضوئية**

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات. فمثلاً الألومين أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالوردي بوجود نسبة ضئيلة جداً من  $Cr_2O_3$ .

**4.I. المواد الصلصالية**

الغضار مادة أولية استخدمت منذ القدم ولازال يستخدم لوقتنا هذا. فالغضار الغني بالسيليس ( $SiO_2$ ) والألومين ( $Al_2O_3$ ) عرف اهتماماً وعناية كبيرة في ميدان البناء والخزف الصحي والصناعة الصيدلانية لكون معظم الخزفيات يتم الحصول عليها من سيليكات الألومين. يتكون الغضار 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. في الجزائر مثلاً يستخدم الغضار وخاصة الكاولان على نطاق واسع في الصناعة التقليدية أو الحديثة (الأجر و الخزف الصحي والبلاط...).

يطلق اسم غضار (صلصال) على أحد أنواع الصخور الرسوبية [5]. وكأي صخر يتكون الغضار من عناصر مختلفة بنسب مختلفة كذلك.

يدل لفظ الغضار على أن حجم الحبيبات التي يتكون منها صغير، فهو يستعمل للإشارة لتلك المواد الترابية التي يقل قطر حبيباتها عن 1/ 200 من المليمتر [5، 6] والتي تصبح سهلة التشكيل إذا بللت بقدر يسير من الماء.

فالمواد الصلصالية بصفة عامة عبارة عن سليكات مائية للألومين [5،6] وفي بعض الأحيان يحل المغنيزيوم أو الحديد محل جزء من الألومنيوم.

نذكر من بين المواد الصلصالية الكاولينيت ومجموعة الإبلت التي تتميز باحتوائها على نسبة عالية من الماء ومادة الميكا... الخ.

## 1 - تصنيف الغضار

الغضار هو عبارة عن سيليكات الألومنيوم المميهة (المهدرته)، وحدة خليتها الأولية رباعية أو ثمانية، هذا النوع من البنية يكون له سطح نوعي كبير وتمتاز بخواص فيزيائية وكيميائية مميزة منها قدرتها الكبيرة على المبادلات الأيونية الموجبة أو السالبة في بنيتها البلورية. ومن بين أنواع الغضار نميز الغضار الكاولينيتي.

## 2 - الغضار الكاولينيتي

يتكون هذا النوع من الغضار أساسا من الكاولينيت التي يتواجد معها غالبا مركبات أخرى أهمها السيليس الذي يكون على شكل كوارتز، وهو يؤثر كثيرا في الخواص الريولوجية للكاولينيت. خلال المعالجة الحرارية يمكن للكوارتز أن يتفاعل مع عناصر أخرى لكن هذا التفاعل يخص غالبا الحبيبات الدقيقة.

يتم تصنيف الغضار الكاولينيتي غالبا حسب نسبة الألومين التي يحتويها، فالغضار الذي تتجاوز نسبة الألومين به 40% يستخدم لصناعة المواد الحرارية وإذا كانت نسبة الألومين اقل من 30% فهو يستخدم في باقي الصناعات الأخرى (الأواني الفخارية والخزف الصحي....).

## 5.I . الكاولينيت

الكاولينيت مادة حرارية درجة انصهارها تقارب 1800°C في حالتها النقية. لكن وجود بعض المواد معها مثل الميكا (micas) والفلدسبات (feldspaths) يساعد على ظهور الطور السائل أثناء المعالجة الحرارية عند درجات حرارة منخفضة و بالتالي تتخفض درجة انصهارها. وجود بعض المواد



العضوية مع الكاولان محتمل وهذا يؤثر على خصائصها الريولوجية وكذلك سلوكها خلال عملية تشكيلها، كما أن وجود بعض الأكاسيد مثل الحديد و التيتان يساعد على إعطائها لونا معيناً. و 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.

تتواجد الكاولينيت في الطبيعة في هيئة قشور أو ألياف رقيقة وصغيرة جداً معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد عادة في هيئة كتل طينية الشكل إما أن تكون متماسكة أو هشة [5]. وتعتبر الكاولينيت من أهم مكونات الغضار، وهي دائماً ثانوية النشأة حيث تنتج من تحلل سيليكات الألومنيوم، كما تتواجد الكاولينيت في التربة مختلطة مع الكوارتز وهي تستعمل في صناعة الخزف والطوب ، أما اسمها فهو مشتق من كلمة صينية وهو أسم تل بالصين [7].

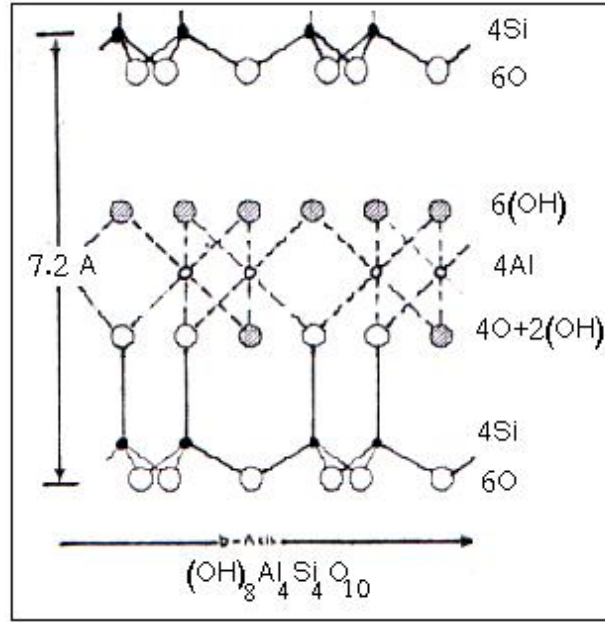
### 5.I. 1. التركيب الكيميائي

الصيغة الكيميائية النظرية للكاولينيت هي  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  وهذا يوافق النسب الوزنية التالية، 39.5 % وزنا من  $Al_2O_3$  و 46.6 % وزنا من  $SiO_2$  و 13.9 % وزنا من  $H_2O$  . لكن هذه النسب موافقة للكاولينيت في حالتها النقية، لذا فهي تتغير حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها [7] . نسبة الضياع الكلي خلال المعالجة الحرارية في الكاولينيت مرتفعة وهذا راجع لخروج الماء الداخلة في تركيبها واحتراق المواد العضوية وتفكك بعض المواد التي يمكن أن تتواجد معها.

### 5.I. 2. البنية البلورية

تتميز الكاولينيت ببنية رقائقية مشكلة من تتابع لطبقات رباعية وثلاثية [8] الشكل I - 1 البنية البلورية للكاولينيت ثلاثية الميل أبعاد خليتها الأولية هي [9]

$$\begin{aligned} a &= 5.119 \text{ \AA} & b &= 8.932 \text{ \AA} & c &= 7.391 \text{ \AA} \\ \alpha &= 91.6^\circ & \beta &= 104.8^\circ & \gamma &= 89.9^\circ \end{aligned}$$



الشكل I-1 : البنية البلورية للكاولينيت [ 10-11].

### 5.I. 3. بعض خصائص الكاولينيت

يمكن تلخيص أهم خصائص الكاولينيت في الجدول التالي.

الجدول I-3 أهم خصائص الكاولينيت.

الخاصية	القيمة	المرجع
الكتلة الحجمية (g / cm <sup>3</sup> )	2.63 - 2.6	8 ، 5
الصلادة (Mohs)	2.5 - 2	5
معامل التمدد الخطي (20 - 700°C)	6- 10 . 7 - 5	9
الناقلية الحرارية (cal / cm.s.°C)	3- 10 . 5 - 4	9
درجة حرارة الإستعمال (°C)	1700	9
مقاومة الشد (kg / cm <sup>2</sup> )	210 - 50	9

### 5.I. 4. تحولات الكاولينيت أثناء المعالجة الحرارية

إن مراحل تحول الكاولينيت (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) إلى الميليت (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) كانت

موضوع أبحاث عديدة لمدة تقارب القرن ولا زالت تحافظ على مكانتها حتى في أحدث المنشورات [12].

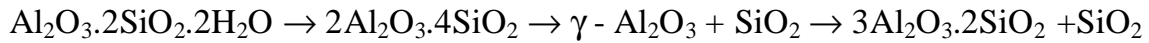
أول مرحلة في سلاسل التحولات هو التفاعل الماص للحرارة الواقع في المجال 600 °C - 450 °C

بالنسبة لأغلب الباحثين (الشكل I-2)، سببه خروج الماء الداخل في تركيب الكاولينيت وتشكل مركب جديد يعرف بالميتاكاولان  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [4، 7].

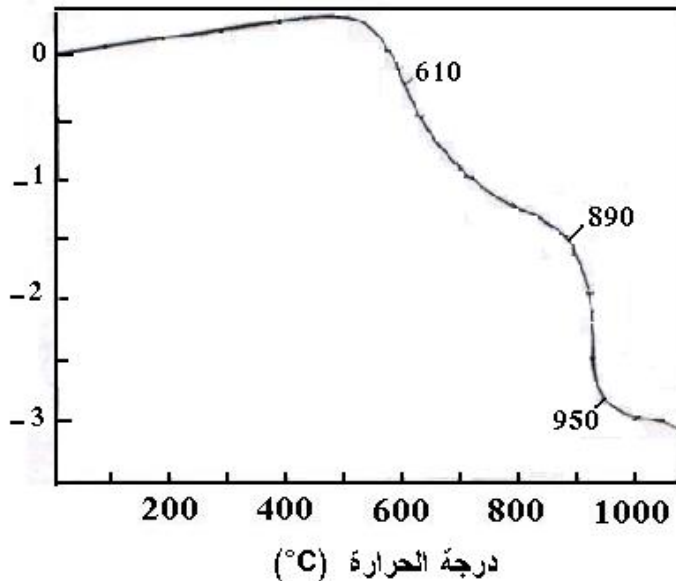
فيما يخص التفاعل الناشر للحرارة الواقع في حدود  $980^\circ C$  فهو نقطة خلاف العديد من الباحثين، ويمكن تصنيف آليات التفاعل المقترحة إلى صنفين. بالنسبة لعناصر المجموعة الأولى أرجع بعضهم هذا التفاعل إلى تشكل  $(\gamma-Al_2O_3)$  صنف طور سبينال [12 – 15]. أما البعض الآخر فيرجح تشكل طوري الميليت وسبينال [16-17]. عناصر المجموعة الثانية تقترح تشكل طور الميليت دون أي طور آخر [16،17]. لكن الرأي الراجح يعود للمجموعة الأولى [12،20].

أما بالنسبة للتحويل الواقع في المجال  $1100^\circ C$  —  $1200^\circ C$  فهو راجع لتشكيل مركب الميليت  $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$  [7،4،20] وهذا لايعني أن مركب الميليت يبدأ في التشكل ابتداء من الدرجة  $1100^\circ C$  بل يمكن أن يبدأ تشكله عند درجة حرارة أقل [7،22] وهذا حسب نسبة الألومين التي تحتوي عليها مادة الكاولينيت [22].

مما سبق يمكننا أن نلخص سلسلة التحولات السابقة في المخطط التالي



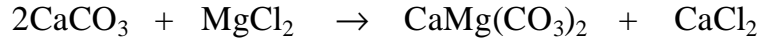
(كاولينيت) (ميتاكاولان) (سيليك + سبينال) (كريستوباليت + ميليت)



الشكل I-2 : التمدد الطولي التفاضلي للكاولان [7].

**I. 6. الدولوميت**

هي عبارة عن صخور راسبية، مكونة من كربونات الكالسيوم والمغنزيوم المزدوجة، وهي تشبه الحجر الجيري إلا أنها أثقل قليلا منه وكذلك صلابتها أعلى قليلا [5]. ويعتقد أن كثيرا من رواسب الدولوميت قد تكونت نتيجة لتفاعل المحاليل البحرية المغنيزية أو المحاليل الأرضية مع الحجر الجيري كما في المعادلة التالية [5]



لون الدولوميت يتغير حسب نوع الشوائب المتواجدة به، فهو يميل إلى الأحمر الخفيف وقد يكون أبيضاً أو رمادياً أو بنياً. ويستخدم الدولوميت في تحضير بعض أنواع الإسمنت وتحضير البطانات الحرارية في المحولات المستخدمة في تجهيز الصلب وغيرها من الاستعمالات الأخرى.

**I. 6. 1. التركيب الكيميائي**

الدولوميت عبارة عن كربونات الكالسيوم والمغنزيوم  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  نسبة كربونات الكالسيوم إلى المغنزيوم في حالة الدولوميت النقي هي 1 وهذا ما يوافق النسب الوزنية التالية. 54.3% وزنا من كربونات الكالسيوم و 45.7% وزنا من كربونات المغنزيوم.

**I. 6. 2. البنية البلورية**

الخلية الأولية للدولوميت ثلاثية متساوية الأحرف [6] (الشكل I-3) أبعادها البلورية هي:

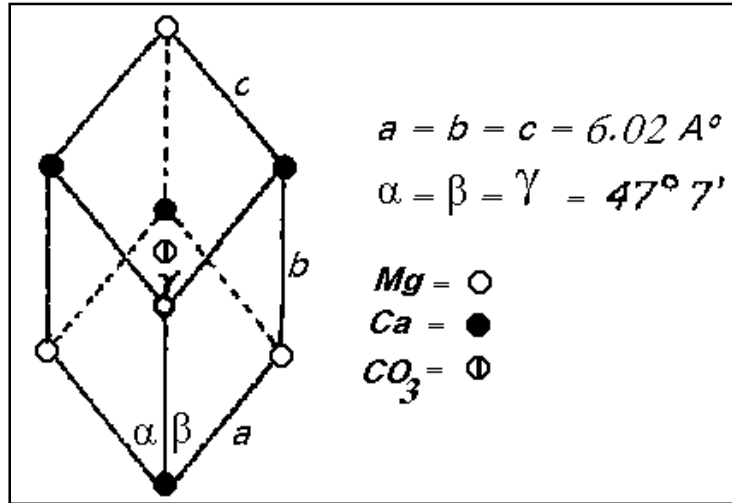
$$a = b = c = 6.02 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \delta = 47.7^\circ$$

**I. 6. 3. كلسنة الدولوميت**

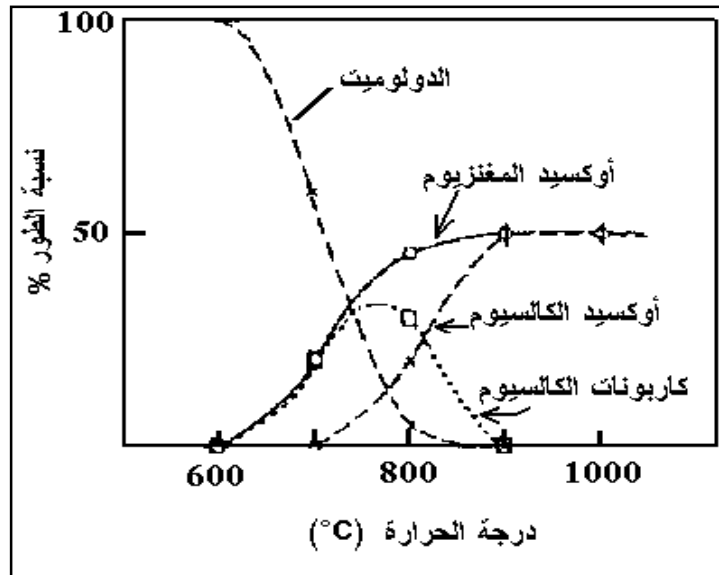
أثناء تسخين الدولوميت في الهواء عند درجات حرارة مختلفة فإن عملية التفكك إلى أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنزيوم لا تتم إلا في حدود  $900^\circ\text{C}$  [24]، هذا التفكك يتم عبر مرحلتين (الشكل I-4):

1 – تفكك الدولوميت إلى أكسيد المغنزيوم وكربونات الكالسيوم ابتداء من  $600^\circ\text{C}$ .

2 – تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم ابتداء من  $700^\circ\text{C}$ .



الشكل I-3 : الخلية الأولية لمركب الدولوميت [23].

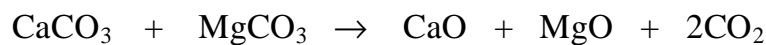


الشكل I-4 : تفكك الدولوميت بعملية التسخين [25].

#### 4.6.I. الدولوما

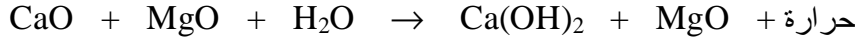
عند إنتهاء عملية كلسنة الدولوميت (التخلص نهائيا من ثاني أوكسيد الكربون ) فالنتاج أي الخليط من أوكسيدي الكالسيوم والمغنزيوم يسمى دولوما [25].

حرارة



**5. 6.I. هدرتة الدولوما**

يتفاعل الدولوما بشكل سريع مع الماء لاحتوائه على أكسيد الكالسيوم مشكلا هيدروكسيد ويسمى الناتج دولوميت عادي الهدرتة [23].



عندما يتحول أكسيد المغنيزيوم كلية إلى هيدروكسيد وفق شروط معينة يسمى الناتج دولوما عالي الهدرتة [23].



إذا سخن الهيدروكسيد فإنه يتحول ثانية إلى أكسيد، حيث ينفصل عنه الماء على شكل بخار، يتحلل  $\text{Ca(OH)}_2$  عند  $580^\circ\text{C}$  [26]، بينما يتحلل  $\text{Mg(OH)}_2$  عند حوالي  $350^\circ\text{C}$  [26].

**7.I. أهم مراحل تحضير قطعة خزفية**

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

**1.1.7.I. اختيار المسحوق**

تعتبر عملية اختيار وتحضير مسحوق المادة الأولية مرحلة هامة و ضرورية. فمميزات المسحوق هي التي تتحكم في المنتج النهائي، المساحيق الخزفية يمكن استخدامها كمواد كاشطة أو كمواد تحفيز (catalyse) أو لتكسية بعض المعادن لحفظها من التآكل أو يتم كبسها ومعالجتها حراريا لصناعة قطعة خزفية و غيرها من الاستخدامات الأخرى [27].

المساحيق يمكن تحضيرها بعدة طرق نذكر منها عملية كلسنة المادة الأولية أو تحليلها حراريا أو سحقها ميكانيكيا أو استخدام طرق كيميائية مثل تقنية (procédé sol-gel).

**2.1.7.I. دراسة المساحيق**

تتم دراسة المساحيق باستخدام تقنيات تقليدية مثل قياس الكثافة وأبعاد الحبيبات وقياس السطح

النوعي و تركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية وغيرها من الخصائص وهذا حسب الهدف المنشود من العملية. فالبعض يركز على الخصائص الميكانيكية ليتم استخدامها كمواد كاشطة والبعض يهتم بتغيرات بنيتها البلورية خلال المعالجة الحرارية كدراسة الخصائص الفيزيائية أو المغناطيسية مثلا. لذلك فنوع الدراسة يتوقف على مجال استخدام هذه المادة.

### I.3.1.7. تحضير المسحوق لأجل التشكيل

لتحضير قطعة خزفية يتم استخدام مسحوق المادة الأولية في حالته الجافة أو يكون على شكل عجينة أو محلول معلق، عملية التشتيت الجيد للمسحوق داخل السائل نحصل عليها إذا كانت قوى التدافع الكهربائي بين الجزيئات أكبر من قوى التجاذب ل فندر فالز (vander waals) أو القوى الميكانيكية بين الجزيئات [27]. فإذا كانت هذه الأخيرة كبير نتحدث عن تراكمات وعندها عملية السحق تكون ضرورية وعملية تشتيت المسحوق تتم بإحدى الطرق التالية.

**السحق:** هو تقنية تقليدية يتم خلالها تزويد المسحوق بطاقة هذه الطاقة تعمل على خلق اجهادات قص اعظمية في المادة وتفكك حبيباتها ويمكن القيام بسحق جاف أو بوجود سائل.

**التردد فوق الصوتية:** استخدام جهاز الترددات فوق الصوتية يسمح بتوليد اجهادات داخل الوسط والتي تكون في الغالب أو أحيانا كافية لتشتيت حبيبات المادة، تسمح هذه الطريقة بالحفاظ على نقاوة المادة وتساعد على ربح الوقت [27].

### I.4.1.7. الإضافات العضوية

في بعض الأحيان يكون من الضروري إضافة بعض العضويات. فهناك مواد تساعد على ربط الجزيئات ببعضها وتسمى بالمواد الرابطة. وهناك مواد أخرى تسمى الملدنات وهي تعمل على حماية العينة من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [27]. لكن هناك بعض الاحتياطات يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار فهذه الإضافات العضوية يجب التخلص منها خلال عملية التليد قبل انغلاق الفراغات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل هذه الفجوات والتي تكون مصدرا لبعض العيوب هذا من جهة ومن جهة أخرى نسب هذه الإضافات محدودة، حيث توجد قيم حدية يجب عدم تجاوزها وهذا ما أشار إليه هارف [28]. من بين العضويات المستعملة كمادة رابطة نذكر بوليڤينيل الكول (Poly vinyl alcohol (PVA)) وبالنسبة للملدن نذكر بوليثلين غليكول ((Polyéthylène glycol (PEG)) وهي إضافات

تستعمل كثيرا مع الألومين [29] ومواد خزفية أخرى.

### 2.7.I. التشكيل

المقصود بالتشكيل هو وضع مسحوق المادة الأولية على الشكل النهائي للقطعة الخزفية، هذه المرحلة هي الأخرى مهمة جدا كون العيوب التي يمكن أن تظهر لا يمكن إزالتها خلال عملية التليد، لذلك يجب إعطاء عناية خاصة لها. من بين الجوانب التي يجب مراعاتها نذكر مثلا درجة نعومة السطح و انتظامه مطلوب في بعض العينات، القوة الميكانيكية الكافية التي تسمح بالمرور للمراحل الموالية مطلوبة كذلك، أبعاد وكثافة العينة يجب مراقبتها 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 التقنية الأكثر اقتصادية والأكثر شيوعا وهذا راجع لتنوع الأشكال التي يمكن تحضيرها وكذلك مردود الطريقة.
- طريقة الكبس الهيروستاتيكي في قوالب كتومة للحصول على أشكال معقدة في بعدين أو ثلاثة أبعاد.
- طريقة الاستخراج في هذه الطريقة يتم كبس العجينة الخزفية واستخراجها من القالب على شكلها النهائي وهي طريقة كثيرة الاستعمال كذلك.
- طريقة الصب في هذه الطريقة يتم صب الخليط (مسحوق+ماء+عضويات) في قالب مسامي له شكل العينة المراد تحضيرها. هذا القالب يعمل على امتصاص الماء من المزيج حتى يجف الخليط ليتم استخراجها بعد ذلك.

### 3.7.I. التكتيف

#### 1.3.7.I. إزالة المواد العضوية

هي المرحلة الأولى في عملية التكتيف حيث يتم التخلص من الإضافات العضوية عن طريق المعالجة الحرارية والتي تتم عند درجة حرارة أعلى من درجة تبخرها وهي في الغالب تقارب  $600^{\circ}\text{C}$  ويمكن تحديدها بدقة بالاستعانة بالتحليل الحراري الكتلتي، هذه العناصر يجب أن تخرج من العينة قبل انغلاق الفراغات [27] كما ذكرنا سابقا.



**I.2.3.7. التليبيد**

التليبيد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة معقدة ومتشعبة 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.

يتعلق تغير أبعاد المادة أيضا أثناء عملية التليبيد بعوامل أساسية أخرى منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حد ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها ووجود الطور السائل... الخ، ومنها ما هو متعلق كذلك بشروط التليبيد، من ضغط ودرجة الحرارة وزمن المعالجة... الخ. إن تعدد هذه العوامل المؤثرة زاد من تعقيد الظاهرة وعلى الرغم من ذلك تم إعطاء وصف عام لها ووضعت نماذج بسيطة تخص دراسة آليات التليبيد.

**1. تعريف التليبيد**

التليبيد ظاهرة معقدة، ولا يوجد له تعريف دقيق يصف جوهر هذه الكلمة [30] لكن بالمقابل يمكننا إعطاء التعريف المختصر التالي: هو عملية ميتالورجية أو معالجة حرارية تسمح لمجموعة من الحبيبات أو تجمعات حبيبية بالتكثيف [31].

**2. بعض طرق التليبيد****أ – التليبيد الطبيعي**

هو معالجة حرارية عادية لمادة مجسمة (مشكلة). تعتبر هذه التقنية اقتصادية لكن العينات المتحصل عليها تكون نسبة الفجوات بها في الغالب معتبرة لذا فهي تتطلب درجات حرارة عالية [2].

**ب – التليبيد تحت تأثير ضغط خارجي**

لا يمكننا دوما الحصول على نسبة تليبيد عالية لمادة تم تشكيلها وضغطها عند درجة حرارة منخفضة، لذلك نلجأ أحيانا إلى تطبيق ضغط خارجي على العينة أثناء المعالجة الحرارية. تسمح هذه العملية بالحصول على نسبة تليبيد عالية، لكن هذه الطريقة محدودة لكونها مكلفة جدا وتستهلك في تحضير مواد خاصة بالتكنولوجيا المتقدمة فقط [2].

**ج – التليد بوجود تفاعلات**

يكون ناتجا عن تفاعل مادتين مختلفتين عند درجة حرارة معينة. آلية التليد هنا يمكن أن تكون في الحالة الصلبة أو بوجود طور سائل.

**3. وصف عام للظاهرة****أ- نقطة الانطلاق**

الانطلاقة تكون من تجمع حبيبي ذو كثافة منخفضة، تكون كل حبيبة منه في حالة تلامس ميكانيكي مع حبيبة أخرى على الأقل مماثلة لها أو من طبيعة مغايرة.

– مساحات التلامس بين الحبيبات تكون أولى المناطق التي تخضع لتأثير درجة الحرارة، فهي تمثل مناطق التفاعل.

– التكثيف الأولي لمجموعة الحبيبات يمكن تنشيطه بإضافة مواد عضوية أو سوائل لزجة. مجموعة الإضافات هذه تحدث لها عملية احتراق (بالنسبة للمواد العضوية) أو تبخر (السوائل) وهذا عند بداية تأثير درجة الحرارة [31].

**ب- التقلص**

إعادة الترتيب البلوري وزيادة مساحات التلامس بين الحبيبات و انخفاض أبعاد الفراغات ثم زوالها كلها عوامل تؤدي إلى تغيير حجم العينة يظهر على شكل تقلص في أبعادها. مجموعة الظواهر هذه يمكن قراءتها في الشكل 7 [31] وتلخيصها في النقاط التالية.

**المنطقة 1:** بعد التقلص الأولي هناك تمدد يمثل مجموعة التمددات الحاصلة لمجموعة الحبيبات، خلال المئات الأولى لدرجات الحرارة يحدث احتراق للمواد العضوية وتبخر للماء الممتص وكذلك الداخل في التركيب ويكون هذا في حدود  $400^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$  [33] بعدها لن تبقى إلا حبيبات المادة الأولية.

**المنطقة 2:** تخضع مجموعة الحبيبات خلال عمليات التحضير والتشكيل إلى تشوهات لدنة. ففي هذه المنطقة تسعى الحبيبات لإعادة ترتيبها الداخلي وتعرف هذه العملية أحيانا بإعادة التبلور الأولي [31] كما تحدث كذلك عملية تبلور للمناطق اللابلورية.

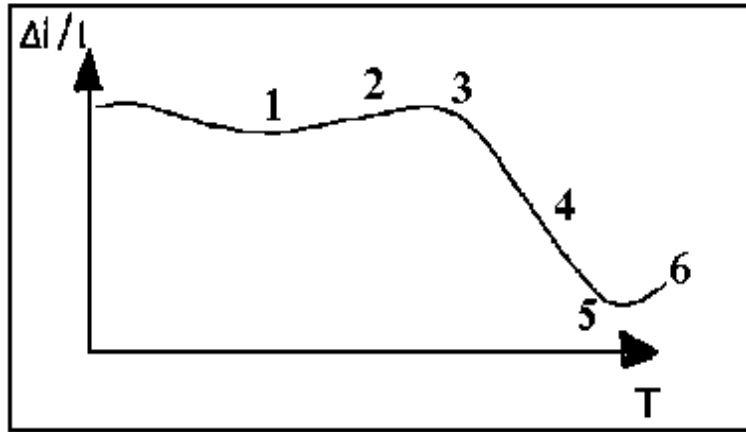
**المنطقة 3:** تزداد مساحات التلامس بين الحبيبات في هذه المنطقة، هذه الزيادة تكون مرفوقة باقتراب مراكز الحبيبات المتلامسة من بعضها البعض مما يؤدي إلى إهمال التمدد الحاصل سابقا. تمثل هذه

المنطقة بداية التقلص وزوال الفراغات [31].

**المنطقة 4:** تستمر مساحات التلامس بين الحبيبات في الزيادة، فالفراغات ذات الشكل العشوائي تحاول اكتساب شكل كروي، أما الفجوات ذات الحجم الصغير فتزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية. تعرف هذه المنطقة بمنطقة زوال الفراغات [31].

**المنطقة 5:** تصل الكثافة في هذه المنطقة إلى أعظم قيمة لها.

**المنطقة 6:** هنا تبرز ظاهرة جديدة، وهي إعادة التبلور ما بين الحبيبات المتجاورة والتي لها توجهات مختلفة، فالحبيبات الكبيرة تنمو على حساب الصغيرة منها، ويستمر هذا الوضع إلى حين النقاء الحدود الحبيبية لتشكل فيما بينها فراغات كبيرة وهنا يزداد الحجم [31]. عمليا هذه المنطقة غير مرغوب فيها لذا يمكن إيقاف عملية التليد في المنطقة 5.



الشكل I-5 : التقلص النسبي بدلالة درجة الحرارة لمادة خزفية [31].

#### 4. القوى المحركة في عملية التليد

أثناء عملية التليد تكون هناك تفاعلات بين مختلف المكونات تميزها عملية انتقال للذرات أو إعادة توزيع لها. هذا الانتقال (الحركة) سببه مجموعة من القوى المحركة نذكر منها الطاقة السطحية وطاقة عائدة للعيوب الفيزيائية بجوار السطوح المنحنية وطاقة ناتجة عن المرور من حالة خليط إلى تركيب معين.

#### 1-4 الطاقة السطحية

لتغيير السطح (S) لجسم معين دون تغيير حجمه الكلي لابد من إمداده بطاقة

$$d w = \gamma d s \quad (1)$$

حيث  $\gamma$  تمثل الطاقة بوحدة السطح.

في حالة عدم توفر مثل هذه الطاقة (مؤثر خارجي) فإن الجسم يحاول بصفة تلقائية تحت تأثير قوى الشد السطحي تغيير مساحة سطحه، حيث يكون هذا التغيير مر فوفا بتغيير في الطاقة الحرة مع نقصان في السطح.

$$\Delta G = \gamma \Delta S \quad (2)$$

فكل حبيبة لها شكل عشوائي تسعى لاكتساب شكل كروي وخير مثال قطرة ماء على مستوي فهي تتكور بدل أن تأخذ شكلا مستويا أو شكلا آخر (البحث عن طاقة أقل). نفس الشيء بالنسبة لمجموعة من الحبيبات في حالة تلامس فهي تسعى لتشكيل حبيبة واحدة لها شكل كروي بسطح أقل.

#### 2-4 القوى المحركة بجوار السطوح المنحنية والعودة إلى العيوب النقطية

تقسم العيوب النقطية في الجسم الصلب إلى صنفين رئيسيين، الشوائب والعيوب النقطية الأصلية وأبسط أنواعها الفجوة أي نقص ذرة من مكانها النظامي. فأى شبكة بلورية لا تخلو من هذا النوع من العيوب (الفجوات) والتي يعطى تركيزها في حالة عيوب شونكي بالعلاقة

$$C = n_0 / N = \text{EXP} (-\Delta H / KT) \quad (3)$$

حيث  $n_0$  هو عدد الفجوات و  $N$  عدد الأماكن.

$\Delta H$  الطاقة اللازمة لخلق زوج من العيوب.

$K$  ثابت بولتزمان.

إذا كان تركيز الفجوات هو  $n_0$  بجوار سطح مستو فإن هذه القيمة تتغير بتغير شكل السطح أو درجة الحرارة ويعطى التغير النسبي لـ  $n_0$  بالعلاقة

$$\Delta n_0 / n_0 = - \Omega_{m0} \gamma ( 1/ R_1 + 1/ R_2 ) / 2 R T \quad (4)$$

$\Omega_{m0}$  : الحجم المولي

$R$  : ثابت الغازات الكاملة

$\gamma$  : التوتر السطحي

$R_i$  : نصف قطر الانحناء ويأخذ قيمة موجبة إذا كان السطح محدباً وقيمة سالبة في حالة السطح المقعر .

تعني العلاقة 4 أنه بجوار السطوح المحدبة تكون نسبة الفجوات منخفضة مقارنة مع السطوح المقعرة، بارتفاع درجة الحرارة تهجر هذه الفجوات من المناطق الأكثر تركيزاً (التقعات) نحو المناطق الأقل تركيزاً (التحدبات) ويقابلها انتشار للذرات في الاتجاه المعاكس، فكل حبيبة تسعى لتعديل نصف قطر انحنائها بغية الوصول إلى الشكل الكروي.

#### 4-3 قوى مردها إلى توازن طور صلب وطور غازي (السطوح المنحنية)

إذا اعتبرنا أن ضغط البخار هو  $P_0$  عندما يكون السطح الفاصل بين الحالة الصلبة والغازية مستويًا، فإن قيمة هذا الضغط تتغير بتغير انحناء السطح ويعطى الضغط في هذه الحالة بالعلاقة 5 [31]

$$\text{Log } p_1 / p_0 = \Omega_m \gamma ( 1/ R_1 + 1/ R_2 ) / R T \quad ( 5 )$$

أما تغيره النسبي فيعطى بالعلاقة التقريبية التالية

$$\Delta p / p_0 = \Omega_m \gamma ( 1/ R_1 + 1/ R_2 ) / R T \quad ( 6 )$$

تدل هذه العلاقة أن ضغط البخار بجوار السطح المحدب أعلى من  $P_0$  مقارنة مع السطح المقعر وهذا ما يؤدي إلى خلق جريان للمادة في اتجاه التقعات.

## 8.I بعض تقنيات دراسة وتحليل المواد

### 8.I.1. التحليل بواسطة أشعة X

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

#### أ – 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 ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج ( كمية الإشعاع (شدة الخط) بدلالة زاوية براغ  $(2\theta)$ . تسمح هذه التقنية بتأشير خطوط الانعراج حيث نرفق بكل خط قيمتين محسوبتين و هما الشدة  $(I)$

$$\text{و الفاصلة } (d_{hkl}) \text{ هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ } 2d \sin q = I$$

وعليه انطلاقا من المخطط يتم الحصول على قائمة للثنائيات  $(d, I_{hkl})$  هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب. مثل هذه القوائم تم إعدادها و وضعت على شكل كتب و في نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T. M و هي مرتبة تبعا لقيم  $d_{hkl}$  للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور.

و هي كافية لتحديد ماهية مادة ما.

### ب – التحليل الكمي باستخدام أشعة X

إن من بين الطرق التي تستعمل لمعرفة نسب الأطوار في عينة ما، تلك التي تعتمد على حساب شدة خطوط انعراج أشعة X. في هذه الطريقة يتم حساب شدة خط معين تابع لطور محدد ثم مقارنتها مع الشدة المقاسة لنفس الخط في عينة تسمى شاهدا [32]. هذه العينة مكونة من نفس الأطوار للعينة السابقة و ينسب معروفة و عليه أمكن كتابة العلاقة :

$$\frac{C_J}{C_J(T)} = \frac{I_J}{I_J(T)} \quad (7)$$

حيث :

$C_J$  نسبة الطور في العينة.

$I_J$  الشدة المقاسة لخط معين.

$C_J(T)$  نسبة الطور في العينة الشاهد .

$I_J(T)$  الشدة المقاسة لنفس الخط في العينة الشاهد.

لكن العلاقة السابقة في الغالب غير محققة لوجود عدة مؤثرات من أهمها فعل الامتصاص، الذي يتم التخلص من تأثيره بإضافة مركب آخر غير موجود في العينتين كشاهد داخلي لتتم المقارنة بالنسبة إليه، وتصبح العلاقة السابقة على شكل المعادلة 8 [32].

$$\frac{I_J}{I_J(T)} = K \frac{C_J}{C_J(T)} \quad (8)$$

حيث K معامل الامتصاص.

### 2.8.I. التحليل الحراري التفاضلي ATD

يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأى تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعثات أو امتصاص الحرارة [11]، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد.

### 3.8.I. التحليل الحراري الكتلي ATG

تؤدي عملية تسخين بعض الخزفيات 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 [11].

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

في الغالب يكون من الأحسن رسم مشتق المنحنى كون المعلومات التي يمكن استخلاصها تكون أكثر فائدة لكون هذا الأخير يمثل سرعة فقدان الكتلة (dm/dt) بدلالة درجة الحرارة وهذا يسمح بتحديد المناطق الحساسة والتي يجب اخذ بعض الاحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [11].

### 4.8.I. التمدد الحراري

عند تسخين مادة ما فإن درجة الحرارة تعمل على رفع من طاقتها الداخلية وبفعل الاهتزاز الحراري تزداد المسافة بين الذرات. هذه الزيادة في البعد بين الذرات يمكن ربطها أو إيجاد علاقة بين درجة الحرارة بواسطة معامل التناسب وهو معامل التمدد الحراري.

قياس التمدد الحراري لمادة ما يسمح بتحديد معامل التمدد الخطي أو الحجمي من أجل كل درجة حرارة.

$$a_L = \frac{dL}{LdT} \quad (9) \quad \text{معامل التمدد الخطي [11]}$$

$$a_V = \frac{dV}{VdT} \quad (10) \quad \text{معامل التمدد الحجمي [11]}$$

حيث  $L$  يمثل الطول و  $V$  يمثل الحجم

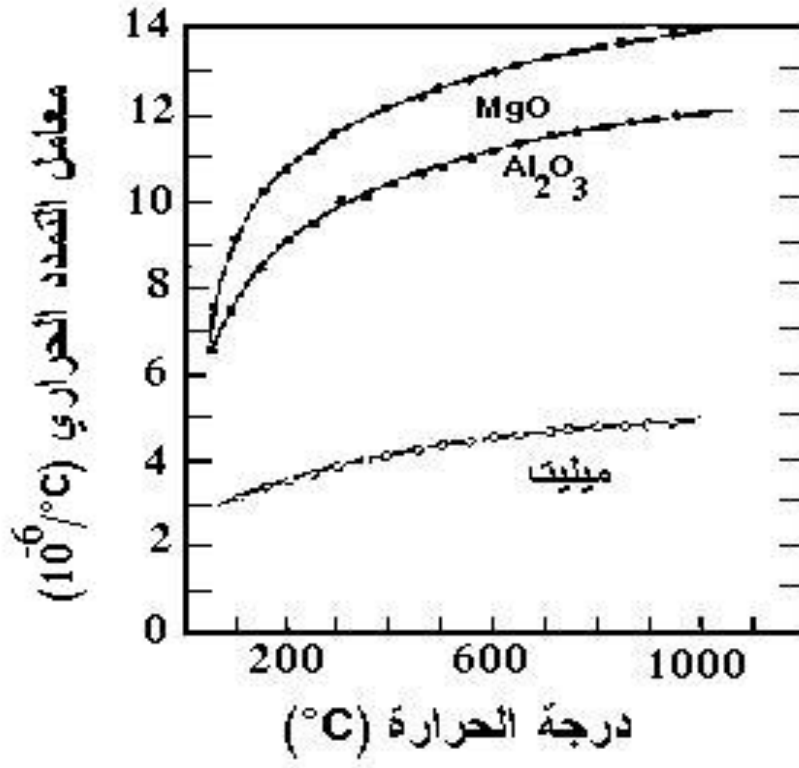
التمدد الحراري لمادة ما متعلق ببنيتها الداخلية فالخزفيات الأيونية مثل الأكاسيد لها بنية كثيفة، هذه البنية هي المسؤولة عن ارتفاع قيمة معامل التمدد الحراري مثلا الألومين و اوكسيد الزركنيوم لهما معامل كبير وهذا ما يفسر مقاومتها الضعيفة للإجهاد الحراري، وعلى العكس من ذلك فالخزفيات التكافئية لها معامل تمدد حراري ضعيف بسبب امتصاص الاهتزازات في فجوات البنية البلورية.

بالنسبة للبلورات غير المتناظرة معامل التمدد يختلف باختلاف المحور البلوري (الجدول I-4) من اجل عينة أحادية البلورة معامل التمدد الحراري يزداد بسرعة في درجات الحرارة المنخفضة ليأخذ بعدها قيم شبه ثابتة وهذا عند بلوغ درجة الحرارة قيمة معينة تعرف بدرجة حرارة ديبياي (Debye)، هذه الدرجة تكون مميزة للمادة. ارتفاع قيمة معامل التمدد الحراري راجع لتشكل عيوب في البنية البلورية والتي يزداد عددها مع زيادة درجة الحرارة. ويوضح لنا الشكل I-6 تأثير درجة الحرارة في قيمة معامل التمدد الحراري لمجموعة من المواد.

**الجدول I-4** معامل التمدد الحراري لبعض البلورات غير متناظرة [33]  $(\alpha_L \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ .

البلورة	عموديا على المحور C	موازيا للمحور C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8,3	9,0
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	-2,6	11,5
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4,5	5,7
$\text{TiO}_2$	6,8	8,3
$\text{ZrSiO}_4$	3,7	6,2
$\text{CaCO}_3$	-6	25





الشكل I-6 معامل التمدد الخطي لبعض الأكاسيد الخزفية [33] (α<sub>L</sub> · 10<sup>-6</sup> / °C).

## الفصل الثاني

### عموميات حول المرشحات

## II.1. مقدمة

تعد موضوعات الهندسة البيئية، من تلوث ومعالجة لهذا التلوث، من أهم الموضوعات التي تشغل الباحثين في الوقت الحاضر؛ لأنها تتعلق مباشرة بالحفاظ على الإنسان وحماية حياته، والحفاظ على مصادر هذه الحياة، بما يمكن الإنسان من أن يستثمرها بصورة سليمة، ولا شك أن أهم هذه المصادر الماء، فكل خلل في هذا المصدر يؤثر بشكل سلبي على حياة الإنسان؛ ولهذه الأسباب، اهتم العديد من الباحثين بصناعة المرشحات لمعالجة مشكلات التلوث.

تمثل الشرائح الرقيقة (membranes) جزءا هاما من التكنولوجيات الحديثة التي يمكنها أن تلعب دورا فعالا في ميدان معالجة المياه الملوثة و إنتاج ماء الشرب. هذه التقنيات الحديثة فتحت آفاقا جديدة في استغلال مصادر المياه، خصوصا المحيطات، التي كان من الصعب استغلالها لأسباب اقتصادية وتقنية [34-35].

لذلك فالعديد من الباحثين يتوقعون مستقبلا زاهرا للشرائح الرقيقة في مجال تطهير و إنتاج المياه الصالحة للشرب لكن الإشكال المطروح هو ظاهرة انسداد فراغات هذه الشرائح خلال عمليات الترشيح. هذا الإشكال يقلل من القدرة الإنتاجية لهذه الشرائح ويزيد من تكاليف استهلاك الطاقة وعمليات التنظيف. لذلك فالعديد من الباحثين اهتم بهذا الموضوع منها على سبيل الذكر كيفية تعامل (تفاعل) الشرائح الرقيقة مع أنواع مختلفة للمياه. وفي الواقع فقد تم إجراء العديد من التجارب منها تلك التي تناولت نمط الجريان فمعظم التركيبات الآن تستخدم نمط الترشيح المماسي بدل الترشيح المباشر (الجهي) لتجنب الانسداد السريع لمسامات الشرائح.

ستركز الدراسة في هذا الفصل حول تصنيف الشرائح و تطبيقاتها في مجال تنقية المياه ومبدأ عملها ومختلف أشكالها وكذلك بعض خواصها.

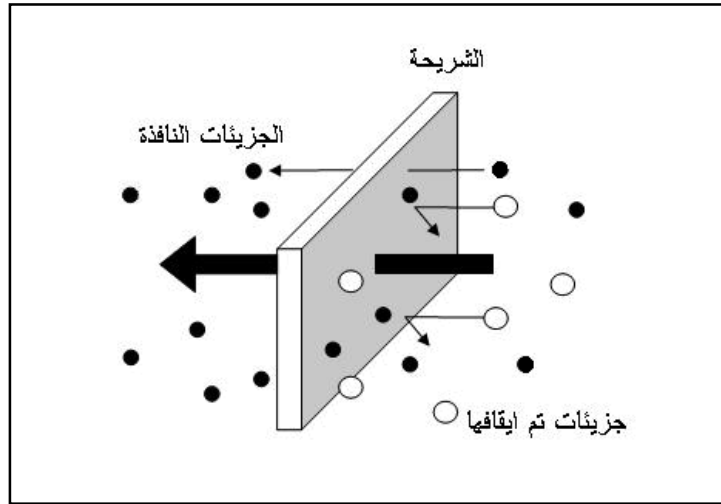
## II.2. تعريف الترشيح

الترشيح (Filtration) هو إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ (طبقة رقيقة) أو طبقة ذات فتحات صغيرة [36]. إنها إحدى التطبيقات الصناعية

الأساسية التي تهتم مجالاً واسعاً من الصناعات مثل: الصناعات الكيماوية الأساسية (صناعة حمض الكبريت و ماءات الصوديوم)، معالجة المياه، صناعات الأغذية و المشروبات... الخ. إن الهدف من الترشيح هو الحصول على سوائل نقية في خلال وقت قصير و جهود قليلة و كلفة منخفضة.

### 3.II. تعريف الشريحة

الشريحة هي سطح مادي رقيق جدا ( ذات سمك ضعيف من رتبة أجزاء المليمتر) يمكن أن تكون عبارة عن فلم بيولوجي أو عبارة عن فلم محضر من مادة عضوية أو غير عضوية ( معدنية أو خزفية) تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلّة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة (الشكل II-1 ) ميزتها أنها تسمح بمرور منتظم للمادة عبرها. نعي بهذا إذا ورد سائل به أصناف مختلفة للجزيئات على سطح الطبقة فإن بعض الجزيئات يتم إيقافها ونوع آخر يسمح له بالمرور [35].



الشكل II-1 : رسم توضيحي لشريحة [2].

### 4.II. تصنيف الشرائح

الشرائح (الطبقات الرقيقة) المتوفرة حالياً يمكن تصنيفها حسب آلية الفصل فيها أو بنيتها أو طبيعتها الكيماوية أو طريقة تحضيرها.

## II.1.4. تصنيفها حسب آلية الفصل

آلية الفصل في الشرائح ( الأغشية) معقدة وغير معروفة بشكل جيد لحد الآن ومن بين العوامل المؤثرة في عملية الترشيح باستخدام الشرائح نذكر تصادم الجزيئات مع جدران فراغات الشريحة، الانتشار داخل مادة الشريحة أو مسامات الشريحة، القوى السطحية الجاذبة أو الدافعة خاصة قوى التدافع الكهربائي... الخ [34]

و التصنيف الشائع هو:

### 1. الأغشية (الطبقات الرقيقة) المسامية

عبارة عن حاجز مسامي فتحاته صغيرة، فحسب قطر هذه المسامات يتم السماح أو توقيف الجزيئات ذات الكتل والأحجام المختلفة. فالأغشية المسامية عبارة عن أوساط مرشحة تقوم بعملية فصل انتقائية حيث تسمح بمرور العناصر الكيميائية المنحلة أو العالقة من وسط إلى وسط آخر. وهذا تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج في التركيز أو الجهد... الخ. الأغشية المسامية تستخدم في عمليات الفصل أو التركيز وتطبيقاتها واسعة وتهم العديد من القطاعات الصناعية نذكر منها ميدان الصيدلة حيث تتطلب صناعة الأدوية استخدام مياه عالية النقاوة، ميدان معالجة المياه، ميدان الصناعات الغذائية فهي تستخدم مثلا للرفع من تركيز بعض المشروبات، ميدان الكيمياء و البيتروكيمياة لفصل المواد الصلبة عن السائلة، ميدان البيولوجيا... الخ. نسبة الفراغات وأبعادها في الشريحة يتم التحكم فيها حسب الحاجة والتطبيق.

ويشمل قسم الشرائح (الأغشية) المسامية [34-35-37]:

1- شرائح التنقية الميكرونية ( Microfiltration (MF).

2- شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة ( Ultrafiltration (UF).

3- شرائح التنقية النانومترية ( Nano filtration (NF).

قطر فراغات هذه الشرائح قسم بشكل تقريبي إلى أربع مجالات

أكبر من  $10 \mu\text{m} > \Phi$  خاص أو يعرف بالترشيح العادي أو التقليدي.

$0.1 < \Phi < 10 \mu\text{m}$  خاص بالتنقية الميكرونية.

$0.01 < \Phi < 0.1 \mu\text{m}$  خاص بالتنقية الميكرونية الدقيقة.

إذا كان  $\Phi$  من رتبة النانومتر فهو خاص بالتنقية النانومترية.

## 2. شرائح (أغشية) منعمة المسامية (كثيفة)

هي شرائح مساميتها منعمة 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 و الأسموز العكسي آلية الفصل فيها تعتمد على ظاهرة الانتشار [35].

ونشير إلى أن بعض الباحثين يصنف شرائح الأسموز العكسي (OI) (Osmose inverse) ضمن قسم الشرائح المسامية، لذلك فهذا التصنيف يختلف من مرجع لآخر.

## 3. شرائح (أغشية) التبادل الأيوني

وهي نوع خاص من الطبقات الكثيفة [35] تحضر غالبا من مواد عضوية. نفاذيتها لصد الأيونات عالية ومنخفضة بالنسبة للماء [34]. عملية الفصل في هذا النوع من الشرائح تتم تحت تأثير فرق في الكمون الكهربائي.

## II.2.4. تصنيف الطبقات الرقيقة (الأغشية) حسب بنيتها

من وجهة نظر بنيوية يمكن تصنيف الطبقات الرقيقة إلى ثلاثة أصناف وهي: الطبقات المتجانسة والطبقات غير المتجانسة والطبقات المركبة والطبقات اللبيفية المجوفة.

1. الشرائح المتناظرة يمكنها أن تكون مسامية أو كثيفة. بنية هذه الشرائح تبقى نفسها على امتداد كامل سمك الشريحة [34، 35-37].

2. شرائح ذات بنية غير متناظرة حيث تتغير البنية من طبقة لأخرى [34، 35-37]. وتحت هذا الفرع نميز نوعين آخرين.

أ - طبقات محضرة من نفس المادة.

ب - شرائح مركبة: وتتكون أساسا من طبقتين

- طبقة فعالة على شكل قشرة أو غشاء رقيق جدا وهي التي تكون في تماس مباشر مع

السائل المراد ترشيحه.

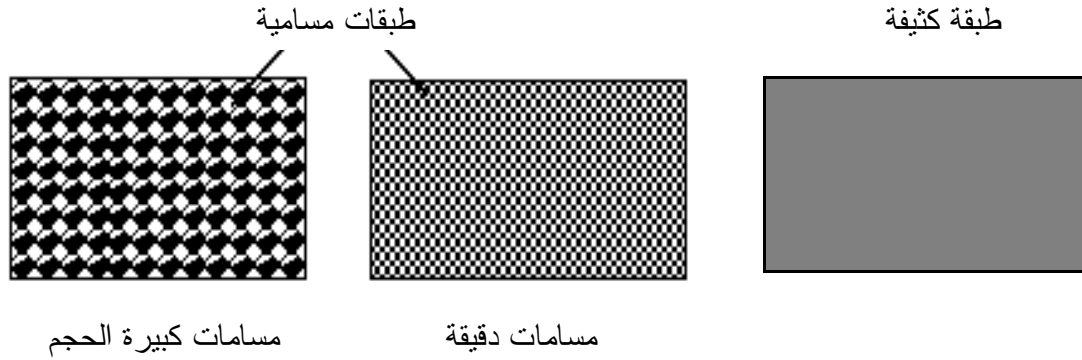
- طبقة حاملة يكون لها سمك ونفاذية أكبر من سابقتها.

غالبية شرائح التنقية المكر ونية والنانومترية هي من النوع غير المتناظر لأن هذا النوع يسمح بالحصول على نفاذية أعلى.

## II.1.2.4. الشرائح المتجانسة

تتكون من طبقة واحدة، وفي غالبيتها هي طبقات عضوية وتستخدم خاصة في التنقية الميكرونية

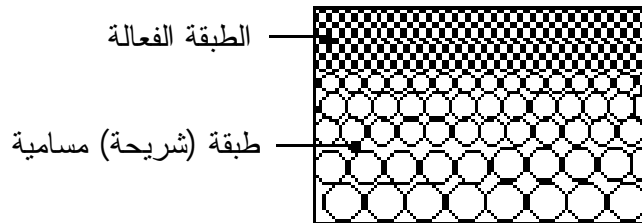
[38] (الشكل II-2).



الشكل II-2 : مخطط يوضح بنية شرائح متجانسة.

## II.2.2.4. الطبقات غير المتناظرة

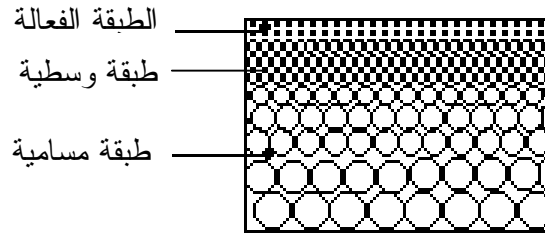
تم اكتشافها في حدود الستينيات وتتكون من طبقتين على الأقل موضوعتين فوق بعضهما البعض. الطبقة العلوية أو الطبقة الفعالة رقيقة جدا (0.1 - 10µm) الطبقة الأخرى مسامية عالية وسمكها أكبر (100 - 200µm) (الشكل II-3) [38]، خصائص الترشيح في هذا النوع من الطبقات (النفاذية، الانتقائية... الخ) تتحكم فيه الطبقة الفعالة.



الشكل II-3 : مخطط يوضح بنية طبقة غير متناظرة [37].

### II.3.2.4. الطبقات المركبة

وهي طبقات غير متجانسة وتتكون من طبقتين على الأقل تم اكتشافها بهدف الرفع من قيمة النفاذية مقارنة مع الطبقات غير المتناظرة وهي تتكون من غشاء رقيق جدا نصف نفوذ موضوع على مسند (حامل) ذو مسامية و نفاذية عاليتين (الشكل II-4). الحامل والغشاء مشكلان من مادتين مختلفتين.



الشكل II-4 : مثال توضيحي حول بنية طبقة مركبة [37].

### I.4.2.4. الطبقات الليفية المجوفة

تكون على شكل أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين 50 و 1000µm والداخلي بين 25 و 800µm [38] وتحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية. وفي غالبيتها هي طبقات غير متناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

### II.3.4. نماذج (أشكال) الطبقات الرقيقة

#### تصنيف الشرائح حسب شكلها

يمكن تصنيف الشرائح حسب الشكل الذي صنعت عليه إلى:

1- شرائح مستوية.

2- شرائح أنبوبية الشكل.

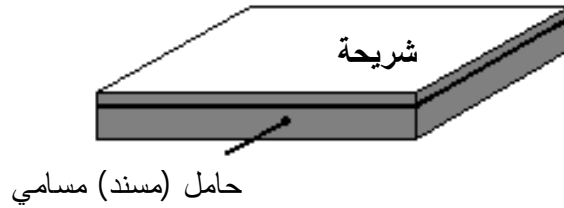
هذه الأشكال تتركب في نماذج مختلفة ويعرف النموذج على انه وحدة صغيرة يمكن صناعة نماذج اكبر مشابهة له بهدف استغلالها في المجال الصناعي [35]. لوضع الطبقات الرقيقة في الخدمة تتركب على حوامل ذات أشكال مختلفة أين نميز أربع نماذج وهي: أنبوبية الشكل، مستوية، ليفية مجوفة و حلزونية.



- 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 [35].
  - سهولة عملية التنظيف.
  - هل هناك ضرورة تستدعي وجود مساعد المرشح أم لا.

### II.1.3.4. الطبقات الرقيقة المستوية

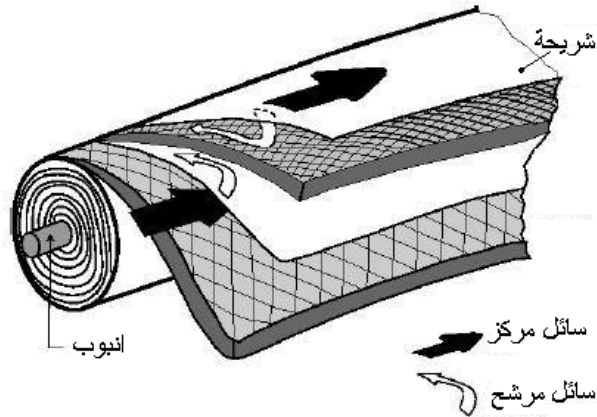
هذا النوع من الطبقات (الشكل II-5) يعد أبسط الأشكال وأقدمها، ونجده على شكل صفائح أحادية أو على شكل علبة مكونة من عدة صفائح.



الشكل II-5 : شكل توضيحي لطبقة مستوية.

### II.2.3.4. الشكل الحلزوني

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 II-6) [37]. توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع.



الشكل II-6 : شكل توضيحي لطبقة حلزونية [37].

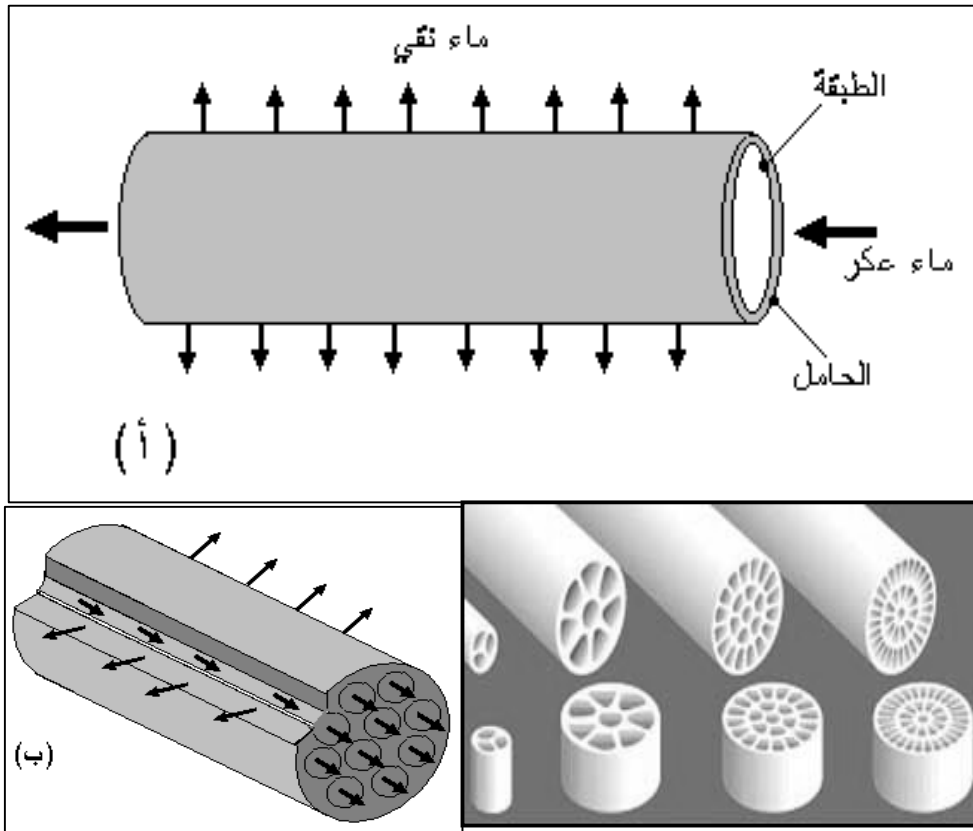
### II.3.3.4. الشكل الأنبوبي

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 (الشكل II-7-أ) [37-38] وأنبوب متعدد القنوات (الشكل II-7-ب) [37].

### II.4.3.4. نموذج الألياف المجوفة

هذا النموذج في الواقع مشابه للنموذج السابق. وهو عبارة عن مجموعة من الأنابيب لها قطر صغير يتراوح بين بضع أعشار الميكرونات وبضع مليمترات [38]. يختلف هذا النموذج عن سابقه في التركيب، فالشكل الأنبوبي يتكون من حامل + شريحة، أما هذا الأخير فالألياف تلعب في نفس الوقت دور الحامل والشريحة (الشكل II-8).



الشكل II-7 : رسم توضيحي لمرشحات أنبوبية الشكل [37].



الشكل II - 8 : نموذج مرشح على شكل ألياف.

الجدول II - 1 مقارنة بسيطة بين مختلف أشكال المرشحات [38].

المساوئ	المحاسن	الشكل
<ul style="list-style-type: none"> <li>- حجم ميت كبير.</li> <li>- ثمنها مرتفع.</li> <li>- صعوبة وصل الأنايب ببعضها.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- سهولة التنظيف</li> <li>- سهولة استبدال أحد الأنايب في حالة إصابته</li> </ul>	أنبوبية
<ul style="list-style-type: none"> <li>- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة كبير جدا.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- سهولة الصنع والتركيب.</li> </ul>	مستوية
<ul style="list-style-type: none"> <li>- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة.</li> <li>- عملية التنظيف صعبة.</li> <li>- عملية التفكيك غير ممكنة.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ثمنها منخفض.</li> <li>- تشغل حيزا صغيرا.</li> </ul>	حلزونية
<ul style="list-style-type: none"> <li>-صعوبة التنظيف.</li> <li>-ثمن مرتفع.</li> <li>-استبدال التركيبة بأكملها في حالة إصابة احد الألياف</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- حجم ميت ضعيف.</li> </ul>	ليفية

## 5.II . الفصل باستخدام الطبقات الرقيقة: أقسامه و مجالات تطبيقه

التقطير والبلورة و الطرق الكيماوية المستخدمة في عمليات الفصل في الأطوار السائلة هي تقنيات تقليدية تم تدعيمها بإدخال تقنية الفصل بواسطة الطبقات الرقيقة. فحسب خواص الشريحة المستعملة يميز عدة مستويات للفصل أو التنقية وهي: التناضح العكسي (OI)، التنقية النانومترية (NF)، التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) والتنقية الميكرونية (MF) [34,37-40]. تتم عمليات الفصل هنا في وسط سائل مع الإشارة إلى أن قطر مسامات الشريحة يتزايد تدريجيا عندما ننتقل من التناضح العكسي (OI) إلى التنقية النانومترية (NF) ثم التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) فالتنقية الميكرونية (MF) (الشكل II-9) [39].

### 1. 5.II . العوامل التي تتحكم في عملية الفصل

هناك عدة عوامل تتحكم في عملية الفصل نذكر منها:

- أبعاد الجزيئات وشكلها.
  - الضغط المطبق.
  - شحنة الجزيئات.
  - طبيعة الشريحة.
- فحسب طبيعة شحنة الجزيئات بالنسبة لسطح الشريحة يمكن أن نلاحظ عدة تفاعلات منها التفاعل جزيء-جزيء والتفاعل جزيء شريحة وهي عوامل تؤثر في عملية الفصل [35].

### 2.5.II . مستويات الترشيح أو الفصل

للقيام بعملية الترشيح يجب أن تكون لدينا شريحة وتتوفر الطاقة اللازمة للقيام بعملية الفصل. هذه الطاقة يمكن أن تكون عبارة عن تدرج في الضغط أو التركيز أو الكمون الكهربائي.

و تميز أربع مستويات للفصل (الشكل II-9) وهذا حسب أبعاد الجزيئات المراد فصلها والضغط المطبق

- 1- التنقية الميكرونية أين يمكن للضغط المطبق أن يصل إلى 15 psi.
- 2- التنقية الميكرونية الدقيقة تتراوح قيمة الضغط المطبق بين 10 و 75 psi .
- 3- التنقية النانومترية تتراوح قيمة الضغط المطبق بين 75 و 250 psi .
- 4- الأسموز العكسي تتراوح قيمة الضغط المطبق بين 200 و 600 psi .

		<p>التنقية الميكرونية (MF) من 0.1 إلى 10µm</p>						<p>نمط التنقية</p>
	<p>التنقية التقليدية 10µm &lt;</p>		<p>التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) تقريبا من 1 إلى 10nm</p>					
				<p>التنقية النانومترية (NF) تقريبا 1nm</p>				
					<p>الأسموز العكسي (OI)</p>			
	الزيوت	—————						<p>أبعاد بعض الجزئيات</p>
	البكتريا	—————						
		————— الغرويات ———						
	الدهون	—————						
	الفيروسات	—————						
	البروتينات (10 000 - 1 000 000 g/mol)	—————						
	المضادات الحيوية (300 - 1 000 g/mol)	—————						
	الأيونات المعدنية (10 - 100 g/mol)	—————						
mm	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	
µm	10 <sup>2</sup>	10	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	

الشكل II-9 : مجال استخدام الشرائح الرقيقة بدلالة أبعاد الجزئيات التي يمكن إيقافها [39].

**II.1.2.5. التنتقية الميكرونية (MF)**

التنتقية الميكرونية (MF) هي أقدم التنتقيات بالنسبة لطرق الترشيح التي تستخدم الأغشية تم وضعها في التطبيق أول مرة بألمانيا سنة 1929 و استخدمت بشكل فعال خلال الحرب العالمية الثانية بهدف الحصول على مياه صالحة للشرب من وجهة نظر بيولوجية [35]. شرائح التنتقية الميكرونية (MF) المستخدمة في ميدان الحصول على ماء الشرب لها القدرة على إيقاف جزيئات أكبر من  $0.1\mu\text{m}$  وهي تسمح بالتخلص من جزء كبير من الجسيمات المسببة لعكر المياه. تعد التنتقية الميكرونية إحدى طرق إزالة الجزيئات الصلبة الدقيقة من السائل وهذا يتطلب استخدام شرائح تتراوح أبعاد مساماتها بين 0.1 و  $10\mu\text{m}$  فالأغشية المستعملة في هذه التنتقية تسمح بمرور الجزيئات المنحلة سواء كانت صغيرة أو كبيرة الحجم وتوقف الجزيئات الصلبة الكبيرة ( $0.1\mu\text{m} <$ ).

**بعض استخدامات هذه التنتقية في الميدان الصناعي**

- التخلص من اللييدات.
- التخلص من البكتيريا وبعض الغرويات والجزيئات العالقة وكذلك الايونات التي التصقت بجزيئات عملاقة.
- تنتقية عصير الفواكه [37].
- استخلاص الخمائر.
- تعقيم الماء.
- معالجة مياه المجاري والمدابغ.
- تركيز بعض منتجات الحليب.

**II.2.2.5. التنتقية الميكرونية الدقيقة (UF)**

في هذا النوع من التنتقية تستخدم أغشية تتراوح أبعاد مساماتها بين 1 و  $100\text{ nm}$ ، مثل هذه الطبقات تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل الماء والأملاح وتوقف الجزيئات العملاقة التي لها كتلة مولية عالية مثل البوليمرات، البروتينات، الغرويات... الخ. من بين استخدامات هذا النوع من التنتقية على سبيل المثال نذكر الرفع من تركيز المحاليل ذات الجزيئات الماكر ونية (البروتينات و البوليمرات

بأنواعها)، تحضير ماء عالي النقاوة للاستعمال الطبي أو الصناعة الالكترونية، فصل وزيادة تركيز البروتينات، معالجة مياه المجاري، إزالة الصبغيات، التخلص من الفيروسات [35-37].

الفرق بين التنقية الميكرونية و الميكرونية الدقيقة واضح جدا، فالتنقية الميكرونية الدقيقة تتعامل مع طور سائل متجانس أما الأولى فهي تعمل على فصل السائل عن الصلب، هذا من الناحية النظرية أما من وجهة نظر تكنولوجية فالطريقتين يمكن أن تتراكبا وتكلمان بعضهما البعض. كما أن طبقات التنقية المكر ونية مع مرور زمن اشتغالها يمكن أن تصبح تعمل عمل طبقات التنقية المكر ونية الدقيقة وهذا بفعل تشكل طبقة رقيقة جدا على سطحها لها مسامات دقيقة.

### II.3.2.5. التنتقية النانومترية (NF)

استعمل هذا المصطلح لوصف تقنية جديدة للترشيح باستعمال الطبقات الرقيقة وهي تقع بين التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) و الأسموز العكسي، كما يدل عليه اسم التقنية فهي تسمح بفصل مركبات أبعادها من رتبة 1 nm.

طبقات هذا النوع لا يمكنها 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...  $(Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2})$ ) والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية تفوق 300 g/mol، كما تزيل اللون من الماء.

تطبيقات هذه التقنية عديدة بالإضافة لتطبيقات التنقية الميكرونية والمكرونية الدقيقة هناك تطبيقات أخرى نذكر منها إزالة العناصر المعدنية من الماء، الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية، إزالة اللون من الماء... الخ [35-37].

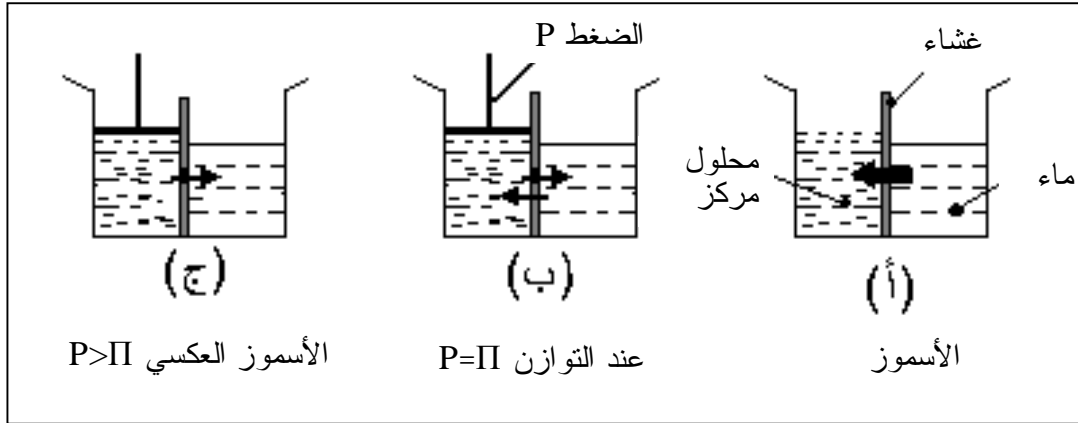
### II.4.2.5. الأسموز العكسي (التناضح العكسي)

#### مفهوم الأسموز العكسي

إذا كان لدينا غشاء يفصل بين وسطين، الأول به ماء والثاني محلول مركز فان جزيئات الماء سوف تنتقل من الوسط الأقل تركيزا إلى الوسط الأعلى تركيزا و يعرف هذا بالأسموز (الشكل II-10. أ) [39]. إذا طبق على المحلول المركز ضغط فان نسبة تدفق الماء إليه تنخفض و

بارتفاع الضغط يستمر تناقص التدفق حتى ينعدم. الضغط عند هذه النقطة يسمى بالضغط الأسموزي (الشكل II-10.ب) [39]. إذا زاد الضغط عن هذه القيمة تتعكس جهة انتقال جزيئات الماء لتصبح من المحلول الأعلى تركيزاً إلى الأقل تركيزاً، تعرف هذه الظاهرة بالأسموز العكسي (الشكل II-10.ج) [39].

أغشية الأسموز العكسي كثيفة ولها عتبة قص في حدود 300DA [35]. هذا النوع من الأغشية يسمح بمرور جزيئات الماء ويوقف كل الجزيئات الأخرى مثل الأملاح والأيونات أحادية التكافؤ. تستعمل هذه التقنية في تحلية مياه البحر و الرفع من تركيز المحاليل مثل عصير الفواكه وهذا بالإضافة لتطبيقات التقنيات السالفة الذكر.



الشكل II-10 : مبدأ الأسموز العكسي [39].

## 6. II. أنماط الترشيح

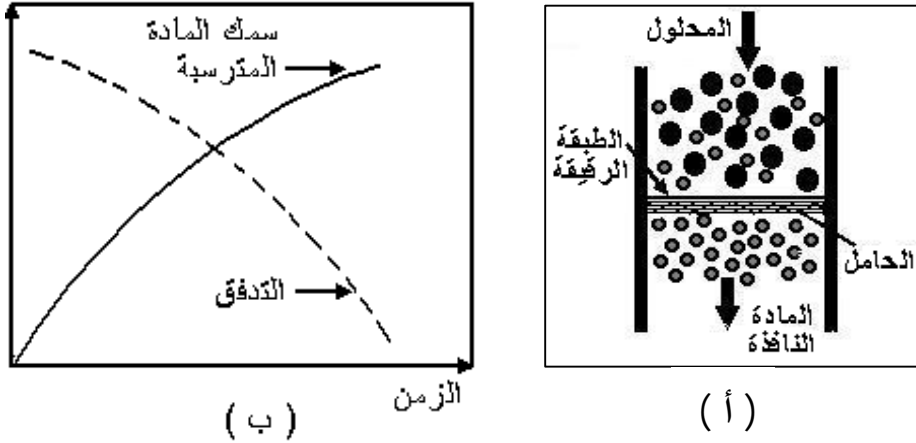
يوجد نمطان رئيسيان هما الترشيح المباشر (جبهى) والترشيح المماسى.

### 6. II. 1. الترشيح المباشر

يرد المائع في الترشيح الجبهى (المباشرة) عمودياً على سطح الطبقة الرقيقة (الشريحة) ليمر عبر المرشح في نفس الاتجاه (الشكل II-11.أ) [39]. جزيئات المادة التي أوقفها المرشح تتراكم على سطحه مشكلة طبقة أخرى غير مرغوب فيها لأنها تعيق مرور السائل وتخفف من نسبة النفاذية ويوضح لنا الشكل II-11.ب كيفية تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة (الشريحة) مع مرور الزمن.



هذا النمط من الترشيح يستخدم كثيرا على مستوى المخابر وهذا راجع لبساطة التركيبة المستعملة. حيث لا توجد هناك ضرورة تستدعي إعادة تدوير السائل المراد ترشيحه بالتالي لا داعي لاستخدام مضخة إذ يكفي وجود مصدر ضغط هيدروستاتيكي لتوفير القوة المحركة اللازمة لعملية الترشيح.



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

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [39].

## II.6.2. الترشيح المماسي

في هذا النمط من الترشيح يجري المائع على سطح الطبقة الرقيقة (الشريحة) بشكل مماسي و بفعل الضغط المطبق يعبر جزء من المائع الطبقة الرقيقة. يستخدم هذا النوع من الترشيح كثيرا في التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) و التنقية النانومترية (NF) و التناضح العكسي (RO).

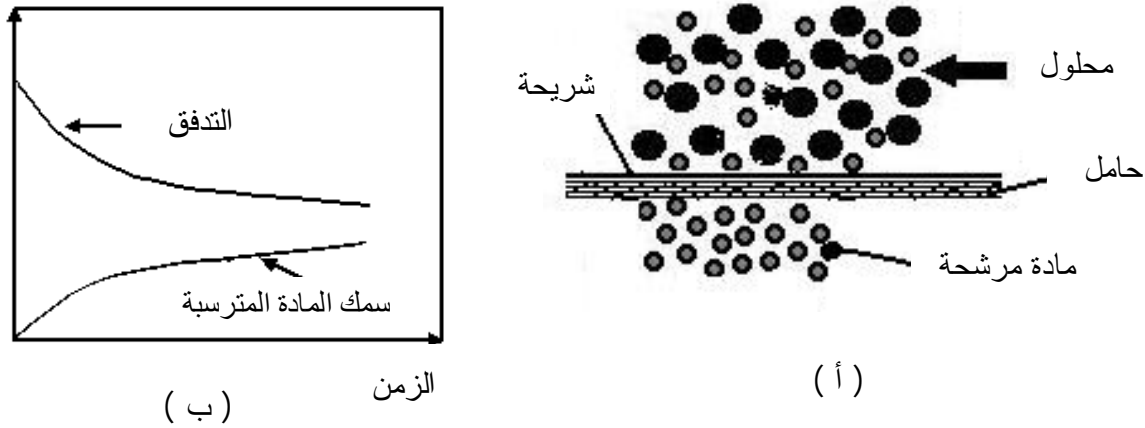
الشيء الايجابي في هذا النمط من الترشيح مقارنة مع النمط الأول هو أن الجريان المماسي للسائل يمنع تراكم المادة على سطح الشريحة و يقلل من خطر انسداد مساماتها (الشكل II-12) [39]. فعندما يتحرك السائل بشكل مماسي لسطح الشريحة يجر معه الجزيئات التي لم تتمكن من النفاذ عبرها وبالتالي يساعد على الحفاظ على مردود المرشح ويزيد من مدة استعماله.

## II.7. أقسام الطبقات الرقيقة

يوجد قسمان رئيسيان للطبقات الرقيقة هما:

أ- الطبقات الرقيقة العضوية وتحضر من مواد عضوية.

ب- الطبقات اللاعضوية وتحضر من مواد لا عضوية سواء كانت معدنية أو غير معدنية (مواد خزفية) هذا النوع الأخير من الطبقات يمتاز بخواص لا يملكها النوع الآخر، فهي تمتاز باستقرار كيميائي جيد ودرجة انصهار عالية ومقاومة ميكانيكية جيدة [40-44].



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

ب- تغير التدفق وسكك المادة المترسبة على سطح الطبقة [39].

## 8.II. بعض طرق تحضير الشرائح الخزفية ودراساتها

### 8.II.1. مقدمة

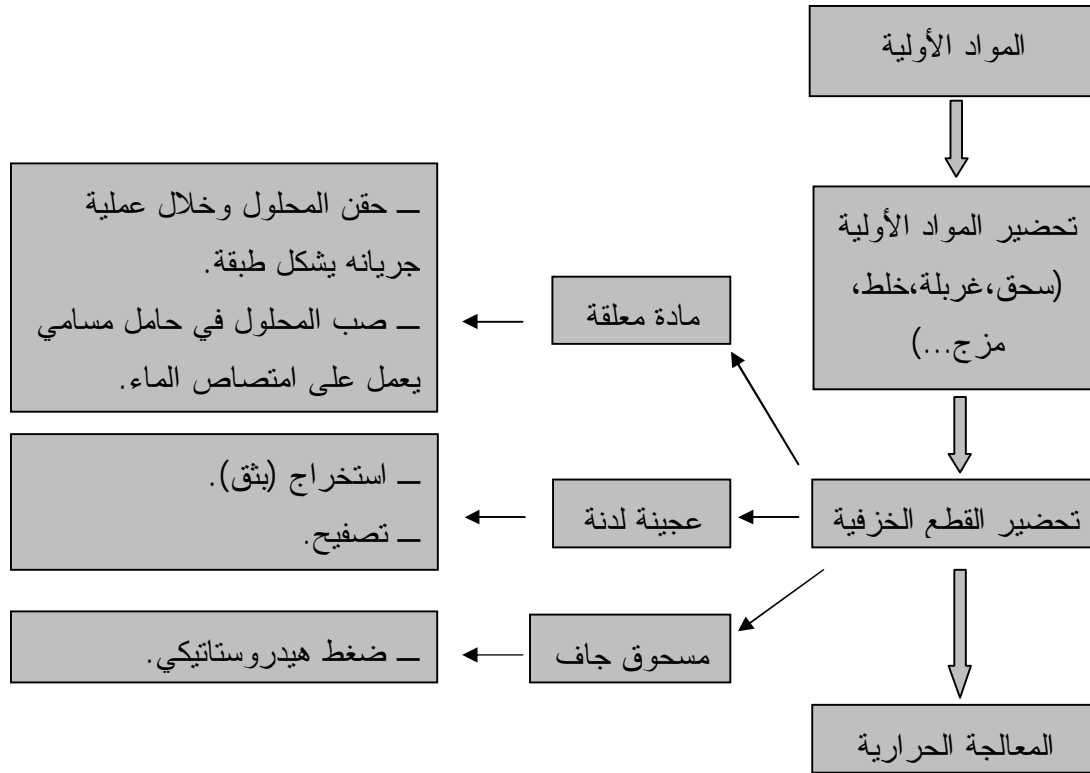
استخدام الشرائح الرقيقة يزداد أهميته من يوم لآخر وهذا راجع لتطبيقاتها الكثيرة والمتنوعة في العديد من القطاعات الصناعية الحديثة منها ميادين الفصل والتركيز والتقية وغيرها من التطبيقات الأخرى [35].

المواد الخزفية مثل ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiC$ ) يمكن أن تحضر بواسطة حوامل للشرائح كما يمكن أن تحضر منها الشرائح في حد ذاتها. وهي تملك العديد من الخواص الجيدة منها صلابتها العالية ومقاومتها الميكانيكية الجيدة، إمكانية استخدامها في درجات حرارة عالية وفي أوساط حامضية أو قاعدية (خاملة كيميائياً). لكن ضريبة ميزاتها الجيدة هذه هو ثمنها المرتفع وهذا ما دفع بالباحثين لاستخدام مواد خام غير المكلفة [40،42،45].

الشرائح الرقيقة وكما يدل عليه اسمها لا يمكنها تحمل فرق الضغط المطبق عليها خلال عملية الترشيح لذلك فهي تتركب على حامل يوفر لها الحماية الميكانيكية اللازمة [45].

## II.8.2. بعض طرق تحضير المرشحات الخزفية

المرشحات الخزفية تتكون من حامل (مسند) مسامي و وضعت عليه شريحة أو حامل ومجموعة من الشرائح، هذه المرشحات يمكن تحضيرها بعدة طرق و سنتطرق فيما يلي لبعض هذه الطرق و الشكل التالي يلخص لنا أهم مراحل وتقنيات تحضير العينات.



الشكل II-13 : أهم مراحل وتقنيات تحضير قطعة خزفية [46].

## II.8.2.1. تحضير الحوامل المسامية

هناك شكلين رئيسيين للحوامل:

- حوامل مستوية الشكل.
- حوامل أنبوبية الشكل.

**1 - الحوامل (المساند) المستوية**

هناك طريقتين رئيسيتين لتحضير الحوامل المستوية.

الضغط الهيدروستاتيكي: في هذه الطريقة يتم تحضير مسحوق المادة الأولية ثم يكبس مباشرة تحت ضغط معين [47-45].

التصفيح: هي طريقة عملية تستخدم كثيرا لتحضير مساند مستوية الشكل. في هذه الطريقة تحضر العجينة الخزفية ليتم بعد ذلك تخفيض سمكها بالتدرج حتى الحصول على السمك المطلوب وهذا باستخدام جهاز أعد خصيصا لهذا الغرض [43،42].

**2 - الحوامل (المساند) الأنبوبية**

الطريقة الأكثر استعمالا لتحضير مساند أنبوبية الشكل هي طريقة الاستخراج (البثق) [48، 44-40]، لكن هناك طريقة حديثة أخرى وهي طريقة الطرد المركزي [53-49].

**أ - طريقة الاستخراج (البثق)**

في هذه الطريقة يتم التعامل مع عجينة خزفية محضرة هذه التقنية تستخدم بشكل واسع وفي عدة ميادين صناعية وهذا راجع لبعض ميزاتها والتي نذكر 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 وكلفة منخفضة.

**ب - طريقة الطرد المركزي**

في طريقة الطرد المركزي يتم التعامل مع مسحوق للمادة الأولية تم تشنيتها في الماء وتحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة معطيتا بذلك شكلا أنبوبيا.

ميزة هذه الطريقة مقارنة مع الطريقة السابقة يكمن في نوعية العينات المحضرة منها:

- سطح الحامل يكون أملسا وناعما جدا [51، 53].

- مجال توزيع الفراغات ضيق جدا [51،53].

هذين الخاصيتين مهمتين جدا فنوعية سطح الحامل هي التي تتحكم في سمك الشريحة. والسمك كما هو معروف له علاقة مباشرة بالنفذية فكلما قل السمك ازدادت النفذية وبالتالي ارتفع مردود المرشح. أما مجال توزيع الفراغات فكلما كان ضيقا سمح بتحديد وبنوع من الدقة الجزيئات التي يمكن فصلها.

### دراسة نظرية مفصلة لتقنية الطرد المركزي

الدراسة النظرية التالية أجريت على مادة الألومين ( $Al_2O_3$ ) من قبل نجمنجر ورفقائه وهي مفصلة في المرجع [51]. يخص هذا العرض النظري اسطوانة عمودية نصف قطرها  $r_0$  ملأت إلى مستوى معين بمحلول معلق (ماء + ألومين) تركيزه  $(\Phi_0)$  (الشكل II-14). عندما تدار الاسطوانة حول محورها الرئيسي ( $r = 0$ ) تندفع حبيبات المادة (التي لها كتلة حجمية أعلى من الكتلة الحجمية للسائل) نحو جدار الاسطوانة بفعل القوة الطاردة المركزية. قوة الثقل هنا تهمل أمام القوة الطاردة المركزية ذات القيمة المرتفعة نسبيا  $(w^2 r \rho \Delta r)$ . وعليه فالقوى المؤثرة المعتمدة تكون ذات اتجاه قطري فقط.

عندما تبدأ الاسطوانة بالحركة يتوزع المحلول عبر كامل جدارها وتتكون لدينا أربع مناطق بداخلها

(الشكل II-14) وهي:

- المنطقة الأولى: اسطوانية الشكل ولها نفس محور الاسطوانة الرئيسية وهي مملوءة بالهواء سمكها

$$.(r_L)$$

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

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

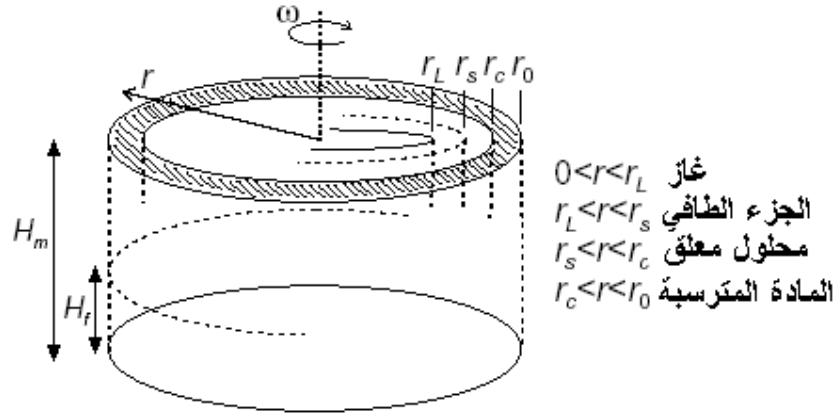
- المنطقة الرابعة: هي منطقة المادة المترسبة على جدار الاسطوانة والتي يزداد سمكها  $(r_0 -$

$r_c)$  مع مرور الزمن. حيث يقابل هذه الزيادة نقصان في تركيز المنطقة المجاورة لها (التي

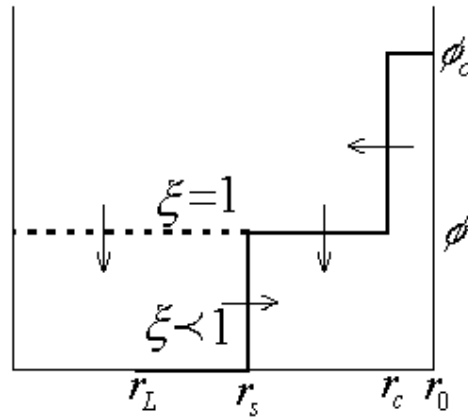
تحتوي على المادة المعلقة) حتى يندعم وعندها يتوقف نمو المنطقة المترسبة و يصبح  $r_c = r_s$

ونحصل عندها على السمك النهائي للأنبوب.

يبين لنا الشكل II-15 بوضوح كيفية تغير التركيز في كل منطقة وكذلك تغير سمكها مع مرور الزمن.



الشكل II-14 : مخطط عام يوضح لنا مختلف الأطوار الناتجة داخل اسطوانة الطرد المركزي [51].



الشكل II-15 : تغير التركيز في مختلف الأطوار ( الخط المتقطع يوافق اسطوانة مملوءة كلياً  $\xi = 1$  الخط

المستمر اسطوانة معبأة جزئياً  $\xi < 1$  ). الأسهم تشير لجهة التغير مع مرور الزمن [51].

### السك النهائي للأنبوب

السك النهائي للأنبوب المتشكل  $\delta_\infty$  يتعلق ب:

- التركيز الابتدائي  $\Phi_0$  للمحلول المعلق (نسبة المادة في السائل).

- نصف قطر الاسطوانة  $r_0$ .

- نسبة تعبئة الاسطوانة  $\xi$ .

للتوضيح أكثر نعتبر الاصطلاحات التالية.

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

$$f = \frac{V_S}{V_S + V_L} \dots\dots\dots(1-II)$$

نسبة التعبئة  $\gamma$  هي النسبة بين حجم المحلول وحجم الاسطوانة. إذا كان طول عمود السائل داخل الاسطوانة هو  $H_f$  وطول الاسطوانة  $H_m$  (الشكل II-14) فنسبة التعبئة  $\gamma$  هي:

$$x = \frac{H_f}{H_m} \dots\dots\dots(2-II)$$

عندما تبدأ الاسطوانة بالدوران يتوزع المحلول على كامل جدار الاسطوانة بشكل منتظم ومتماثل مبتعدا عن محورها تاركا منطقة اسطوانية الشكل لها نفس محور الاسطوانة ونصف قطرها ( $r_L$ ) الذي يزداد مع مرور الزمن. مما سبق يمكن استنتاج العبارة التالية

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

بتعويض العلاقة (2-II) في العلاقة (3-II) نجد

$$r_L = r_0 \sqrt{1-x} \dots\dots\dots(4-II)$$

السك النهائي للمنطقة المترسبة  $\delta_\infty$  نحصل عليه عندما تنتقل كل حبيبات المادة من الطور الطافي و تتوضع على جدار الاسطوانة

$$p[r_0^2 - r_L^2]f_0 = p[r_0^2 - (r_0 - d_\infty)^2]f_c \dots\dots\dots(5)$$

من العلاقتين (4-II) و (5-II) نجد

$$d_\infty = r_0 \left\{ 1 - \sqrt{1-x \frac{f_0}{f_c}} \right\} \dots\dots\dots(6-II)$$

### آلية انتقال حبيبات المادة

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

قوة العطالة وقوة كوريوليس تهملان اذا كان قيمة معامل تايلور ( $b = 2/9 a_p^2 w r_L h^{-1}$ ) صغيرة جدا أمام الواحد ( $b \ll 1$ ) وهذه الحالة محققة هنا.

أما الانتشار البراوني الذي يعد احد آليات الانتشار فيهمل للأسباب التالية [51]:

- عدم وجود تدرج في التركيز داخل المحلول.
- يهمل الانتشار البراوني لوجود تفاعل (تأثير) متبادل بين الجزيئات داخل المحلول.
- كما يهمل الانتشار البراوني من طور المحلول المعلق إلى الطور الطاف 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 لرقم بيكلي Peclet قيمة عالية:

$$P_e = v.L.D^{-1}$$

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

$$D = \frac{kT}{6pha_p} \dots\dots\dots(7-II)$$

حيث k ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة،  $\eta$  معامل اللزوجة،  $a_p$  نصف قطر حبيبات المادة. بتعويض الطول L بنصف قطر الأنبوب  $r_0$  وباستخدام العلاقتين (3-II) و (7-II) نحصل على العلاقة التالية:

$$P_e = \frac{4pa_p^3(r_s - r_L)w^2rr_0}{3kT} \dots\dots\dots(8-II)$$

من أجل  $r=r_0$  و بالاستعانة ب الجدول 2-II نجد  $P_e = 7.10^5$  وهي قيمة عالية تسمح بإهمال تأثير الانتشار.

للأسباب السالفة الذكر تؤخذ بعين الاعتبار قوة الطرد المركزي فقط و تعطى 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.

$$F_f = -6pha_p v_{p,s} \dots\dots\dots(9-II)$$

استخدام العلاقة (9-II) ناتج عن ضعف رقم رينولتز  $R = 2r_L v_{p,s} a_p h^{-1}$  باستخدام القيم المدرجة في الجدول 2-II يأخذ رقم رينولتز القيمة  $R=1.10^{-5}$ .

مجموع قوتي الطرد المركزي  $F_C$  وقابلية الطفو  $F_b$  يعطى بالعلاقة

$$F_C + F_b = \frac{4}{3}pa_p^3(r_s - r_L)w^2r \dots\dots\dots(10-II)$$



بتطبيق المبدأ الأساسي للتحريك

$$\sum \dot{F} = mg \mathbf{r}$$

نحصل على المعادلة التفاضلية للحركة

$$\frac{4}{3}pa_p^3(r_s - r_L)w^2r - 6pha_p \frac{dr}{dt} = \frac{4}{3}pa_p^3r_s w^2 \frac{d^2r}{dt^2} \dots\dots\dots(11-II)$$

وهي معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية حلها يكون من الشكل

$$v_{p.s}(t) = \frac{2a_p^2(r_s - r_L)w^2r}{9h} \left[ 1 - e^{\frac{-9ht}{2a_p^2r_s}} \right] \dots\dots\dots(12-II)$$

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

$$v_{p.s} = \frac{2a_p^2(r_s - r_L)w^2r}{9h} = Sw^2r \dots\dots\dots(13-II)$$

$$S = \frac{2a_p^2(r_s - r_L)}{9h} \quad \text{حيث}$$

من العلاقتين (12-II) و (13-II) وباعتبار النسبة

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

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

باستخدام القيم المدرجة في الجدول II-2 نجد أن زمن بلوغ النسبة 99% هو  $t = 9 * 10^{-8} s$

وهذه القيمة تسمح باستخدام العلاقة (13-II) مباشرة عوض العلاقة (12-II).

لكن هذه العبارة تخص جزيئة كروية واحدة تتحرك داخل مائع لانهائي غير محدود. لذلك أدخلت

تعديلات على هذه العبارة من قبل (Richardson-Zaki (1954) [51]، باعتبار الجزيئات متماثلة

وعندها تأخذ عبارة السرعة الشكل التالي

$$v_{p.s} = \frac{2a_p^2(r_s - r_L)}{9h} (1-f)^n w^2r = S(f)w^2r \dots\dots\dots(15-II)$$

قيمة الأس  $n$  تتعلق برقم رينولتز  $R$  فمن اجل  $0.2 < R_e < p$  يأخذ  $n$  القيمة  $n=4.65$  (Wallis,1964)

وهي القيمة التي أخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة كون  $R_e = 1.10^{-5}$ .

الجدول II-2 قيم المقادير الفيزيائية المستعملة في الدراسة النظرية [51].

القيمة	الرمز	المقدار الفيزيائي
0.55	$\Phi_C$	تركيز
0.2012	$\Phi_0$	التركيز الابتدائي للمحلول
0.010675 m	$r_0$	نصف قطر الاسطوانة
0.2 $\mu\text{m}$	$a_p$	نصف قطر الحبيبات
$1.8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}^{-1}$	$\eta$	لزوجة السائل
$1018 \text{ kg/m}^3$	$\rho_L$	الكتلة الحجمية للسائل
$3970 \text{ kg/m}^3$	$\rho_S$	الكتلة الحجمية للمادة الصلبة
5000 rpm=524 rad/s	$\omega$	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) [51]، وتعطى في جملة الإحداثيات الاسطوانية بالعلاقة التالية:

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

حيث J يمثل تدفق حبيبات المادة داخل المحلول وعبارته هي:

$$J = f v_{p,s} \dots\dots\dots(17-II)$$

بتعويض المعادلتين (15-II) و (17-II) في العلاقة (16-II) نجد

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -2w^2 f S(f) - w^2 r \frac{\partial(fS(f))}{\partial r} \dots\dots\dots(18-II)$$

لقد بين ((Sambuichi (1987) [51] انه إذا كان التركيز الابتدائي  $(\Phi_0)$  ثابت فان التركيز  $(\Phi)$  لا

يتعلق ب(r).

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -2w^2 f S(f) \dots\dots\dots(19-II)$$

الحركة عند الحدود

$$f(v_{p,s} - v_{p,c}) = f(v_{p,c} - v_{p,c}) \dots\dots\dots(20-II)$$

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

عندها يمكن إعادة كتابة المعادلة (20-II) على الشكل

$$v_c = \frac{dd}{dt} = -v_{p,s} \frac{f}{f_c - f} \dots\dots\dots(21-II)$$

سنتناول في الفقرة التالية حالتين

**الحالة I :**  $h(f) = 1, x = 1$

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

بمكاملة المعادلة (19-II) مع الأخذ بعين الاعتبار  $f|_{t=0} = f_0$  نحصل على

$$f = f_0 e^{-2Sw^2t} \dots\dots\dots(22-II)$$

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

بتعويض العلاقتين (13-II) و (22-II) في المعادلة (21-II) واستخدام العلاقة  $d = r_0 - r_c$  ثم حساب

تكامل العبارة الناتجة (مع الأخذ بعين الاعتبار الشرط الابتدائي التالي  $d|_{t=0} = 0$ ) نجد:

$$d = r_0 \left[ 1 - \sqrt{\frac{f_c - f_0}{f_c - f_0 e^{-2Sw^2t}}} \right] \dots\dots\dots(23-II)$$

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

بمفاضلة المعادلة (23-II) نحصل على سرعة تغير (زيادة) سمك المنطقة المترسبة.

$$v = \frac{dd}{dt} = r_0 Sw^2 f_0 e^{-2Sw^2t} \frac{(f_c - f_0)^{\frac{1}{2}}}{(f_c - f_0 e^{-2Sw^2t})^{\frac{3}{2}}}$$

يعرف  $t_c$  على انه الزمن اللازم للحصول على السمك النهائي  $\delta_{\infty}$  للمادة المتوضعة.

من اجل نسبة التعبئة  $x = 1$  نجد من المعادلة (23-II) 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 المحلول المعلق والحصول على السمك النهائي  $\delta_\infty$  يعرف على أساس النسبة

$$\frac{d}{d_\infty} = 0.99$$

وعليه فمن المعادلتين (23-II) و (6-II) نجد

$$t_C = \frac{-1}{2Sw^2} \ln \left\{ \frac{\frac{f_C}{f_0} - 1}{\left( 0.99 \sqrt{1 - \frac{f_0}{f_C}} + 0.01 \right)^2} \right\} \dots\dots\dots(25 - II)$$

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

## الحالة II $h(f) = 1, x \neq 1$

في هذه الحالة الاسطوانة معبئة جزئيا مما يستلزم ظهور الطور الطافي أثناء الحركة (الشكل II-14) 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 تعبر عن حركة  $r_S$  هي

$$\frac{dr_S}{dt} = S(f)w^2 r_S \dots\dots\dots(26 - II)$$

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

$$r_S = r_L e^{Sw^2 t} \dots\dots\dots(27 - II)$$

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

$$r_S = r_0 - d_\infty$$

باستخدام العلاقة (4-II) نحصل على عبارة ( $t_c$ )

$$t_c = \frac{1}{Sw^2} \ln \left\{ \sqrt{\frac{1-x \frac{f_0}{f_c}}{1-x}} \right\} \dots\dots\dots(28-II)$$

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

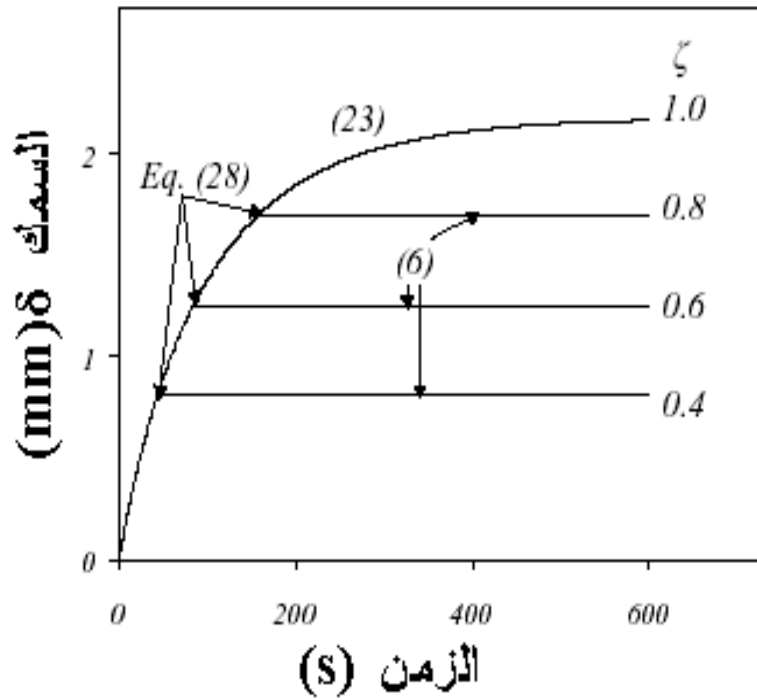
بتعويض المعادلة (28-II) في (23-II) نحصل على المعادلة (6-II).

### مقارنة بين الحالتين I و II.

يبين لنا الشكل II-15 بوضوح الفرق بين الحالة I (الاسطوانة مملوءة كلياً) والحالة II (الاسطوانة مملوءة جزئياً). فيما يخص الحالة الثانية هناك أربعة أطوار وهي الطور الغازي و الطور الطافي و المحلول المعلق والمادة المترسبة. أما بالنسبة للحالة الأولى هناك طوران فقط وهما المادة المترسبة والمحلل المعلق.

يبين لنا الشكل II-16 بيانياً كيفية تغير سمك المادة المترسبة مع مرور الزمن وكذلك تأثير نسبة التعبئة ( $x$ ) على السمك النهائي ( $d_{\infty}$ ). مع الإشارة أن هذه المنحنيات هي تمثيل بياني للمعادلتين (23-II) و(28-II) وهذا بالاعتماد على القيم المدرجة في الجدول II-2.

أهم ملاحظة تسجل هنا هي عدم تعلق تغير السمك ( $d$ ) بنسبة التعبئة ( $x$ ) وهذا من أجل ( $t_c$  p  $t$ ). لكن السمك النهائي ( $d_{\infty}$ ) وزمن الحصول ( $t_c$ ) لهما علاقة بنسبة التعبئة وتأثيرها يبدو جلياً من الشكل II-16.



الشكل II-16 : تغير السمك مع الزمن ومقارنة بين الحالتين I و II من اجل نسب تعبئة

مختلفة [51].

## II.2.2.8 تحضير الشرائح باستخدام تقنية الصب

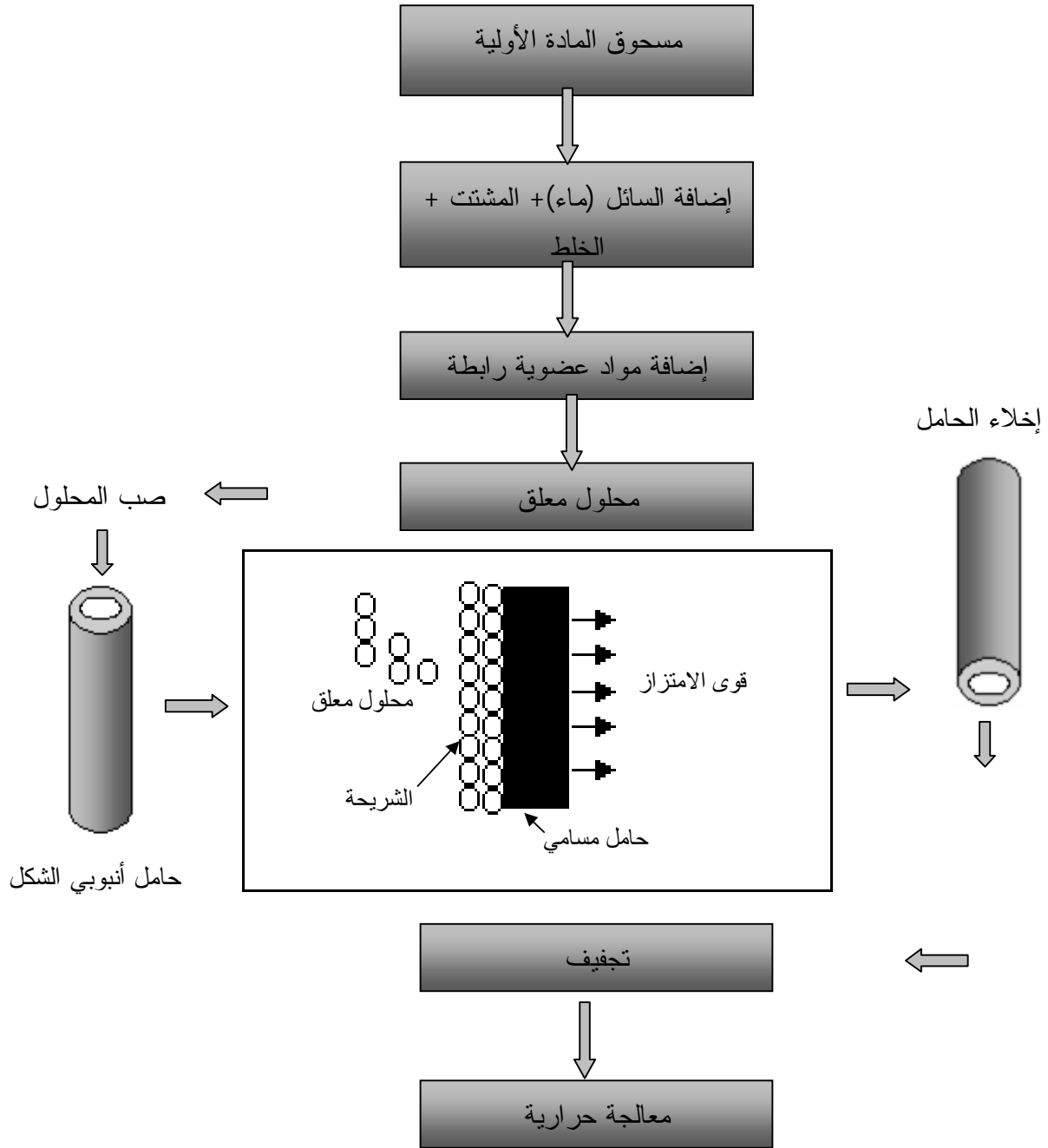
تقنية الصب طريقة معروفة منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية حيث تستخدم لتحضير قطع معقدة الشكل. أما في ميدان صناعة المرشحات فقد تم استخدام هذه التقنية لوضع طبقة (أو طبقات رقيقة) (بضع ميكرونات) على سطح حامل مسامي [46،54]. وفيما يلي أهم مراحل هذه العملية والتي يلخصها لنا الشكل II-17:

– تحضير محلول معلق. عملية التحضير هذه تشمل على الخطوات التالية وهي تشتيت المادة الأولية في الماء ثم إضافة مواد عضوية (مادة مشننتة، مادة رابطة، مادة ملدنة) تساعد المحلول وكذلك لزوجه يتم التحكم فيها عن طريق.

– صب المحلول في حامل مسامي هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية وهذا يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الشريحة.

– عند الحصول على السمك المناسب للشريحة الذي يزداد مع زيادة الزمن يتم إخلاء الحامل من المحلول.

– يوضع المرشح (الحامل + الشريحة) في درجة حرارة عادية ليجف ببطء ثم يعالج حرارياً.



الشكل II-17: أهم مراحل تحضير شريحة [46].

## 9.II. بعض المقادير المميزة للمرشحات

### 1.9.II. المسامية وطريقة حسابها

المسامية في المرشحات تتم دراستهما بواسطة جهاز أعد خصيصا لهذا العمل وهو جهاز قياس الفراغات الزئبقي ( Porosimetre à mercure ).

تقنية البوروزيماتر تسمح أساسا بمعرفة المسامية في العينات ومتوسط قطر الفراغات المفتوحة الذي يمكن أن يصل قطرها حتى 1.5nm. مبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على الميزة الأساسية للزئبق فهو لايبيلل المواد المتصل بها. مثلا اذا وضعت عينة مسامية في وعاء به كمية من الزئبق فانه لايتوغل في مساماتها فلكي ينفذ في العينة يجب تطبيق ضغط.

العلاقة التي تربط الضغط ببعده الفراغات أعطيت من قبل Washburn

$$Pr=2\sigma.\cos\theta \quad (29-II)$$

حيث: r : يعبر عنه بالانغسروم.

$$\sigma : \text{مقدار ثابت} \quad \sigma = 4.74*10^{-5}\text{N/m}$$

$\theta$  : هي زاوية التماس بين الزئبق والعينة ففي حالة الألومين مثلا  $\theta=142^\circ$ .

بالنسبة لحجم الزئبق الذي توغل في فراغات العينة تتم معرفة حجمه بقياس سعة (المكثفة) عمود الزئبق في خلية القياس.

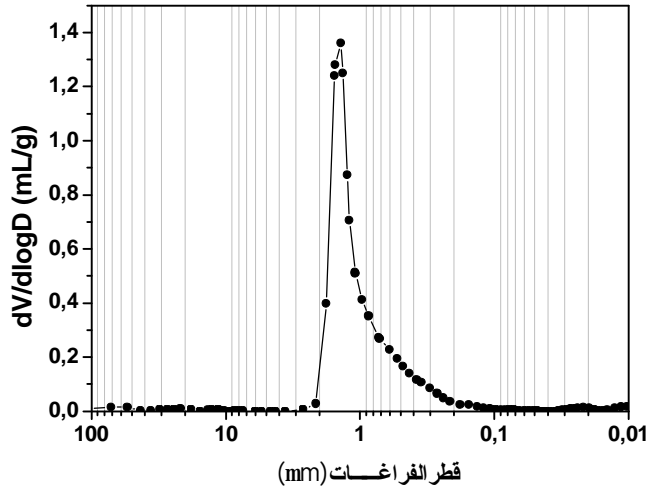
$$V_p(\text{mm}^3/\text{g})=10.18 (\sum\Delta C/m) \quad (30-II)$$

حيث:  $\Delta C$  : تمثل تغير السعة وهي مرتبطة بتغير حجم الزئبق خلال تغير الضغط.

m : تمثل كتلة العينة.

الشكل II-18 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 الزئبقي Porosimetre.





الشكل II-18: نمط توزيع الفراغات في عينة خزفية.

## II.2.9. نسبة الانتقائية (درجة التوقيف)

انتقائية طبقة رقيقة بالنسبة لعنصر ما تعرف على أساس كمية المادة للعنصر (أملاح، جزيئات

ماكرونية، حبيبات...) الذي أوقفته الطبقة [39] وتعرف بالمعامل  $T_R$ .

$$TR(\%) = \left( \frac{C_0 - C_P}{C_0} \right) 100 = \left( 1 - \frac{C_P}{C_0} \right) 100 \quad (31-II)$$

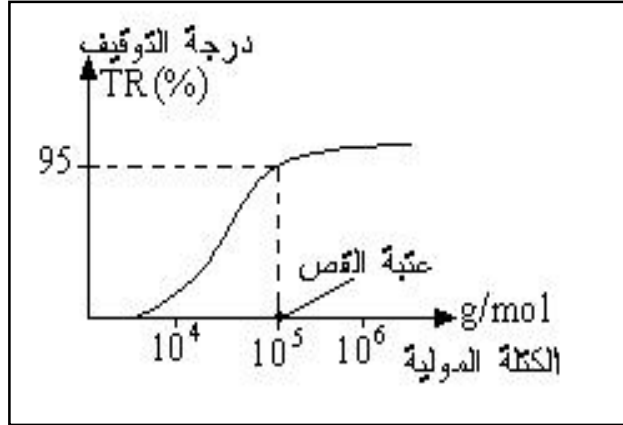
$C_0$ : التركيز الابتدائي للعنصر في المحلول.

$C_P$ : تركيز العنصر في المحلول المرشح (النافذ من الطبقة).

## II.3.9. عتبة القص (SC)

تمثل الوزن المولي لأصغر الجزيئات التي أوقفها الشريحة بنسبة لا تقل عن 95% (الشكل II-19). هذا المفهوم يخص شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) ويميزها عن باقي الأغشية ويعبر عن إحدى خواصها ولا يعني شيئاً بالنسبة لأغشية الأسبوز العكسي وتقاس عتبة القص بوحدة الدالتون  $(1 \text{ Da} = 1 \text{ g/mole})$ .

عتبة القص لها علاقة مباشرة بأبعاد فراغات الشريحة لكن هناك عوامل أخرى مؤثرة منها: أبعاد وشكل وشحنة الجزيئات المرشحة وكذلك ضغط الترشيح... الخ [39]. لذلك فعتبة القص تعد معياراً نسبياً لكنه مهم ويستعمل كثيراً في التطبيق وهذا للتمييز بين الشرائح.



الشكل II-19: تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجزيئات [39].

## II.4.9. النفاذية

عمليا نحصل على النفاذية بحساب النسبة بين التدفق وفرق الضغط بين جهتي الشريحة

$$A = \frac{f}{\Delta P} \dots\dots\dots(32-II)$$

ويعرف التدفق  $f$  على أنه النسبة بين حجم السائل المرشح  $Q$  و سطح الشريحة  $S$ .

$$f = \frac{Q}{S} \dots\dots\dots(33-II)$$

بتعويض العلاقة (33-II) في العلاقة (32-II) نجد

$$A = \frac{Q}{\Delta P.S} \dots\dots\dots(34-II)$$

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

$$f = f(\Delta P) \dots\dots\dots(35-II)$$

## II.5.9. تأثير درجة الحرارة في النفاذية

إذا اعتبرنا أن درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير في بنية الشريحة فان نفاذية الشريحة تتناسب

عكسا مع لزوجة السائل المرشح [35].

$$A_{T_1} h_{T_1} = A_{T_2} h_{T_2} \dots\dots\dots(36-II)$$

على سبيل المثال إذا كان السائل المرشح هو الماء، فمع ارتفاع درجة الحرارة تنخفض لزوجته بالتالي تزداد نفاذيته.

## 6.9.II. مقاومة شريحة

المقاومة الهيدروليكية لشريحة ( $R_m$ ) تعرف على أنها المقاومة التي تبديها الشريحة لجريان السائل المرشح عبرها وهي مقلوب النفاذية [35].

$$R_{,m} = \frac{1}{A} = \frac{S.\Delta P}{Q} \dots\dots\dots(37-II)$$

إذا اعتبرنا فراغات الشريحة اسطوانية الشكل و مستقيمة فان قانون Poiseuille يسمح لنا بالتعبير عن المقاومة الهيدروليكية للشريحة بالعلاقة (38-II) [2].

$$R_{,m} = \frac{8d}{n.p.r^4} \dots\dots\dots(38-II)$$

حيث  $d$  : يمثل سمك الشريحة.

$n$  : عدد الفراغات في وحدة السطح.

$r$  : قطر الفراغات.

بأخذ مقلوب العلاقة (38-II) نحصل على النفاذية [35].

$$A = \frac{n.p.r^4}{8d} \dots\dots\dots(39-II)$$

هذه العلاقة تبين لنا أن النفاذية تتناسب طرذا مع نسبة وأبعاد الفراغات في الشريحة وعكسا مع سمكها.

## الفصل الثالث

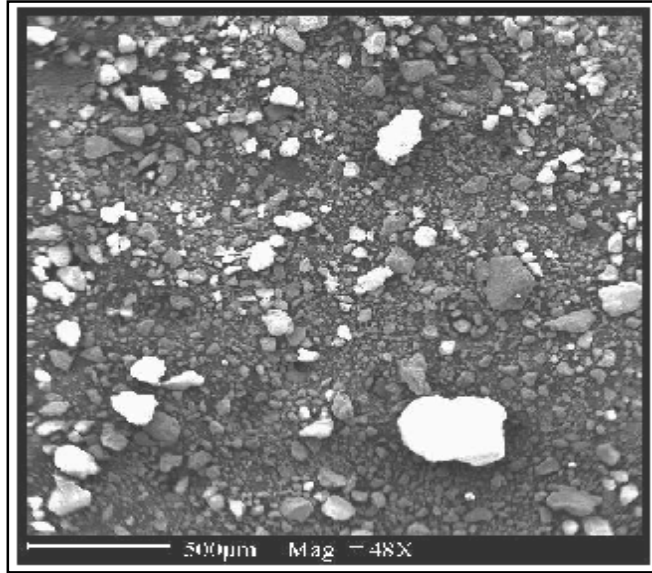
### دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

نتطرق في هذا الفصل لدراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث وكذلك التحاليل المجرأة عليها والتي شملت التحليل الكيميائي و التحليل بواسطة أشعة X والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الكتلتي. تهدف هذه الدراسة و التحاليل لمعرفة تركيب هذه المواد ومختلف الظواهر الحادثة في وسلوكها أثناء المعالجة الحرارية. كما سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك بعض الأجهزة المستعملة.

### 1.III. دراسة المواد الأولية

#### 1.1.III. الكاولان (DD3)

تم الحصول عليها من جبل دباغ ضواحي مدينة قالمة، وتمتاز بلونها البني وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي  $2.53 \text{ g/cm}^3$  ويوضح لنا الشكل 1.III صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام.



الشكل III-1: صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام للكاولان (DD3).

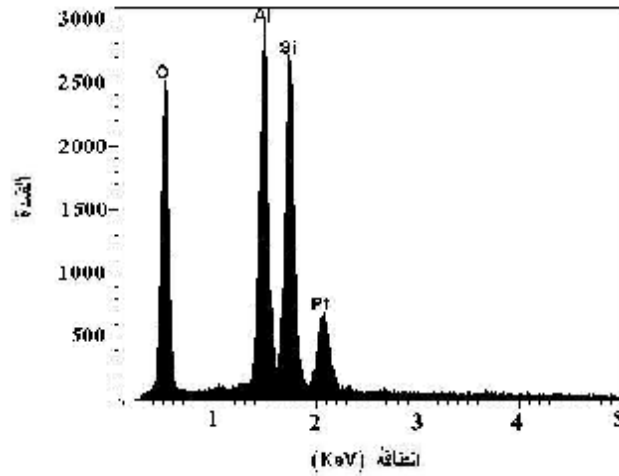
#### 1 - التحليل الكيميائي للكاولان (DD3)

لقد استخدمت الأشعة السينية لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث. وقد أعطى التحليل الكيميائي للكاولان DD3 النتائج المبينة في الجدول 1.III. وكما يظهر من هذه النتائج فالكاولان (DD3) مكونة أساسا من

الألومين ( $Al_2O_3$ ) و السيليس ( $SiO_2$ ). وهذا ما تؤكدته نتائج التحليل الكيميائي للعناصر الموضح على الشكل 2.III والجدول 2.III مع الإشارة إلى أن الخط الموافق للبلاتين والمبين على الشكل لا يعني أن مادة البلاتين تدخل في تركيب الكاولان و إنما هو نتج عن استخدام هذا الأخير أي البلاتين لتكسية سطح العينة.

**الجدول 1.III** التركيب الكيميائي للكاولان (DD3).

I. L	$Al_2O_3$	$SiO_2$	CaO	MgO	MnO	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	الأوكسيد
17.46	37.27	43.69	00.38	00.06	00.41	00.64	00.09	النسبة الوزنية (%)



**الشكل 2.III** : التركيب الكيميائي لمسحوق الكاولان (DD3).

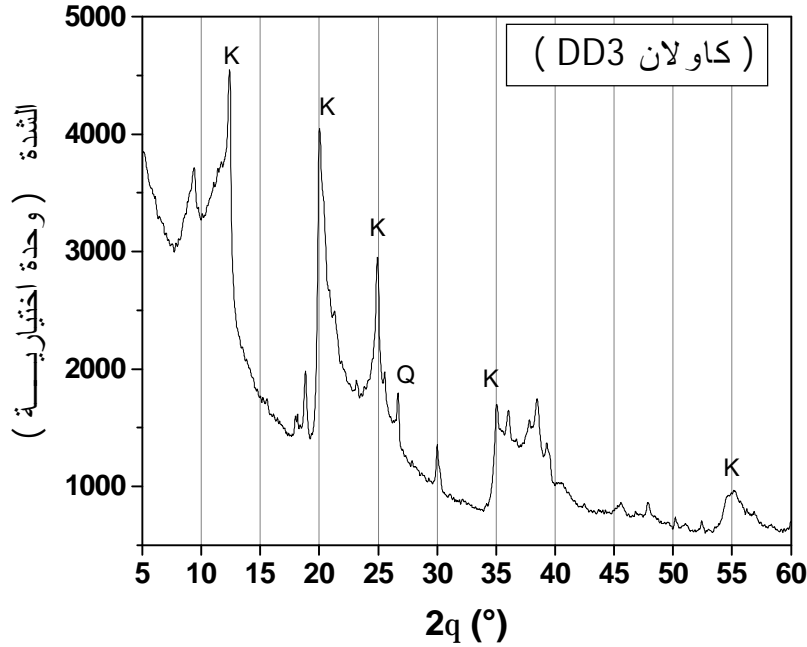
**الجدول 2.III** النسب الوزنية والذرية للعناصر.

العنصر	الخط	النسبة الوزنية P %	النسبة الذرية A %
O	$K\alpha$	48.14	61.52
Al	$K\alpha$	24.56	18.61
Si	$K\alpha$	27.30	19.87
		100.00	100.00

## 2- انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل III-3 مخطط حيود الأشعة السينية لمادة الكاولان، عملية فحص هذا المخطط أظهرت

أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان (DD3) [59-55].



الشكل III-3 : طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{K\alpha Cu}$ ) للكاولان (DD3)

حيث K: الكاولان و Q: الكوارتز.

## 3- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD3)

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذو تحليل فورييه (IRTF) على

المادة الخام وهذا باستخدام جهاز من نوع 5zdx-NICOLET حيث تم مسح مجال الترددات 400-

$4000 \text{ Cm}^{-1}$ . المادة المشتتة المستعملة هي برومور البوتاسيوم (KBr). الطيف المحصل عليه موضح

على الشكل III. 4 أين نلاحظ عصابات الامتصاص التالية:

-من  $3570 \text{ Cm}^{-1}$  إلى  $3695 \text{ Cm}^{-1}$  مردها اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل حيث تتوقف الشدة والموقع

بالضبط على نوع الارتباط وموقعه في المادة [40]. هذه العصابات مردها مجموعة الهيدروكسيل التابعة

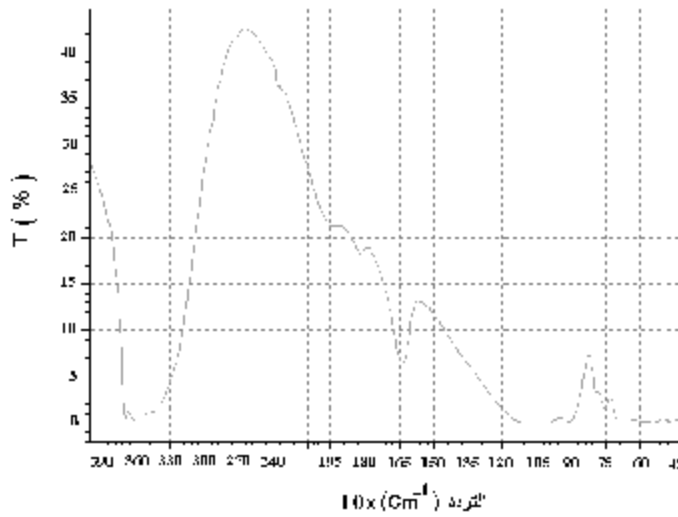
للكاولان وكذلك الماء المرتبط.

- عصابات الامتصاص الواقعة في حدود  $3620 \text{ Cm}^{-1}$  و  $3695 \text{ Cm}^{-1}$  يمكن أن تعود للهيدروكسيل

حسب موقعه في الشبكة البلورية OH الأقل ارتباط.

- عصابة الامتصاص  $1630\text{Cm}^{-1}$  ترجع للاهتزازات التوافقية لجزيئات  $\text{H}_2\text{O}$  .

-العصابة الواقعة في حدود  $800\text{Cm}^{-1}$  تدل على وجود السيليس [40].



الشكل III-4 : طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للكاولان (DD3).

#### 4- التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)

يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأى تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة [11]، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد.

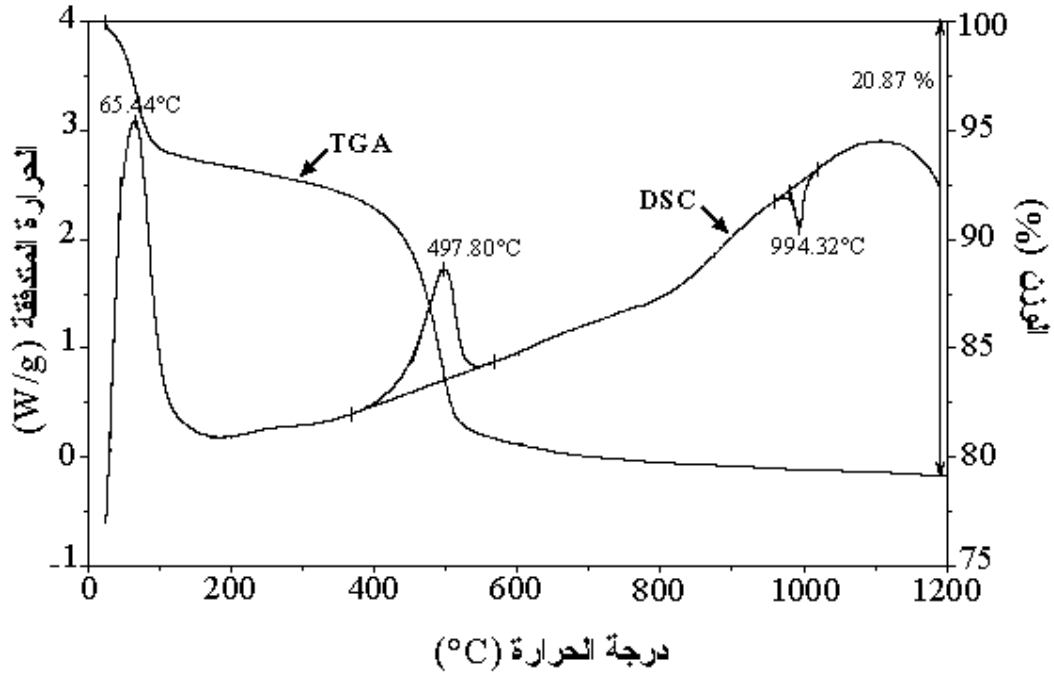
كما أن عملية تسخين بعض الخزفيات تؤدي إلى نقصان في كتلتها، هذا النقصان سببه احتراق مواد عضوية أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب هذه المواد الخزفية [11].

التحليل الحراري الكتلي يسمح بتحديد الكتلة الضائعة (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 يكون من الأحسن رسم مشتق المنحنى كون المعلومات التي يمكن استخلاصها تكون أكثر فائدة لكون هذا الأخير يمثل سرعة فقدان الكتلة (dp/dt) بدلالة درجة الحرارة وهذا يسمح بتحديد المناطق الحساسة والتي يجب اخذ بعض الاحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [11].

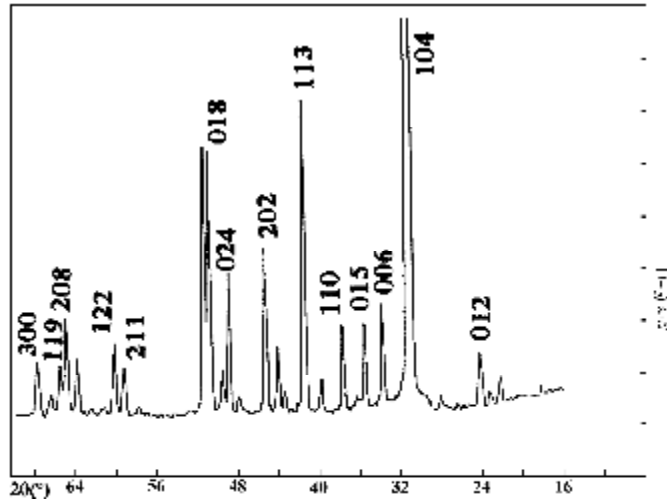
الشكل III-5 يبين لنا منحنى التحليل الحراري للكلولان وقد تم استخدام سرعة تسخين تقدر ب  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



الشكل III.5 : التحليل الحراري (TGA + DSC) للكلولان (DD3).

### III.2.1. الدولوميت ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ )

وهي عبارة عن حجارة يميل لونها إلى البني الفاتح، تم الحصول عليها من ضواحي ولاية باتنة [61،60]. سحقنا هذه الحجارة جيدا، ثم قمنا بتعريض المسحوق على الأشعة السينية، وبواسطة بطاقات تعريف العناصر (A.S.T.M) تعرفنا على ماهية هذه المادة وهي  $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$  ولم تظهر لنا في الطيف المستخلص (الشكل III.6) أية شائبة أو طور آخر مما يدل على نقاوتها العالية نسبيا. ولقد أكدت التحاليل باستعمال الفلورة السينية هذا الاستنتاج [60].



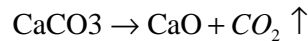
الشكل III-6 : طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{K\alpha Cu}$ ) للدولوميت ( $CaCO_3.MgCO_3$ ).

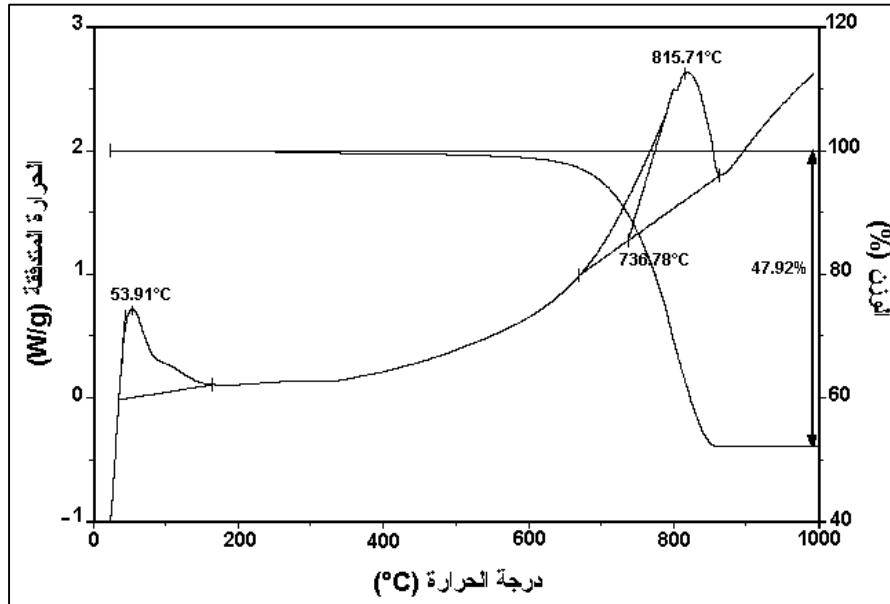
### 1- التحليل الحراري للدولوميت

يبين لنا الشكل III-7 نتائج التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي لمادة الدولوميت. من منحنى الضياع النسبي للكتلة نسجل نسبة ضياع كلية للكتلة تقدر بحوالي 48% وهذا إلى غاية الدرجة  $1000^\circ C$ ، يعود هذا النقصان في الكتلة إلى تفكك الدولوميت ( $CaCO_3.MgCO_3$ ) وانبعث غاز ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) وهذا ما يؤكد منحنى التحليل الحراري التفاضلي أين نسجل حدوث تفاعلين ناشرين للحرارة. التفاعل الأول تقع قمته في حدود  $53^\circ C$  ويعود إلى تبخر ماء الرطوبة وكما يظهر على الشكل فنسبته ضعيفة حيث لم نسجل تغيرا واضحا في نسبة الكتلة الضائعة. التفاعل الثاني والثالث الناشران للحرارة كذلك وكما يظهر على الشكل فهناك تداخل في مجال حدوثهما حيث لا نميزهما بوضوح فالتفاعل الثاني الذي تقع قمته في حدود  $736^\circ C$  يعود إلى تفكك كربونات المغنيزيوم [44].



أما التفاعل الثالث والذي تقع قمته في حدود  $815^\circ C$  فيعود إلى تفكك كربونات الكالسيوم إلى أوكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون الذي ينبعث على شكل غاز [44،62].

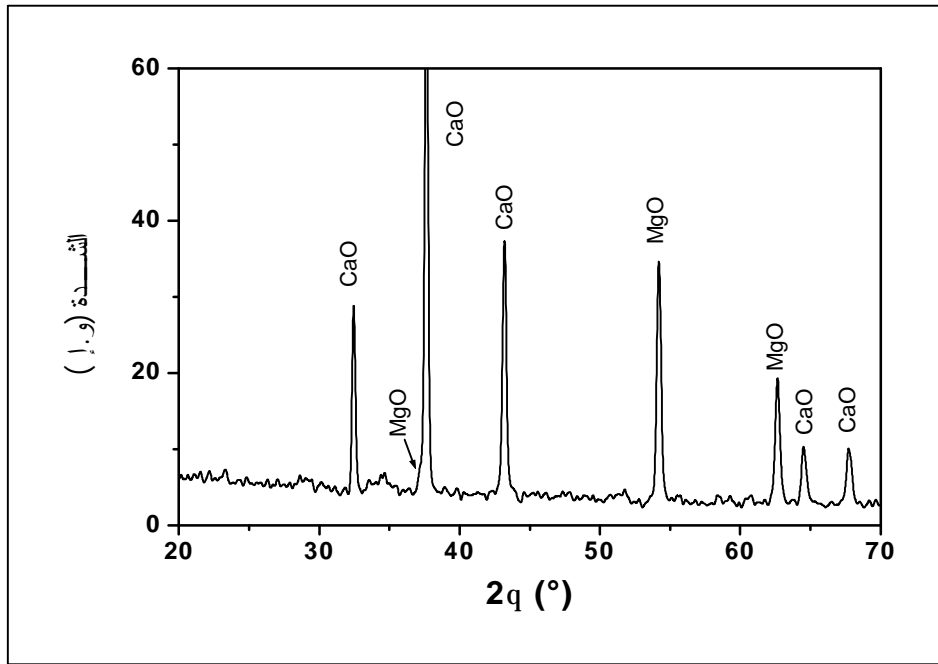




الشكل III-7: التحليل الحراري التفاضلي والكتلي لمادة للدولوميت.

## 2- الدولوما (CaO.MgO)

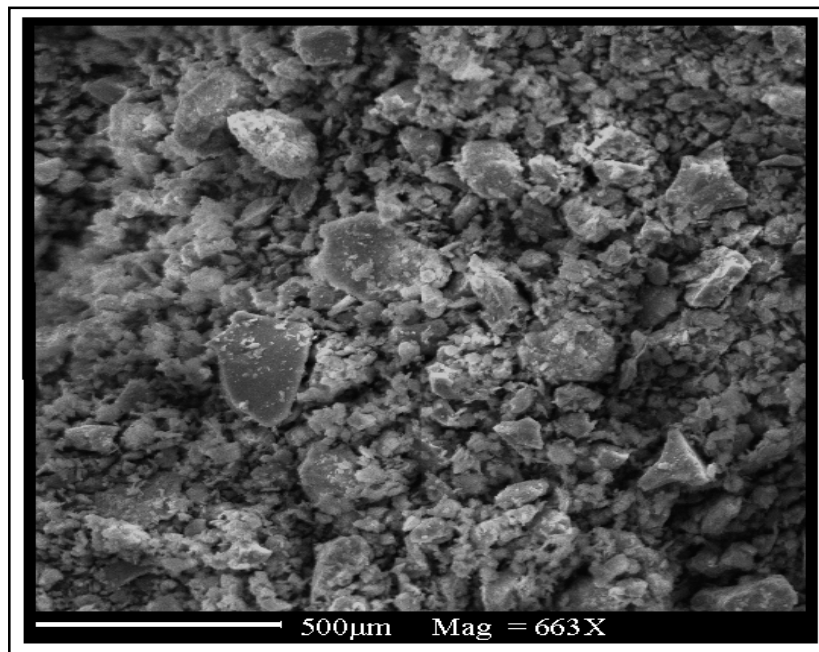
من نتائج التحليل الحراري للدولوميت يتبين أن هذه الأخيرة تتحلل كليا في حدود 900°C بالاعتماد على هذه النتيجة تمت عملية استخلاص الدولوما. حيث سحقنا حجارة الدولوميت أولا حتى أصبح قطر حبيباتها أقل من 1 سم، وبمعرفة أن الدولوميت يتحلل نهائيا عند الدرجة 900 °C كما سبقت الإشارة إليه [44,60]، قمنا بمعالجة حرارية عند الدرجة 950°C حتى تتم عملية التفكك الكلي وهذا من باب الاحتياط، تحصلنا بعدها على حجارة الدولوما لونها أبيض وهشة جدا، فبمجرد تعرضها لأدنى ضغط ميكانيكي تتفتت وتصبح عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة. ونظرا لتأثر الدولوما بشكل سريع بالرطوبة فإن الدولوميت المكلسن يحفظ بشكل جيد. ويبين لنا الشكل III-8 مخطط حيود الأشعة السينية لمادة الدولوما المستخلصة.



الشكل III-8: طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{K\alpha Cu}$ ) للدولوما (CaO.MgO).

### III.1.3 الكاولان (F2)

تم الحصول عليها من منجم تمازارت بضواحي مدينة الميلية بولاية جيجل، كتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي  $2.6 \text{ g/cm}^3$  [63] والشكل III-9 عبارة عن صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات الكاولان (F2).



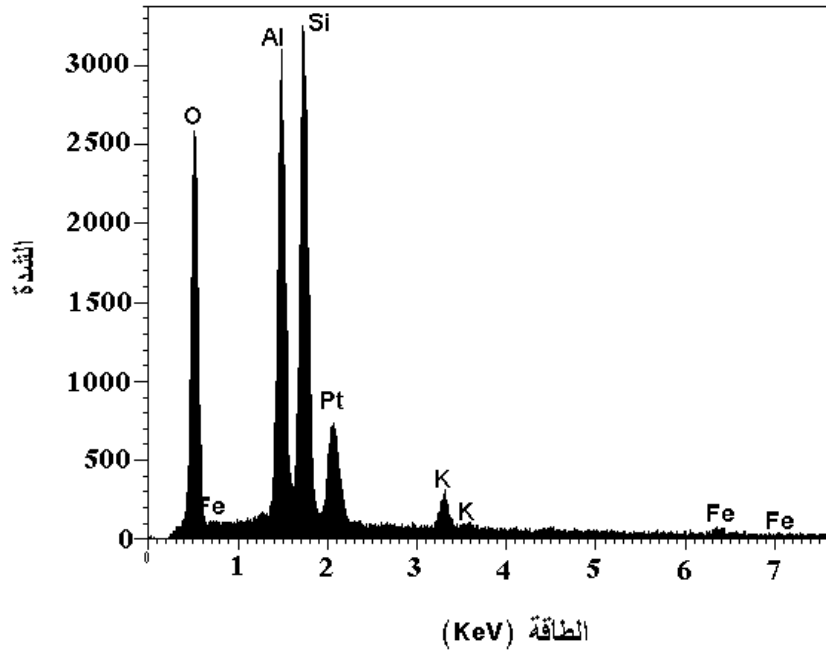
الشكل III-9 : صورة بالمجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام.

## 1- التحليل الكيميائي للكاولان (F2)

أعطى التحليل الكيميائي للكاولان (F2) النتائج المبينة في الجدول III-3 وكما يظهر من هذه النتائج فالكاولان (F2) مكونة أساسا من الألومين ( $Al_2O_3$ ) و السيليس ( $SiO_2$ ) مع وجود بعض الشوائب يتصدرها ثاني اوكسيد البوتاسيوم ( $K_2O$ ) بنسبة تقدر ب 7%. وهذا ما تؤكد نتايج التحليل الكيميائي للعناصر الموضحة على الشكل III-10 والمدونة في الجدول III-4 مع الإشارة إلى أن الخط الموافق للبلاتين والمبين على الشكل، نتج عن استخدام هذا الأخير (أي البلاتين) لتكسية سطح العينة.

الجدول III-3 التركيب الكيميائي للكاولان (F2)

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



الشكل III-10: التحليل الكيميائي للعناصر الداخلة في تركيب الكاولان (F2).

## الجدول III-4 النسب الوزنية والذرية للعناصر .

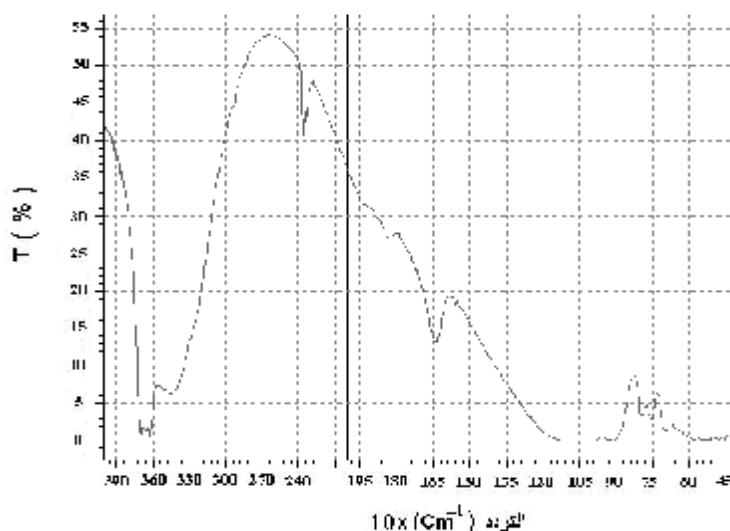
العنصر	الخط	النسبة الوزنية P %	النسبة الذرية A %
O	K $\alpha$	47.60	61.42
Al	K $\alpha$	21.71	16.60
Si	K $\alpha$	27.90	20.50
K	K $\alpha$	2.79	1.47
		100.00	100.00

## 2- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للكاولان (F2)

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحليل فورييه (IRTF) على المادة الخام وهذا باستعمال جهاز من نوع 5zdx-NICOLET حيث تم مسح مجال الترددات  $4000-400\text{Cm}^{-1}$ . المادة المشتتة المستعملة هي برومور البوتاسيوم (KBr). يمثل الشكل III-11 طيف الامتصاص المحصل عليه أين نسجل على المنحنى ظهور العصابات التالية:

من  $3570\text{Cm}^{-1}$  إلى  $3695\text{Cm}^{-1}$  مردها اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل حيث تتوقف الشدة والموقع بالضبط على نوع الارتباط وموقعه في المادة [40]. عصابة الامتصاص  $1630\text{Cm}^{-1}$  ترجع للاهتزازات التوافقية لجزيئات  $\text{H}_2\text{O}$ .

-العصابة الواقعة في حدود  $800\text{Cm}^{-1}$  تدل على وجود السيليس [40].



الشكل III-11 : طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للكاولان (F2).

**III.2. الطرق التجريبية المتبعة لتحضير المساند****III.2.1. تحضير مساند الكاولان (DD3)+الدولوما**

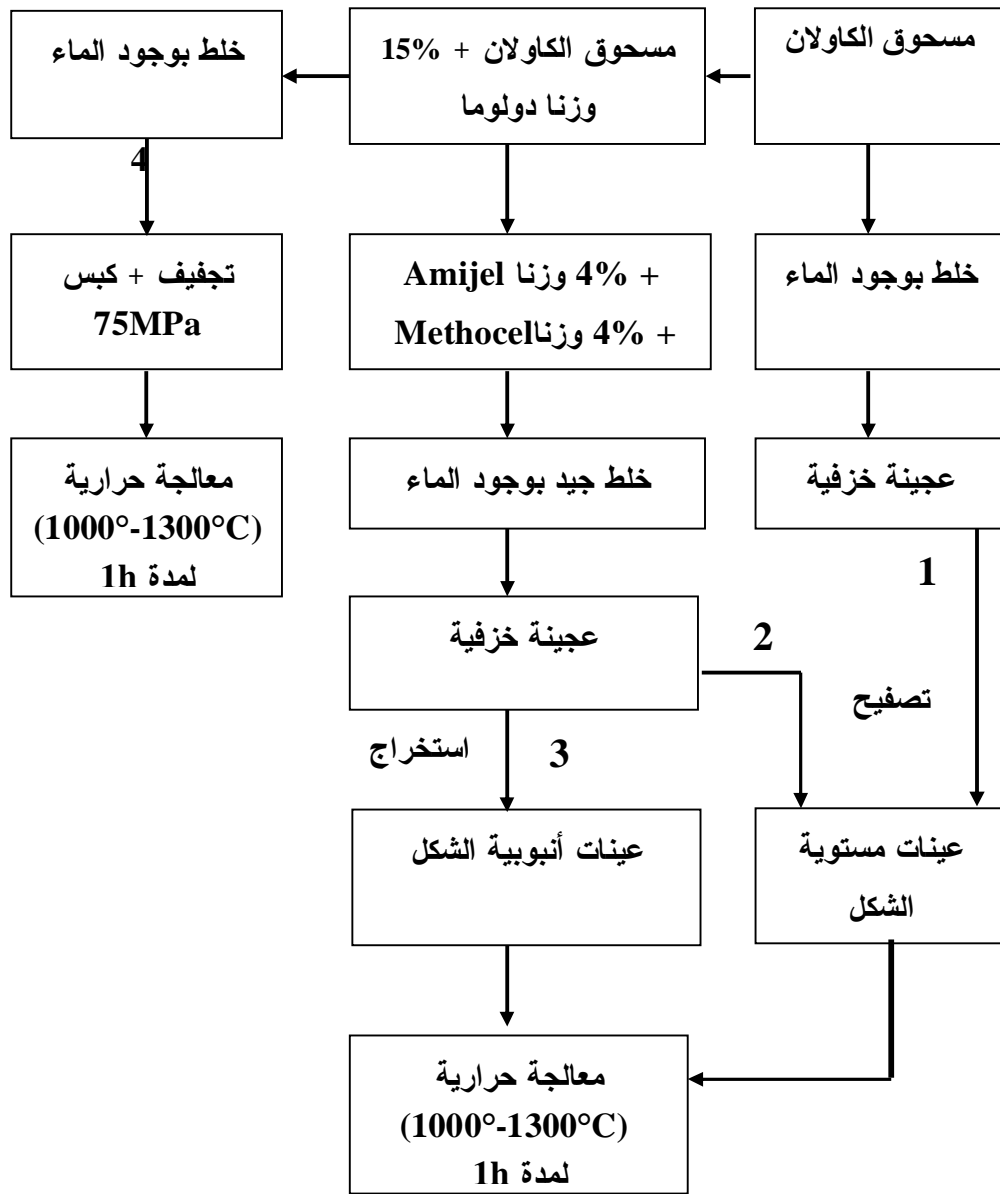
يلخص لنا الشكل III-12 الخطوات المتبعة في عملية التحضير. بالنسبة للطريقة 1 نأخذ كمية من الكاولان ونضيف لها نسبة معينة من الماء ونقوم بعملية الخلط والمزج حتى الحصول على عجينة مرنة قابلة للتشكيل، تترك العجينة لمدة زمنية معينة (أيوم) حتى ينتشر الماء بشكل جيد بداخلها. يتم بعد ذلك بسط العجينة باستخدام جهاز اعد خصيصا لمثل هذا العمل حيث يتم خفض سمك العجينة بالتدرج حتى الحصول على السمك المرغوب فيه. تترك العينة المصفحة لتجف في الهواء لمدة حوالي 24 ساعة لتتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.

في الطريقتين 2 و3 وبعد إضافة نسب 15% وزنا من الدولوما للكاولان ومزجها بوجود الماء تحصلنا على عجينة تفقد لخواص المرونة وغير قابلة للتشكيل. للتخلص من هذا الإشكال قمنا بإضافة مواد عضوية تساعد على تحسين خواص المرونة للعجينة وتجعلها قابلة للتشكيل.

المواد المضافة هي: 4% وزنا من méthocel و 4% وزنا من améjel .

بعد الحصول على العجينة توضع في كيس بلاستيكي وتغلق جيدا وتترك لمدة 12 ساعة أو أكثر لينتشر الماء في العجينة بشكل جيد. تحضر بعد ذلك العينات باستخدام طريقة التصفيح التي تم وصفها سابقا أو طريقة الاستخراج [66-64،44] هذه الأخيرة استعملت لتحضير عينات لها شكل أنبوبي وهذا باستخدام جهاز استخراج اعد خصيصا لهذا الغرض. العينات بعد خروجها من الجهاز يتم وضعها على اسطوانات من الألمنيوم تتحرك حركة دائرية حتى تجف الأنابيب بشكل متجانس.

في الطريقة الرابعة تم كبس مسحوق الكاولان+ دولوما مباشرة دون إضافات أخرى تحت ضغط 75 MPa. العينات المحصل عليها لها شكل اسطواني، قطرها 12 mm وسمكها يتراوح بين 0.3 و 0.5 mm، استعملت هذه العينات لدراسة الخصائص الميكانيكية.



الشكل III-12 : أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند.

### المعالجة الحرارية

بعد تحضير العينات حسب الطرق المشار إليها في الفصل الثالث تمت المعالجة الحرارية عند

درجات الحرارة (1000°- 1300°C) وقد تم إتباع البرنامج التالي:

$$T(^{\circ}C) \xleftarrow{5^{\circ}C/min} 600^{\circ}C \xleftarrow{1^{\circ}C/min} 250^{\circ}C \xleftarrow{0.5^{\circ}C/min} 25^{\circ}C$$



اخترنا سرعة التسخين الأولى  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلياً من العينة دون إحداث مشاكل. ثم السرعة  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى يتم خروج الماء الداخلى في تركيب الكاولان وكذلك الممتص من قبل حبيبات الدولوما.

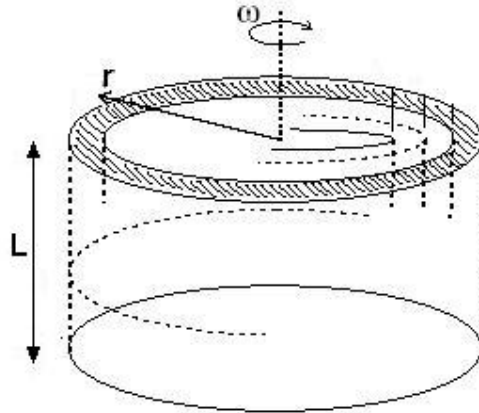
### 2.2.III. تحضير مساند الكاولان (F2) باستخدام طريقة الطرد المركزي

في طريقة الطرد المركزي يتم ملاً قالب معدني أسطواني الشكل بمحلول معلق ثم تدار الاسطوانة سريعاً حول محورها (الشكل III-13). تحت تأثير قوة الطرد المركزي تنتج حركة لحبيبات المادة نحو جدار الاسطوانة و تكون لنا شكلاً أنبوبياً. لقد أنصب معظم انتباهنا لحالة الاسطوانة المملوءة كلياً. الخطوات التجريبية المتبعة في هذه الطريقة لأجل تحضير المساند يلخصها لنا الشكل III-14. أخذنا 100g من الكاولان و أضفنا لها 200ml من الماء المقطر بعد خلط المزيج جيداً يوضع في جهاز الترددات فوق الصوتية الذي يساعد على تفكيك التراكبات وتشتيت حبيبات المادة. يقدر تركيز المحلول المعلق المحصل عليه ب  $\Phi_0=0.16$  ومعامل لزوجته  $\eta=6.2*10^{-3} \text{ Pas}^{-1}$ . يفرغ المحلول بعد ذلك في اسطوانة معدنية لها نصف قطر وطول محددتين يتوقفان على أبعاد الأنبوب المراد تحضيره. حيث استعملنا في دراستنا هذه أسطوانات يقدر نصف قطرها ب 10.5 mm أما طولها فيتراوح بين 4 و 18 cm.

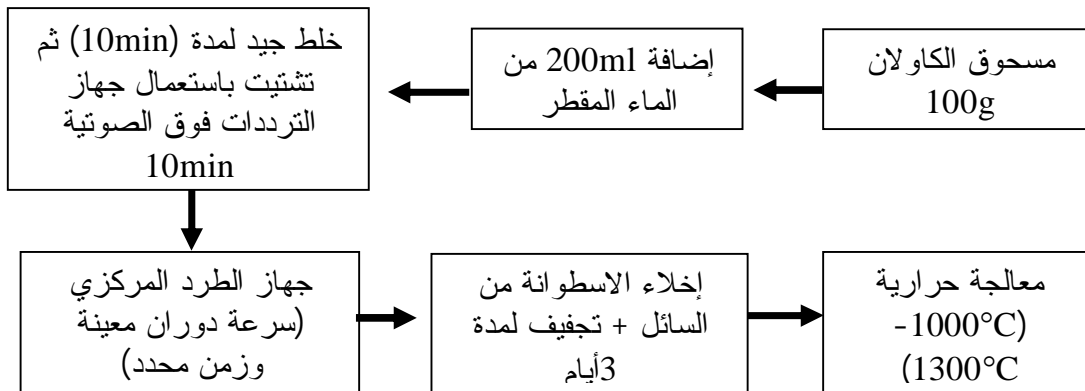
توضع الاسطوانة بعد ملئها كلياً بالمحلول (نسبة التعبئة =1) في جهاز الطرد المركزي الذي يتم تشغيله مباشرة تحت سرعة دوران معينة، بعد مدة زمنية محددة من الدوران يتم تخفيض السرعة ببطء حتى يتوقف الجهاز، تخرج الاسطوانة وتفرغ من الماء الذي تم فصله عن المادة الصلبة التي ترسبت على السطح الداخلي للاسطوانة المعدنية.

بعد إفراغ الأسطوانة من السائل تترك في درجة حرارة معينة لمدة 72 ساعة حتى يجف الناتج كلياً. درجة حرارة التجفيف لا تتعدى  $21^{\circ}\text{C}$  أما نسبة الرطوبة فهي تتغير من تجربة لأخرى و تتراوح في حدود 50%.

بفعل النقل الحاصل في المادة، ينفصل الناتج عن السطح الداخلي للاسطوانة ويخرج بسهولة ثم يعالج حرارياً، لنحصل في الأخير على عينات لها شكل أنبوبى.



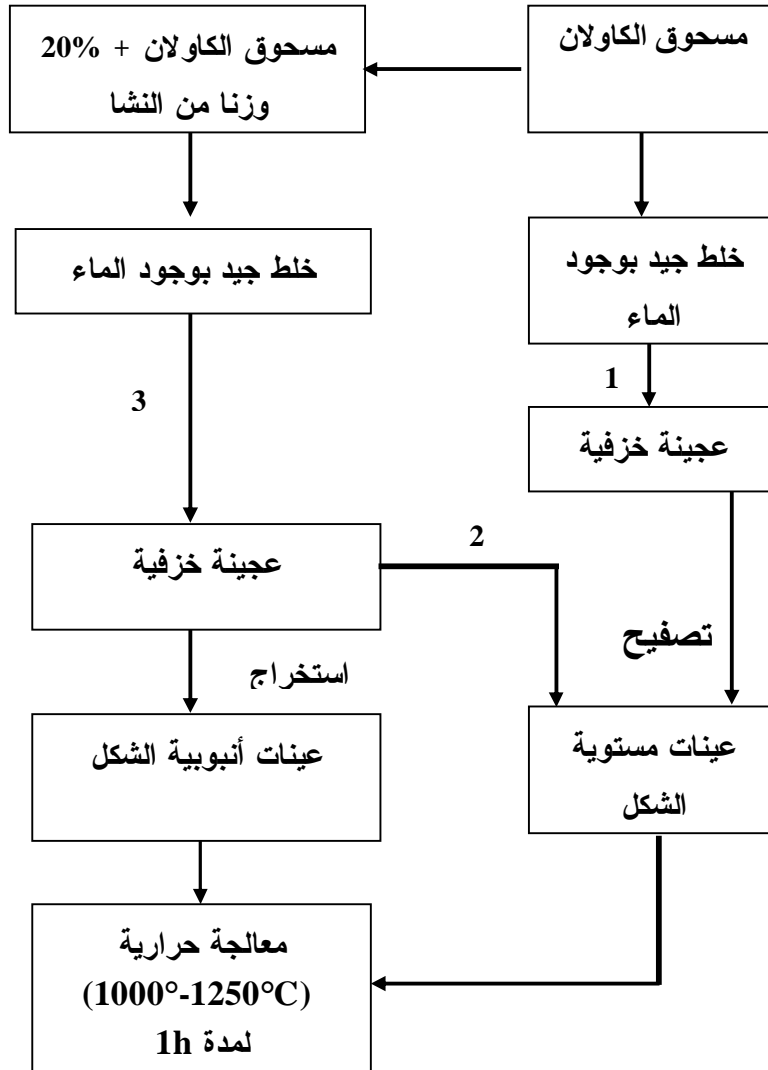
الشكل III-13: رسم تخطيطي مبسط لاسطوانة الطرد المركزي.



الشكل III-14: أهم الخطوات المتبعة خلال عملية تحضير المساند.

### III.3.2. تحضير مساند الكاولان (F2) باستخدام طريقتي الاستخراج والتصفية

أهم المراحل المتبعة خلال عملية تحضير المساند يلخصها لنا الشكل III.15 حيث قمنا بتحضير نوعين من المساند، مساند مستوية وأخرى أنبوبية الشكل. المساند المستوية تم تحضيرها باستخدام طريقة التصفية وقد استخدمت العينات المحضرة لدراسة الخصائص الميكانيكية. أما المساند الأنبوبية الشكل فتم تحضيرها باستخدام طريقة الاستخراج حيث تم تحضير شكلين من الأنابيب، أنابيب أحادية القناة و بأقطار مختلفة وأنابيب متعددة القنوات كما هو موضح في الشكل III-16.



الشكل III-15: أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند.



أنبوب متعدد القنوات

القطر الخارجي للأنبوب  $D_{ext}=21\text{mm}$

قطر القناة  $D_{int}=5\text{mm}$



أنبوب أحادي القناة

القطر الخارجي  $D_{ext}=16\text{mm}$

القطر الداخلي  $D_{int}=15\text{mm}$



أنبوب أحادي القناة

القطر الخارجي  $D_{ext}=9\text{mm}$

القطر الداخلي  $D_{int}=7\text{mm}$

الشكل III-16: مختلف أشكال الأنابيب المحضرة.

### III.4.2. تحضير مساند من مادة الكاولان (F2) المكلسنة عند $900^{\circ}\text{C}$ باستخدام طريقتي

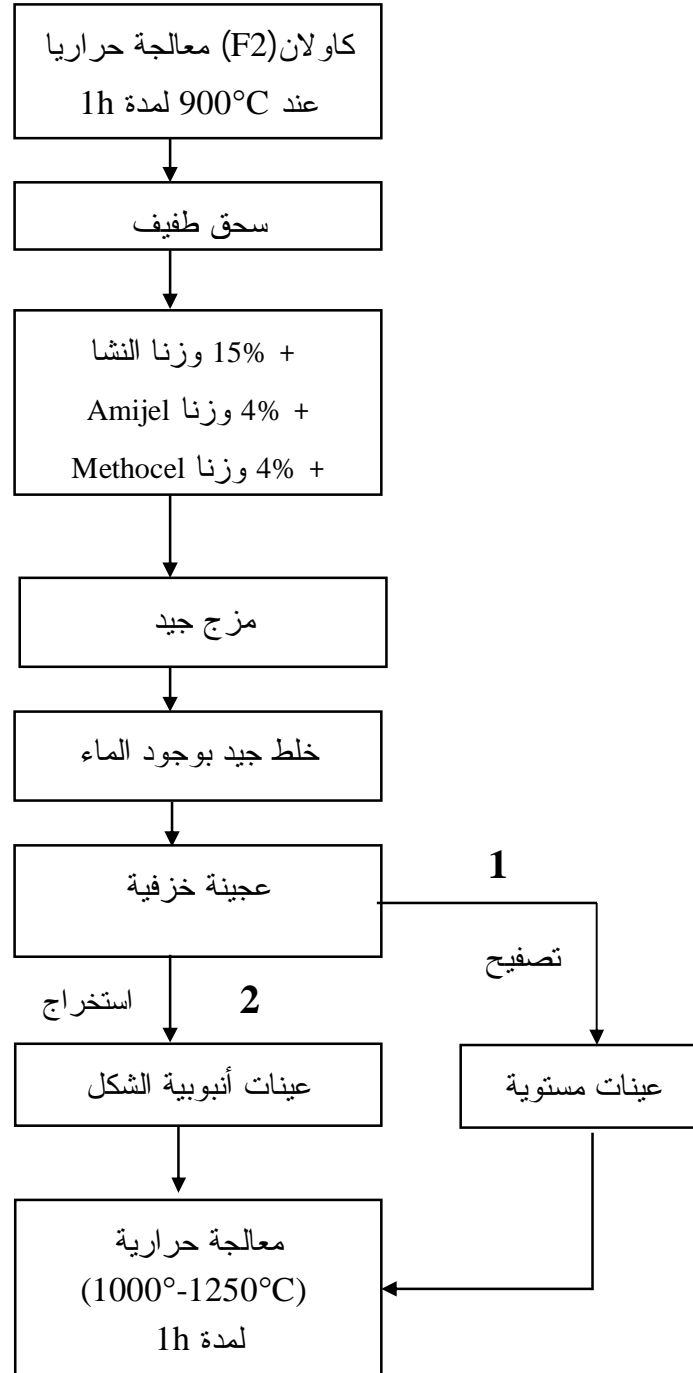
#### الاستخراج والتصفية

في هذه الطريقة تتم معالجة مادة الكاولان F2 عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة ثم يسحق الناتج سحقاً طفيفاً لتتم غربلته بعد ذلك على مستوى  $300\ \mu\text{m}$  متوسط قطر حبيبات المسحوق قدر بحوالي  $10\ \mu\text{m}$ . بعد ذلك تضاف المواد العضوية (نشا + Amijel+methocel) حيث يعمل النشا على خلق الفراغات [67] أما Amijel و methocel فهما يساعدان على عملية التشكيل.

بعد عملية المزج الجيد للكاولان والاضافات العضوية ببعضها تضاف لهذه المواد كمية من الماء وتخلط جيداً لتعطي عجينة لدنة سهلة التشكيل. هذه العجينة تحفظ بشكل جيد داخل كيس بلاستيكي لمدة يوم واحد لتتم بعد ذلك عملية تشكيل المادة حيث تم تحضير مساند مستوية باستخدام طريقة التصفية وقد استخدمت

العينات المحضرة لدراسة الخصائص الميكانيكية. أما المساند الأنبوبية الشكل فتم تحضيرها باستخدام طريقة الاستخراج (البثق).

و يلخص لنا الشكل III-17 أهم المراحل المتبعة خلال عملية تحضير.



الشكل III-17: أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند.

### 3.III. تحضير الشرائح

#### 1.3.III. تحضير شرائح خاصة بالتنقية المكر ونية (MF)

##### 1 – المادة الأولية

استخدمت نفس مادة الكاولان (الكاولان F2) المستعملة في عملية تحضير المساند حيث تم سحقها من جديد لمدة ساعتين باستخدام جهاز سحق ميكانيكي. المسحوق المحصل عليه تمت غربلته على مستوى  $50\mu\text{m}$ .

##### 2 – تحضير الشرائح

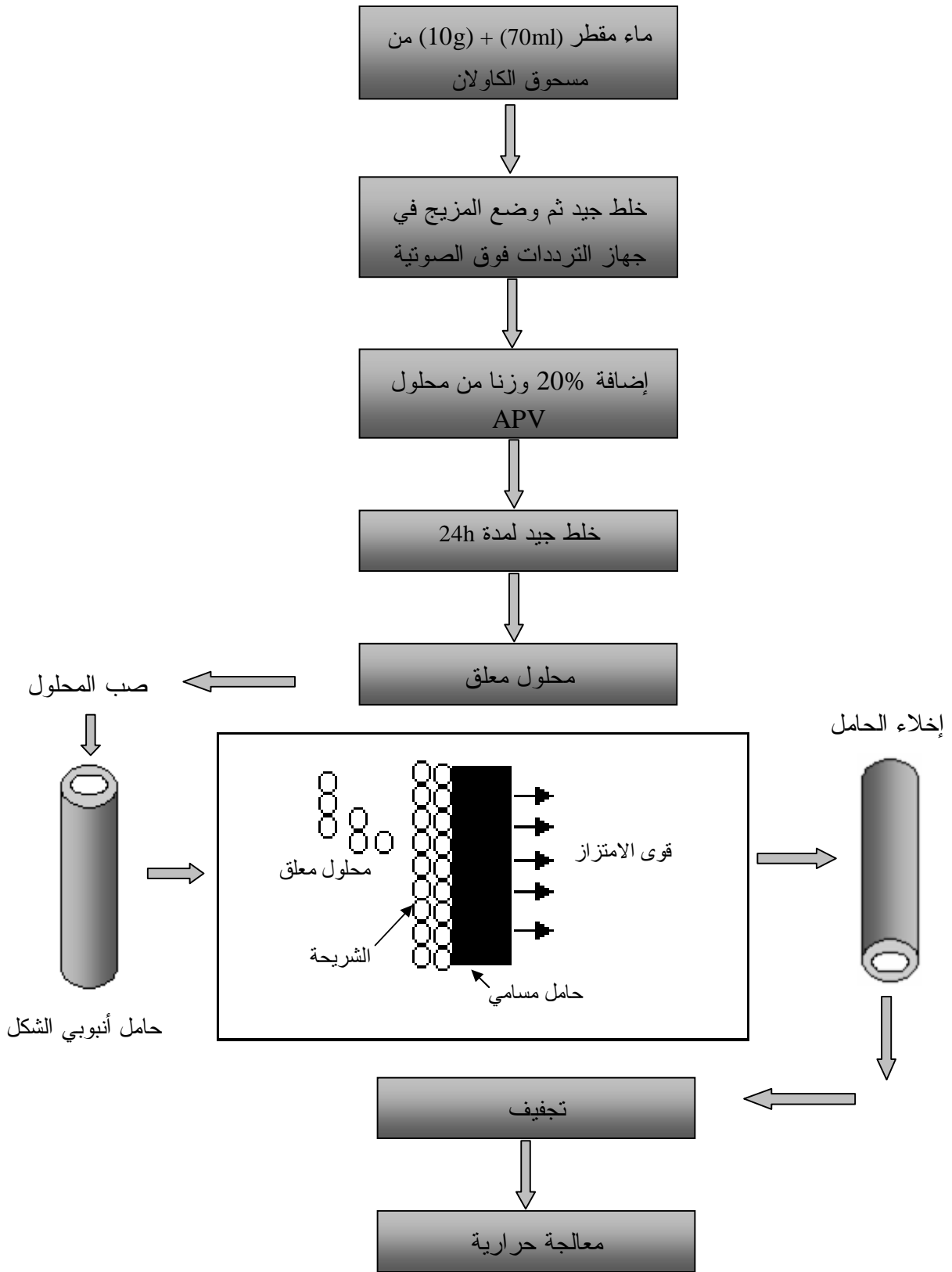
الخطوات المتبعة في عملية التحضير يلخصها لنا الشكل III-18. نأخذ 70ml من الماء المقطر ونضيف له 10g من مسحوق الكاولان لتتم بعد ذلك عملية خلط المزيج بشكل جيد حتى الحصول على محلول متجانس يوضع الخليط بعد ذلك في جهاز الترددات فوق الصوتية ولمدة 10 دقائق بهدف تشتيت المسحوق بشكل جيد وتفكيك الترسبات المتشكلة. بعد ذلك نقوم بإضافة 20g من محلول APV المحضر مسبقا والذي يقدر تركيزه ب 12% وزنا لتتم بعدها عملية الخلط الجيد ولمدة 24 ساعة تقريبا حتى الحصول على محلول معلق. هذا المحلول يتم صبه داخل الأنبوب (حامل الشريحة) ويترك لمدة زمنية معينة بعد ذلك يتم إخلاء الأنبوب ويترك حتى يجف لتتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.

##### 3- المعالجة الحرارية

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

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C}(30\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} T$$

اخترنا سرعة التسخين الأولى  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كليا من العينة دون إحداث تشققات في الشريحة نظرا لسمكها الضعيف.



الشكل III-18: أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح.

**2.3.III. تحضير الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة ultrafiltration**

سنتناول في هذا الجزء طريقة تحضير شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) أين تم استخدام مادة أوكسيد الزيركونيوم  $ZrO_2$ . هذه الشرائح تم وضعها على شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية والتي تم تحضيرها من قبل وقد استخدمت تقنية الامتزاز السطحي لوضع الشريحة على الحامل.

**1- المواد المستخدمة****أ – المادة الأولية**

أوكسيد الزركنيوم  $ZrO_2$  مادة تستخدم كثيرا لتحضير الشرائح [68-69] وهذا راجع لاستقرارها الكيميائي الجيد كونها تقاوم الاوساط الحمضية والقاعدية.

مادة أوكسيد الزركنيوم المستعملة لها سطح نوعي يقدر ب  $43.5 \text{ m}^2/\text{g}$  و متوسط قطر حبيباتها يقدر ب  $0.22 \mu\text{m}$ . هذه المادة تم تحضيرها من قبل شركة Cezus Chimie.

**ب – المشتت**

المادة المستعملة كمشتت هي Dolapix pc 67 لشركة Zschimmer et Schwartz. النسبة الوزنية للمادة في المحلول المحضر تقدر ب  $0.1\%$ .

**ج – المادة الرابطة**

المادة المستعملة هي هيدروكسيل السيليلوز (HEC) (hydroxyéthyl cellulose) وهي مادة قابلة للذوبان في الماء والكحول. وتم انتاجها من قبل شركة Fluka-Biochemica. درجة تفكك هذه المادة تقع في حدود  $250^\circ\text{C}$ . النسبة الوزنية لمادة (HEC) في المحلول المحضر يقدر تركيزه ب  $2\%$ .

**د – الملدن**

الملدن يساعد على اعطاء الطبقة نوعا من المرونة لتجنب تشققها. المادة المستعملة هي اغليكول البوليثيلان (PEG-300) (polyéthélène glycol) كتلته المولية 300. وتم انتاجها من قبل شركة Sigma Aldrich.

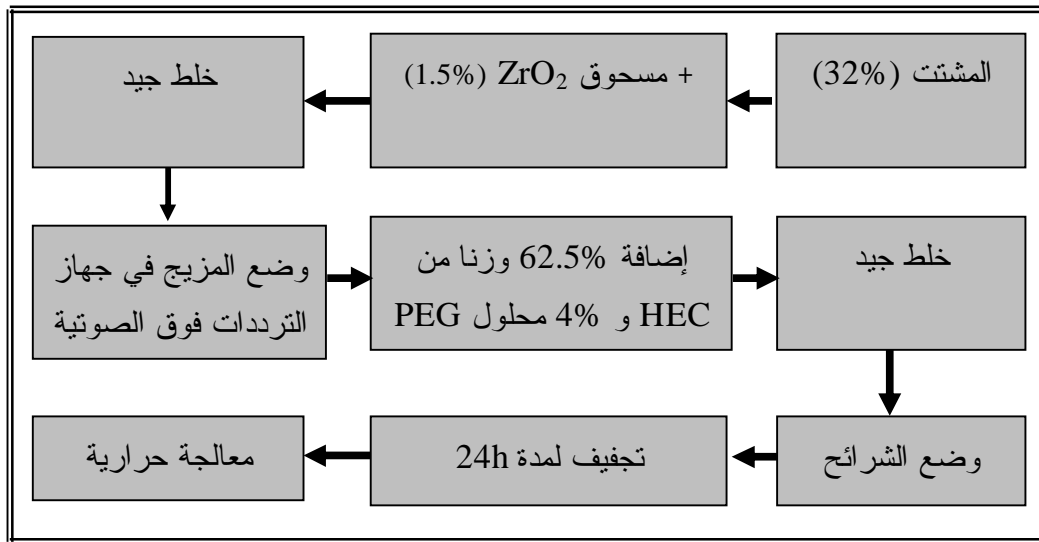
درجة تفكك هذه المادة تقع في حدود  $250^\circ\text{C}$ . النسبة الوزنية لمادة (HEC) في المحلول المحضر يقدر تركيزه ب  $4\%$ .



## 2 - تحضير الشرائح

الخطوات المتبعة في عملية التحضير يلخصها لنا الشكل III-19 وهي كالتالي:

- إضافة مادة أو أكسيد الزركونيوم للمحلول الذي استخدم كمشتت والمحضر مسبقا ثم القيام بعملية خلط جيد.
- وضع الخليط في جهاز الترددات فوق الصوتية لتفكيك التراكبات المتشكلة.
- إضافة الملين والملدن مع الخلط الجيد حتى الحصول على محلول معلق متجانس.
- المحلول يتم صبه داخل الأنبوب (حامل الشريحة) ويترك لمدة زمنية معينة بعد ذلك يتم إخلاء الأنبوب ويترك حتى يجف لتتم بعد ذلك المعالجة الحرارية.



الشكل III-19: أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح.

### 3- المعالجة الحرارية

بعد وضع الشريحة على الحامل تتم المعالجة الحرارية في درجة حرارة أقل من الدرجة التي تمت فيها معالجة الحامل والطبقة الأولى الخاصة بالتنقية الميكرونية، وهذا حتى لا تتغير خواص هذا الأخير وقد استخدم البرنامج التالي:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C} (30\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 600^{\circ}\text{C} (1\text{h})$$

اخترنا سرعة التسخين الأولى  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلياً من العينة دون إحداث تشققات في الشريحة نظراً لسمكها الضعيف.

### 4.III. بعض الاختبارات و الأجهزة المستعملة

#### 1.4.III. اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

في درجات الحرارة المنخفضة الخزفيات بصفة عامة لها معامل مرونة مرتفع فمجال اللدونة عند هذه المواد غائب و بتقريب جيد يمكن القول أن سلوكها خطي حتى حد الانكسار، وهذا بسبب قوة رابطتها الكيميائية، إن قوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك فالخزفيات بصفة عامة مواد قصفة ( القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة، أقل من القوة اللازمة لكسرها [4] ). إذا فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد.

يقوم مبدأ اختيار الثني ذو الثلاثة نقاط على قياس الثنائية قوة/تشوه. يوضح لنا الشكل III—20 مخطط مبسط للجهاز حيث يتم تطبيق قوة على العينة وعن طريق الكاشف يتم تسجيل قيمة التشوه الحاصل. العينات المستخدمة يكون لها إما شكل اسطواني أو متوازي المستطيلات وأبعاد معروفة. مجموعة المعلومات هذه (أبعاد العينة، القوة المطبقة، التشوه الحاصل في العينة) تسمح باستخراج مقادير ميكانيكية أخرى تكون مميزة للعينة منها:

- إجهاد الثني عند حد الانكسار  $\sigma$ (MPa).

- معامل يونغ  $E$ (MPa) Module d'Young.

- التشوه النسبي الأعظمي  $k$ (%).

الإجهاد يعرف على انه قوة على السطح ويعطى بالعلاقة التالية [46]:

$$s = \frac{3DF}{2bh^2}$$

معامل المرونة أو معامل يونغ يتم تحديده اعتمادا على قيمة ميل المنحنى إجهاد - تشوه ( $s = f(e)$ )

ويعطى بالعلاقة التالية [46]:

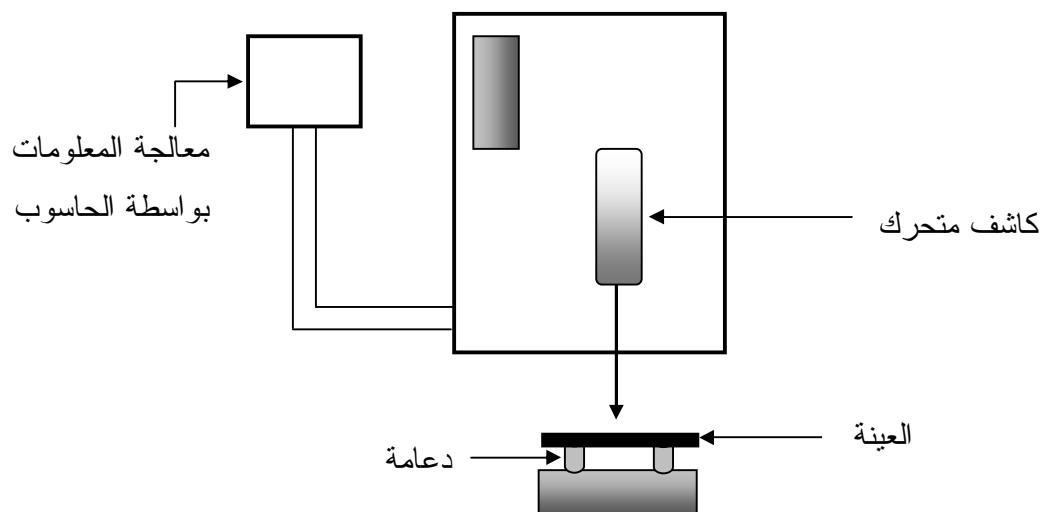
$$E = \frac{D^3F}{4bh^3g}$$

حيث

-  $F$ (N) القوة المطبقة.

-  $D$  معامل يتناسب مع طول العينة.

-  $b$ (mm) عرض العينة.

-  $h$ (mm) سمك العينة.-  $\gamma$  التشوه الموافق للقوة  $F$ .

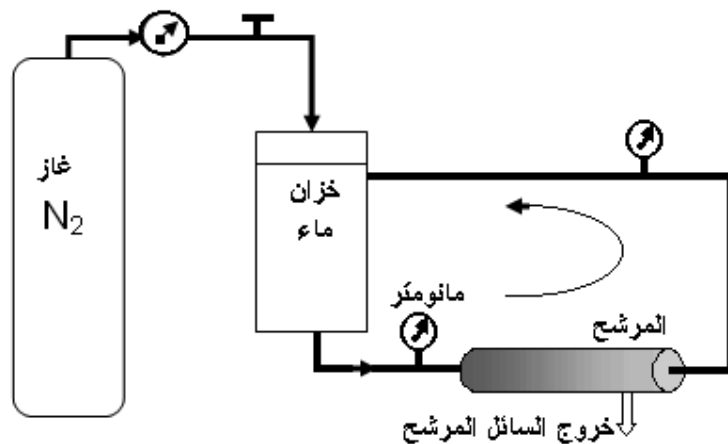
الشكل III-20: رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار الشد.

## III.2.4. دراسة بنية العينات

تم استخدام مجموعة من الأجهزة لدراسة بنية العينات منها جهاز حيود الأشعة السينية بهدف معرفة الأطوار المتشكلة في العينات والمجهر الإلكتروني للمسح لدراسة البنية المجهرية وأجهزة التحليل الحراري لمعرفة الضياع الكتلي والتغيرات البنيوية خلال المعالجة الحرارية.

## III.3.4. اختبار النفاذية

التركيبية المستعملة في اختبار النفاذية موضحة في الشكل أدناه.



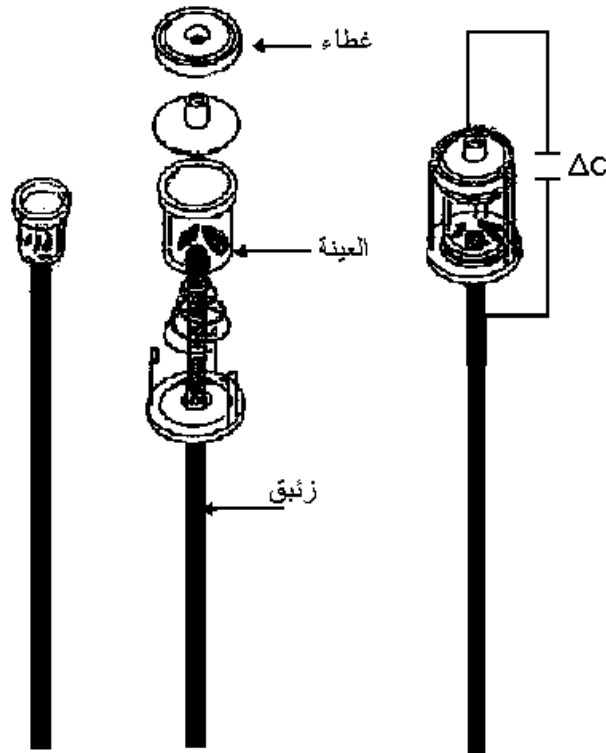
الشكل III-21: رسم تخطيطي مبسط يوضح التركيبية المستعملة في اختبار النفاذية.

## III.4.4. حساب المسامية

بالإضافة للخواص الميكانيكية والحرارية وكذلك البنية المجهرية للعينات هناك معلومات أساسية أخرى يجب معرفتها إلا وهي مسامية و متوسط قطر الفراغات في العينة فالخاصية الأولى لها تأثير مباشر على النفاذية أما الثانية فهي التي تتحكم وتحدد ابعاد الجزيئات التي يمكن فصلها بواسطة هذا المرشح. هذين الخاصيتين أو الميزتين تتم دراستهما بواسطة جهاز أعد خصيصا لهذا العمل وهو جهاز قياس الفراغات الزبقي وهو من نوع

( Porosimetre à mercure (Micromeritics Autopore II 9220) ) .

يوضح الشكل III-22 الخلية المستعملة (pénétrömètre) في القياسات.



الشكل III-22: خلية جهاز قياس الفراغات الزئبقي.

## الفصل الرابع: دراسة المساند

### القسم الأول

دراسة المساند المحضرة من الكاولان (DD3) و الدولوما

---

## 1.IV. دراسة المساند المحضرة من الكاولان (DD3) و الدولوما

لا تتحمل الشرائح لوحدها فرق الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح لذلك يتم وضعها على حوامل أو مساند أو دعائم لتوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة وتساعد على تحمل الإجهادات الخارجية [70،51]. هذه الحوامل يجب أن تمتاز بعدة خصائص فبالإضافة إلى قدرتها على تحمل الإجهادات يجب أن تكون نفاذيتها أعلى من نفاذية الطبقة التي توضع عليها حتى لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الطبقة الرقيقة. وهذا يتوقف على خواص أخرى للحامل منها سمكه و أبعاد ونسبة الفراغات به. فبالنسبة للسمك كلما كان ضعيفا كان أحسن بشرط أن لا يؤثر ذلك على خصائصه الميكانيكية ويتراوح السمك المثالي في أحسن الأحوال بين 1 و 2 mm [41]، أما فيما يخص نسبة الفراغات في الحامل فكلما كانت كبيرة كلما كانت أحسن، أما أبعادها فيجب أن تكون مناسبة حتى لا تطرح مشاكل خلال عملية وضع الطبقة الرقيقة. بالإضافة للخواص السابقة يجب أن تكون للمساند خواص كيميائية وحرارية مناسبة كذلك.

المساند الخزفية المتداولة حاليا تحضر من مواد مثل الألومين ( $Al_2O_3$ ) و كربيد السيليسيوم (SiC) و الكوردريت ( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ) و السيليس ( $SiO_2$ ) والميليت ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) [76-71]... الخ وهي مواد مكلفة [42-44]. لذلك اتجهت الأبحاث حاليا نحو استغلال مواد ذات وفرة و كلفة إنتاجية منخفضة، ونذكر من بينها الكاولان [44،77].

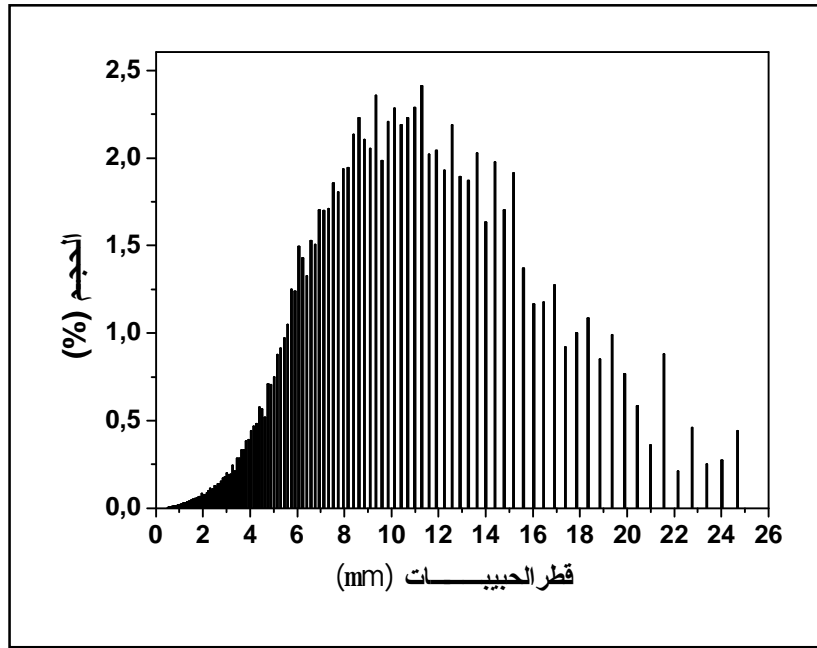
سنتناول في هذا الفصل عملية تحضير المساند وكذلك دراسة بعض خواصها. المواد الخزفية الأولية المستخدمة هي الدولوما ( $CaO.MgO$ ) والكاولان (DD3) والكاولان F2. الطرق المستعملة لتحضير العينات هي الضغط الهيدروستاتيكي والتصفيح و الطرد المركزي وطريقة الاستخراج. الطريقتان الأولى والثانية تمكننا من الحصول على مساند مستوية الشكل، أما الثالثة والرابعة فاستعملتا لتحضير مساند أنبوبية (الفصل الثالث، الشكل III-12).

## 1.1.IV دراسة مسحوق الكاولان

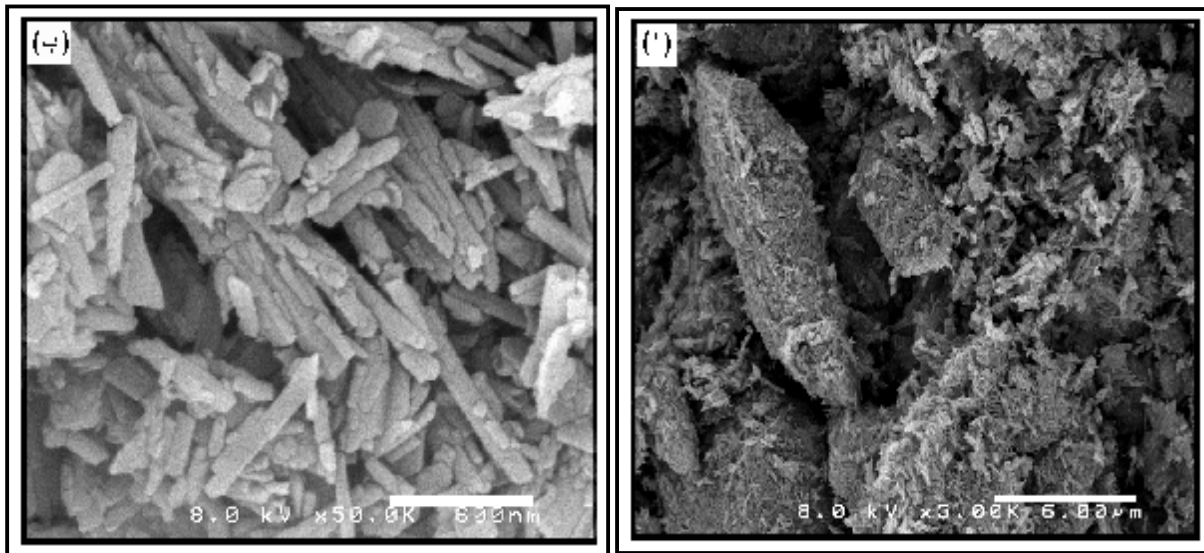
يمثل الشكل 1.IV نمط توزيع أبعاد حبيبات الكاولان المستعملة لتحضير المساند و التي قدر متوسط قطر حبيباتها بحوالي  $9\mu m$  وقد تم استخدام الجهاز.

( Particle Sizing System ,Inc.Santa Barbara, Cali.,USA. Model 770AccuSizer)

يوضح لنا الشكل IV-2 البنية المرفلوجية لحبيبات الكاولان المحصل عليها بواسطة المجهر الالكتروني للمسح باستعمال تكبيرين مختلفين حيث تبين الصورة (ب) بوضوح الشكل العصوي لحبيبات الكاولان.



الشكل IV-1: توزيع أبعاد حبيبات الكاولان.



الشكل IV-2: صورتان بالمجهر الالكتروني توضحان البنية المرفلوجية لحبيبات الكاولان DD3.

### IV.2.1 التحليل الحراري

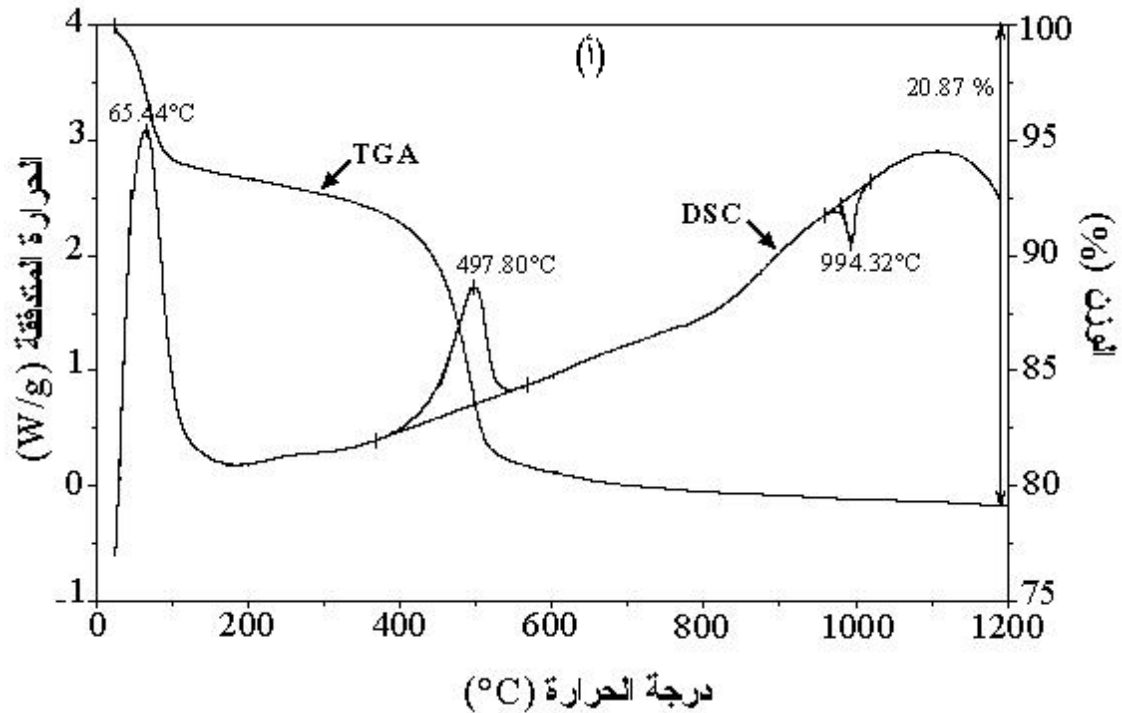
التحليل الحراري للكاولان والكاولان+15% وزنا دولوما تم بإجراء التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) والتحليل الحراري الكتلتي (TGA) الذي سمح بقياس الضياع النسبي للكتلة. نتائج التحليل موضحة في الشكل IV-3. كما يظهر من الشكل فالضياع الكلي للكتلة في الكاولان والى غاية الدرجة 1200°C يقدر بحوالي 21% وتمثل هذه النسبة مجموع نسبتي ماء الرطوبة والماء الداخلى في

تركيب الكاولان [44]. أما في عينة الكاولان المضاف لها 15% وزنا دولوما فالضياع الكلي للكتلة في الكاولان والى غاية الدرجة  $1200^{\circ}\text{C}$  قدر بحوالي 29% هذه الزيادة راجعة لخروج الماء الممتص من قبل حبيبات الدولوما. وهذا ما يؤكد منحنيا التحليل الحراري التفاضلي حيث نسجل في منحنى الشكل أ حدوث ثلاث تفاعلات، تفاعل ناشر للحرارة وتفاعلين ماصين للحرارة. أول تفاعل يحدث في حدود  $65^{\circ}\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة ويعود لخروج ماء الرطوبة والذي يوافقه ضياع في الكتلة يقدر بحوالي 5% وزنا. التفاعل الثاني نسجل قمته في حدود الدرجة  $497^{\circ}\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة كذلك ويعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان [44] والذي تقدر نسبته الوزنية بحوالي 16%. أما التفاعل الأخير فهو تفاعل ناشر للحرارة وتقع قمته في حدود  $994^{\circ}\text{C}$  وهو نقطة خلاف العديد من الباحثين ويعود حسب بعضهم إلى بداية تشكل الميليت.

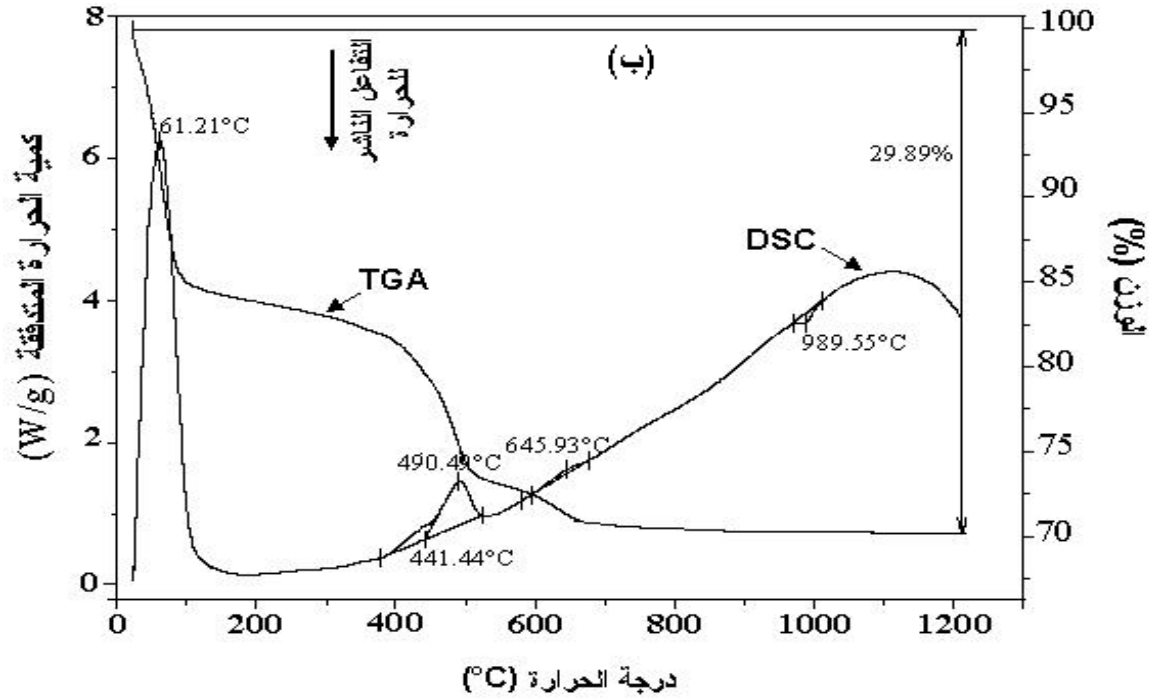
أما بالنسبة لمنحنى الشكل ب فنسجل ظهور تفاعلين جديدين مقارنة بالشكل أ التفاعل الأول تقع قمته في حدود  $441^{\circ}\text{C}$  والثاني في حدود  $645^{\circ}\text{C}$  وهما يعودان لخروج الماء الممتص من قبل حبيبات الدولوما.

### 3.1.IV التحليل بأشعة X

يمثل الشكل IV-4 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الكاولان + 15% دولوما المعالجة عند درجات حرارة مختلفة وكما يظهر على المخطط فالأطوار المتشكلة هي الميليت ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) والأنورثيت ( $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) والاندالييت ( $2\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ) والسبينال ( $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  نسجل اختفاء الخطوط التابعة لطور الميليت.

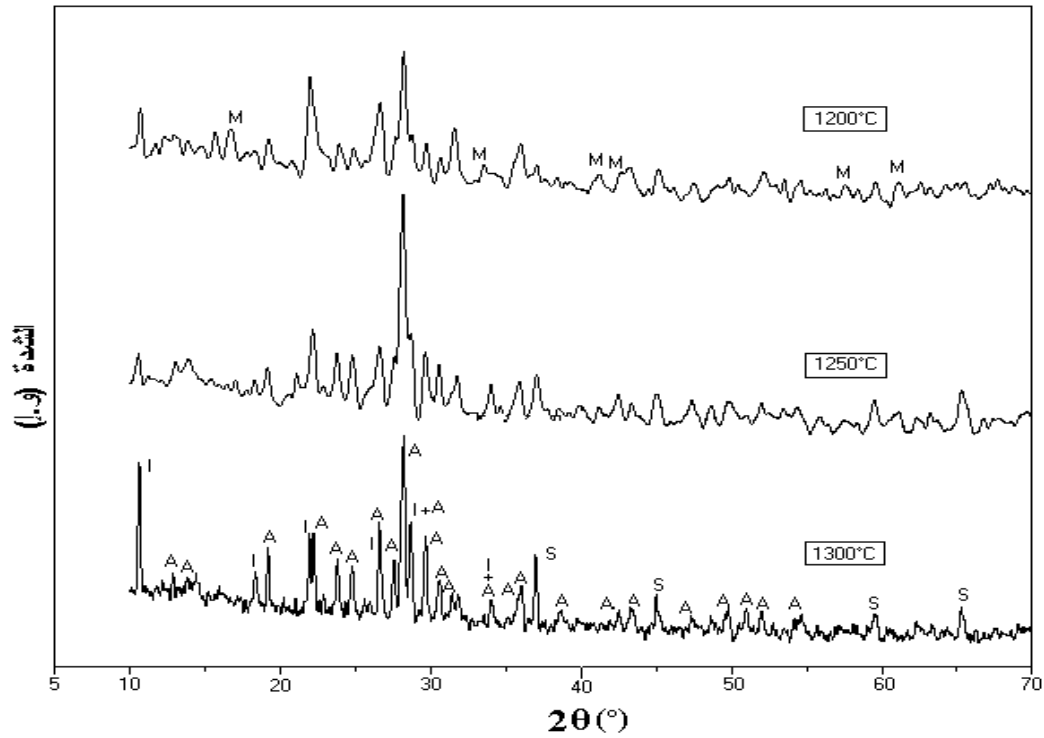






الشكل 3-IV: التحليل الحراري

أ- الكاولان (DD3)، ب- الكاولان + 15% وزنا دولوما.



الشكل 4-IV: أطيف انعراج الأشعة السينية لعينات الكاولان + 15% دولوما المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

حيث M: ميليت، A: أنورثيت، S: سبينال، I: ايندياليت.

## 4.1.IV حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها

بعد المعالجة الحرارية تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) وأبعادها ( $D$ ) في كل عينة وعند مختلف درجات الحرارة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimètre à mercure). النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 1-IV.

الجدول 1-IV نتائج تأثير درجة الحرارة وطرق التحضير في خصائص العينات.

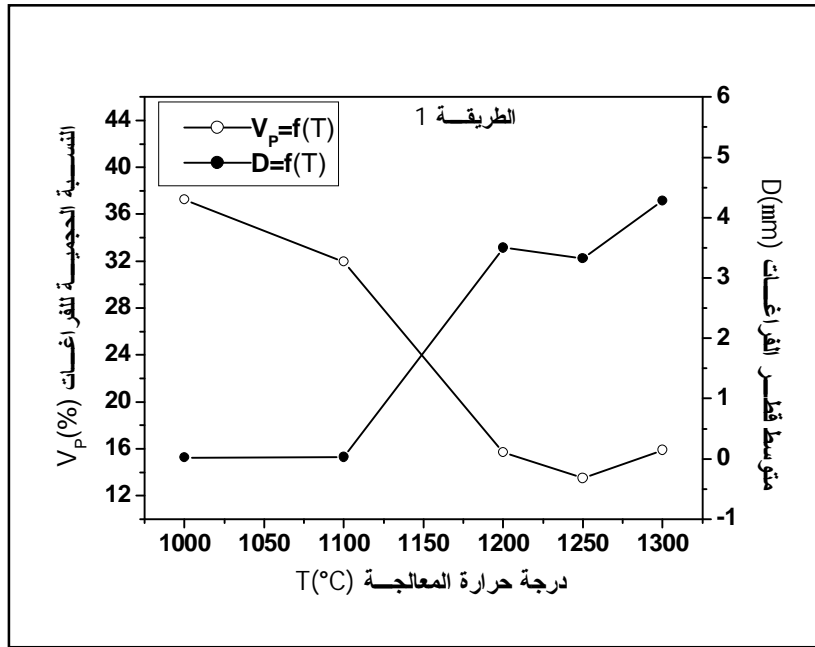
مقاومة الشد $\sigma_t$ (MPa)	نمط توزيع الفراغات	متوسط قطر الفراغات $D(\mu m)$	نسبة الفراغات $V_p(\%)$	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}C$ )	الطريقة المتبعة
	ت.ث	0.02	37.3	1000	الطريقة 1
	ت.م	3.49	15.7	1200	
	ت.أ	3.32	13.5	1250	
	ت.أ	4.28	16.0	1300	
	ت.م	7.68	56.0	1000	الطريقة 2
	ت.م	12.72	53.3	1200	
	ت.أ	22.31	51.2	1250	
	ت.أ	39.40	51.9	1300	
	ت.م	1.65	39.9	1150	الطريقة 3
	ت.ث	2.89	38.3	1200	
	ت.أ	27.72	43.2	1250	
	ت.أ	48.93	40.5	1300	
6	ت.م	0.69	41.9	1000	الطريقة 4
9	-	-	-	1100	
15	ت.أ	3.77	41.0	1200	
15	ت.ث	11.09	40.8	1250	
9	ت.أ	23.48	37.6	1300	

ت.أ: توزيع أحادي، ت.ث: توزيع ثنائي، ت.م: توزيع متعدد.

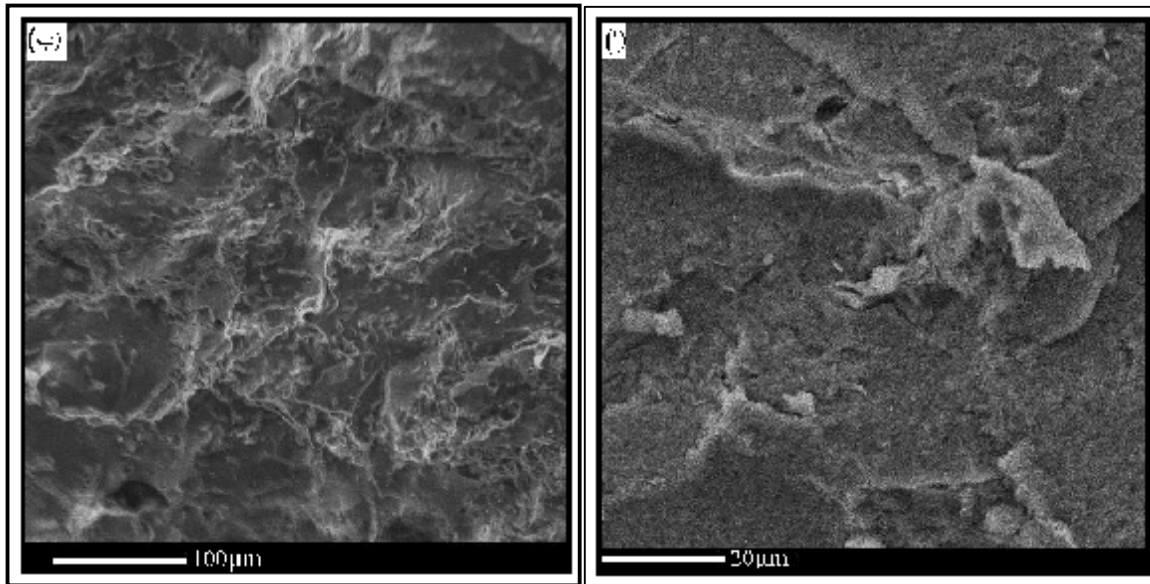
#### IV.1.5 دراسة خصائص الفراغات

##### أ – نسبها و أبعادها

نتائج حساب نسبة حجم الفراغات ( $V_p(\%)$ ) وأبعادها ( $D(\mu m)$ ) مدونة في الجدول IV-1 و ممثلة في الأشكال IV-4، 6-8. أول ملاحظة نسجلها هي تناقص النسبة الحجمية الكلية للفراغات وارتفاع متوسط قطرها مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا بالنسبة لجميع العينات. وهو سلوك متوقع فبارتفاع درجة الحرارة تبدأ المادة في التكثف و يزول جزء من الفراغات وبالتالي تنخفض نسبتها [78،44]. بالنظر للجدول IV-1 أين دونت نتائج القياسات والشكل IV-4 حيث مثلت نتائج تغير نسبة و أبعاد الفراغات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان المحضرة بالطريقة 1 نسجل نسبة فراغات عند الدرجة  $1000^\circ C$  تقدر بحوالي  $V_p=37\%$  وقطر متوسط  $D=0.02 \mu m$  ، 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 غير ملبدة. بارتفاع درجة الحرارة تنخفض النسبة الحجمية للفراغات بشكل محسوس فمثلا عند درجة الحرارة  $1200^\circ C$  نسجل نسبة تقدر ب 15%، هذه النسبة تعتبر ضعيفة، لان المساند يجب أن تكون النسبة الكلية للفراغات بها معتبرة حتى تكون نفاذيتها عالية ولا تعيق مرور السائل الذي تم ترشيحه بواسطة الطبقة الرقيقة الموضوعه على هذا الحامل. يوضح لنا الشكل IV-5 صورتين مجهريتين لمقطع في عينتين معالجتين عند  $1000^\circ C$  و  $1200^\circ C$  حيث يبدو سطح المقطع وكأنه مصمت فبالنسبة للعينة المعالجة عند  $1000^\circ C$  متوسط قطر الفراغات كما اشرنا سابقا في حدود  $D=0.02 \mu m$  وهذا ما تؤكد الصورة حيث يصعب رؤية الفراغات بمثل هذه الأبعاد. أما بالنسبة للعينة المعالجة عند  $1200^\circ C$  فنسبة الفراغات بها ضعيفة وهذا ما توضحه صورة الشكل IV-1.



الشكل IV-4: تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات وأبعادها في عينات الكاولان.

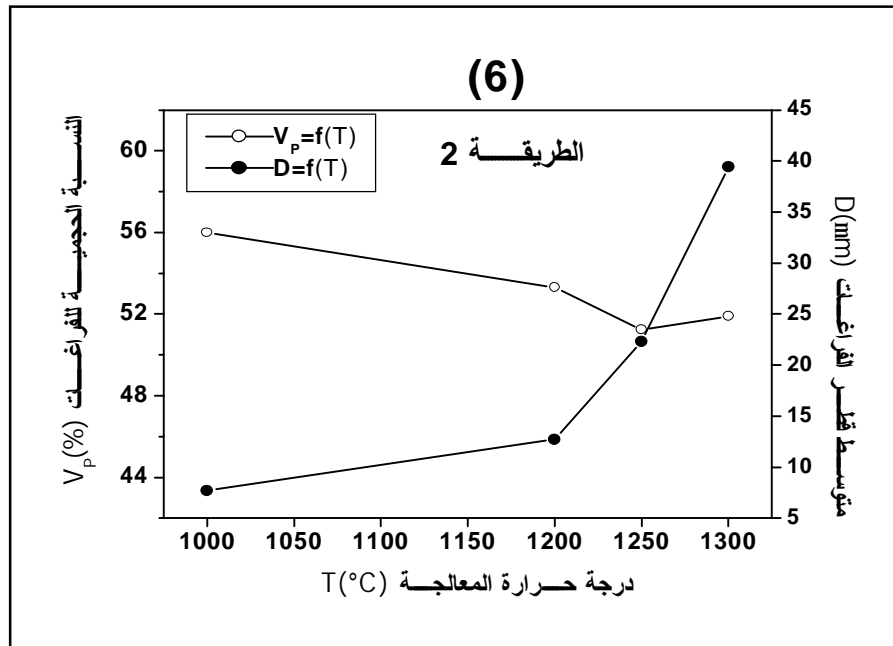


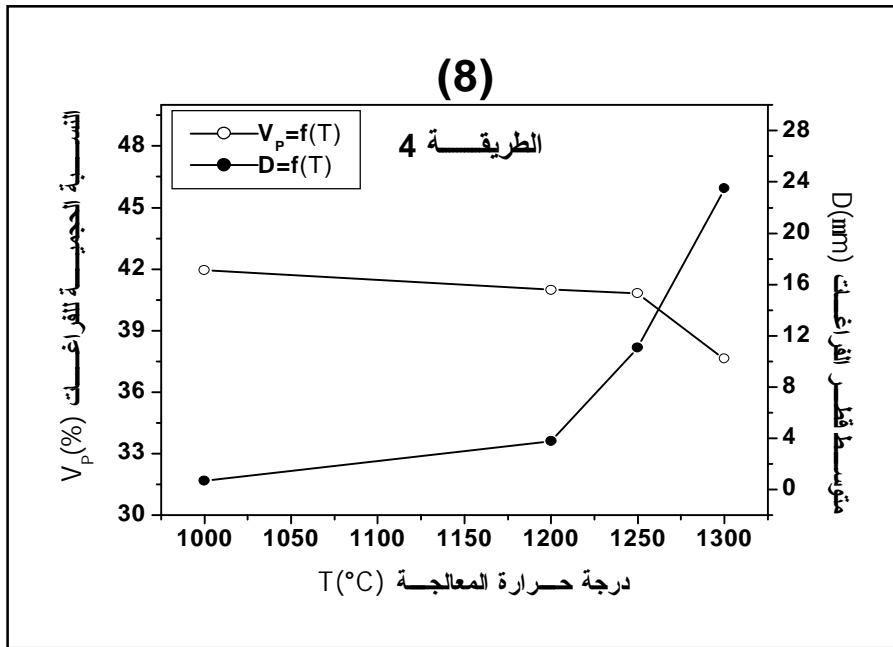
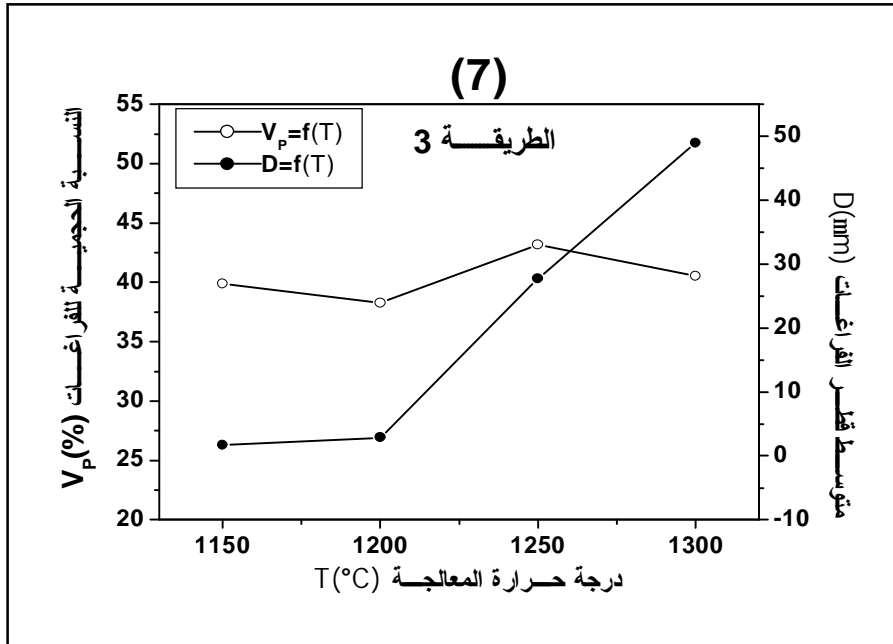
الشكل IV-5: صورتين مجهرية لمقطعين في عيني كاولان محضرتين بالطريقة 1 والمعالجتين عند

أ- 1000°C ب- 1200°C.

بالنظر للأشكال من 6 إلى 8 وكذلك الجدول IV-1 و مقارنة نتائج هذه الطرق الثلاثة مع الطريقة الأولى فإننا نسجل تحسنا كبيرا في نسبة وأبعاد الفراغات، ففي جميع الطرق وفي جميع العينات لم تنزل نسبة الفراغات عن 37% وهي نسبة مقبولة، فإضافة الدولوما للكاولان ساعدت على تحسين نسبة الفراغات. لكن ما نسجله بالنسبة لهذه الطرق هو الزيادة الكبيرة لحجم الفراغات وخاصة في العينات المحضرة بالطريقتين 2 و3 أين نسجل قطر متوسط يفوق  $20 \mu\text{m}$  (الشكلين 7 و8) وهذا عند درجتي الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ . مساند لها فراغات يمثل هذا البعد تطرح إشكالات عند وضع الشريحة عليها. فالشريحة أو الطبقة الرقيقة وكما يدل عليه اسمها تكون حبيبات مادتها الأولية صغيرة في غالبية الأحوال، هذه الحبيبات وخلال عملية وضع الشريحة على المسند يمكن أن تتوغل داخل فراغات المسند وتسدها وهذا شيء غير مرغوب فيه.

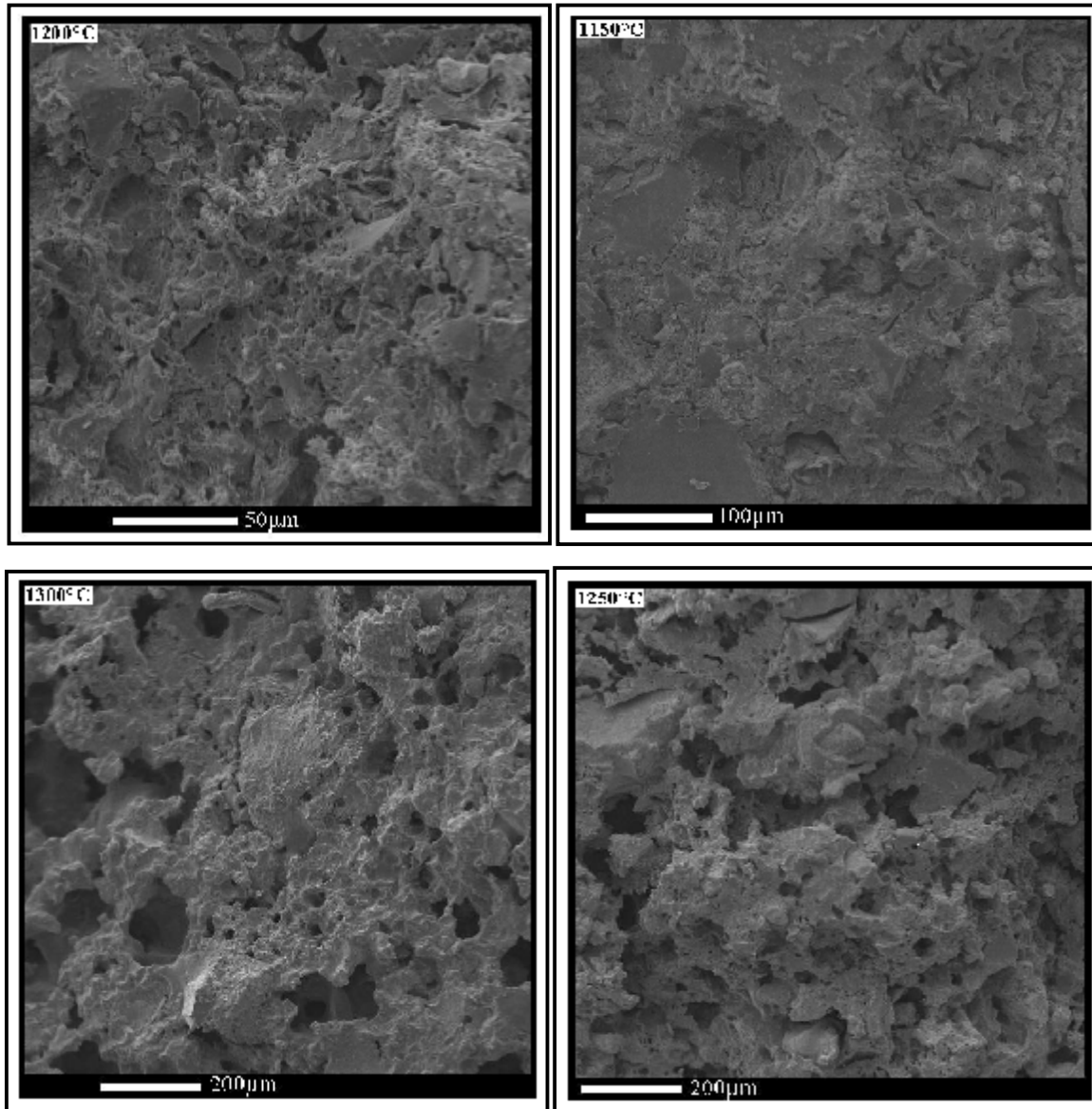
إن تغيرات أبعاد الفراغات مع تغير درجة الحرارة تبينها لنا بوضوح صور المجهر الالكتروني لمجموعة من العينات محضرة بالطريقة الثالثة (الشكل IV-9). بالنسبة للعينات المعالجة عند  $1200^{\circ}\text{C}$  والمحضرة بالطرق 2 و3 و4 نسجل نسب فراغات وأبعاد مقبولة.





الأشكال IV-6-8: تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات وأبعادها في عينات

الكاولان + 15% وزنا من الدولوما والمحضرة بطرق مختلفة.



الشكل IV-9: صور مجهرية لمقاطع في عينات الكاولان + 15% وزنا دولوما المحضرة بالطريقة 3 والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

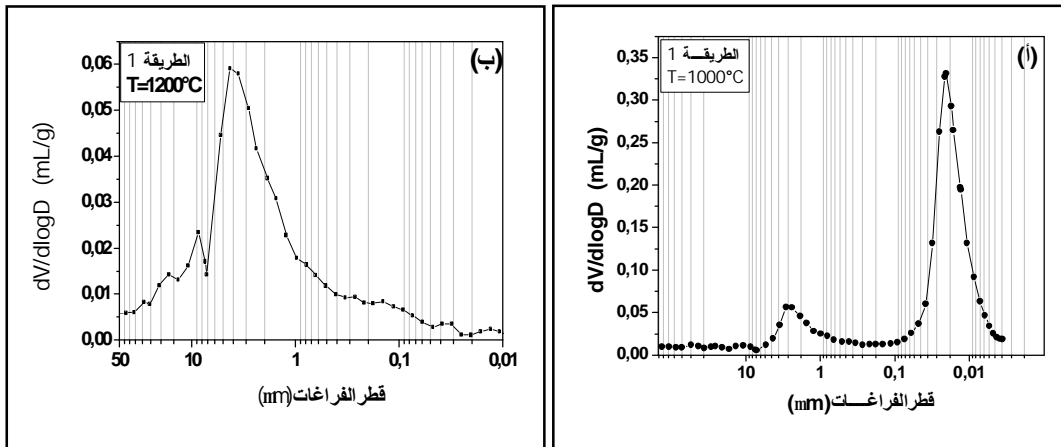
### ب - نمط توزيع الفراغات

نمط توزيع الفراغات في العينات المحضرة تمت الإشارة إليه في الجدول 1 وتوضحه لنا بدقة الأشكال من 10 إلى 13.

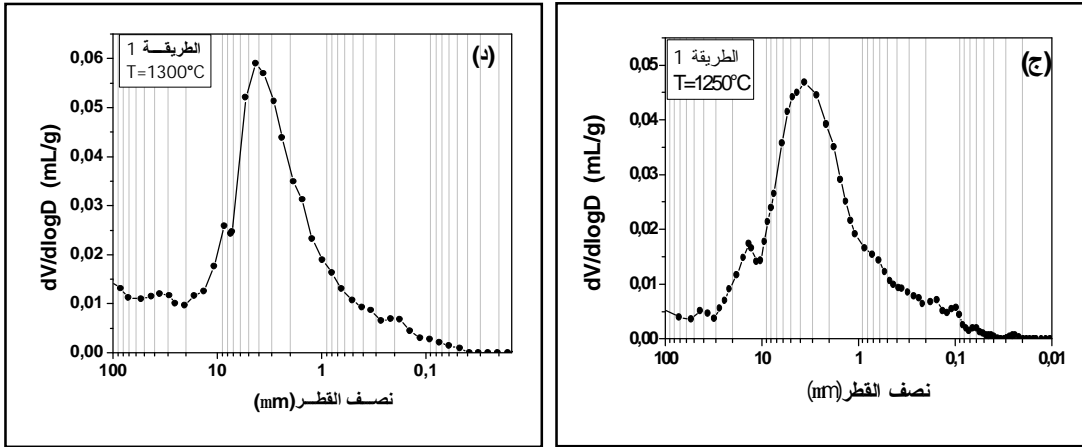
يمكن تصنيف نمط توزيع الفراغات في الحالة العامة إلى ثلاثة أصناف، توزيع أحادي (ت.أ) أو توزيع ثنائي (ت.ث) أو توزيع متعدد (ت.م) [44]. ويكون التمثيل البياني لهذا التوزيع عبارة عن منحنى غوسي

واحد (قمة واحدة) (الشكل IV-11-د). وكلما قل عرض المنحنى أي كلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقا كان التوزيع أحسن [51،44]، فالمجال الضيق يعني أن الفراغات لها أبعاد متقاربة أي هناك تجانس في التوزيع ومثل هذا التوزيع مهم جدا و مرغوب فيه سواء في الطبقات الرقيقة أو في المساند، وأهميته تكون أكبر في الطبقات الرقيقة لأنها هي التي تتحكم في عملية الفصل و درجة الانتقائية، فطبقة رقيقة بفراغات متجانسة تكون لها عتبة قص دقيقة ومستوى فصل محدد. فعلى سبيل المثال، إذا كان لدينا محلول به عدة أصناف من الجزيئات ذات أحجام مختلفة وأردنا تمرير نوع معين من الجزيئات وفصل الباقي فمجال توزيع الفراغات هو الذي يتحكم في درجة الفصل فإذا كان المجال واسعا كان مجال التمرير واسعا أيضا أي أن المحلول الذي تم ترشيحه به عدة أصناف من الجزيئات بنسب متغيرة وإذا كان المجال ضيقا فعدد الأصناف المرشحة ينخفض ونسبتها في المحلول المرشح تزداد.

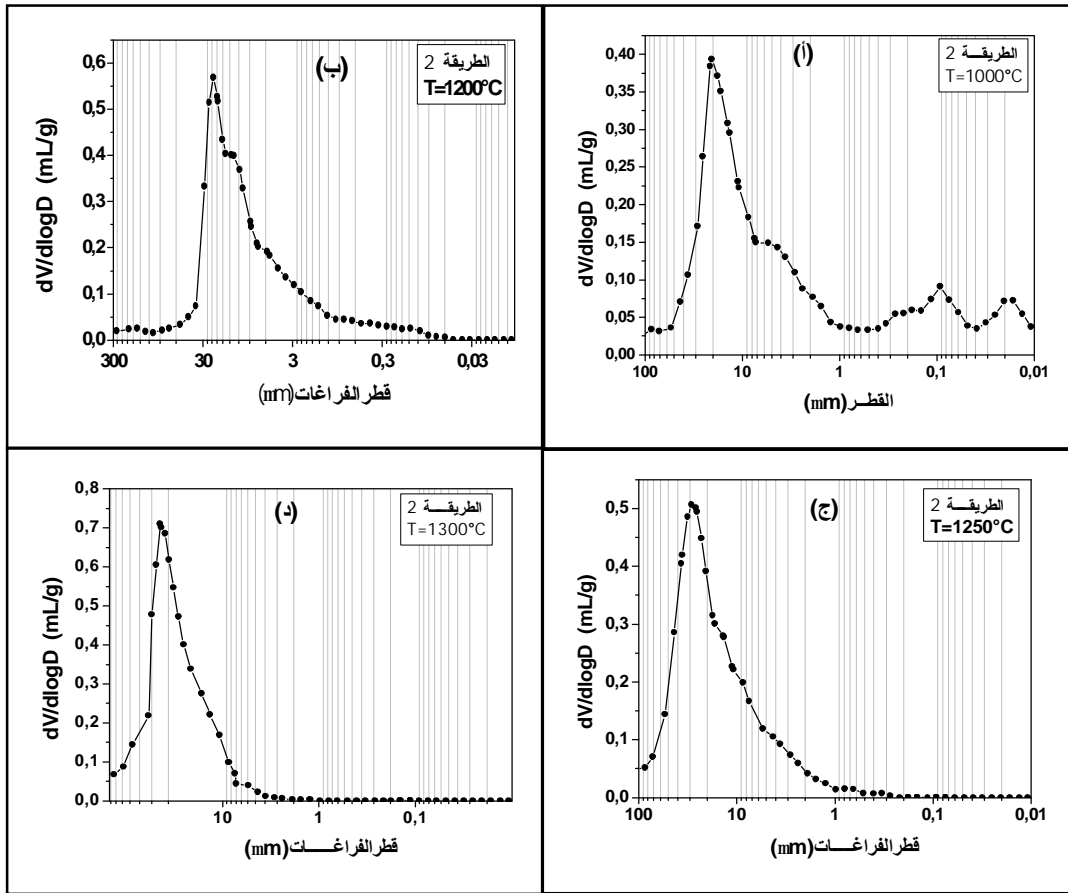
الصف الثاني من التوزيع هو التوزيع الثنائي (ت.ث) وتمثيله البياني عبارة عن زوج لمنحنى غوص (وجود قمتين) مثل هذا التوزيع يدل على وجود قسمين من الفراغات قسم أبعاد فراغاته تتوزع في مجال معين له قيمة متوسطة معينة وقسم ثاني أبعاد فراغاته تتوزع في مجال ثاني له قيمة متوسطة أخرى (الشكل IV-10-أ) ومثل هذا التوزيع للفراغات غير مرغوب فيه في المساند و في الطبقات الرقيقة. الصف الثالث من التوزيع هو التوزيع المتعدد (ت.م) وتمثيله البياني يكون على شكل مجموعة من المنحنيات الغوصية المتتالية (الشكل IV-11-أ) أو المتداخلة فيما بينها وهذا التوزيع يدل على وجود عدة أقسام من الفراغات وهو غير مرغوب فيه على الإطلاق.





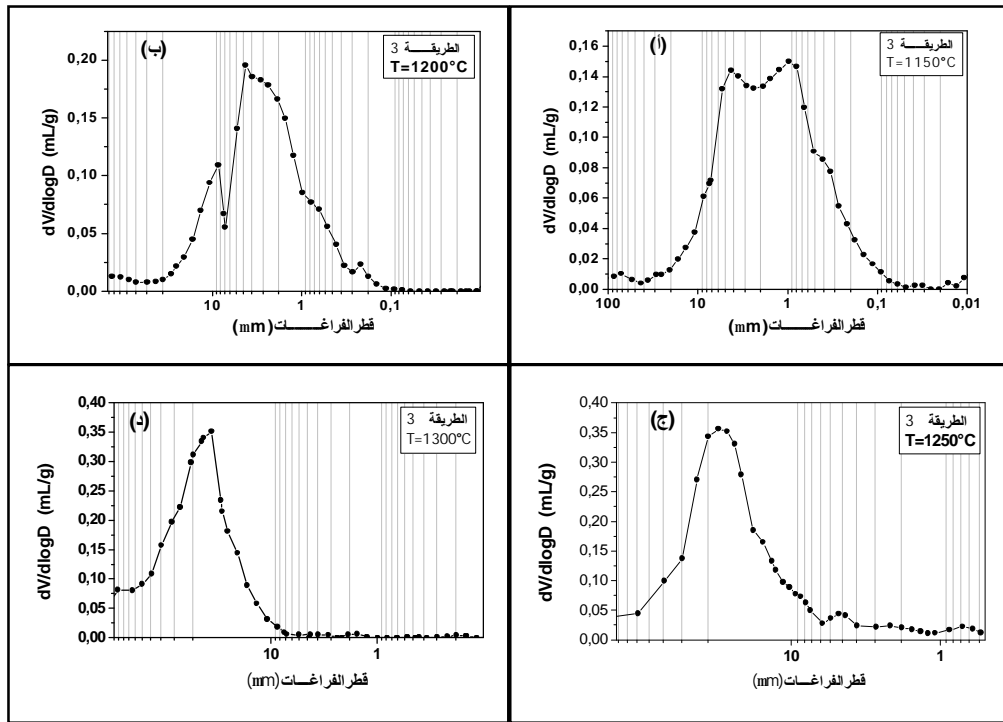


الشكل 10-IV: نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان المحضرة بالطريقة 1.



الشكل 11-IV: نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان + 15% وزنا دولوما

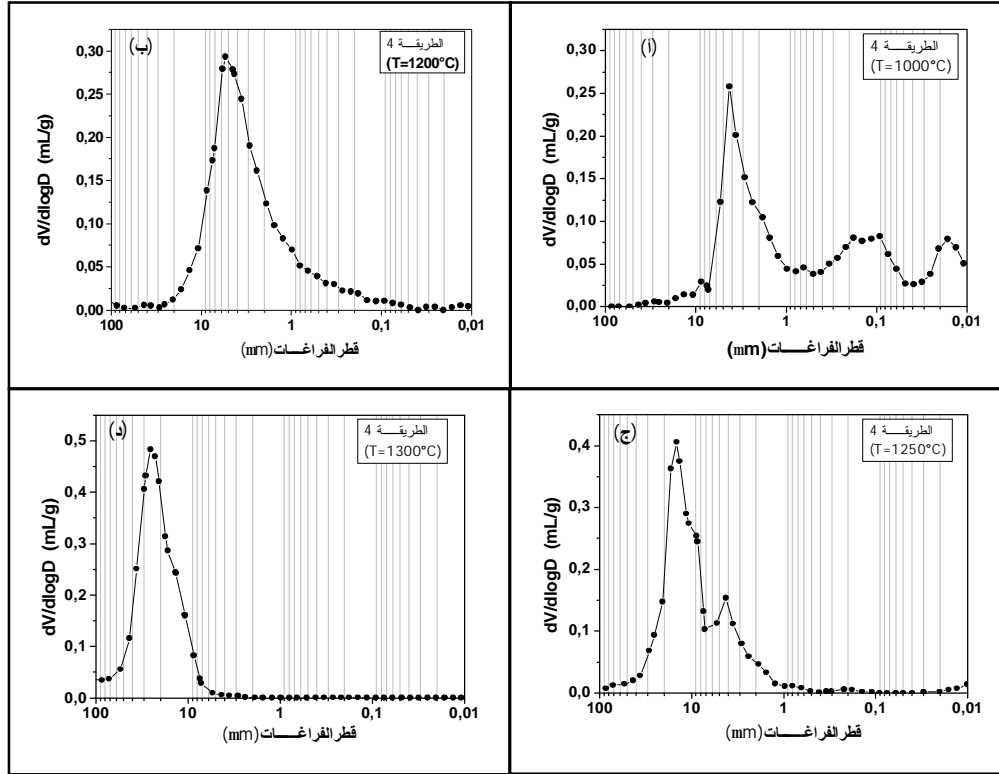
المحضرة بالطريقة 2.



الشكل IV-12: نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان + 15% وزنا دولوما المحضرة بالطريقة 3.

يبين لنا الشكل IV-13 كيفية تغير نمط التوزيع مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان المحضرة بالطريقة الرابعة. عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  (الشكل أ) نلاحظ أنه لدينا توزيع متعدد (ت.م.) وبشكل أدق هو توزيع ثلاثي حيث يظهر التمثيل البياني على شكل سلسلة لمنحنيات غوص. وهذا يدل على وجود ثلاثة أقسام من الفراغات القسم الأول تتوزع أبعاد فراغاته داخل المجال من  $0.01\mu\text{m}$  إلى  $0.03\mu\text{m}$  ومتوسط قطر فراغات هذا المجال حوالي  $0.02\mu\text{m}$ . القسم الثاني من الفراغات مجال توزيعه يمتد تقريبا من  $0.03\mu\text{m}$  إلى  $1\mu\text{m}$  ومتوسط قطر فراغات هذا المجال حوالي  $0.2\mu\text{m}$  أما القسم الثالث فيمتد من  $1\mu\text{m}$  إلى  $10\mu\text{m}$  بمتوسط قطر يقدر بحوالي  $4\mu\text{m}$ . عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  (الشكل ب) نلاحظ زوال القسم الثالث من الفراغات أي التي لها أبعاد صغيرة واتحاد القسمين الأول والثاني ليشكلان مجالا واحدا لكنه واسع، حدوده تمتد تقريبا من  $0.1\mu\text{m}$  إلى  $20\mu\text{m}$ . مع ارتفاع درجة الحرارة نلاحظ أن حدود هذا المجال تتزاح نحو اليسار أي نحو قيم أكبر للقطر هذا الانزياح يعني استمرارية زوال الفراغات صغيرة الحجم (تكثف المادة) واتحاد بعضها لبعض لتعطي فراغات ذات حجم أكبر وهذا ما نراه

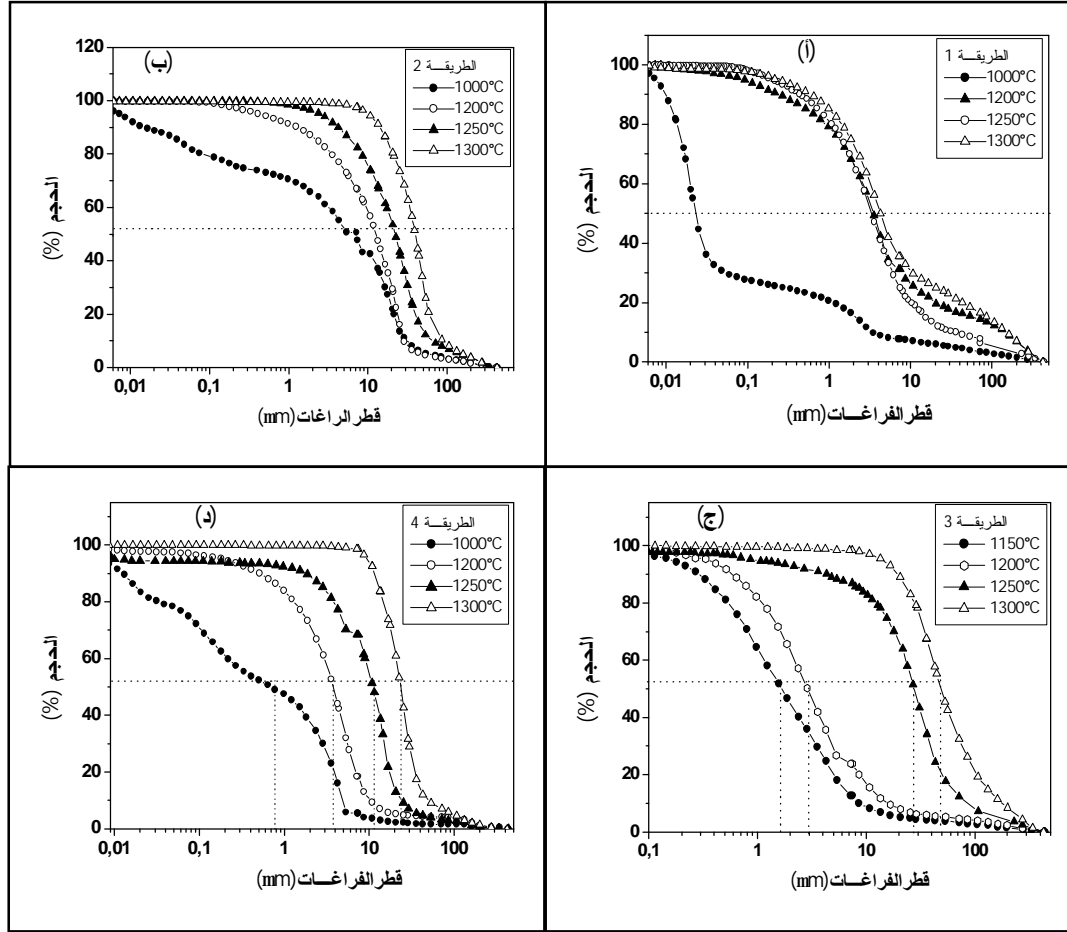
بوضوح عند مقارنة المنحنيين ب و ج في الشكل IV-13. حيث تجمع جزء من الفراغات وأصبح لدينا قسمين، هذين القسمين اتحداً ليشكلا مجالا واحد عند الدرجة  $1300^{\circ}\text{C}$  ونسجل هنا استمرارية نمو الفراغات. مجموعة المنحنيات تعطينا فكرة حول سير عملية التليد بدءاً بزوال الفراغات صغيرة الحجم وتجمع بعضها ثم زيادة حجمها.



الشكل IV-13: نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان + 15% وزنا دولوما

المحضرة بالطريقة 4.

قيمة متوسط قطر الفراغات لكل توزيع وفي كل عينة والتي أدرجت في الجدول IV-1 يمكن استنتاجها من المنحنيات السابقة بشكل تقريبي إذا كان التوزيع أحادي كما في الشكل IV-11-د. أما إذا كان التوزيع متعدد الأنماط فيصعب تقدير قيمة متوسط القطر. لذلك تم تمثيل تغير الحجم مع تغير القطر عند درجات حرارة مختلفة وبالنسبة لمختلف الطرق وهذا ما يوضحه لنا الشكل IV-14. من هذه المنحنيات يمكن استنتاج قيمة متوسط القطر بدقة فهي تمثل فاصلة نقطة تقاطع الخط المستقيم الأفقي الموافق ل  $V=50\%$  والمنحنى البياني.



الشكل IV-14: تغير نسبة حجم الزئبق الممتص مع تغير قطر الفراغات من أجل درجات حرارة مختلفة وبالنسبة لجميع الطرق المتبعة.

#### 6.1.IV دراسة الخصائص الميكانيكية

أ – الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان دولوما

الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان + دولوما المحضرة بالطريقة الرابعة تمت دراستها بقياس مقاومة الشد وهذا باستعمال اختبار الضغط نتائج هذا الاختبار مدونة في الجدول الشكل IV-1 وتمثيلها البياني بوضحه الشكل IV-15.

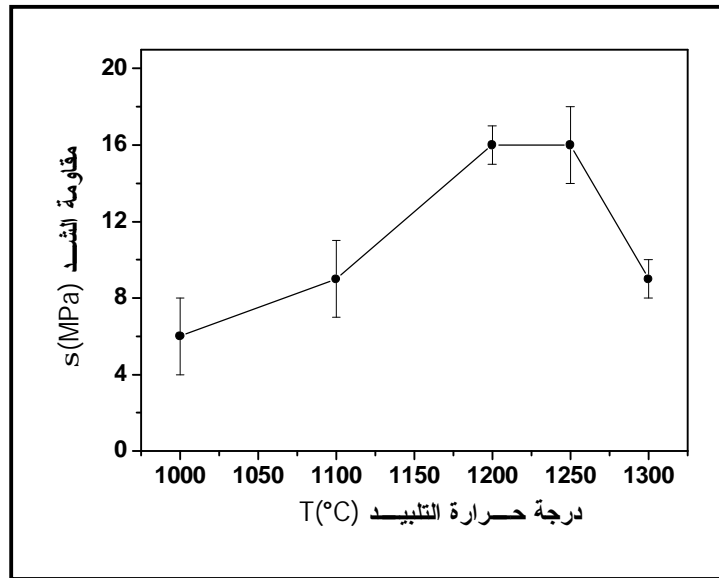
يمكننا أن نميز في منحنى الشكل IV-15 ثلاثة مناطق نقسمها حسب درجة الحرارة إلى 3 مجالات وهي:

المجال الأول من  $1000^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$ : ارتفاع درجة الحرارة في هذا المجال ساعد على تكثيف المادة وانخفاض نسبة الفراغات بها وهذا ما أدى إلى تزايد مقاومة الشد للعينات و تحسن خصائصها الميكانيكية [66].

المجال الثاني من  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $1250^{\circ}\text{C}$ : قيمة مقاومة الشد بقيت تقريبا ثابتة على الرغم من الانخفاض الطفيف في نسبة الفراغات. لكن هناك فعل أو عامل آخر له تأثير وهو أبعاد الفراغات. فالفراغات ذات الأبعاد الكبيرة تؤثر سلبا في الخصائص الميكانيكية حيث نسجل في هذا المجال زيادة في أبعاد الفراغات التي انتقل متوسط نصف قطرها من حوالي  $4\ \mu\text{m}$  إلى  $11\ \mu\text{m}$ . إذن في هذا المجال انخفاض نسبة التليد وتزايد أبعاد الفراغات كان لهما تأثير عكسي متساوي فبقيت مقاومة الشد نفسها.

المجال الثالث من  $1250^{\circ}\text{C}$  -  $1300^{\circ}\text{C}$ : نلاحظ هنا انخفاض محسوس في قيمة مقاومة الشد و بالنظر لقيمتي نسبة الفراغات وأبعادها المدونة في الجدول 3 نسجل انخفاضا في نسبة الفراغات من 40% إلى 37% و زيادة في متوسط قطرها الذي انتقلت قيمته من  $11\ \mu\text{m}$  إلى  $22\ \mu\text{m}$ .

انخفاض نسبة الفراغات يساعد على تحسن الخصائص الميكانيكية وزيادة أبعادها يضعف الخصائص الميكانيكية. في هذا المجال تزايد أبعاد الفراغات غلب على تأثير انخفاض نسبتها وهذا ما أدى إلى تناقص مقاومة الشد. فالفراغات الكبيرة الحجم تضعف الخصائص الميكانيكية للعينات بشكل واضح.



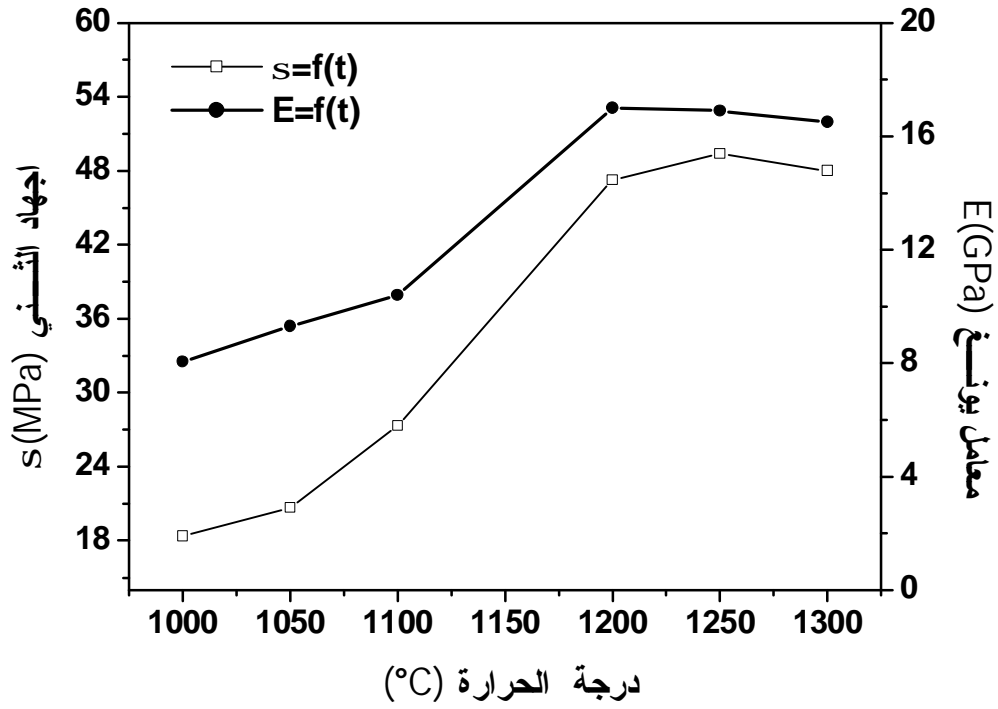
الشكل IV-15: تغير مقاومة الشد مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان + 15% دولوما.

## ب - الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان

الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان المحضرة بالطريقة الأولى تمت دراستها بإجراء اختبار الثني حيث تم قياس مقاومة الثني ومعامل يونغ النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-2 و ممثلة في الشكل IV-16. نلاحظ على الشكل تزايد مقاومة الثني وقيمة معامل يونغ 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  $V_p=37\%$  عند الدرجة  $1000^\circ\text{C}$  لتستقر في حدود  $V_p=15\%$  في مجال درجات الحرارة الأعلى من  $1200^\circ\text{C}$  وهذا ما يفسر لنا كذلك استقرار قيمتي معامل يونغ ومقاومة الثني في هذا المجال لدرجات الحرارة. هذه النتائج تبين لنا بوضوح أن الخواص الميكانيكية لها علاقة مباشرة بنسبة الفراغات (نسبة التليد) فكلما كانت نسبة الفراغات اقل كانت الخصائص الميكانيكية أحسن.

الجدول IV-2 نتائج تأثير درجة حرارة التليد في الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان.

الطريقة المتبعة	درجة حرارة المعالجة ( $^\circ\text{C}$ )	نسبة الفراغات $V_p(\%)$	مقاومة الثني $\sigma_f(\text{MPa})$	معامل يونغ $E(\text{GPa})$
الطريقة 1	1000	37.3	18	8.1
	1050	-	21	9.3
	1100	-	27	10.4
	1200	15.7	47	17
	1250	13.5	49	16.9
	1300	16.0	48	16.5



الشكل IV-16: تغير مقاومة اثني ومعامل يونغ مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان.

## القسم الثاني

دراسة مساند الكاولان (F2)

المحضرة باستخدام طريقة الطرد المركزي



تستخدم الأنابيب الخزفية المسامية كمساند للطبقات الرقيقة المحضرة من مواد لا عضوية. من بين الطرق التقليدية المستخدمة لتحضير مثل هذه الأنابيب هي الضغط الهيدروستاتيكي و طريقة الاستخراج، هاتين الطريقتين مناسبتين لإنتاج أنابيب ذات كثافة عالية لكن استخدام مثل هذه الأنابيب كمساند للطبقات الرقيقة يطرح بعض المشاكل أو التحفظات لاسيما عدم تجانس أبعاد المسامات (مجال توزيعها واسع) وكذلك درجة نعومة السطح الداخلي للأنبوب وهما عنصران أساسيان [53،51] خاصة عند وضع طبقات خاصة بفصل الغازات.

بالإضافة للطرق التقليدية المتبعة لتحضير مساند ذات شكل أنبوبي هناك طريقة أخرى وهي الطرد المركزي [49-79،53]، في هذه الطريقة يتم تثبيت المسحوق في سائل ثم يوضع الناتج في أنبوب له شكل اسطواني ثم يدار هذا الأخير بسرعة معينة حول محوره الرئيسي لفترة زمنية مناسبة. تحت تأثير قوة الطرد المركزي تبدأ حبيبات المادة في الحركة نحو جدار الاسطوانة لتكون شكل أنبوبي يتزايد سمكه مع مرور الزمن، عند نهاية العملية يتم إخلاء الاسطوانة من السائل الذي تم فصله عن حبيبات المادة التي ترسبت على جدار الاسطوانة، يترك هذا الناتج ليحفظ ببطء لمدة معينة، ثم يخرج من الاسطوانة ويعالج حرارياً. تمكننا هذه الطريقة من الحصول على شكل أنبوبي ذو استدارة جيدة و سطح داخلي ناعم وفراغات لها أبعاد متجانسة موزعة في مجال ضيق، وهي عوامل مهمة تتحكم في نوعية الأغشية (الطبقات الرقيقة) التي توضع على هذا السطح.

#### IV.2.1 تأثير سرعة الدوران على سمك المساند

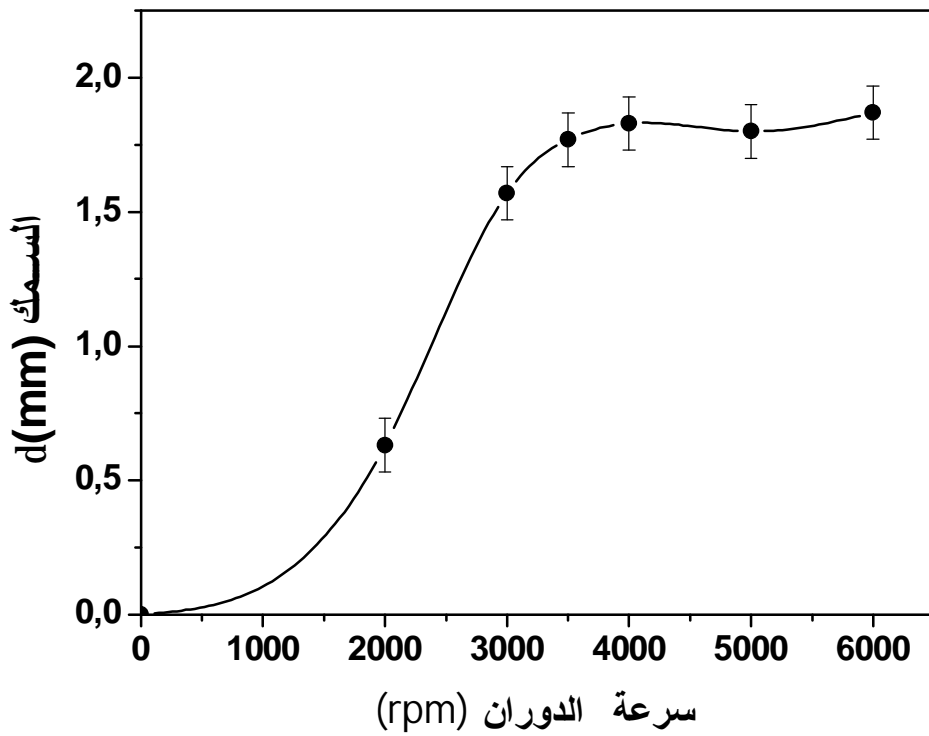
تم تحضير مجموعة من العينات تحت سرعات دوران مختلفة لجهاز الطرد المركزي تتراوح قيمها بين 2000rpm و 6000rpm وهذا لمدة دقيقتين لكل عملية. تجفف الأنابيب ثم تعالج حرارياً عند 400°C لمدة نصف ساعة ليتم بعد ذلك قياس السمك. اختيار درجة الحرارة (400°C) تم على أساس كونها غير كافية لحدوث عملية التليد أو حدوث تغيير في بنية الكاولان.

النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-3 و ممثلة بيانياً في الشكل IV-17 حيث نلاحظ زيادة في السمك مع زيادة سرعة الدوران. فزيادة السرعة تزداد شدة القوة الطاردة وبالتالي تزداد كمية المادة

المتوضعة على سطح الاسطوانة [51]. إن زيادة السمك مع زيادة السرعة يعني أن المدة الزمنية المقدرة بدقيقتين غير كافية لفصل كل المادة الصلبة عن السائل، وترسيبها على سطح الاسطوانة.

الجدول 3-IV تأثير سرعة الدوران على سمك الأنابيب

السرعة (rpm)	2000	3000	3500	4000	5000	6000
السمك ( $\delta$ (mm))	0.63	1.57	1.77	1.83	1.80	1.87



الشكل 17-IV: تأثير سرعة الدوران على سمك الأنابيب.

#### 2.2.IV. دراسة تأثير زمن الدوران على سمك الأنابيب

تمت دراسة تأثير مدة الدوران في سمك الأنابيب من أجل السرعتين الزاويتين  $\omega=5000\text{rpm}$  و  $\omega=3000\text{rpm}$  ( $\omega=524\text{rad/s}$  و  $\omega=314\text{rad/s}$ ) وهذا من أجل محلول تركيزه  $\Phi_0=0.16$ .

النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 4-IV.

## الجدول IV-4 تأثير الزمن على سمك الأنابيب المحصل عليها من أجل السرعتين الزاويتين

 $\omega=3000$  rpm و  $\omega=5000$  rpm

الزمن (min)	0.5	1	2	3	4	5	8	
السمك $\delta$ (mm)	1.67	1.78	1.80	1.83	1.85	2.06	2.02	$\omega=5000$ rpm
السمك $\delta$ (mm)	1.08	1.51	1.57	-	-	1.72	1.88	$\omega=3000$ rpm

التمثيل البياني للنتائج السابقة يوضحها لنا الشكل IV-18 حيث نلاحظ زيادة سمك الأنابيب المحصل عليها مع زيادة الزمن.

من اجل السرعة  $\omega=5000$ rpm يزداد السمك مع زيادة الزمن لتتوقف هذه الزيادة وتثبت في حدود 2mm وهذا بعد زمن يمكن تقديره بحوالي 5min حيث نسجل فرق طفيف (في حدود أخطاء القياس) في السمك عند مقارنته مع السمك الناتج من أجل زمن 8min. أما بالنسبة للسرعة  $\omega=3000$ rpm نلاحظ الزيادة المستمرة للسمك مع زيادة الزمن حيث قدر السمك بحوالي 1.88mm من اجل زمن قدره 8min وهو سمك اصغر من السمك المحصل عليه من أجل السرعة  $\omega=5000$ rpm.

ومنه يمكننا استنتاج أن مدة 5min وسرعة الدوران لجهاز الطرد المركزي المقدر ب  $\omega=5000$ rpm كافيتين للحصول على السمك النهائي  $\delta_{\infty}$ . وإذا أردنا استعمال السرعة  $\omega=3000$ rpm للحصول على السمك النهائي  $\delta_{\infty}$  فيجب زيادة زمن الدوران لأكثر من 8 min.

2,5

●  $w=5000$  rpm△  $w=3000$  rpm

الشكل IV-18: تأثير زمن الدوران على سمك الأنابيب المحضرة من سرعتين مختلفتين.

### IV.2.3. تحضير العينات ودراستها

من خلال الدراسة السابقة والنتائج المحصل عليها وقع اختيارنا على الشروط التجريبية التالية وهذا لتحضير العينات.

- التركيز الابتدائي للمحلول  $\Phi_0=0.16$ .

- السرعة الزاوية لجهاز الطرد المركزي هي  $\omega=5000$  rpm.

- مدة العملية 5min.

الأنابيب المحضرة يتراوح سمكها في حدود 2mm ونصف قطرها 10mm أما بالنسبة للطول فقد تمكنا من تحضير أنابيب ذات أطوال مختلفة تتراوح بين 4 و 17cm.

هذه العينات تمت معالجتها في درجات حرارة مختلفة

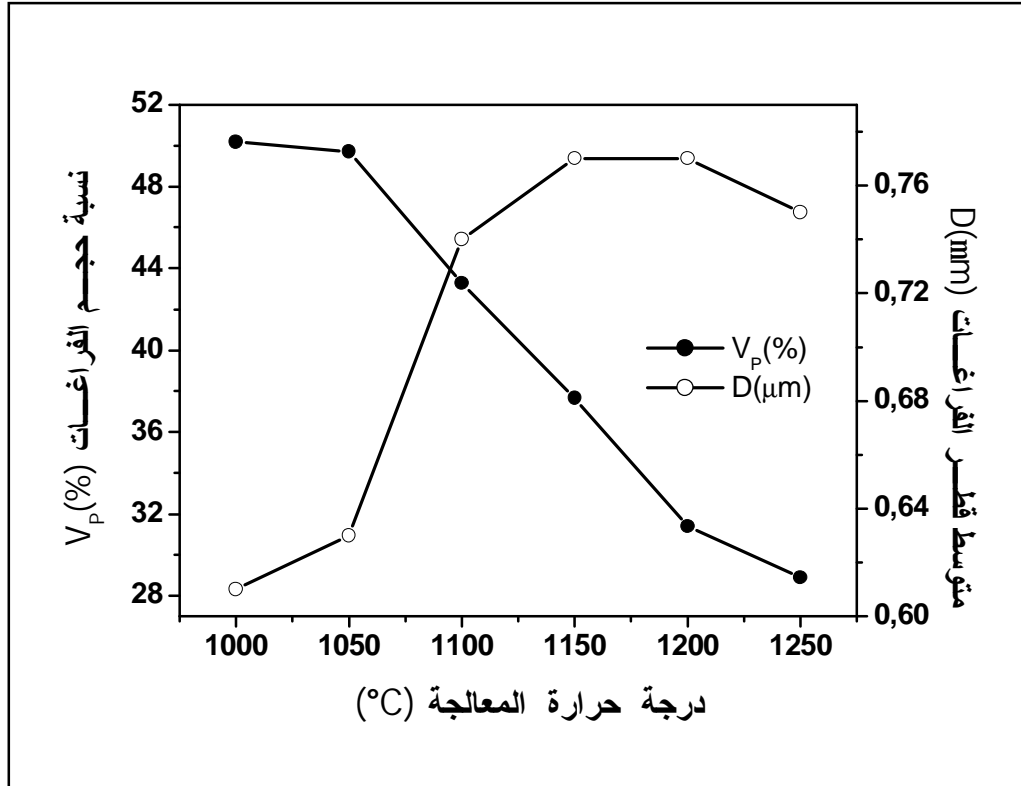
#### 1- تأثير درجة الحرارة في نسبة وأبعاد الفراغات

عملية حساب نسبة الفراغات تمت بواسطة جهاز قياس الفراغات الزئبقي النتائج المحصل عليها

مدونة في الجدول IV-5.

الجدول 5-IV نتائج تأثير درجة الحرارة في خصائص العينات.

درجة الحرارة (°C)	1000	1050	1100	1150	1200	1250
نسبة حجم الفراغات (%)	50.17	49.70	43.87	37.67	31.40	28.95
متوسط قطر الفراغات D (µm)	0.61	0.63	0.74	0.77	0.77	0.75



الشكل 19-IV: تأثير درجة الحرارة في نسبة حجم الفراغات ومتوسط قطرها.

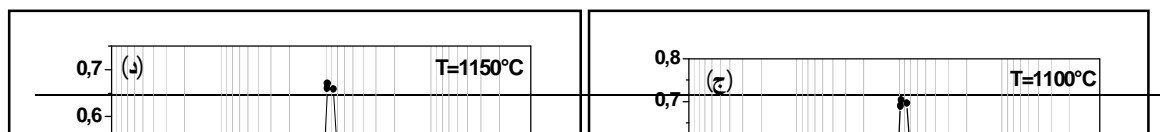
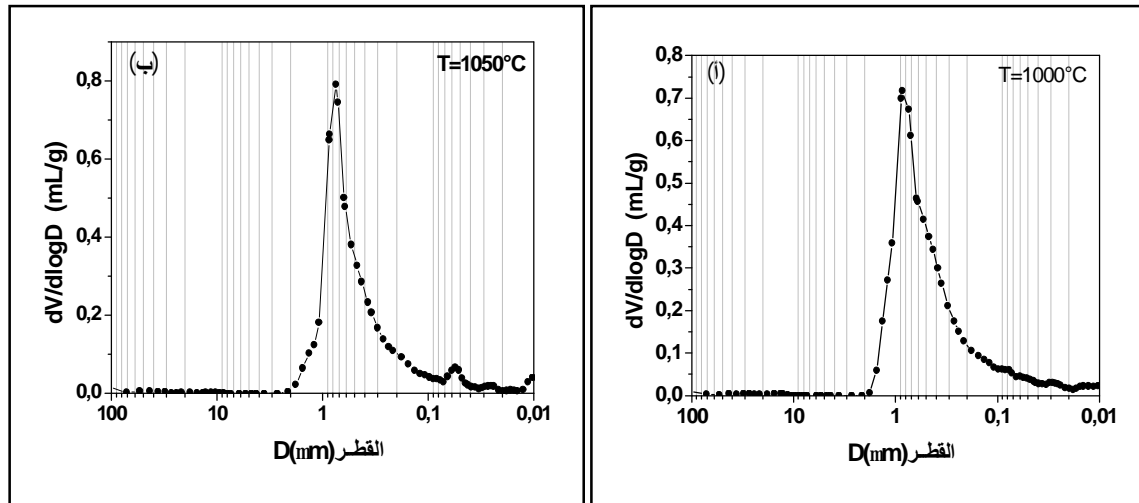
يوضح لنا الشكل 19-IV تغير قيمة متوسط قطر الفراغات ونسبتها الحجمية مع تغير درجة الحرارة حيث نسجل تناقص مستمر في نسبة الفراغات ويقابل هذا النقصان زيادة في أبعادها، وهي تغيرات متوقعة.

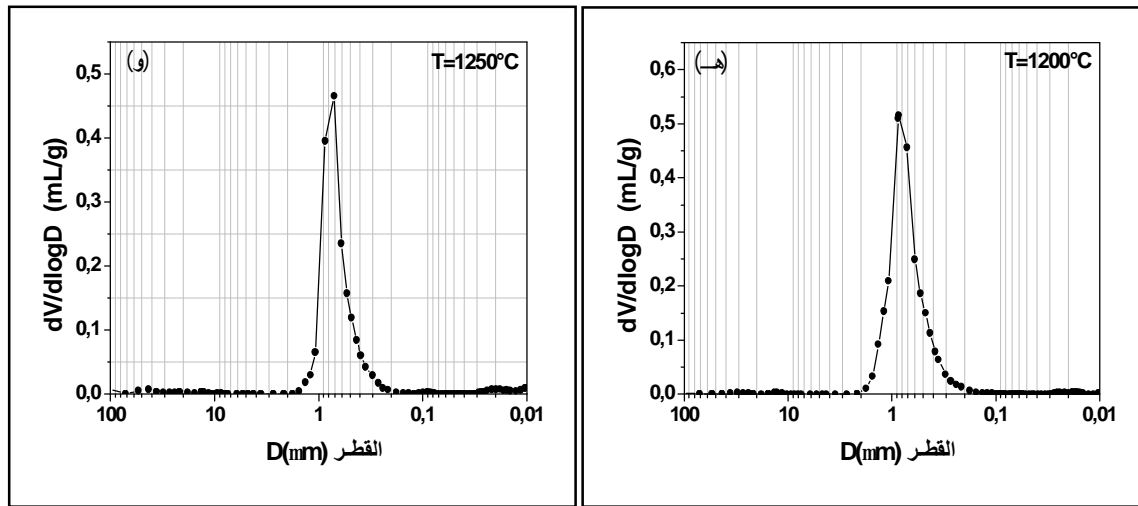
تكون المادة في درجات الحرارة المنخفضة عبارة تجمع حبيبي ذو كثافة منخفضة، تكون كل حبيبة منه في حالة تلامس ميكانيكي مع حبيبة أخرى على الأقل. مساحات التلامس بين الحبيبات تكون أولى المناطق التي تخضع لتأثير درجة الحرارة، فهي تمثل مناطق التفاعل. بارتفاع درجة الحرارة تبدأ مراكز

الحبيبات في الاقتراب من بعضها البعض لتزداد بذلك مساحات التلامس بينها وتصبح العينة أكثر كثافة وتتناقص بذلك نسبة الفراغات بها.

تليد المادة يتم في البداية على حساب الفجوات صغيرة الحجم التي تزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية أو تلتحم مع فجوات أخرى لتعطي فراغات ذات أبعاد أكبر (التي يصعب زوالها) وهذا ما يفسر لنا زيادة أبعادها مع ارتفاع درجة الحرارة.

عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  يمتد مجال توزيع قطر الفراغات تقريبا من  $0.01\mu\text{m}$  إلى  $2\mu\text{m}$  (الشكل IV-20-أ) مع ارتفاع درجة الحرارة تزول بعض الفراغات الصغيرة الحجم ويتحد بعضها ليشكل فراغات ذات حجم أكبر وهذا ما يوضحه الشكل ب عند مقارنته مع الشكل أ ، كما نسجل في الشكل ب ظهور مجالين لتوزيع الفراغات حيث يمتد المجال الأول تقريبا من  $0.01\mu\text{m}$  إلى  $0.08\mu\text{m}$  والمجال الثاني من  $0.08\mu\text{m}$  إلى  $2\mu\text{m}$  لكن نسبة فراغات المجال الأول ضعيفة حيث تزول مع ارتفاع درجة الحرارة كما هو موضح في الأشكال ج ، د ، هـ ، و حيث بقي مجال واحد (ممثل بمنحن غوسي واحد) يمتد تقريبا من  $0.1\mu\text{m}$  إلى  $2\mu\text{m}$  عند درجتي الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$  لتتقلص قليلا بعد ذلك حدود مجال التوزيع عند درجتي الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$  لتصبح بالتقريب من  $0.2\mu\text{m}$  إلى  $2\mu\text{m}$ .





الشكل IV-20: نمط توزيع الفراغات في العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

## 2 - البنية المجهرية

للحصول على معلومات أكثر عن العينات المحضرة تمت دراسة البنية المجهرية بواسطة المجهر

الالكتروني للمسح.

توضح لنا صور الشكل IV-21 البنية المجهرية المحصل عليها بواسطة المجهر الالكتروني للمسح

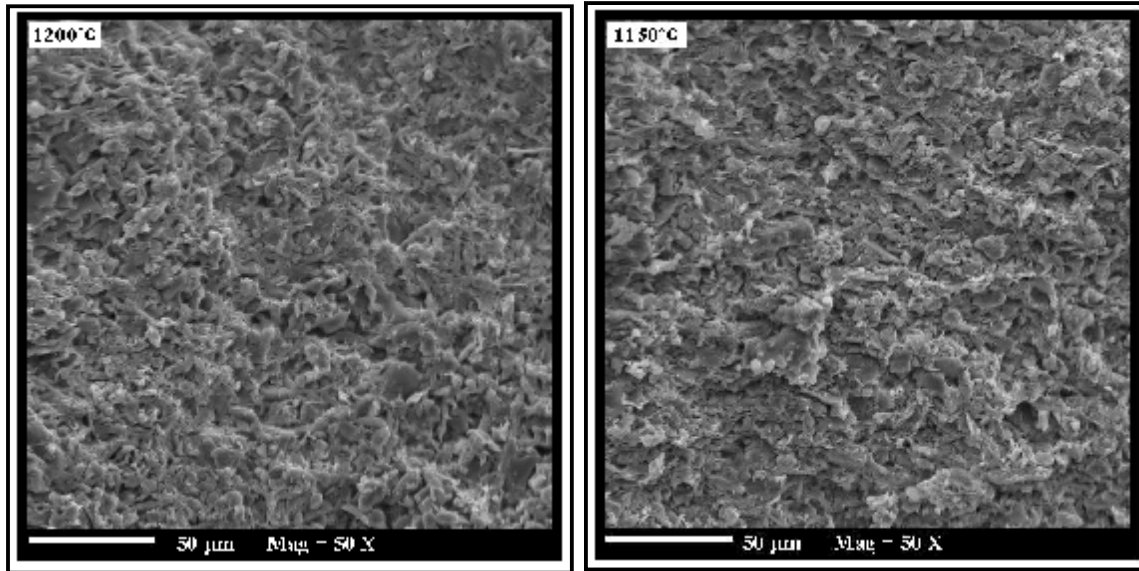
لمقاطع في مجموعة من العينات تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة. وكما يبدو من هذه الصور

فجميع مناطق السطح المدروس في جميع العينات متجانسة حيث يصعب التفريق بين منطقة وأخرى، وهذا

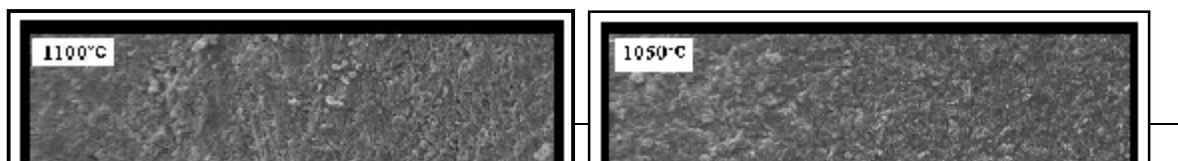
دليل على التوزيع المنتظم والمتجانس للفراغات وهو تأكيد لما أشرنا إليه سابقا. صور الشكل IV-22

تمثل سطح العينات الذي يبدو متجانسا كذلك وخاليا من العيوب المجهرية.

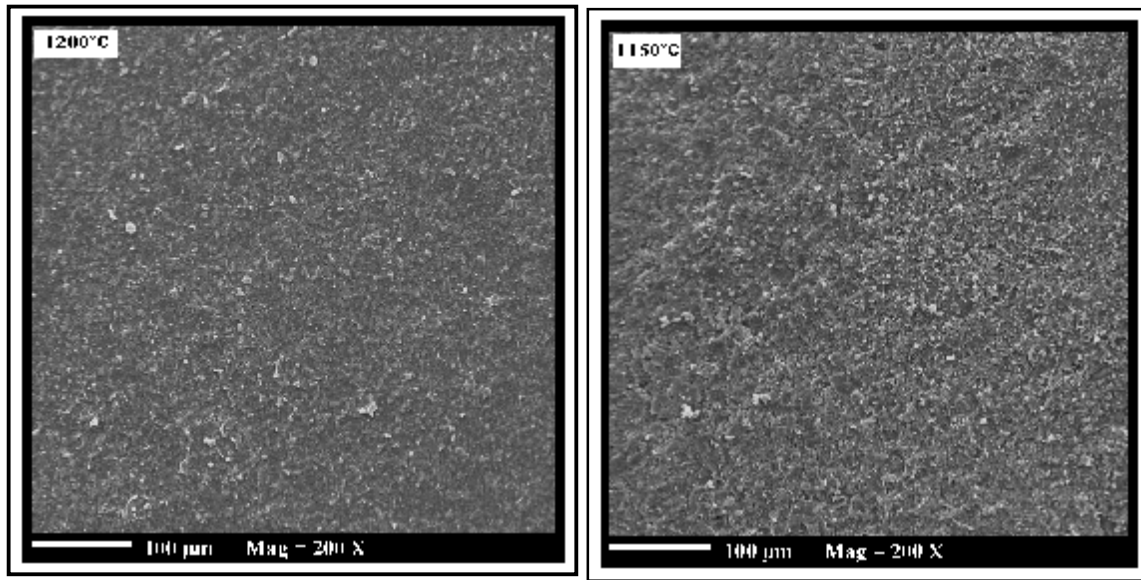




الشكل IV-21: صور مجهرية لمقاطع في عينات الكاولان (F2) المحضرة بطريقة الطرد المركزي والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.







الشكل IV-22: صور مجهرية لسطح عينات الكاولان (F2) المحضرة بطريقة الطرد المركزي والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

### 3- النتيجة

طريقة الطرد المركزي تعتبر مثالية للحصول على عينات متجانسة من ناحية توزيع وأبعاد الفراغات [79،51] التي كان توزيعها منتظم ومثالي. حيث مكنتنا هذه الطريقة من الحصول على عينات نسبة الفراغات بها تتراوح بين 28 و 50% أما متوسط قطرها فكان في حدود  $0.7\mu\text{m}$ .

## القسم الثالث

دراسة مساند الكاولان (F2)

المحضرة باستخدام طريقتي الاستخراج والتصفیح

3.IV. دراسة مساند الكاولان (F2) المحضرة باستخدام طريقتي الاستخراج

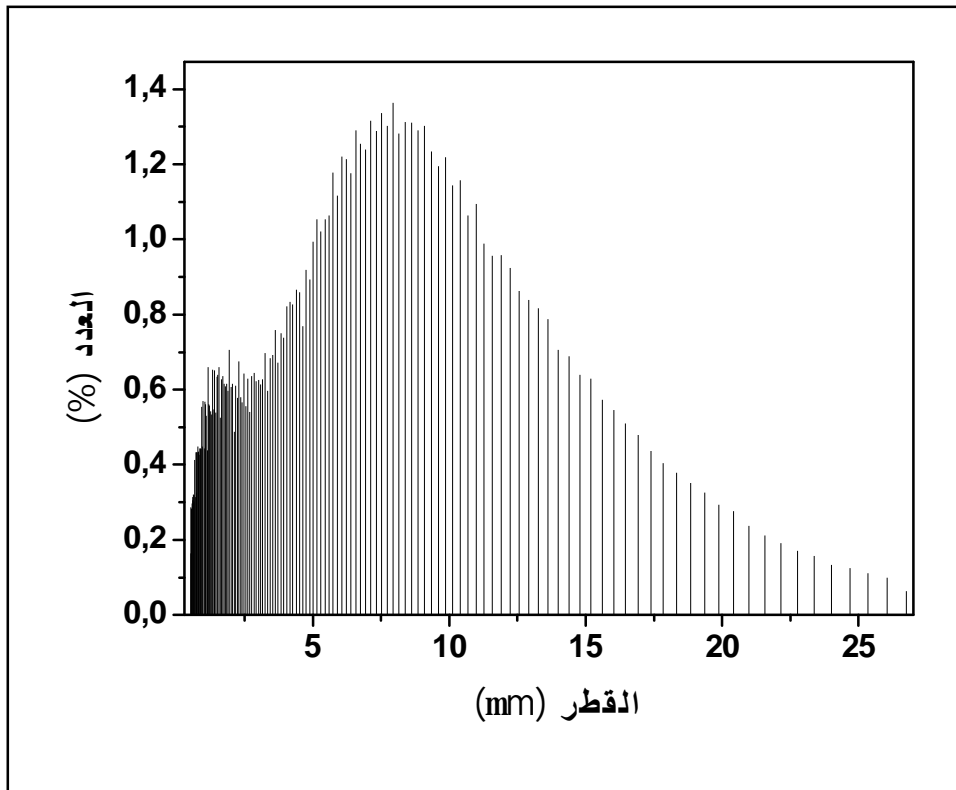
والتصفیح

---

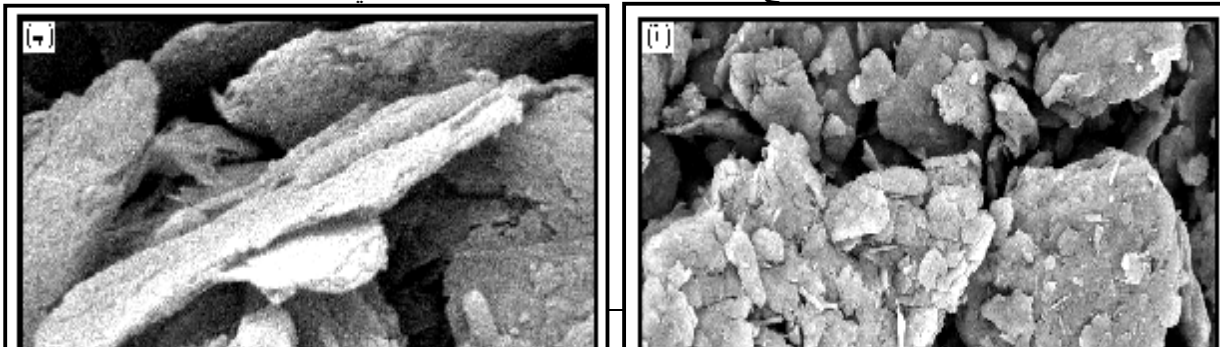
تتطرق في هذا الجزء لدراسة حوامل للشرائح المحضرة حسب الطرق المشار إليها في الفصل الثالث (الشكل III-15) وهذا باستخدام مادة الكاولان (F2).

#### 1.3.IV. دراسة مسحوق المادة الأولية

يمثل الشكل IV-23 نمط توزيع أبعاد حبيبات الكاولان (F2) المستعملة في تحضير المساند التي قدر متوسط قطر حبيباتها بحوالي  $8\mu\text{m}$ . ويوضح لنا الشكل IV-24 صورتين بواسطة المجهر الإلكتروني للمسح من أجل تكبيرين مختلفين تتوضحان البنية المرفلوجية لحبيبات الكاولان. وكما تظهره الصورة أ- فالكاولان (F2) مكونة من حبيبات دقيقة وتجمعات أخرى لهذه الأخيرة مكونة حبيبات أكبر، وتظهر الصورة (ب) بوضوح البنية الطبقيّة (الرقائقيّة) لحبيبات الكاولان.



الشكل IV-23 : نمط توزيع أبعاد حبيبات الكاولان المستخدمة في تحضير المساند.

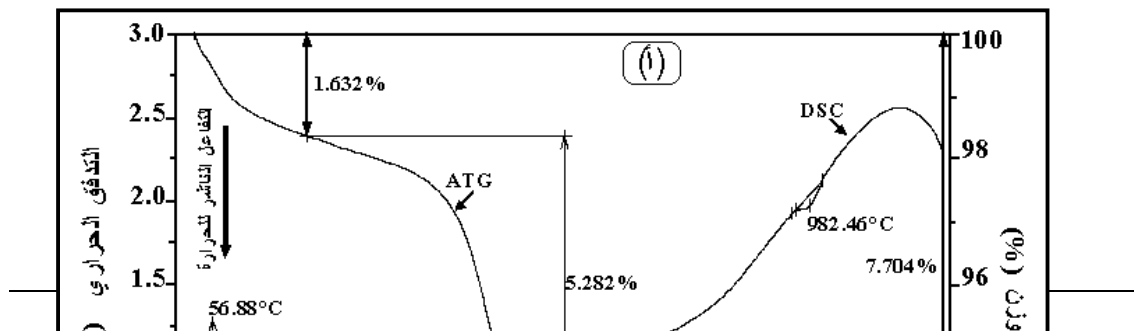


## الشكل IV-24: البنية المجهرية لحبيبات الكاولان

## IV.2.3. التحليل الحراري

بعد تحضير العينات وبعد جفافها كلياً في الهواء أخذنا عينة من عينات الكاولان المضاف لها 20% وزناً من النشا وأجرينا عليها التحليل الحراري الكتلتي (ATG) والتفاضلي الكالومتری (DSC). الشكل IV-25 يوضح لنا نتائج التحليل الحراري لعينة الكاولان وعينة أخرى للكاولان المضاف لها 20% وزناً من النشا، كما يظهر من منحنى التحليل الحراري الكتلتي (الشكل ب) فالضياع الكلي للكتلة في المجال  $25^{\circ}\text{C}$  حتى  $1250^{\circ}\text{C}$  يقدر بحوالي 28% وهذه النسبة تمثل مجموع ماء الرطوبة ونسبة النشا المضافة للعينة ونسبة الماء الداخلة في تركيب الكاولان و بمقارنة هذه النسبة مع تلك المسجلة في الشكل ب نسجل زيادة تقدر ب 20% وهي تمثل نسبة النشا المضافة.

هذه التغيرات يؤكدها منحنى التحليل الحراري التفاضلي حيث نلاحظ أول تفاعل في حدود  $65^{\circ}\text{C}$  وهو تفاعل ماص للحرارة ويعود لخروج ماء الرطوبة. التفاعل الثاني نسجل بدايته في حدود الدرجة  $284^{\circ}\text{C}$  وهو تفاعل ناشر للحرارة ويعود لاحتراق المواد العضوية الموجودة في الكاولان وكذلك كمية النشا المضافة [44]، التفاعل الثالث نسجل قمته في حدود  $480^{\circ}\text{C}$  ويعود لخروج الماء الداخل في تركيب الكاولان [44]. التفاعل الأخير وهو تفاعل ناشر للحرارة وتقع قمته حدود  $884^{\circ}\text{C}$  و هو نقطة خلاف العديد من الباحثين ويعود حسب بعضهم إلى بداية تشكل الميليت.



الشكل IV-25: التحليل الحراري الكتلتي (ATG) والتفاضلي (DSC) لعينتي

أ- كاولان ، ب- كاولان + 20% وزنا من النشا.

#### IV.3.3. المعالجة الحرارية للعينات

بالاعتماد على نتائج التحليل الحراري [65] تم استخدام البرنامج التالي

درجات الحرارة (1000°-1250°C) . حيث اخترنا في بداية التسخين سرعة ضعيفة (1°C/min) حتى

تحترق المواد العضوية المضافة وتخرج ببطء من العينة دون إحداث مشاكل وكذلك حتى يتم خروج الماء الداخل في تركيب الكاولان.

#### IV.4.3. حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها

بعد المعالجة الحرارية تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) وأبعادها ( $D$ ) في كل عينة وعند مختلف درجات الحرارة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimètre a mercure). النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول أدناه.

الجدول 6-IV نتائج تأثير درجة الحرارة وطرق التحضير على خواص العينات.

نمط توزيع الفراغات	متوسط بعد الفراغات $D(\mu m)$	نسبة الفراغات $V_p(\%)$	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}C$ )	الطريقة المتبعة	
ت.أ	0.90	60.0	1050	الطريقة 2 (الاستخراج)	كاولان + 20% وزنا من النشا
ت.أ	1.27	54.7	1100		
ت.أ	1.29	51.0	1150		
ت.أ	1.44	46.3	1200		
ت.أ	1.52	46.4	1250		
ت.أ	0.35	44.6	1000	الطريقة 2 (التصفيح)	كاولان
ت.أ	0.41	43.3	1050		
ت.أ	0.45	38.8	1100		
ت.أ	0.5	32.3	1150		
ت.أ	0.53	27.5	1200		

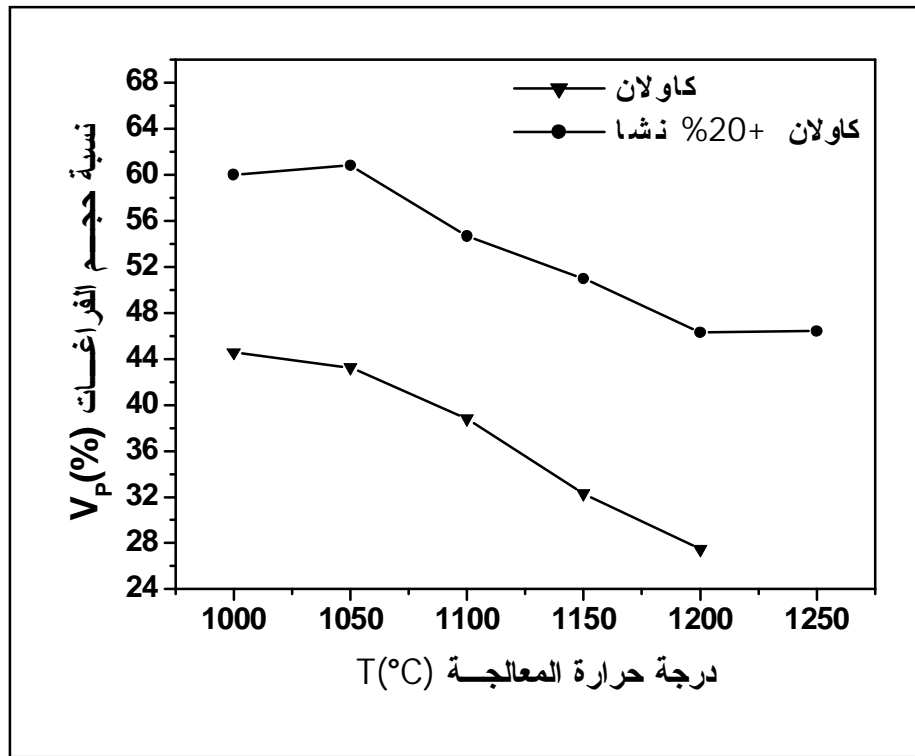
#### IV.3.5. دراسة خصائص الفراغات

##### 1 - نسبتها وأبعادها

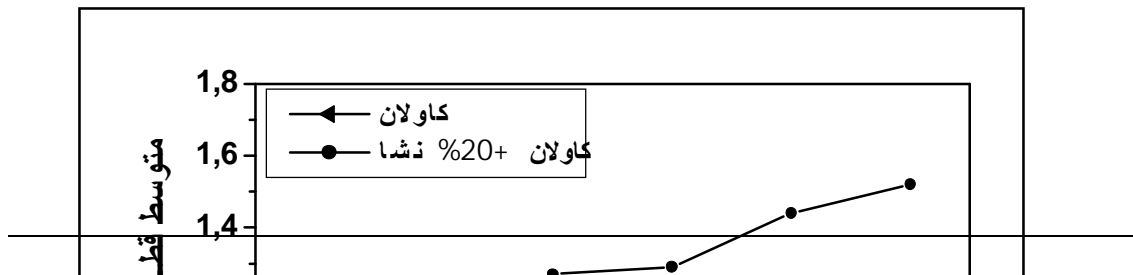
نتائج حساب نسبة حجم الفراغات وأبعادها في العينات المحضرة مدونة في الجدول 6-IV وممثلة في الشكلين 26-IV و 27. كما يوضح الشكلان فنسبة الفراغات وأبعادها تتغير بنفس الشكل في العينتين حيث تتناقص نسبة الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة وتزيد قيمة متوسط قطرها. انخفاض نسبة الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة [78] يرجع إلى توفر الطاقة اللازمة والكافية لتجميع حبيبات المادة وتكثيفها. بينما في درجات الحرارة المنخفضة تكون الحبيبات في حالة تلامس ميكانيكي فقط وتكون الطاقة غير كافية لتجميعها وتشكيل روابط بينها. وكما يظهر على الشكلين 26-IV فنسبة الفراغات

عند درجتي الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  لم تتغير كثيرا حيث نسجل تقريبا نفس القيمة لكن عند الدرجة  $1100^{\circ}\text{C}$  نسجل تغير محسوس في نسبة الفراغات ويمكن القول أنه في حدود هذه الدرجة تبدأ عملية التليد.

ما نسجله كذلك من الشكلين هو التحسن الكبير في قيم النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها في عينات الكاولان المضاف لها 20% وزنا من النشا مقارنة مع الكاولان لوحدها، وهذا عند مختلف درجات الحرارة حيث لم تنزل نسبتها عن 45% وهي نسبة تعتبر جيدة بالنسبة لحوامل الطبقات الرقيقة، لكن الإشكال يبقى في أبعاد الفراغات فبالرغم من تضاعف قيمة متوسط قطرها الذي أصبح يتراوح في حدود  $1.5\mu\text{m}$  إلا أن هذا البعد يعتبر منخفض قليلا. وهذا ربما يمكن إرجاعه لدقة حبيبات الكاولان دقيقة كما رأينا في الشكلين IV-23 و 24 حيث يتراوح متوسط قطرها في حدود  $9\mu\text{m}$  وهو ما لاحظناه تقريبا عند دراستنا لعينات الكاولان (DD3) دون إضافات.



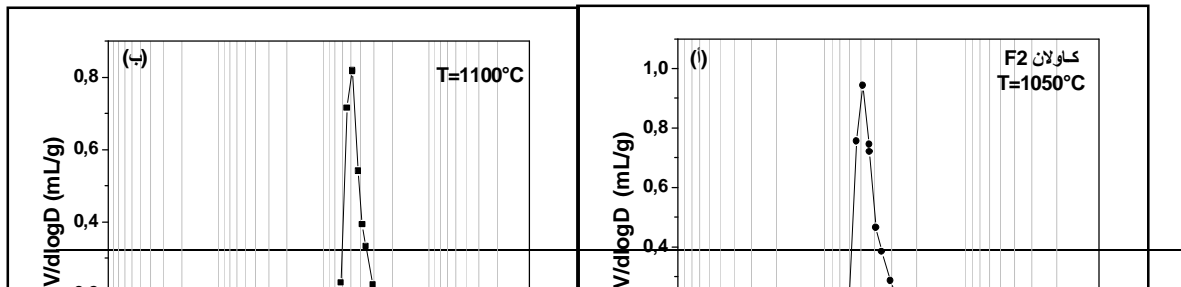
الشكلين IV-26: تأثير درجة الحرارة في النسبة الحجمية للفراغات في عينات الكاولان دون إضافات وبوجود الإضافات.



الشكل IV-27: تأثير درجة الحرارة في متوسط قطر الفراغات في عينات الكاولان دون إضافات وبوجود الإضافات

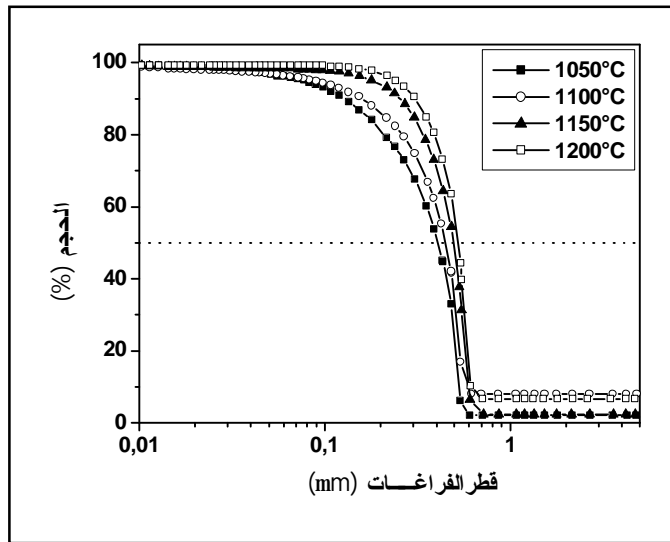
## 2- نمط توزيع الفراغات أ - في عينات الكاولان

نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان تم تلخيصه في الجدول IV-6 ويوضحه لنا الشكل IV-28 بدقة. حيث يظهر وجود نمط توزيع واحد وهو التوزيع الاحادي (ت.أ). لكن عرض مجال التوزيع يختلف من درجة حرارة لآخرى ففي الدرجة  $1050^{\circ}\text{C}$  نلاحظ وجود مجال توزيع واسع تمتد حدوده تقريبا من 0.03 الى  $1\mu\text{m}$  بارتفاع درجة الحرارة يضيق هذا المجال لتصبح حدوده من 0.1 الى  $1\mu\text{m}$  وهذا عند درجة الحرارة  $1150^{\circ}\text{C}$ ، هذا التناقص يعود الى زوال الفراغات صغيرة الحجم خلال عملية التلييد. هذه التغيرات يمكن أن نراها كذلك في الشكل IV-29 حيث تم تمثيل تغيرات الحجم حجم الزئبق الممتص من قبل العينات بدلالة ابعاد الفراغات من اجل درجات حرارة مختلفة.





الشكل IV-28: تغير نمط توزيع الفراغات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان.



الشكل IV-29: تغير حجم الزيتق الممتص من قبل العينات المعالجة عند

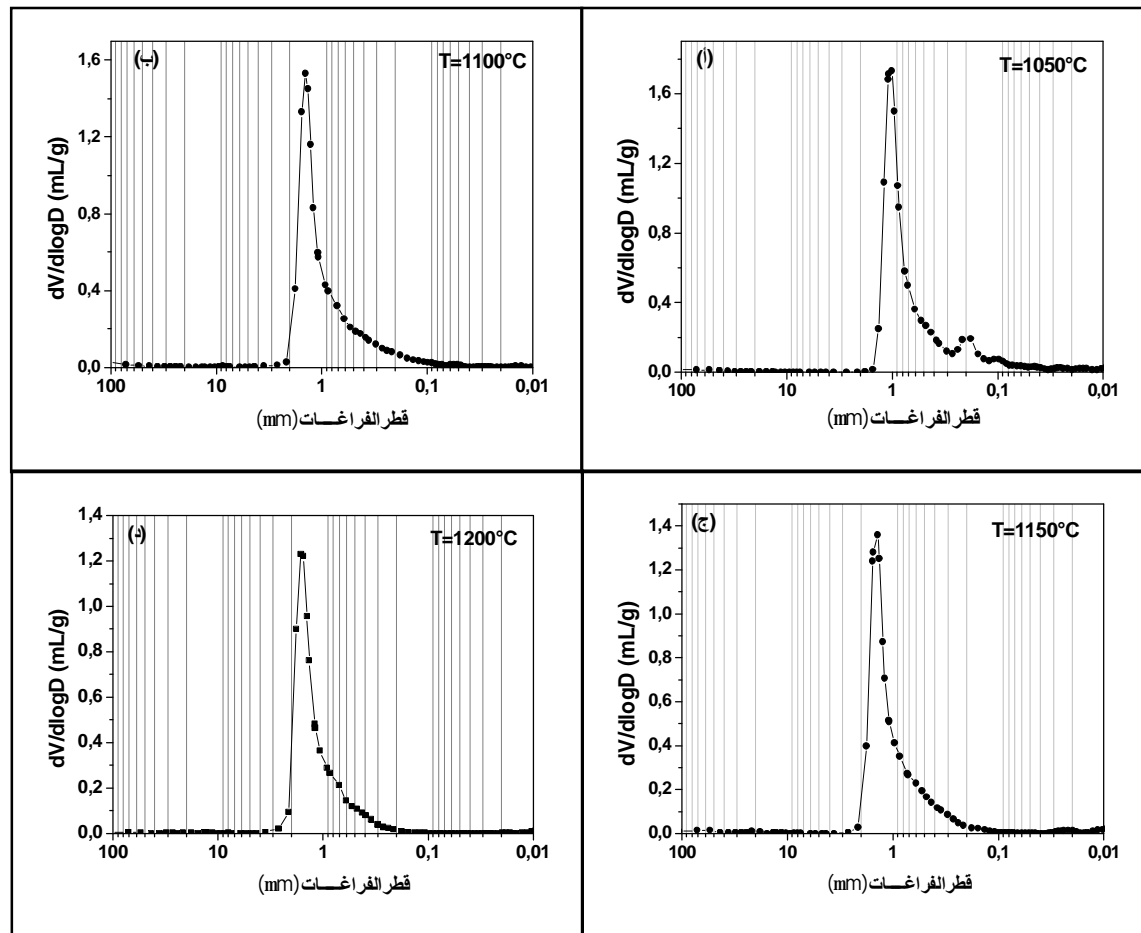
ب - نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان + 20% وزنا من النشا  
درجات حرارة مختلفة بدلالة قطر الفراغات.

نمط توزيع الفراغات عند كل درجة حرارة تم تمثيله في الشكل IV-30 حيث لا نلاحظ فرق كبير

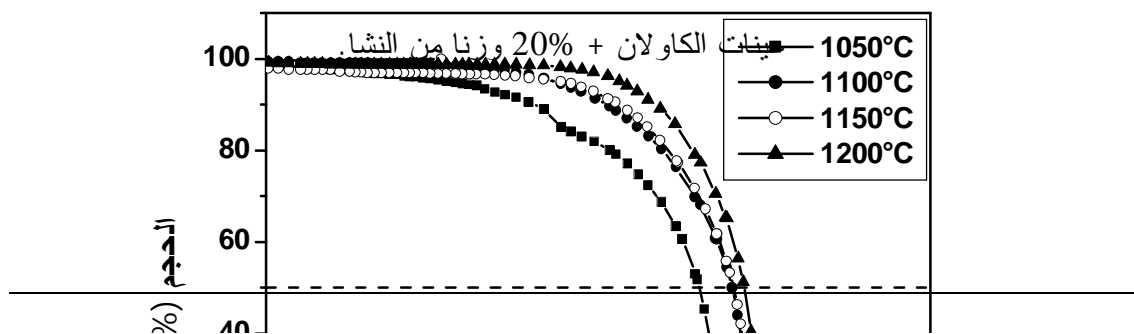
مقارنة مع نمط توزيع الفراغات في عينات الكاولان دون إضافات. فنمط التوزيع عند الدرجة

$1050^{\circ}\text{C}$  هو توزيع ثنائي وعند الدرجة  $1100^{\circ}\text{C}$  يزول المجال الواقع جهة الفراغات الصغيرة ليتحد مع الأول ليصبح التوزيع أحاديا حيث تتوزع الفراغات في مجال واحد تمتد حدوده تقريبا من 0.1 إلى  $2\mu\text{m}$  عند درجتي الحرارة  $1150^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  لا نسجل فرقا كبيرا في نمط التوزيع مقارنة مع سابقه ماعدا الإنزياح الطفيف لمجال التوزيع في جهة اليسار أي ناحية الفراغات الكبيرة الحجم. وهذا يعطينا فكرة حول سير عملية التليد حيث تزول أولا الفراغات ذات الحجم الصغير وتتمو فراغات أخرى ليصبح حجمها أكبر.

هذه التغيرات يمكن أن نراها كذلك في الشكل IV-31 كما يمكن أن نرى في هذا الشكل و بوضوح تغير متوسط قطر الفراغات مع تغير درجة الحرارة وتحديد قيمته بدقة.



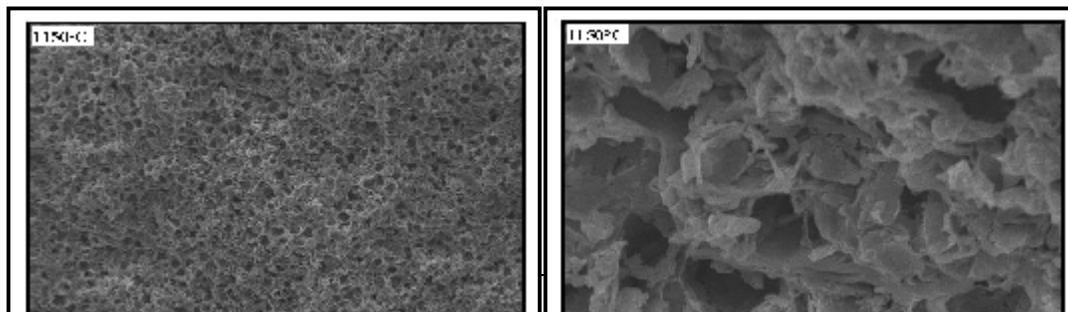
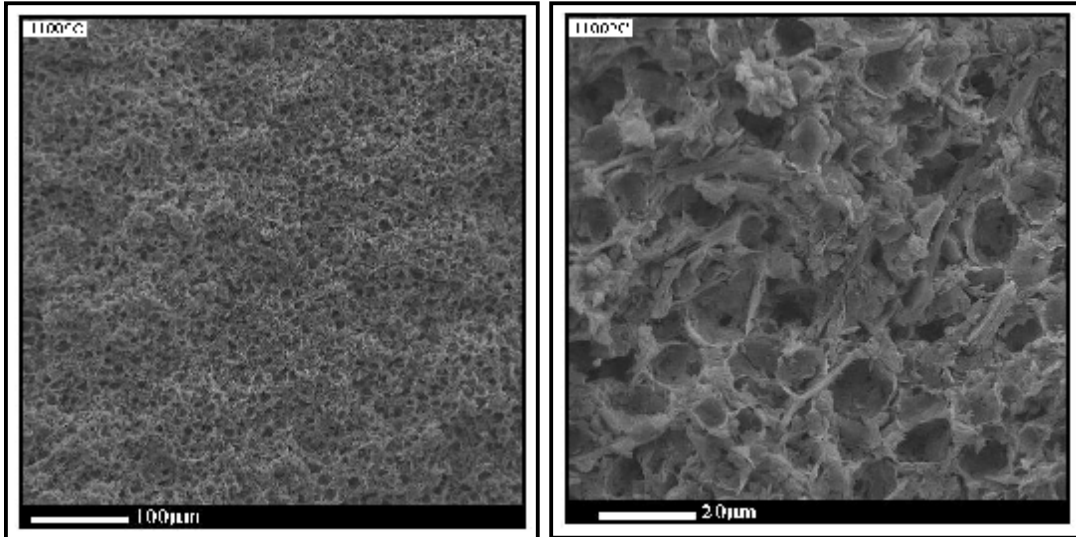
الشكل IV-30: تغير نمط توزيع الفراغات مع تغير درجة الحرارة في

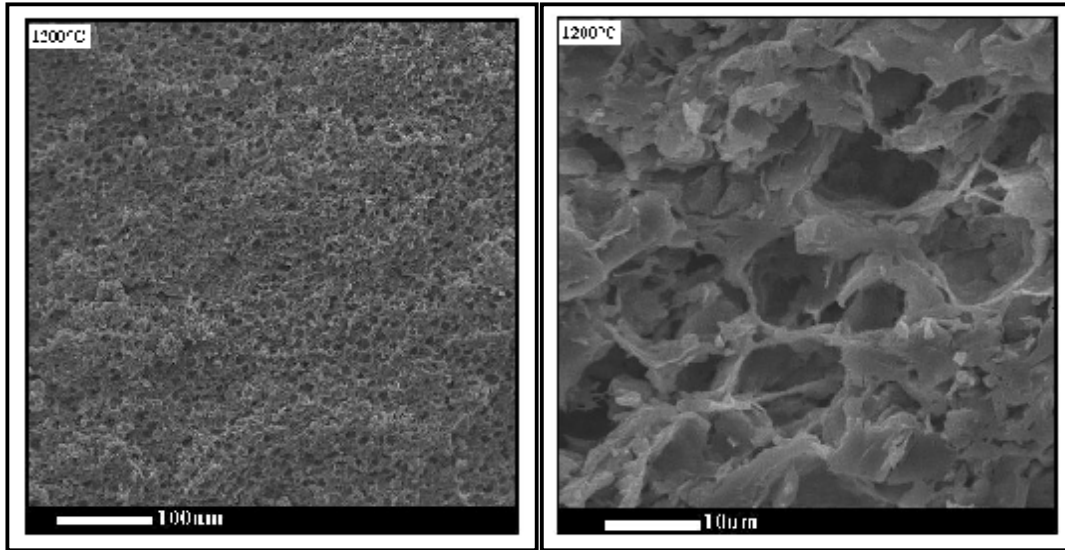


الشكل IV-31: تغير نسبة حجم الزئبق الممتص من قبل العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة بدلالة قطر الفراغات.

#### IV.3.6. البنية المجهرية لعينات الكاولان +20% وزنا من النشا

دراسة البنية المجهرية أظهرت وجود تشابه كبير بين مختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة حيث لم نسجل تغيرات كبيرة، وهذا تأكيد للنتائج السابقة حيث كانت أبعاد الفراغات وكذلك توزيعها نفسه تقريبا عند مختلف درجات الحرارة. سطح ومقطع مختلف العينات يبدو متجانسا بشكل كبير وخال من العيوب من ناحية توزيع الفراغات حبيبات المادة تبدو ذات حجم متقارب غياب الفراغات الكبيرة و العيوب المجهرية الشكل IV-32.





الشكل IV-32: صور مجهرية لمقاطع في مجموعة من العينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

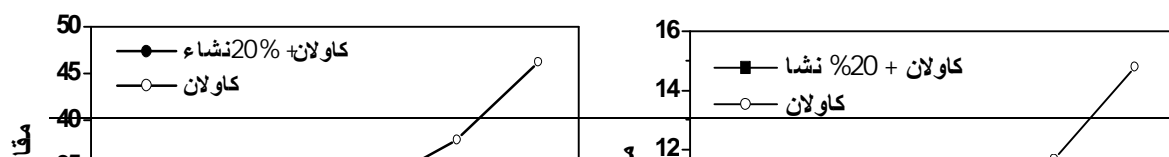
#### IV.6.3. الخصائص الميكانيكية

تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار اثني ذو ثلاثة نقاط حيث استخدمت لهذا الغرض عينات لها شكل متوازي المستطيلات. وقد تم قياس مقاومة اثني عند حد الانكسار معامل يونغ. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-7 وممثلة في الشكلين IV-33 و IV-34.

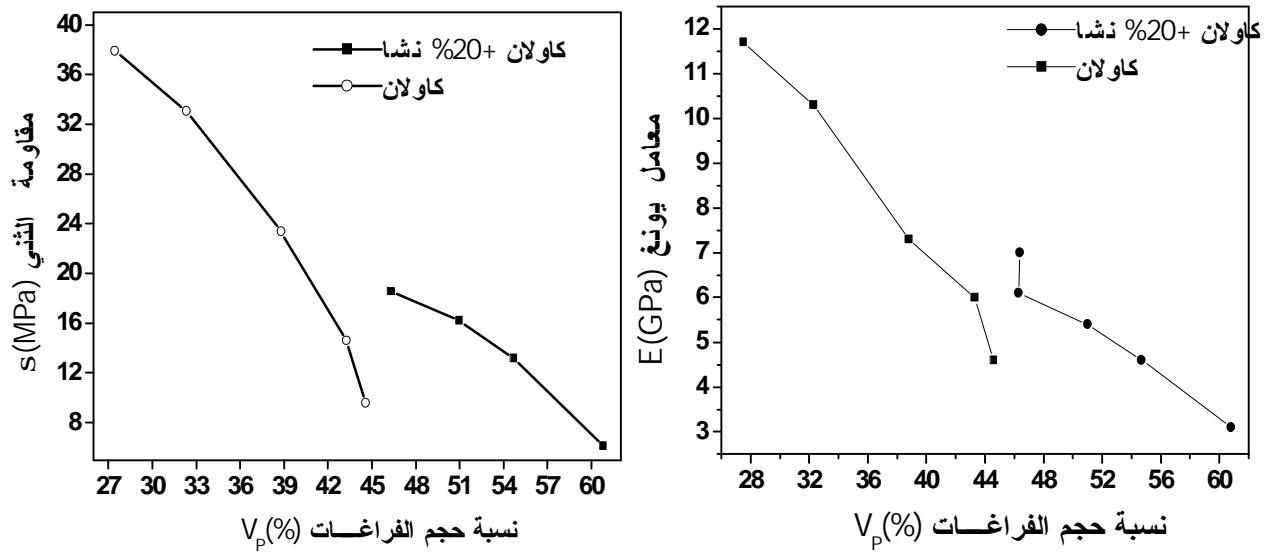
الجدول IV-7 نتائج تأثير درجة الحرارة على الخواص الميكانيكية للعينات.

معامل يونغ E(GPa)	إجهاد الثني $\sigma_f$ (MPa)	نسبة حجم الفراغات $V_p$ (%)	درجة حرارة المعالجة T(°C)	التركيب
4.6	10	44.6	1000	كاولان
6.0	15	43.3	1050	
7.3	23	38.8	1100	
10.3	33	32.3	1150	
11.7	38	27.5	1200	
14.8	46	-	1250	
3.1	6	60.8	1050	كاولان + 20% نشا
4.6	13	54.7	1100	
5.4	16	51.0	1150	
6.1	19	46.3	1200	
7	25	46.4	1250	

الملاحظة الأولى التي نسجلها هي تزايد مقاومة الثني و معامل يونغ مع تزايد درجة الحرارة وهذا يدل على تحسن الخصائص الميكانيكية للعينات. الملاحظة الثانية هي أن الخصائص الميكانيكية لعينات الكاولان دون إضافات أحسن منها في عينات الكاولان مع الإضافات. الملاحظة الأولى يمكن تفسيرها بالاستعانة بالشكل IV-34 الذي يمثل تغير معامل يونغ ومقاومة الثني بدلالة نسبة الفراغات في العينات. أين يظهر بوضوح تحسن الخصائص الميكانيكية مع نقصان نسبة الفراغات في العينات والتي تنخفض مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة. الملاحظة الثانية نفسرها كذلك على أساس نسبة الفراغات، فالنسبة الحجمية للفراغات في عينات الكاولان أقل منها في عينات الكاولان مع الإضافات. فوجود الفراغات يضعف الخصائص الميكانيكية للعينات.



الشكل IV-33: تغير مقاومة النثي ومعامل يونغ مع تغير درجة الحرارة.



الشكل IV-34: تأثير النسبة الحجمية الفراغات في قيم كل من مقاومة النثي ومعامل.

## القسم الرابع

دراسة المساند المحضرة من الكاولان ( F2 )

المعالجة عند  $900^{\circ}\text{C}$

---

#### 4.IV. دراسة المساند المحضرة من الكاولان (F2) المكلسنة عند 900°C

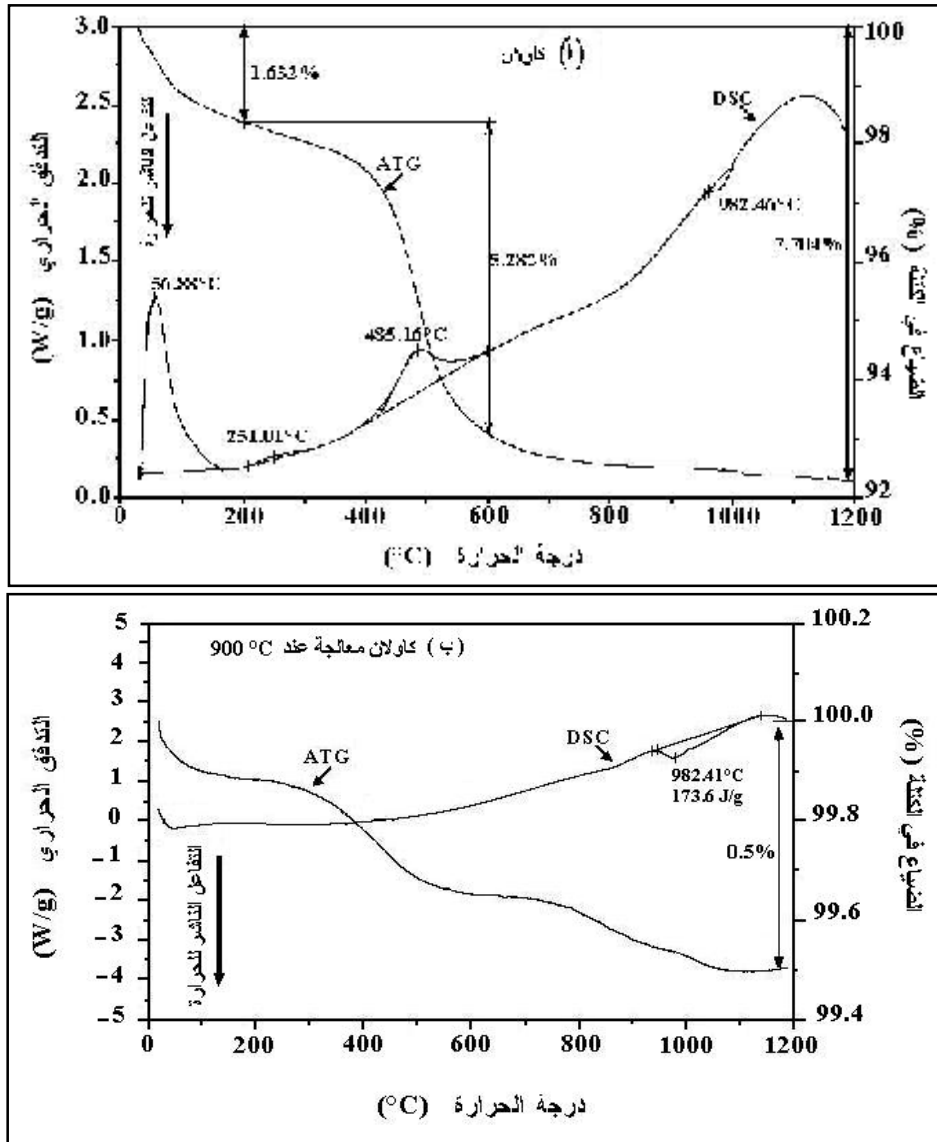
تتطرق في هذا الجزء لدراسة المساند المحضرة حسب الطرق المشار إليها في الفصل الثالث

(الشكل III-17) وهذا باستخدام مادة الكاولان (F2) تمت معالجتها عند الدرجة 900°C.

##### 1.4.IV. التحليل الحراري لمسحوق الكاولان المعالج عند 900°C

بعد المعالجة الحرارية للكاولان عند 900°C أجرينا عليها التحليل الحراري الكتلتي (TGA) والتفاضلي الكالومتري (DSC). الشكل IV-35 يوضح لنا نتائج التحليل المحصل عليها لكل من الكاولان (الخام) والكاولان المكلسنة عند 900°C، كما يظهر من منحنى التحليل الحراري الكتلتي (الشكل ب) فالضياع الكلي للكتلة في المجال 25°C حتى 1200°C يقدر بحوالي 0.5% وهي نسبة ضعيفة (يمكن اعتبارها مهملة) مقارنة بعينات الكاولان غير المعالجة وتمثل هذه النسبة ماء الرطوبة. على منحنى التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري وعند مقارنته بنفس المنحنى التابع لمادة الكاولان غير المعالجة نسجل اختفاء التفاعلات الثلاثة الحاصلة عند درجات الحرارة 65°C و 284°C و 480°C وهذا شئ متوقع لأنه خلال المعالجة الحرارية للكاولان عند 900°C تم التخلص من الماء والمواد العضوية الموجودة في الكاولان. التفاعل الوحيد المتبقي هو التفاعل الناشئ للحرارة والذي تقع قمته في حدود 982°C و هو يعود إلى بداية تشكل الميليت [44].





الشكل IV-35: التحليل الحراري الكتلتي (ATG) والتفاضلي (DSC) لعينتي

أ- كاولان ، ب- كاولان معالجة عند 900°C.

#### IV.2.4. حساب النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها

بعد المعالجة الحرارية تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها ( $D$ ) في كل

عينة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimétre a mercure). النتائج المحصل

عليها مدونة في الجدول أدناه.

الجدول IV-8 نتائج تأثير درجة الحرارة في خواص العينات.

نمط توزيع الفراغات	متوسط بعد الفراغات D( $\mu\text{m}$ )	نسبة الفراغات V <sub>P</sub> (%)	درجة حرارة المعالجة ( $^{\circ}\text{C}$ )	الطريقة المتبعة وشكل العينات
ت-ثن	2.57	62.2	1100	- الاستخراج - أنبوبية الشكل
ت-ثن	4.04	52.2	1200	
ت-ثن	4.15	50.9	1250	
ت-ثن	3.04	28.3	1300	

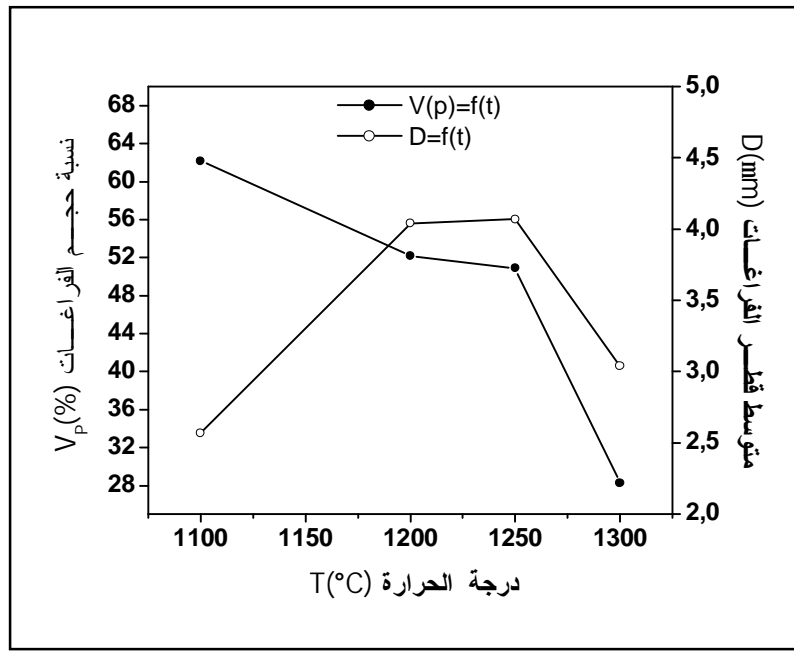
#### IV.3.4. دراسة خصائص الفراغات

##### 2- نسبتها وأبعادها

كما يوضحه الشكل IV-36 فنسبة حجم الفراغ تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يعني زوال الفراغات و تكثف المادة، حيث نسجل بين درجتي الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$  انخفاضا في نسبة حجم الفراغ يقدر ب 11% يليه تغير محسوس تقدر نسبته ب 20% بين درجتي الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  حيث انخفضت نسبة الفراغ من 52% إلى 28%.

في مقابل انخفاض نسبة الفراغات نسجل زيادة في متوسط قطر الفراغات فمع ارتفاع درجة الحرارة تبدأ المادة في التكثف حيث يزول جزء من الفراغات صغيرة الحجم وجزء آخر يتجمع ليشكل فراغات ذات حجم اكبر لكن عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  نسجل انخفاضا في قيمة متوسط قطر الفراغات وهذا قد يرجع إلى تكثف المادة وزوال جزء كبير من الفراغات.

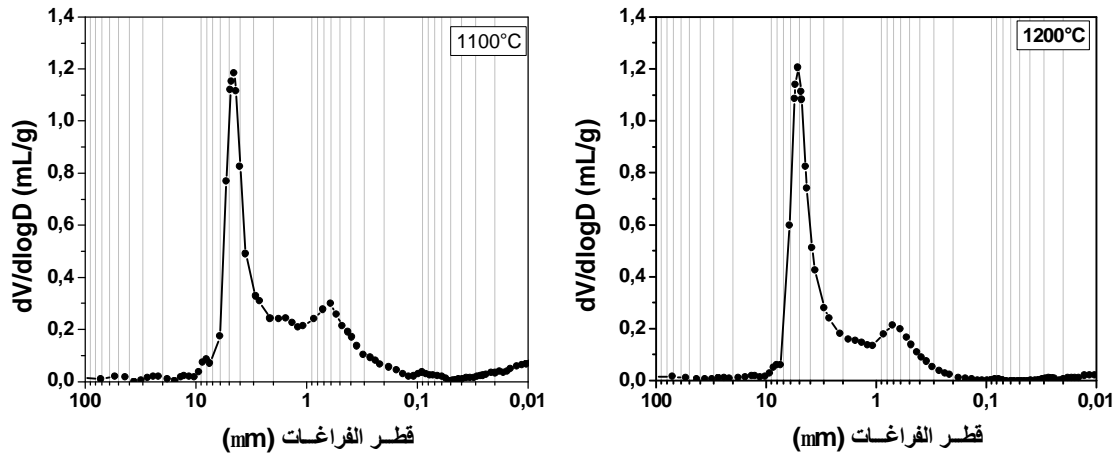
الملاحظة العامة التي نسجلها هنا هي النسبة الجيدة لحجم الفراغات وهذا عند درجات الحرارة الأقل من  $1250^{\circ}\text{C}$  والتي تتراوح في حدود 50%. وكذلك نسجل قيم مقبول لمتوسط قطر الفراغات التي تقدر ب  $4\mu\text{m}$ .

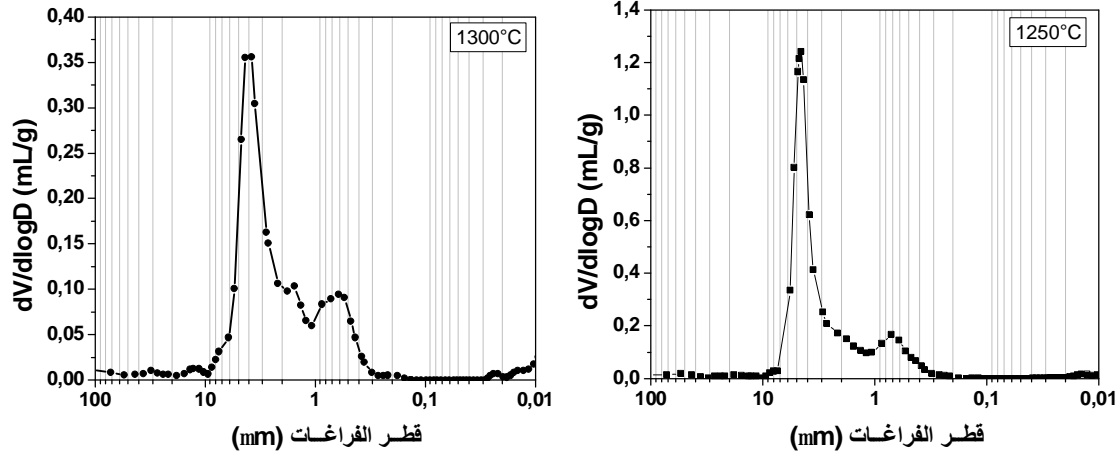


الشكل IV-36: تأثير درجة الحرارة في نسبة حجم الفراغات ومتوسط قطرها.

## 2 - نمط توزيع الفراغات في العينات

نمط توزيع الفراغات في العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة ممثل في الشكل IV-37 حيث نسجل تقريبا نفس نمط التوزيع في مختلف العينات، هذا من جهة من ناحية أخرى نمط التوزيع يمكن القول عنه أنه ثنائي حيث يمتد مجال توزيع الفراغات الكلي تقريبا من 0.1 إلى 10 $\mu$ m، هذا المجال وكما يظهر على المنحنيات يمكن تقسيمه إلى مجالين. المجال الأول يمتد تقريبا من 0.1 إلى 2 $\mu$ m والمجال الثاني والذي يتوزع فيه القسم الأكبر من الفراغات يمتد تقريبا من 2 إلى 10 $\mu$ m.





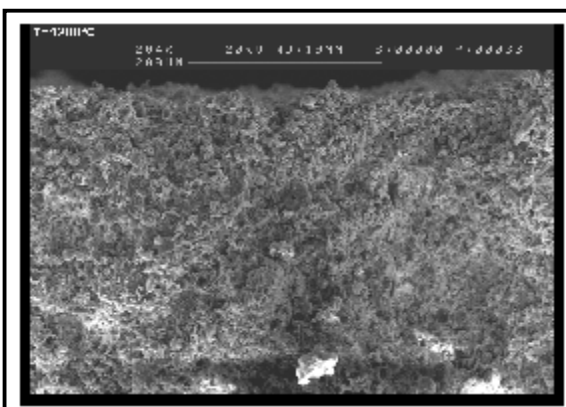
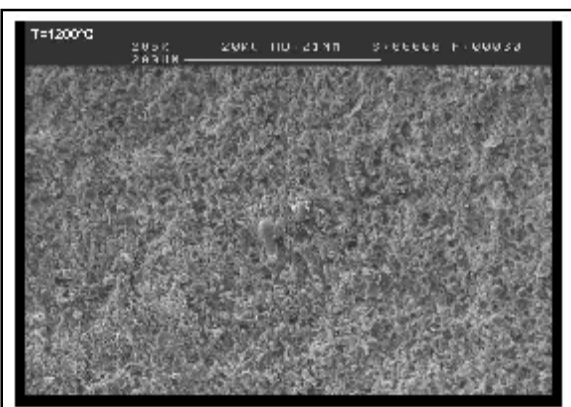
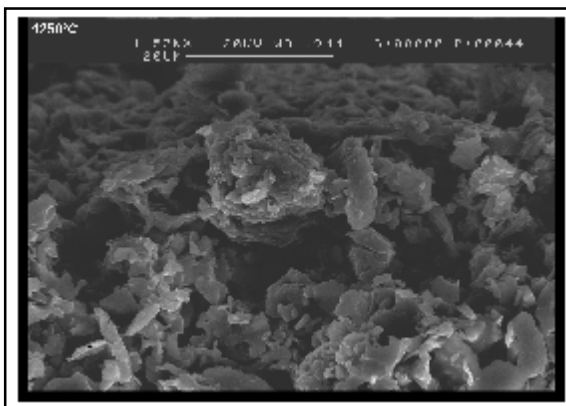
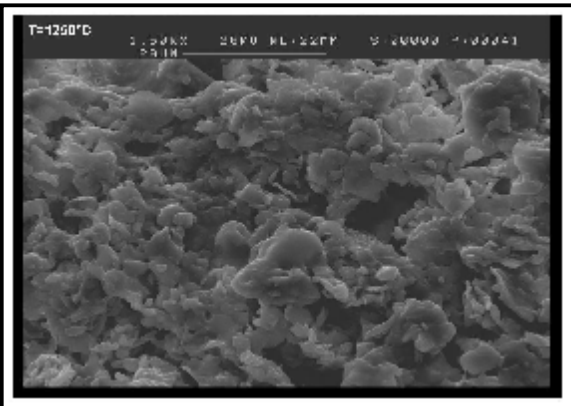
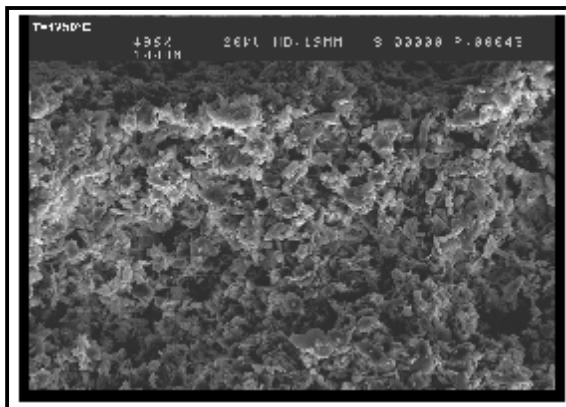
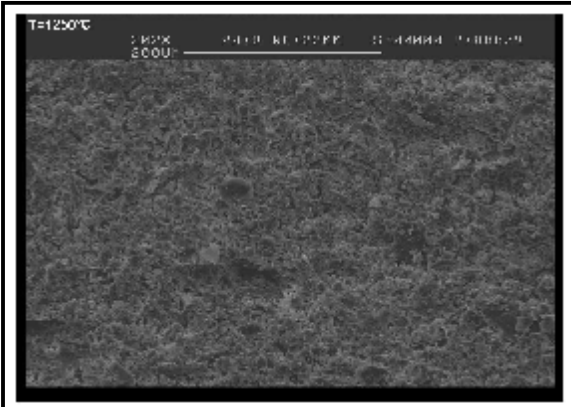
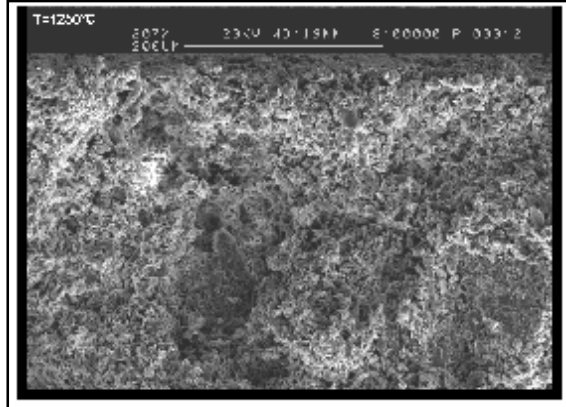
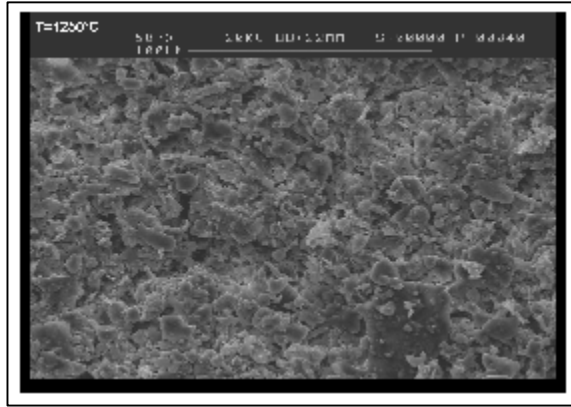
الشكل IV-37: تغير نمط توزيع الفراغات مع تغير درجة الحرارة في عينات الكاولان.

#### IV.4.4. البنية المجهرية

دراسة البنية المجهرية (الشكل IV-38) أظهرت وجود تشابه كبير بين مختلف العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة حيث لم نسجل تغيرات كبيرة، وهذا تأكيد للنتائج السابقة حيث كانت أبعاد الفراغات وكذلك نمط توزيعها نفسه تقريبا عند مختلف درجات الحرارة. سطح ومقطع مختلف العينات يبدو متجانسا بشكل كبير من ناحية توزيع الفراغات كما يخلو من العيوب المجهرية والفراغات الكبيرة الحجم وهو شيء ايجابي لأنه يتحكم في سمك وتجانس (الشريحة) التي ستوضع على هذا السطح [44،51،80].

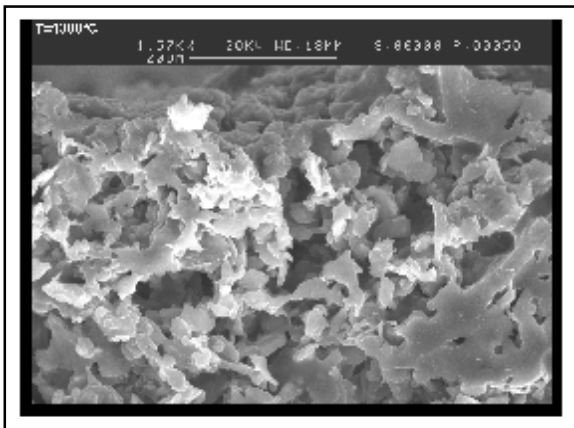
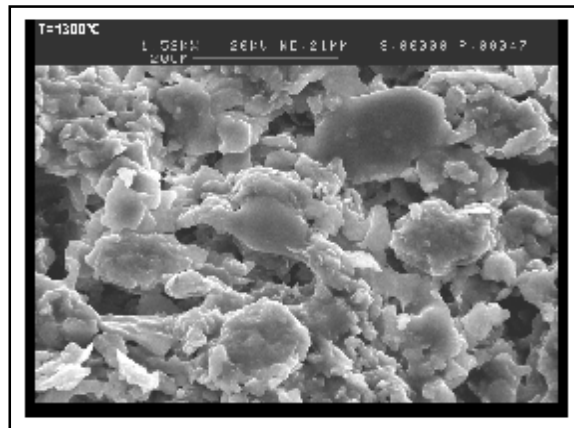
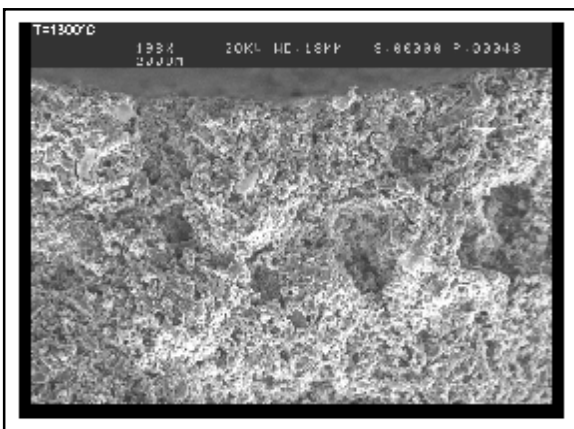
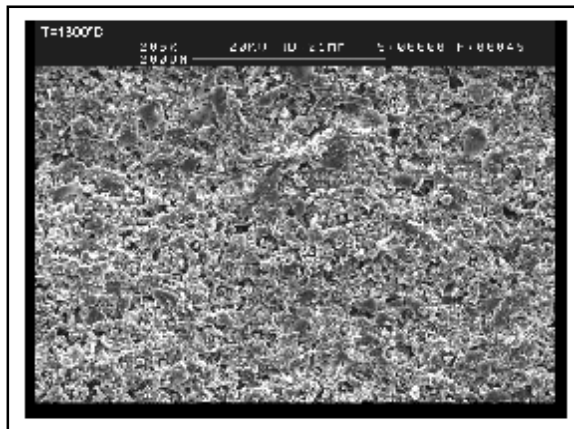
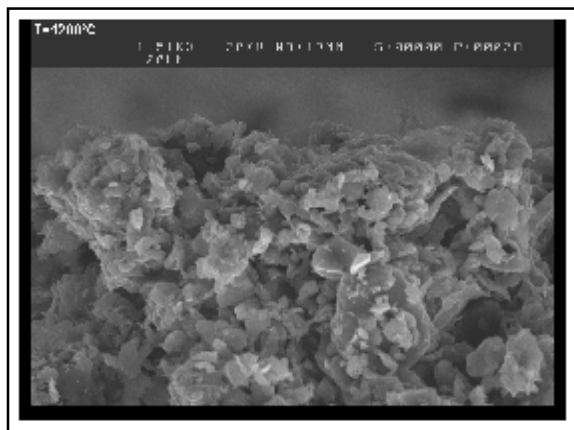
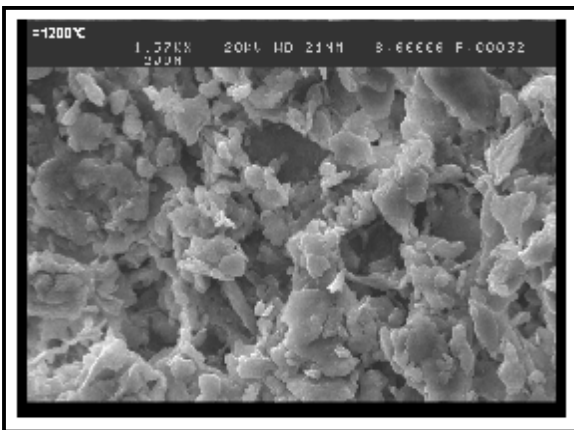
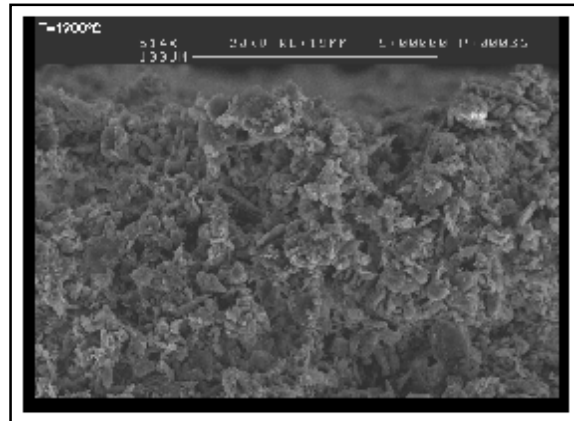
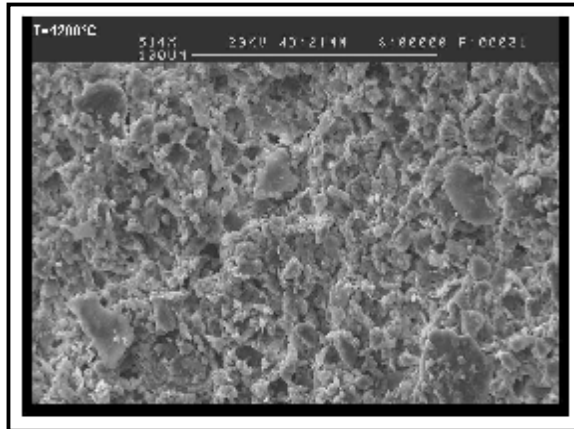
منظر عام للسطح

منظر عام للمقطع



منظر عام للسطح

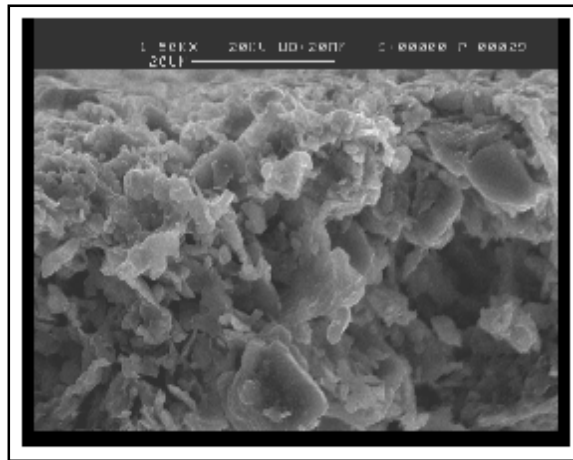
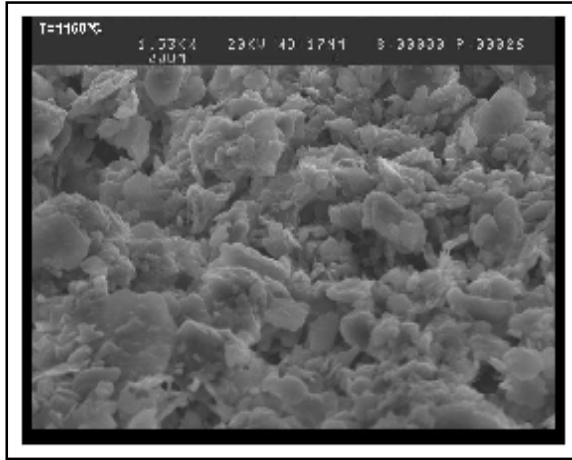
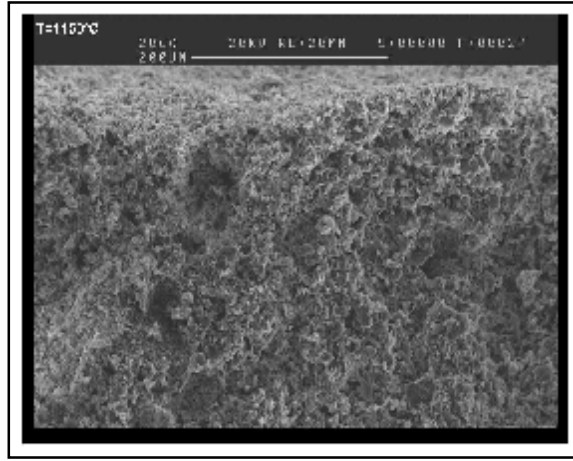
منظر عام للمقطع



## منظر عام للسطح



## منظر عام للمقطع



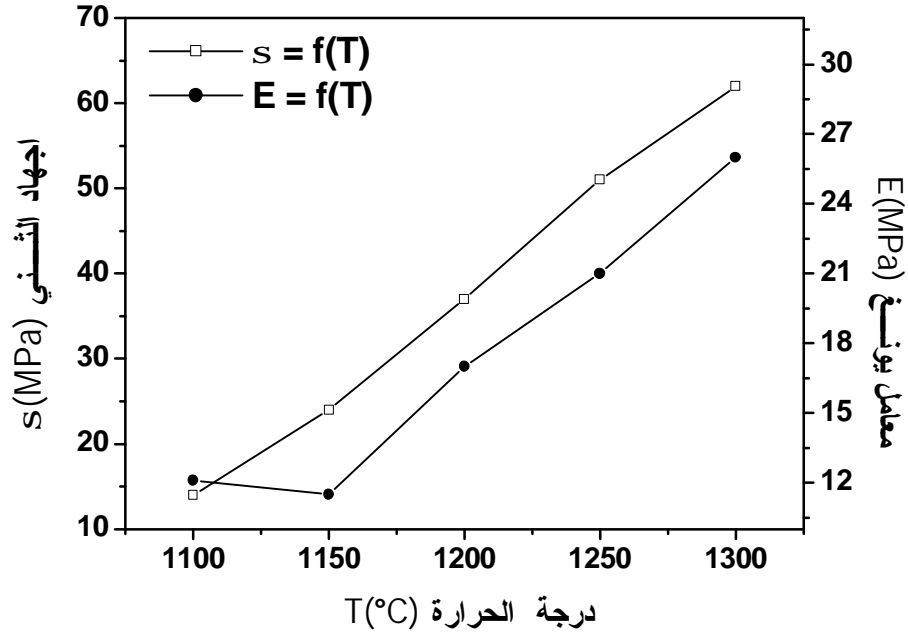
الشكل IV-38: صور مجهرية لأسطح و مقاطع في عينات أنبوبية الشكل محضرة بالطريقة الاستخراج والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

## IV.5.4. الخصائص الميكانيكية

تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الثني ذو ثلاثة نقاط حيث استخدمت لهذا الغرض عينات لها شكل متوازي المستطيلات. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV-8 وممثلة في الشكل IV-39. أين تم تمثيل تغير إجهاد الثني ومعامل يونغ مع تغير درجة الحرارة حيث نسجل تزايد مستمر في قيم إجهاد الثني ومعامل يونغ مع ازدياد درجة الحرارة. كما رأينا فنسبة حجم الفراغات في العينات تتخفض مع تزايد درجة الحرارة أي أن المادة تتكثف بارتفاع هذه الأخيرة وهذا ما ساعد على تحسن خواصها الميكانيكية.

الجدول IV-8 نتائج تأثير درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية للعينات.

معامل يونغ E(GPa)	إجهاد الشني $\sigma_f$ (MPa)	نسبة حجم الفراغات $V_p$ (%)	درجة حرارة المعالجة (°C)	طريقة التحضير و شكل العينات
12.1	14	62.2	1100	- التصفیح - مساند مستوية
11.5	24	52.2	1150	
17	37	50.9	1200	
21	51	28.3	1250	
26	62	-	1300	



الشكل IV-39: تغير مقاومة الشني ومعامل يونغ مع تغير درجة الحرارة.



## الفصل الخامس: دراسة الشرائح

أ- شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية

**(microfiltration)**

---

## 1.V . دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية (microfiltration)

نتطرق في هذا الجزء لدراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية المحضرة من مادة الكاولان (F2). والتي تم وضعها على مساند محضرة كذلك من المادة نفسها أي الكاولان (F2). العينات المحضرة يمكن اعتبارها كمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية، كما يمكن اعتبارها كذلك كحوامل يمكن أن توضع عليها شريحة أو شرائح أخرى لها مسامات اقل دقة، أي شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration.

شرائح الكاولان تم تحضيرها حسب الطريقة الموصوفة في الفصل الثالث (الشكل III-18) وهذا باستخدام تقنية الامتزاز حيث تعد قوى الامتزاز السطحي هي القوى المؤثرة في عملية وضع المادة على سطح الحامل. سمك الشريحة يتوقف على عدة عوامل نذكر منها نسبة و أبعاد الفراغات بالحامل و نفاذيته وكذلك نسبة الكاولان في المحلول المعلق لزوجته ومدة عملية وضع الشريحة... الخ.

### 1.1.V . اختيار الحامل

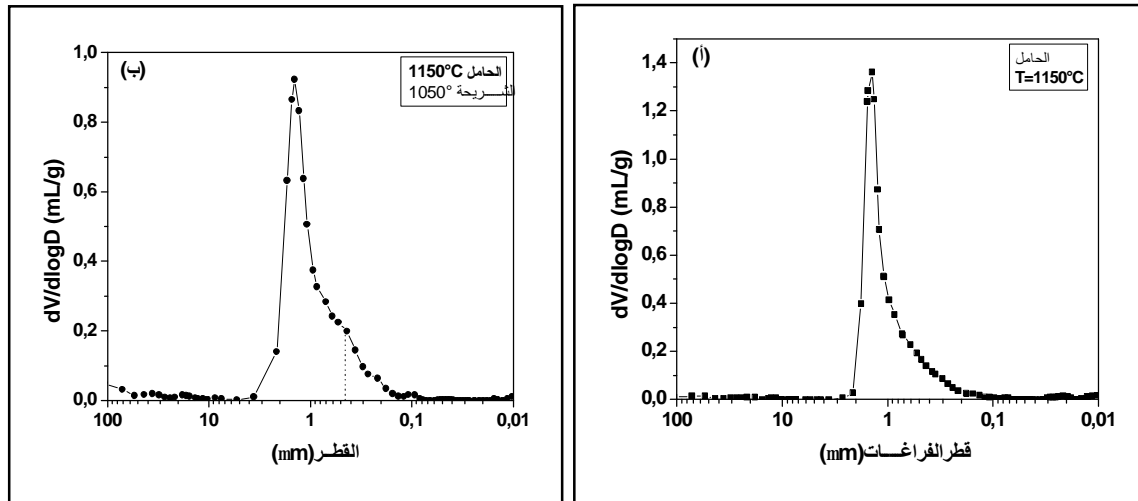
كما سبقت الإشارة إليه فالشريحة منفردة لا يمكنها أن تتحمل فرق الضغط المطبق عليها وكذلك الإجهادات الخارجية خلال عملية الترشيح لذلك فهي توضع على حامل. اختيار حامل بعينه للتطبيق يتوقف على خواص هذا الأخير والتي نذكر منها نسبة الفراغات وأبعادها وكذلك خواصه الميكانيكية. وعلى هذا الأساس فقد وقع اختيارنا على الحوامل المذكورة في الجدول 1-V أدناه والمحضرة بطريقة الاستخراج (حوامل ذات شكل أنبوبي) مع الإشارة أن الحامل المعالج 1150 يتحمل ضغطا يفوق 15Par.

**الجدول 1-V خصائص المساند (الحوامل) المستخدمة.**

إجهاد الشبي $\sigma_f$ (MPa)	متوسط بعد الفراغات D( $\mu$ m)	نسبة الفراغات V <sub>P</sub> (%)	درجة حرارة المعالجة (°C)	الطريقة التحضير وشكل الحامل
6.12	0.9	60.8	1050	- الاستخراج - أنبوب
16.2	1.29	50.98	1150	
18.57	1.44	46.3	1200	

### 2.1.V. تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة

بعد تحضير الشريحة و معالجها حراريا تم حساب النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها ( $D$ ) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimètre à mercure). يوضح الشكل 1-V أ- منحنى توزيع الفراغات لحامل محضر بطريقة الاستخراج و معالج عند الدرجة  $1150^{\circ}\text{C}$  وعلى الشكل ب- مثل منحنى توزيع الفراغات للحامل بعد ما وضعت عليه الشريحة وتمت معالجتها عند الدرجة  $1050^{\circ}\text{C}$ . من الشكلين يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الشريحة بحوالي  $0.5\mu\text{m}$ .



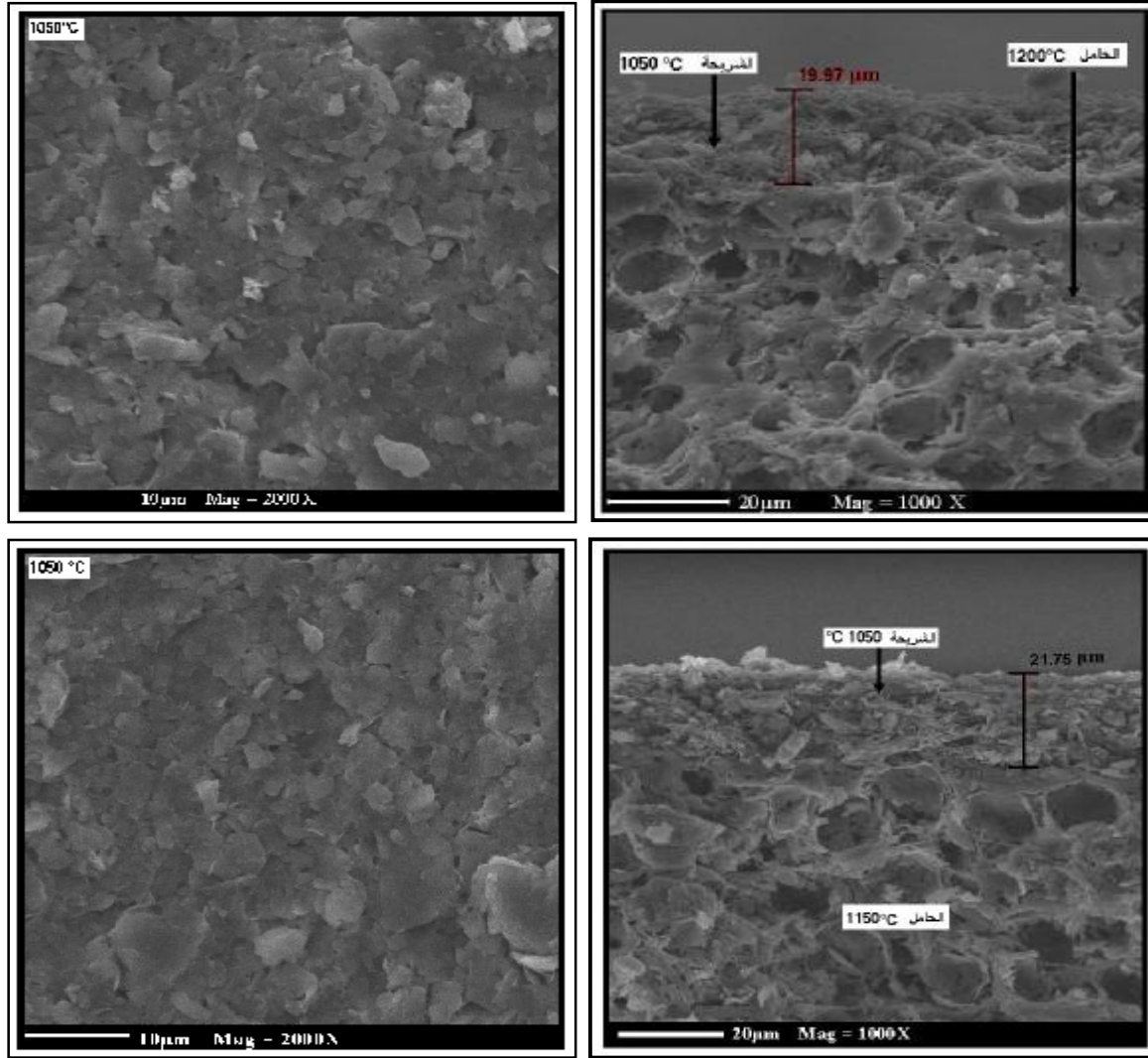
الشكل 1-V : منحنى توزيع الفراغات في أ-الحامل، ب- الحامل + الشريحة.

### 3.1.V. البنية المجهرية

بعد تحضير الشرائح تمت ملاحظتها تحت المجهر. يوضح الشكل 2-V مظهر عام لسطح الشرائح ومقاطع في الشريحة و حاملها معا. صور المجهر الالكتروني تعطينا فكرة عن التجانس الكبير في سطح العينات وخلوها من العيوب. حيث يخلو السطح من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة و العيوب المجهرية. مقاطع العينات تظهر لنا كذلك وجود تجانس بينها كما تعطينا فكرة عن سمك الشرائح المحضرة الذي قدر بحوالي  $20\mu\text{m}$ .

## سطح الشريحة

## مقطع في الحامل والشريحة

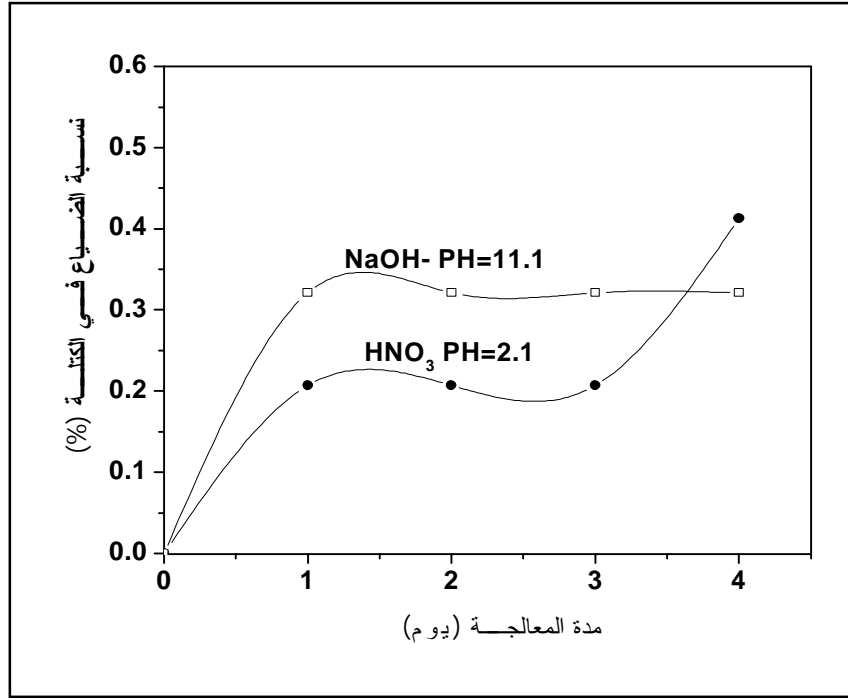


الشكل V-2: صور بالمجهر الالكتروني للعينات المحضرة.

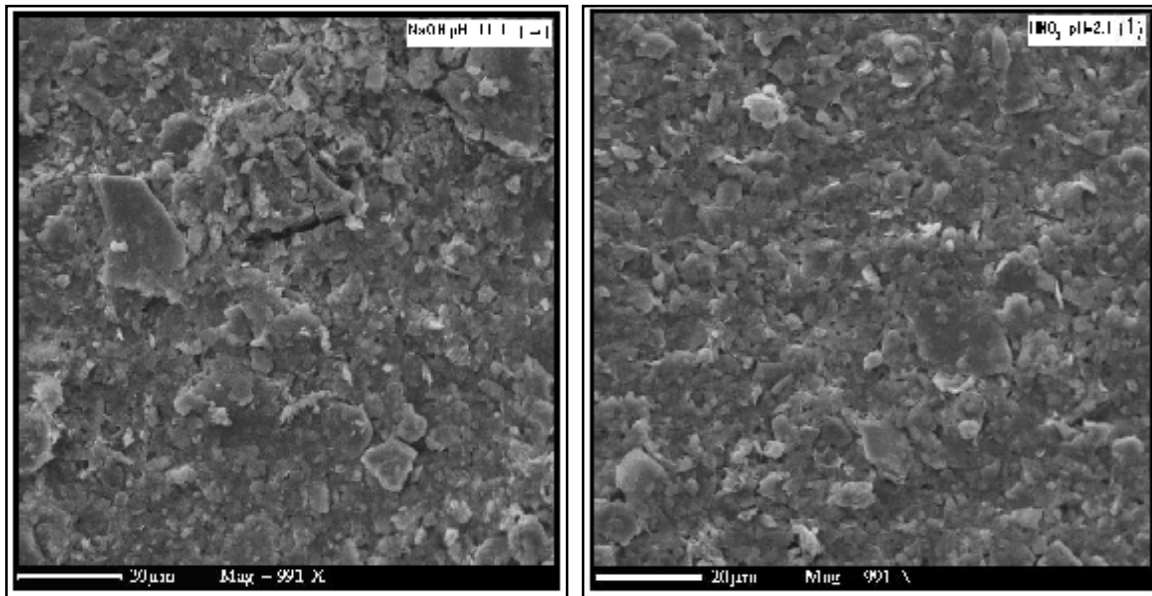
## 4.1.V. الاستقرار الكيميائي

اختبار الاستقرار الكيميائي تم إجرائه على عينات معالجة عند  $1050^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة. حيث وضعت مجموعة من العينات في محلول حامضي وهو حمض النترريك  $\text{HNO}_3$  درجة حموضته  $\text{pH}=2.1$  و عينات أخرى في محلول قاعدي  $\text{NaOH}$  له  $\text{pH}=11.1$ . العينات وضعت في درجة حرارة  $80^{\circ}\text{C}$ . التغيرات الحاصلة في العينات تمت دراستها بقياس الضياع في الكتلة وكذلك ملاحظة التغيرات بالمجهر الالكتروني، على الشكل V-3 تم تمثيل تغيرات الوزن مع مرور الزمن وفي الشكل V-4 صورتين توضحان البنية المجهرية للعينات.

الشكل 3-V يبين بوضوح عدم وجود أي ضياع في الكتلة بعد 4 أيام من المعالجة حيث لم تتجاوز نسبة الضياع في الكتلة 0.5%. كما توضح صور المجهر الإلكتروني عدم وجود أي تآكل هذه النتائج تبين الاستقرار الكيميائي الجيد للعينات ومقاومتها للأوساط الحمضية والقاعدية وهذه إحدى الميزات الأساسية للشرائح المحضرة من مواد خزفية [82،81] مقارنة بالشرائح المحضرة من مواد عضوية.



الشكل 3-V : الضياع النسبي في الكتلة لعينات تمت معالجتها كيميائياً.



الشكل 4-V: صور بالمجهر الإلكتروني لعينات تمت معالجتها كيميائياً.

## 5.1.V. اختبار النفاذية

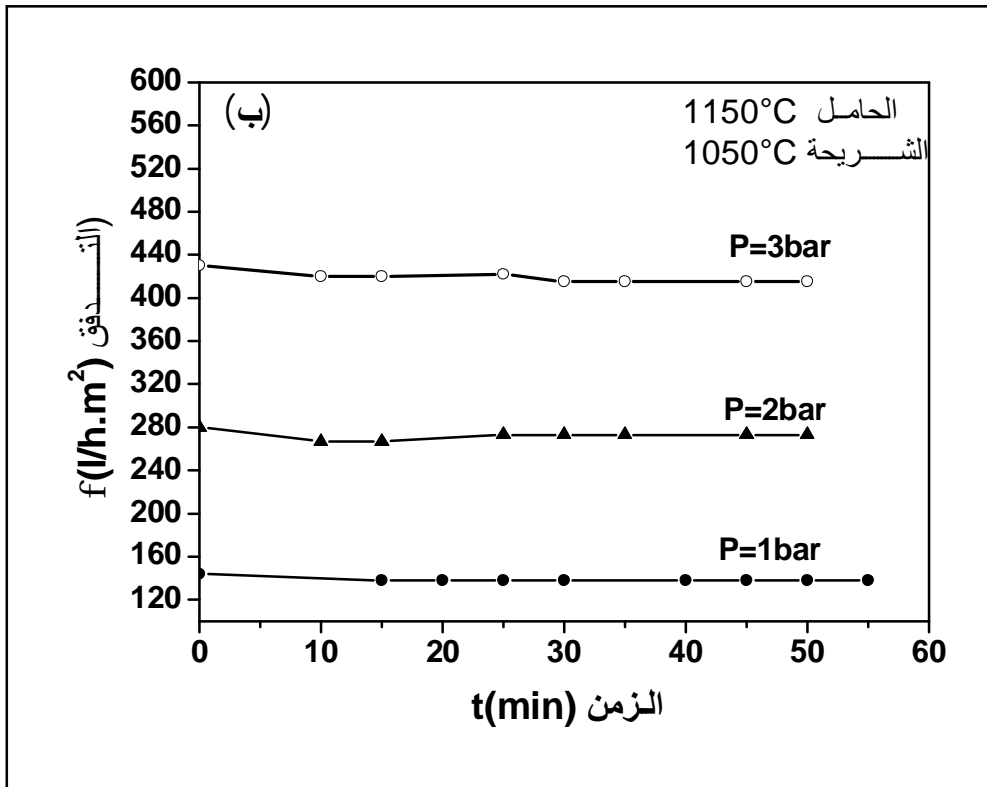
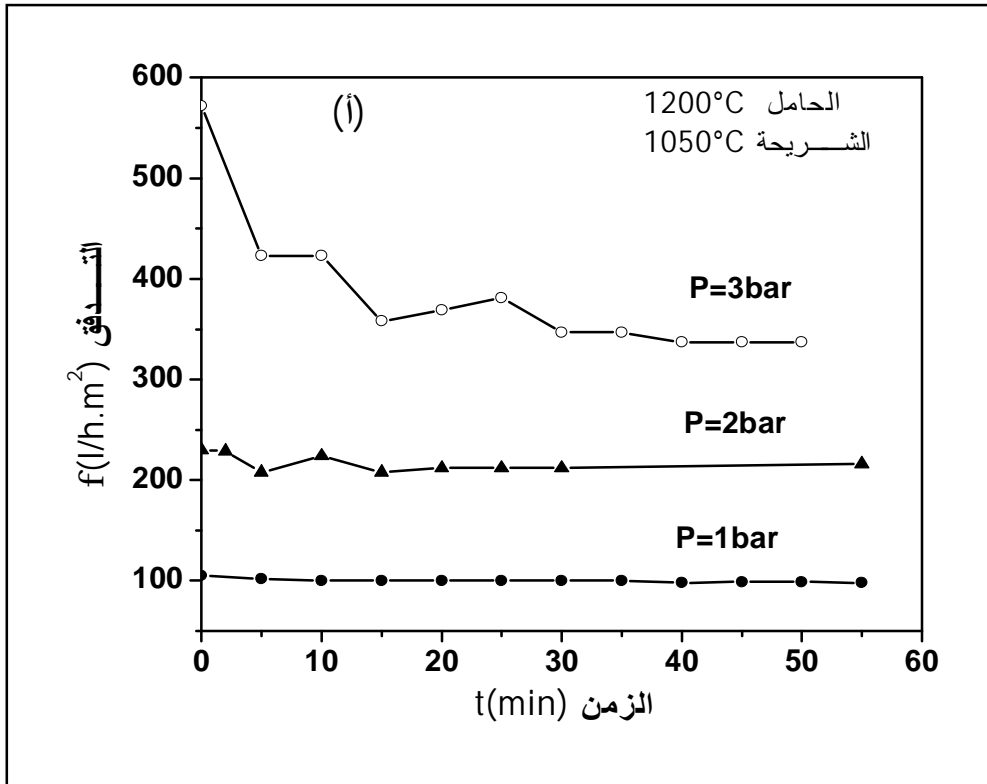
الهدف من الجريان المماسي هو تجنب التراكم المستمر على سطح الشريحة للعناصر التي تم إيقافها لذلك تم إجراء اختبار النفاذية على عينات لها شكل أنبوب بذل العينات المستوية. من جهة أخرى فقد قدر متوسط قطر الفراغات في الشرائح المحضرة باستعمال الكاولان F2 بحوالي  $0.5\mu\text{m}$  وهو يوافق مجال التنقية الميكرونية التي يمتد نطاقها من  $0.1\mu\text{m}$  إلى  $10\mu\text{m}$ . الشرائح الموضوعه على أنابيب طولها 15Cm والمحضرة حسب الطرق المشار إليها سابقا تمت دراستها بإجراء اختبار النفاذية.

## قياس النفاذية

قبل إجراء القياسات يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24h وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن [64-66]. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر مقاوميته تقدر ب 18Mohms

## 1- تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط

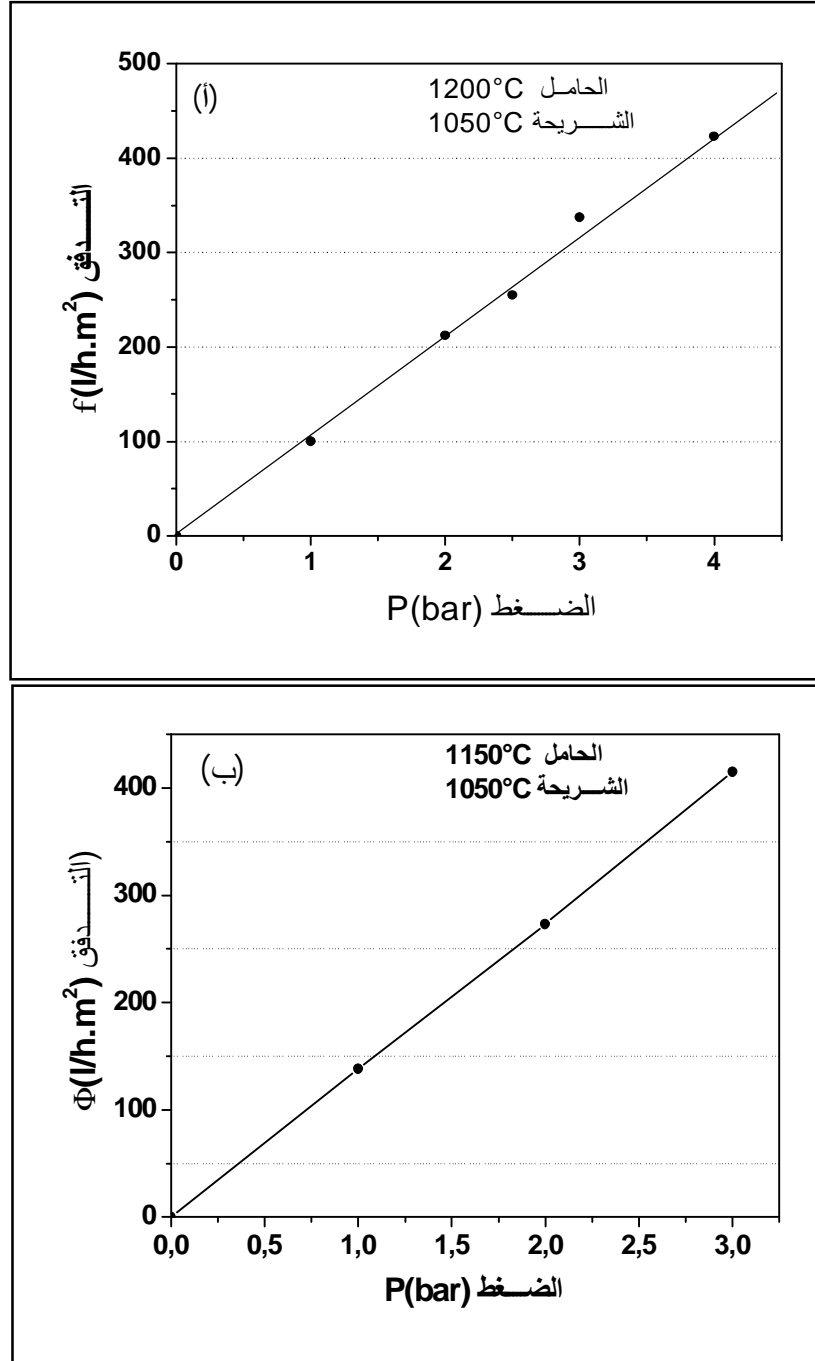
يبين الشكل V-4 تغير التدفق مع مرور الزمن ومن أجل قيم مختلفة للضغط المطبق. أول ملاحظة نسجلها هو التغير المألوف للتدفق مع مرور الزمن حيث يتناقص خلال الفترات الأولى للاختبار ثم يستقر في حدود قيمة معينة. كما نسجل كذلك ازدياد قيم التدفق مع زيادة قيمة الضغط المطبق [64-66]. بالنسبة للمرشح ( $T=1150^{\circ}\text{C}, V_p=51\%$ ) نسجل قيم للتدفق في حدود  $140 \text{ l/h.m}^2$ . هذه القيمة ترتفع إلى  $280 \text{ l/h.m}^2$  من أجل ضغط قدره  $P=2\text{bar}$  لتبلغ  $420 \text{ l/h.m}^2$  من أجل  $P=3\text{bar}$  قيم التدفق هذه تعتبر منخفضة نفس الملاحظة نسجلها بالنسبة للمرشح الثاني ( $T=1200^{\circ}\text{C}, V_p=46\%$ ) حيث بلغت قيمة التدفق  $105 \text{ l/h.m}^2$  من أجل ضغط مطبق يقدر ب  $P=1\text{bar}$  و نسجل التدفق  $112 \text{ l/h.m}^2$  من أجل  $P=2\text{bar}$  و  $120 \text{ l/h.m}^2$  من أجل الضغط  $P=3\text{bar}$ . لكن الشيء غير المتوقع هنا هو قيمة النفاذية التي تعتبر منخفضة إذا ما قورنت بأحسن مرشحات التنقية الميكرونية التي تتراوح نفاذيتها في حدود  $900 \text{ l/h.m}^2$  [66] فلبوغ هذه القيمة يجب علينا تطبيق ضغط يقدر بحوالي 5 أو 6bar.



الشكل V-4: تغيير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق في نوعين من المرشحات  
أ - الحامل (1200°C) ، ب- الحامل (1150°C).

## 2- حساب معامل النفاذية K

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. هذا الاختبار تم إجراءه على مرشحين، المرشح الأول ( $T=1150^{\circ}\text{C}, V_p=51\%$ ) و المرشح الثاني ( $T=1200^{\circ}\text{C}, V_p=46\%$ ) حيث  $T$  تمثل درجة الحرارة التي تمت فيها معالجة حامل الشريحة و  $V_p$  هي النسبة الحجمية للفراغات.



الشكل V-5: تغير التدفق بدلالة الضغط في المرشحين

أ -  $T=1200^{\circ}\text{C}, V_p=46\%$  ، ب -  $T=1150^{\circ}\text{C}, V_p=51\%$



كما يظهر على الشكل V-5 فكل المنحنيين عبارة عن خط مستقيم. ميل هذا المستقيم يمثل قيمة معامل النفاذية. بالنسبة للمرشح  $1150^{\circ}\text{C}$  قدر معامل النفاذية ب  $K=140 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  وبالنسبة للمرشح  $1200^{\circ}\text{C}$  قدر معامل النفاذية ب  $K=105 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  هذه النتيجة تبين انه كلما كانت نسبة الفراغات في المرشح اكبر كلما كان معامل النفاذية اكبر. لكن الشيء غير المتوقع هي القيم المنخفضة لمعامل النفاذية.

### 6.1.V. اختبار الانتقائية

إن الهدف من التنقية المكرونية للمياه هو فصل المواد الصلبة أو العالقة عن السائل [84,83]. للوقوف على مدى فعالية الشرائح المحضرة ومدى قدرتها على إيقاف وتميرير المواد المنحلة تم إجراء هذا الاختبار على المرشح ( $V_p=51\%$ ,  $T_1=1150^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=1050^{\circ}\text{C}$ ) حيث  $T_1$  و  $T_2$  هما درجتا الحرارة التي تمت عندهما معالجة الشريحة والحامل على الترتيب و  $V_p$  هي النسبة الحجمية للفراغات في المرشح.

اختبار الانتقائية تم إجراؤه باستخدام محلول يحتوي على مادة عضوية مذابة تركيزها في السائل يقدر ب  $0.5\text{g/l}$ . المادة المستعملة هي Dextran كتلتها المولية الوزنية تقدر ب  $580.000$ . نسبة توقيف الشريحة للمادة العضوية تم تقديرها باستخدام العلاقة الكلاسيكية:

$$R(\%) = 100(1 - \frac{C_p}{C_f})$$

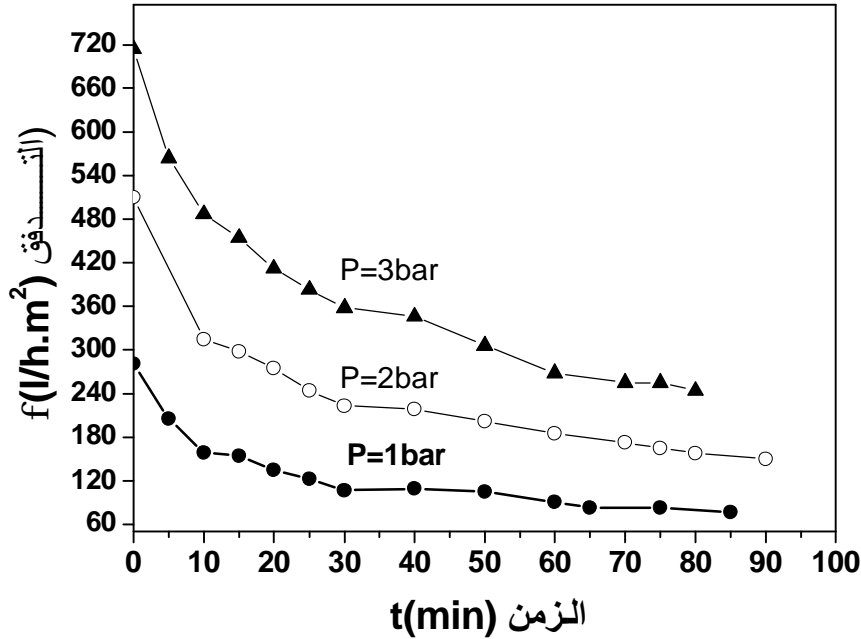
حيث R : يمثل نسبة توقيف الشريحة للمادة العضوية.

$C_p$ : تركيز المادة العضوية في المحلول بعد الترشيح.

$C_f$ : تركيز المادة العضوية قبل الترشيح.

على الشكل V-6 تم تمثيل تغير تدفق المحلول بدلالة الزمن و الضغط المطبق. نسجل على المنحنيات الثلاثة تزايد قيمة التدفق مع زيادة الضغط المطبق كما نسجل كذلك التناقص المستمر للتدفق مع مرور زمن عملية الترشيح وهذا عكس ما سجلناه عند إجراء اختبار النفاذية باستعمال الماء المقطر أين كان التدفق يستقر عند قيمة محددة بعد مدة تتراوح في حدود 15 دقيقة من بدأ عملية الترشيح. هذا التناقص المستمر للتدفق يرجع إلى إيقاف الشريحة لجزيئات المادة العضوية المنحلة في السائل والتي تكون بعض جزيئاتها قد سدت بعض فراغات المرشح.

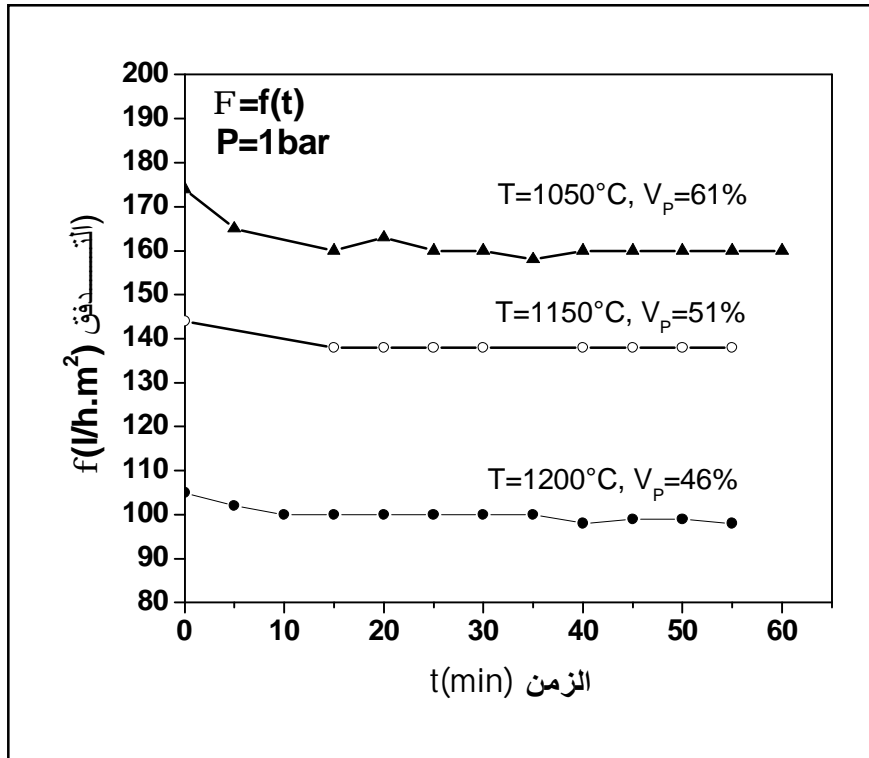
السائل الذي تم ترشيحه تم قياس تركيز المادة العضوية به ( $C_p$ ) باستعمال تقنية كروماتوغرافيا السوائل (liquid chromatography analyses). نسبة الانتقائية المحصل عليها قدرت ب  $R=30\%$  وهي نسبة يمكن القول عنها أنها مقبولة.



الشكل V-6: تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ثلاثة قيم مختلفة للضغط.

### 7.1.V دراسة تأثير النسبة الحجمية للفراغات في قيمة التدفق

للقوف على مدى أهمية النسبة الحجمية للفراغات ومدى تأثيرها في قيمة التدفق تم دراسة تغير النفاذية مع الزمن باستخدام نفس الضغط ( $P=1bar$ ) في ثلاث مرشحات نسبة الفراغات بها مختلفة. وكما يظهر على الشكل V-7 فتأثير نسبة الفراغات في الحامل على قيمة النفاذية واضح فأكبر قيمة للنفاذية بالنسبة للعينات الثلاثة التي تم اختبارها نسجها في المرشح الذي تقدر نسبة حجم الفراغات به  $V_p=61\%$  حيث قدر معدل التدفق ب  $\Phi=160$  l/h.m<sup>2</sup> يليه المرشح الذي تقدر النسبة الحجمية للفراغات به ب  $V_p=51\%$  بمعدل تدفق  $\Phi=140$  l/h.m<sup>2</sup> ثم المرشح  $V_p=46\%$  بتدفق  $\Phi=100$  l/h.m<sup>2</sup>. هذه النتيجة متوقعة وبديهية فمع ازدياد حجم الفراغ تزداد قيمة النفاذية [85] لكن شرط ألا يؤثر ذلك على الخواص الميكانيكية للمرشح.

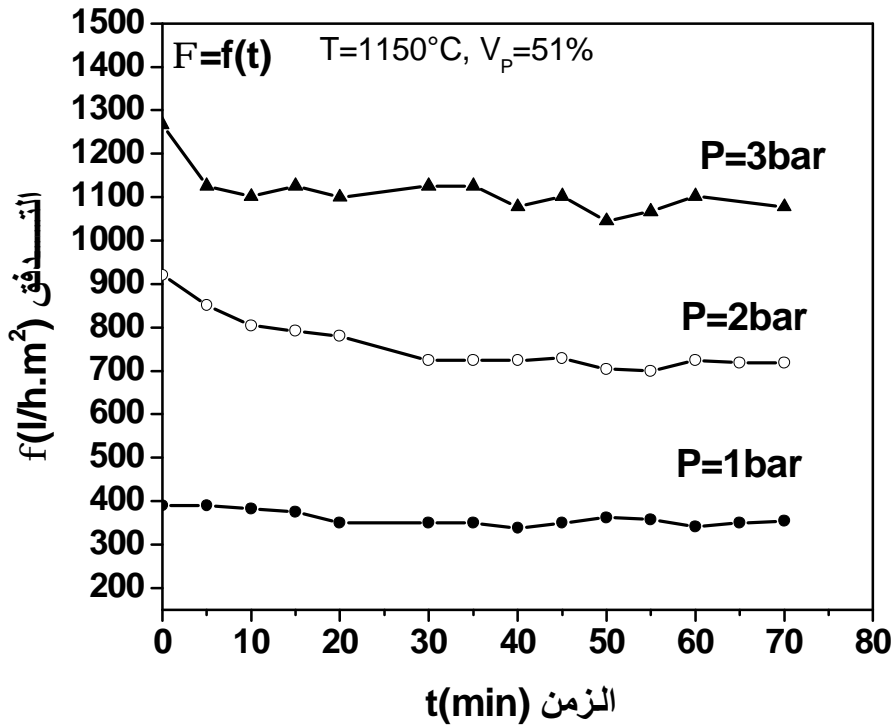


الشكل V-7: تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ثلاثة قيم مختلفة للضغط.

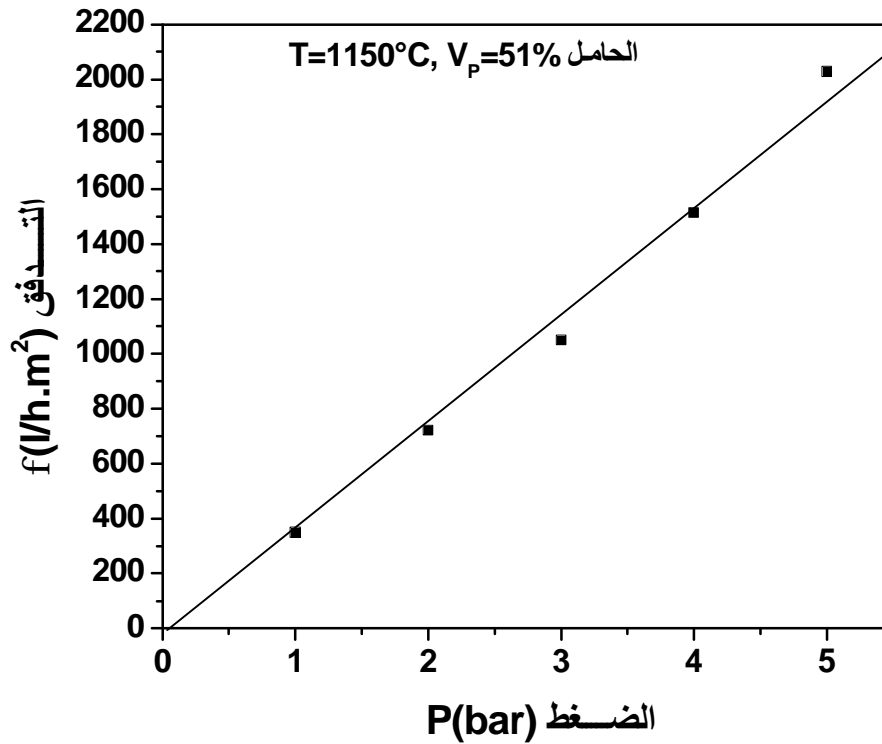
### 8.1.V دراسة تأثير حامل الشريحة في قيمة التدفق

كما سبقت الإشارة إليه قيمة معامل النفاذية بالنسبة المرشح ( $T=1150^{\circ}\text{C}, V_p=51\%$ ) هي  $K=140 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  وفي المرشح ( $T=1200^{\circ}\text{C}, V_p=46\%$ ) قدر معامل النفاذية ب  $105 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  قمتي معاملي النفاذية تعتبران ضعيفتين وهذا بالنظر للنسبة الحجمية للفراغات في كلا المرشحين التي تفوق  $V_p > 45\%$  وهي نسب تعتبر جيدة. لمعرفة المتسبب الرئيسي في انخفاض معامل النفاذية هل هو حامل الشريحة أم الشريحة في حد ذاتها قمنا بإجراء اختبار النفاذية على الحامل فقط ( $T=1150^{\circ}\text{C}, V_p=51\%$ ) (دون وجود الشريحة). نتائج الاختبار موضحة على الشكل V-8 و

الشكل V-9 .



الشكل V-8: تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ثلاثة قيم مختلفة للضغط.



الشكل V-9: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

من الشكلين السابقين نسجل قيم ضعيفة للتدفق من أجل ضغط مقداره  $P=1\text{bar}$  حيث تتراوح في حدود  $\Phi=380 \text{ l/h.m}^2$  وتبلغ مستويات جيدة من أجل قيم للضغط تزيد عن  $P>5\text{bar}$ . قيم التدفق هذه لا تتماشى مع نسبة الفراغات في الحامل.

هذه التجربة تبين لنا بوضوح أن السبب الرئيسي في ضعف قيمة معامل النفاذية هو حامل الشريحة وليس الشريحة في حد ذاتها لأن سمك الشريحة كما بينته صور المجهر الإلكتروني (الشكل V-2) تتراوح في حدود  $20\mu\text{m}$  وسمك الحامل يفوق  $1\text{mm}$  لذلك فتأثير الحامل يكون أكبر من تأثير الشريحة على قيمة معامل النفاذية. بعد المعاينة الجيدة تحت المجهر لمقاطع في الحامل ولسطحه تبين لنا أن السطح يبدو أكثر انغلاقاً مقارنة مع داخله، هذا من جهة من جهة أخرى متوسط قطر الفراغات في جميع الحوامل التي تم تحضيرها لم تتجاوز  $1.6\mu\text{m}$  (الجدول V-1) هذه القيمة تعتبر ضعيفة مقارنة مع المرجع [66] أين كان متوسط قطر الفراغات في الحوامل (المساند) التي استخدمها هي  $10\mu\text{m}$ .

دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية

(microfiltration)

والموضوعة على حوامل محضرة من مادة الكاولان

المعالجة عند  $900^{\circ}\text{C}$

## والموضوعة على حوامل محضرة من مادة الكاولان المعالجة عند 900°C

سنتناول في هذا الجزء دراسة شرائح خاصة بالتقنية المكرونية (MF) محضرة من مادة الكاولان (F2) غير مكلسنة باستخدام تقنية الامتزاز السطحي. هذه الشرائح تم وضعها على مساند محضرة من مسحوق الكاولان (F2) المعالج عند 900°C.

### 1.2.V اختيار الحامل

الشرائح تم وضعها على حوامل أنبوبية الشكل محضرة بطريقة الاستخراج (البثق) و معالجة حراريا عند 1250°C، اختيارنا لهذا الحامل راجع لخصائص هذا الأخير .

الجدول 2.V خصائص المساند (الحوامل) المستخدمة.

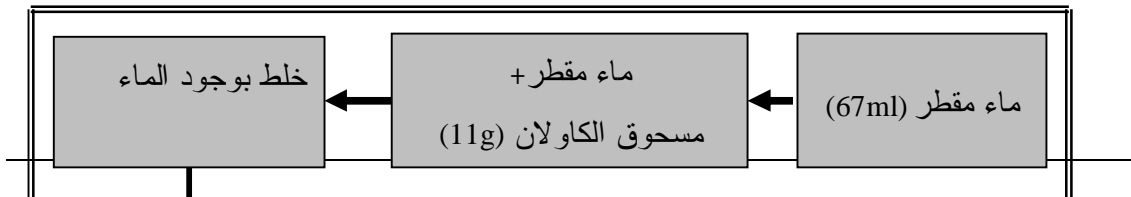
درجة حرارة المعالجة (°C)	نسبة حجم الفراغات V <sub>P</sub> (%)	متوسط قطر الفراغات D(μm)	إجهاد الشني σ <sub>f</sub> (MPa)	معامل يونغ E(GPa)
1250	50.90	4.07	51	21

### 2.2.V تحضير الشريحة ومعالجتها الحرارية

أهم خطوات المتبعة خلال عملية تحضير الشريحة يلخصها لنا الشكل 10.V بعد وضع الشريحة على الحامل وتركها تجف لمدة يوم أو أكثر 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:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C}(30\text{min}) \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} T$$

اخترنا سرعة التسخين الأولى 1°C/min حتى تحترق المواد العضوية المضافة ببطء وتخرج كلياً من العينة دون إحداث تشققات في الشريحة نظراً لسمكها الضعيف.



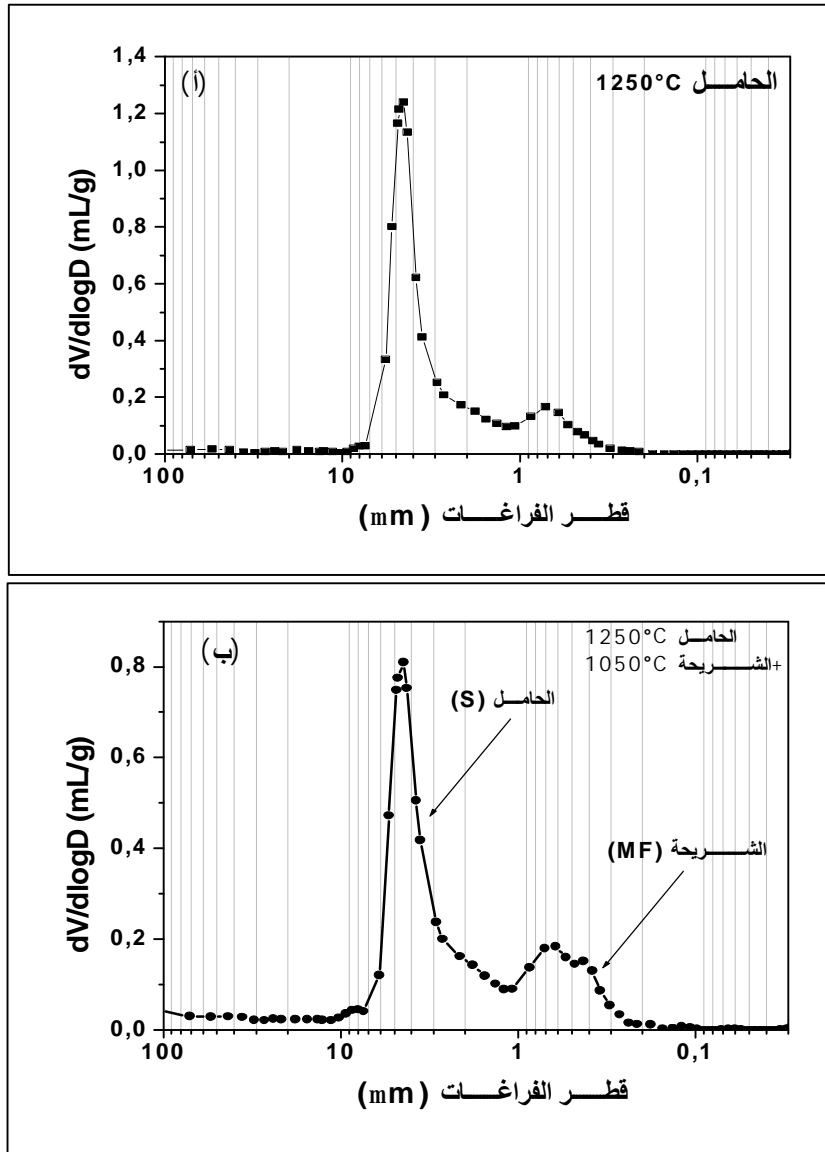
الشكل V-10: أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الشرائح.

### V.3.2. تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة

بعد تحضير الطبقة و معالجها حراريا عند  $1050^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة تم تقدير النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها ( $D$ ) في العينات المحضرة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimètre à mercure).

مثل على الشكل V-11 (أ) نمط توزيع الفراغات للحامل وفي الشكل (ب) نمط توزيع الفراغات للطبقة والحامل معا. بمقارنة المنحنيين يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات الطبقة الرقيقة (الشريحة) ب  $0.5\mu\text{m}$ .





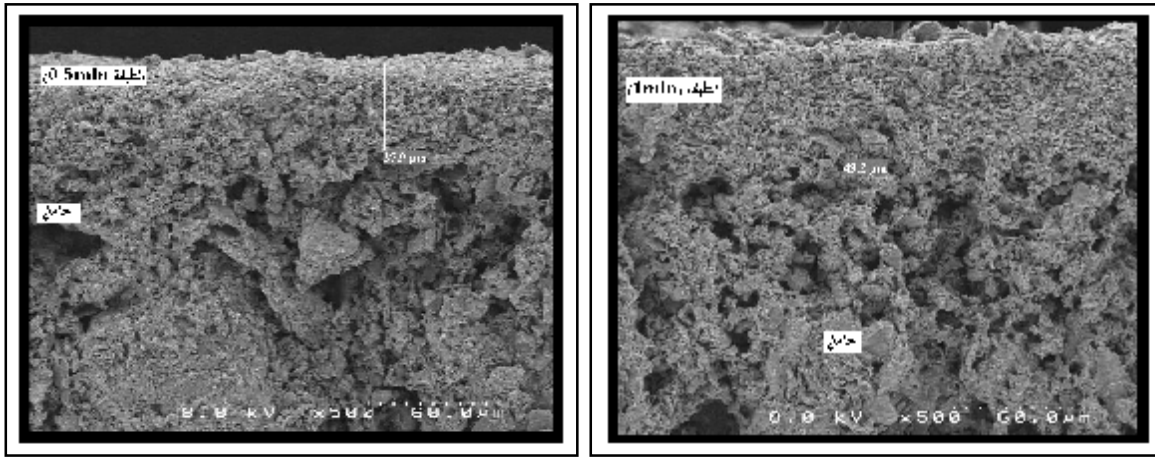
الشكل V-11: نمط توزيع الفراغات في: أ - الحامل ب - الحامل + الشريحة.

#### 4.2.V. البنية المجهرية

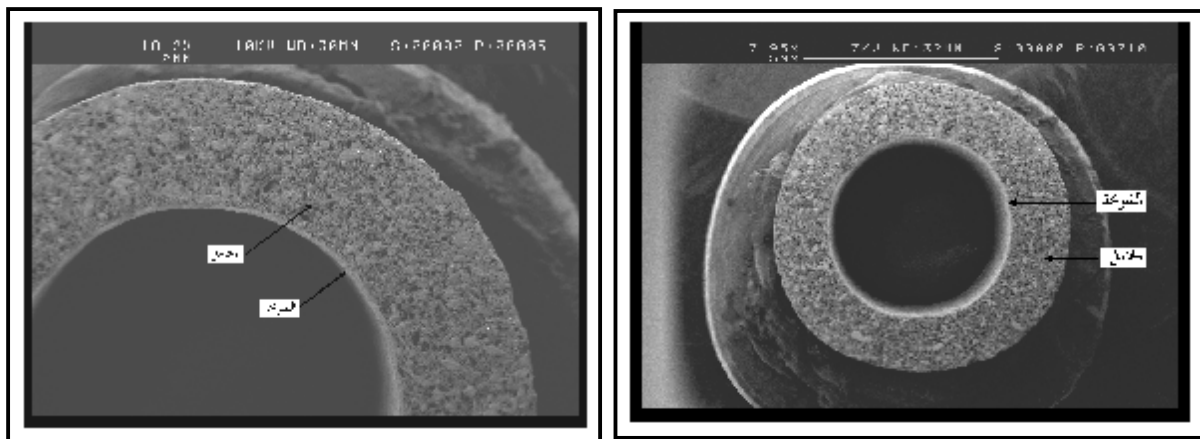
الشرائح المحضرة تمت ملاحظتها تحت المجهر. الأشكال من (12-V) الى (12-V) عبارة عن مجموعة من الصور بعضها يمثل سطح الشرائح والبعض عبارة عن مقاطع في الشريحة لوحدها والبعض الآخر عبارة عن مقطع في الشريحة و حاملها معا.

الشكل V-12 يعطينا فكرة عن تأثير زمن تحضير الشريحة (مدة وضع الشريحة على حاملها) على سمكها فمن أجل زمن قدره نصف دقيقة (0.5 min) قدر السمك بحوالي  $38 \mu\text{m}$  ومن أجل مدة قدرها دقيقة واحدة (1min) قدر السمك ب  $49 \mu\text{m}$  ومن أجل الأزمنة 2 min و 4 min لم نسجل تغيرات كبير في السمك حيث كان يتراوح في حدود  $50 \mu\text{m}$ .

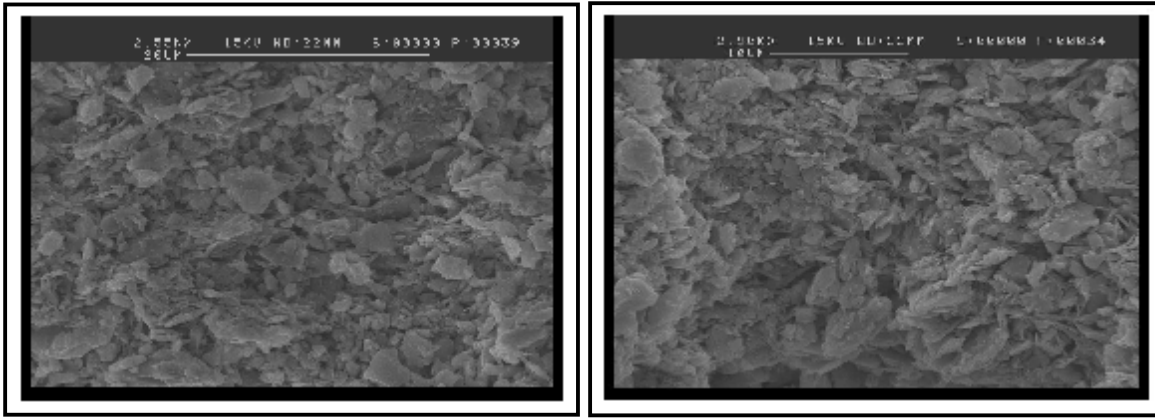
باقي صور المجهر الالكتروني تعطينا فكرة عن التجانس الكبير في سطح العينات وخلوه من العيوب حيث يخلو السطح من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة و العيوب المجهرية. مقاطع العينات تظهر لنا كذلك وجود تجانس في سمك الشريحة كما تمكنا هذه المقاطع من تقدير سمك الشرائح المحضرة.



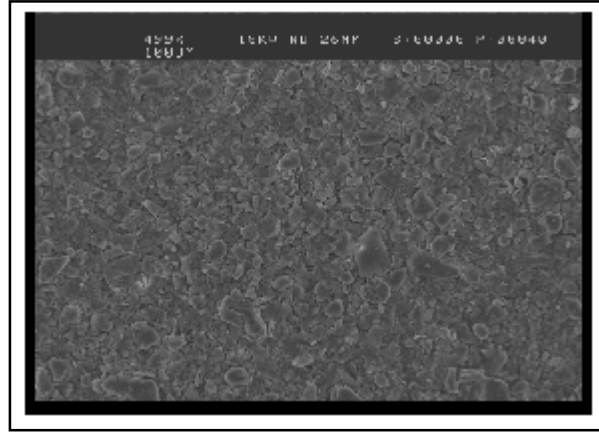
الشكل V-12: صور بالمجهر الالكتروني توضح تأثير الزمن على سمك الطبقة.



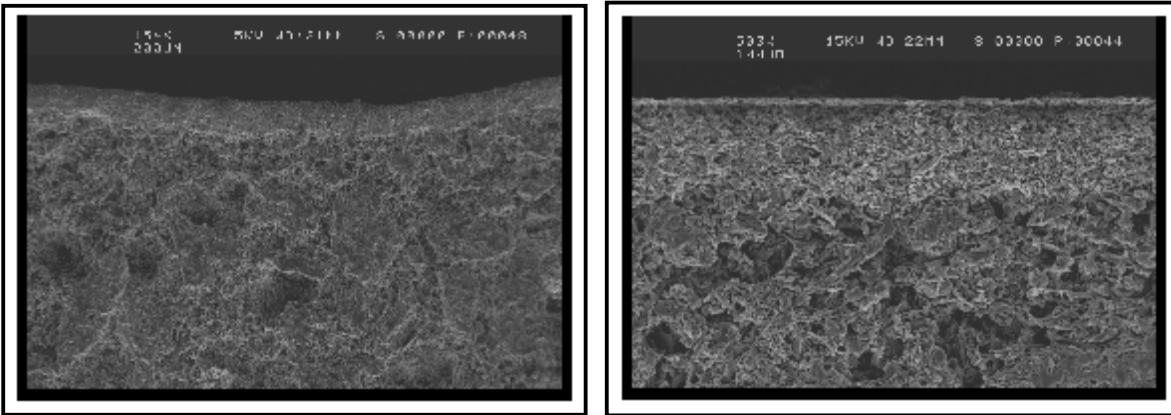
الشكل V-13: صور بالمجهر الالكتروني للمرشحات المحضرة.



الشكل V-14: صور تمثل مقطع في الشريحة باستخدام تكبيرين مختلفين.



الشكل V-15: صور بالمجهر الالكتروني تمثل سطح الشريحة.



الشكل V-16: صورتين بالمجهر الالكتروني وبتكبيرين مختلفين تمثلان مقطع في الحامل

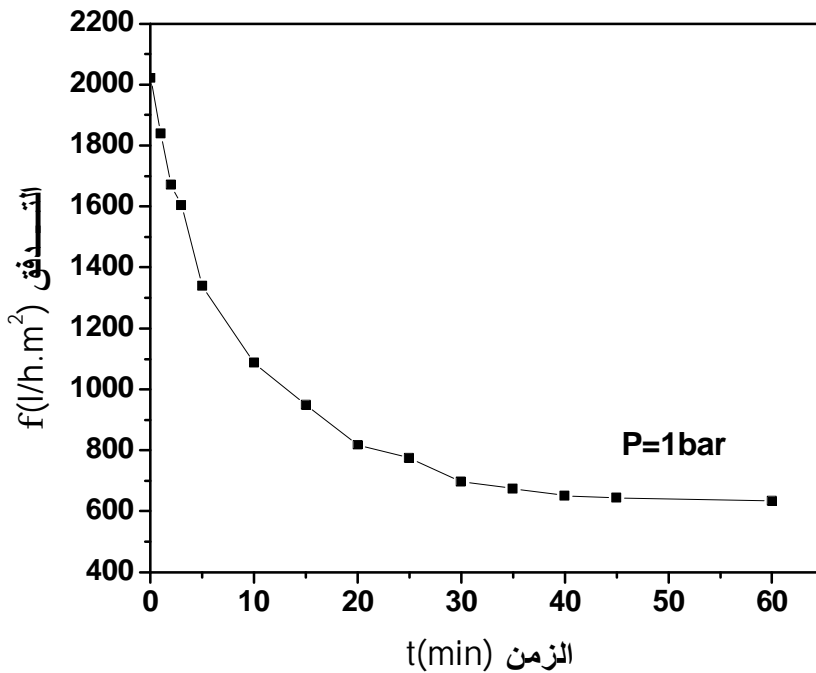
و الشريحة معا.

## 5.2.V. اختبار النفاذية

كما اشرنا إليه من قبل فانه قبل إجراء اختبار النفاذية يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24h وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر مقاوميته تقدر ب 18Mohms.

## 1- تغير التدفق بدلالة الزمن

يبين الشكل V-17 تغير التدفق مع مرور الزمن ومن أجل ضغط مطبق مقداره  $P=1\text{bar}$ . فخلال الربع ساعة الأول من بدأ العملية نسجل تناقص كبير في قيمة التدفق ليستقر بعد ذلك في حدود  $700\text{l/h.m}^2$ . الملاحظة التي نسجلها هنا هو تحسن قيمة التدفق مقارنة مع العينات التي تمت دراستها من قبل.

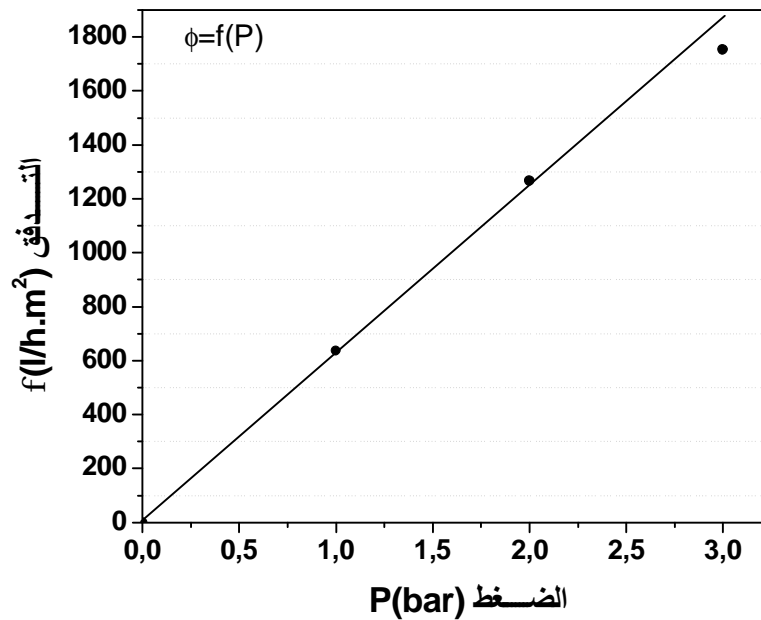


الشكل V-17: تغير التدفق بدلالة الزمن.

## 2- حساب معامل النفاذية k

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق (الشكل V-18). المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية ويقدر بحوالي  $k=635\text{l/h.m}^2.\text{bar}$ . قيمة النفاذية هذه تعتبر حسنة وهي أكبر بكثير من القيمة التي تحصلنا عليها فيما سبق أين كانت النفاذية تقدر ب  $k=140\text{l/h.m}^2.\text{bar}$ . بإجراء مقارنة بسيطة بين المرشحات المحضرة من الكاولان غير

المكلسنة وهذه الأخيرة نستنتج أن الحامل هو السبب الرئيسي في انخفاض قيمة معامل النفاذية [86]. لأنه بالنسبة للطبقات فقد تم تحضيرها بنفس الطريقة زيادة على ذلك كان السمك في الطريقة الثانية اكبر منه في الطريقة الأولى. وعند مقارنة خواص الحوامل المحضرة نجد أن نسبة الفراغات تقريبا نفسها لكن متوسط قطر هذه الفراغات مختلف ففي الطريقة الأولى قدر بحوالي  $D=1.4 \mu\text{m}$  وفي الطريقة الثانية قدر  $D=4.7 \mu\text{m}$  هذا التحسن في متوسط قطر الفراغات له تأثيره الايجابي على النفاذية. من جهة اخرى وعند مقارنة صور المجهر الالكتروني نجد أن سطح الحوامل المحضرة من الكاولان المكلسنة عند  $900^\circ\text{C}$  اقل انغلاقا من سطح حوامل الطريقة الأولى.



الشكل V-18: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

## 6.2.V. النتيجة

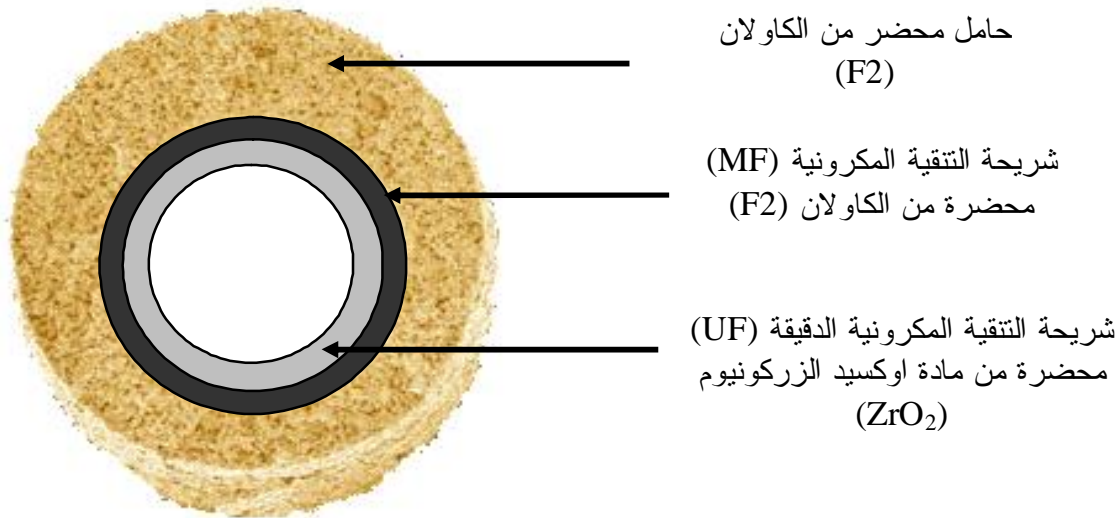
عند مقارنة نتائج الطريقة الأولى والثانية نسجل تحسن كبير في قيمة التدفق. السبب الرئيسي في ذلك كما رأينا يعود لحامل الطبقة الرقيقة (الشريحة) فالحوامل المحضرة بالطريقة الأولى كانت نسبة حجم الفراغات بها 52% لكن متوسط قطرها يعتبر ضعيف حيث قدر  $1.4 \mu\text{m}$  أما في الطريقة الثانية فكانت نسبة حجم الفراغ تقدر ب 50% أما متوسط قطرها فقدر  $4 \mu\text{m}$ . ومن هنا تبدو لنا الأهمية الكبرى للحامل.

# دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration)

3.V. دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (Ultrafiltration)

تحضر شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة غالبا من مواد مثل أو كسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) و الألومين ( $Al_2O_3$ ) و ثاني اوكسيد التيتان ( $TiO_2$ ) و اوكسيد المغنيزيوم ( $MgO$ ) وهذا راجع لخصائصها الحرارية والكيميائية الجيدة [69-87،88] وعلى هذا الأساس تم اختيارنا لمادة ( $ZrO_2$ ). سنتناول في هذا الجزء دراسة شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية الدقيقة (UF) المحضرة من مادة أو كسيد الزركونيوم  $ZrO_2$ . هذه الشرائح تم وضعها على شرائح خاصة بالتنقية الميكرونية والتي تم تحضيرها من قبل وقد استخدمت تقنية الامتزاز السطحي لوضع الشريحة على الحامل. العينات (المرشحات) المحضرة تتكون من (الشكل V-19).

- 1- حوامل أنبوبية الشكل محضرة من مادة الكاولان المكلسنة عند  $900^{\circ}C$  وهذا باستخدام تقنية الاستخراج (البثق) و يلخص لنا الجدول 3.V خواص الحوامل المستخدمة.
- 2- طبقة خاصة بالتنقية الميكرونية (MF) محضرة من الكاولان F2 .
- 3- طبقة ثانية محضرة من مادة أو كسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  .



الشكل V-19: رسم تخطيطي للمرشحات المحضرة.

الجدول 3.V خصائص المساند (الحوامل) المستخدمة.

معامل يونغ E(GPa)	إجهاد الشني $\sigma_f$ (MPa)	متوسط قطر الفراغات D( $\mu$ m)	نسبة حجم الفراغات V <sub>P</sub> (%)	درجة حرارة المعالجة (°C)	
21	51	4.07	50.90	1250	الحامل
—	—	0.5	—	1050	طبقة التنقية المكرونية (MF)

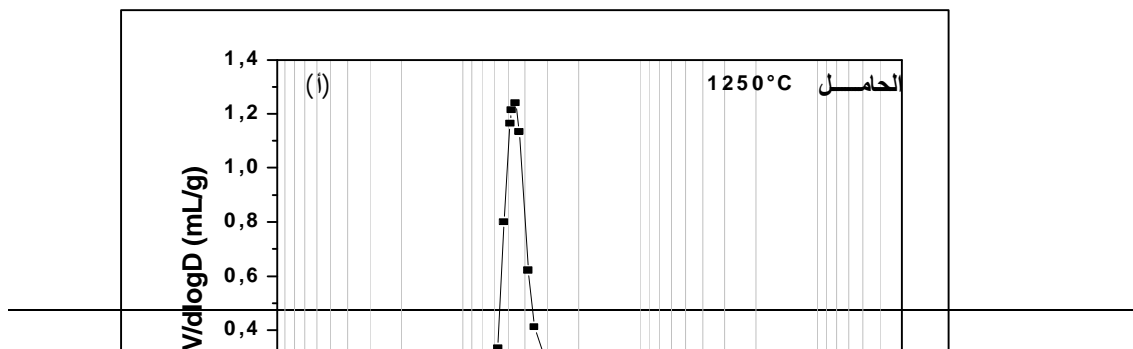
### 1.3.V تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة

بعد تحضير الطبقة (الشريحة) و معالجها حراريا عند  $600^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة تم تقدير النسبة الحجمية للفراغات ( $V_p$ ) ومتوسط قطرها ( $D$ ) في العينات المحضرة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبقي (Porosimètre à mercure).

مثل على الشكل V-20 (أ) نمط توزيع الفراغات للحامل وفي الشكل (ب) نمط توزيع الفراغات للمرشح المكون من الحامل وطبقة التنقية المكرونية وفي الشكل (ج) نمط توزيع الفراغات للمرشح المكون من الحامل وطبقتي التنقية المكرونية والمكرونية الدقيقة. بمقارنة المنحنيين (ب) و (ج) يمكننا أن نقدر متوسط قطر فراغات طبقة التنقية المكرونية الدقيقة (UF) بحوالي  $0.05\mu\text{m}$ .

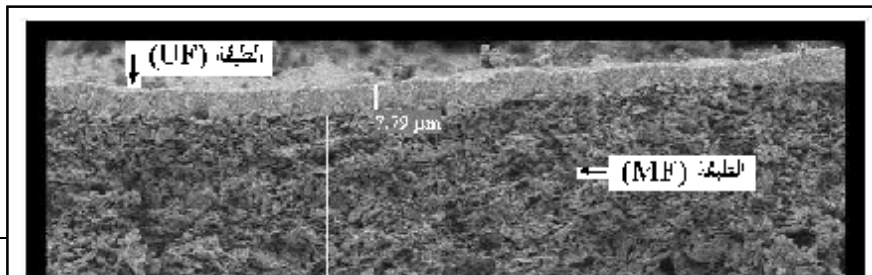
### 2.3.V البنية المجهرية

الشرائح المحضرة تمت ملاحظتها تحت المجهر الالكتروني. الشكل V-21 أدناه عبارة عن صورة لمقاط في الشريحة و حاملها معا. أما الشكل V-22 فيمثل سطح شريحة التنقية المكرونية الدقيقة. صور المجهر الالكتروني تعطينا فكرة عن التجانس الكبير في سطح العينات وخلوه من العيوب حيث يخلو السطح من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة و العيوب المجهرية. مقطع العينة يظهر لنا كذلك وجود تجانس في سمك شريحة التنقية المكرونية الدقيقة والتي قدر سمكها بحوالي  $7\mu\text{m}$ .



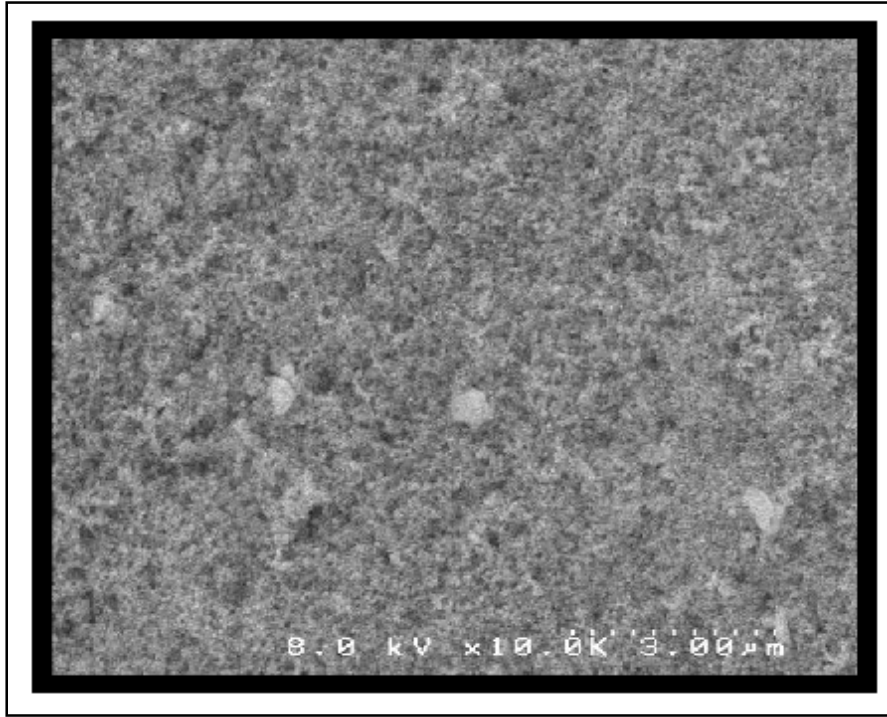


الشكل V-20: نمط توزيع الفراغات في: أ- الحامل ب- الحامل + الشريحة (MF)،  
ج - الحامل + الشريحة (MF) + الشريحة (UF)،



الشكل V-21: صورة بالمجهر الالكتروني عبارة عن مقطع في الحامل + الشريحة (MF)

+ الشريحة (UF)



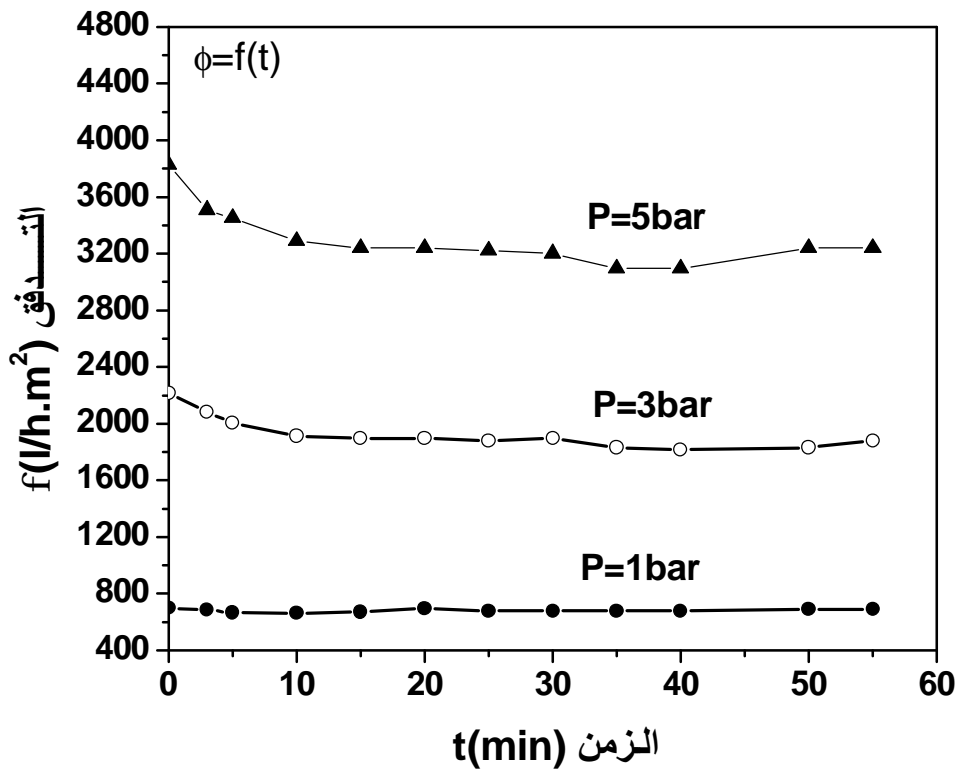
الشكل V-22: صورة بالمجهر الالكتروني تمثل سطح الشريحة (UF).

3.3.V اختبار النفاذية

كما اشرنا إليه من قبل فانه قبل إجراء اختبار النفاذية يتم وضع العينات في الماء المقطر لمدة 24h وهذا بهدف الوصول إلى استقرار التدفق في أسرع وقت ممكن. الماء المستعمل في الاختبار هو ماء مقطر مقاوميته تقدر ب 18Mohms.

### 1- تغير التدفق بدلالة الزمن

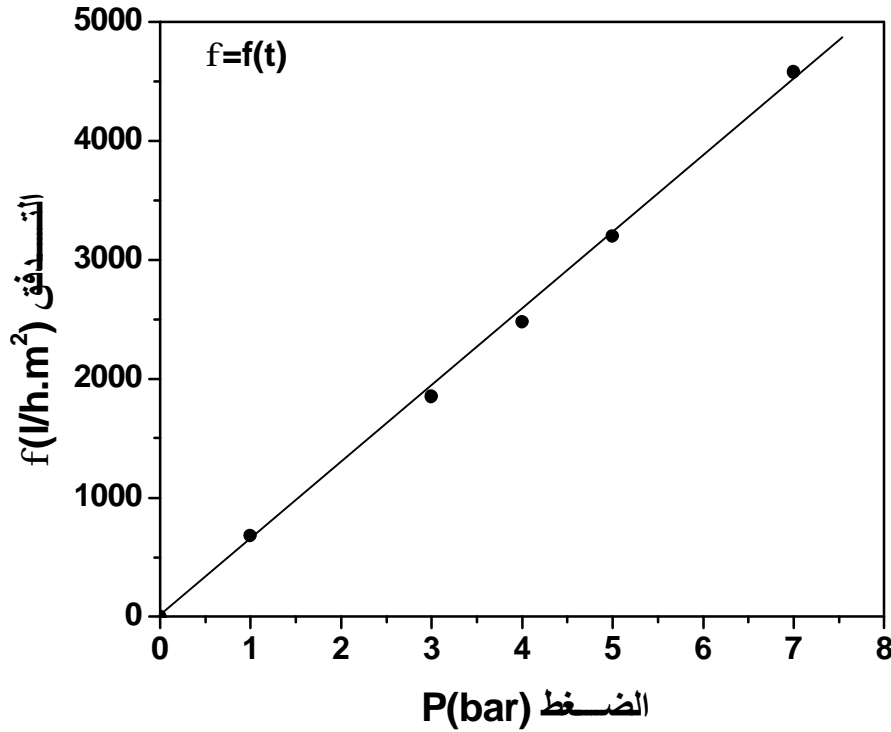
يبين الشكل V-23 تغير التدفق مع مرور الزمن من أجل ثلاثة قيم مختلفة للضغط المطبق نسجل على المنحنى تزايد قيمة التدفق مع ارتفاع قيمة الضغط فمن أجل ضغط قدره  $P=1\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $600\text{ l/h.m}^2$  ومن أجل ضغط قدره  $P=3\text{bar}$  نسجل قيمة للتدفق تقدر بحوالي  $1800\text{ l/h.m}^2$  ثم ترتفع لتبلغ  $3200\text{ l/h.m}^2$  من أجل  $P=5\text{bar}$ .



الشكل V-23: تغير التدفق بدلالة الزمن والضغط المطبق.

حساب معامل النفاذية  $k$

لتقدير معامل النفاذية تمت دراسة تأثير الضغط في قيمة التدفق. المنحنى المحصل عليه عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يمثل معامل النفاذية ويقدر ب  $k=600 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ . قيمة النفاذية هذه تعتبر حسنة وهي أقل قليلا من القيمة المحصل عليها في مرشحات التنقية المكرونية أين كانت النفاذية تقدر ب  $k=635 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$  وهذا شيء منطقي لأنه كلما زاد سمك الشرائح الموضوعه على الحامل زادت المقاومة الهيدروليكية وبالتالي ينخفض التدفق.



الشكل V-24: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق

## هدف البحث :

إن المرشحات هي العنصر الأساسي في عملية التنقية، و نتيجة لتزايد المتطلبات التكنولوجية و البيئية فقد أوجدت أنواع جديدة من المرشحات من أهمها المرشحات الخزفية .  
وكانت المرشحات قد صممت أساسا من أجل تطبيقات خاصة ، و يمكن أن نحصل عليه باستخدام مواد عادية مع استعمال التقنيات الحديثة بهدف الحصول على مادة ذات عمر أطول و مقاومة أعلى .  
و يمكن القول أن المرشحات تستخدم في جميع الميادين كالصيدلة و التغذية و البيولوجيا والكيمياء وغيرها ...

تعتبر الخزفيات مواد جديدة في صناعة المصفيات تطورت بشكل تدريجي لعدة سنوات . و مع التطور الحاصل بمرور الزمن ، فقد تغيرت كذلك المفاهيم المتعلقة بها . ففي الخمسينات كان البيتون ذو المقاومة 34Mpa يعتبر عالي المقاومة ، و في الستينات استخدم البيتون ذو المقاومة 41 - 52 Mpa بشكل تجاري و في السبعينات أنتج البيتون ذو المقاومة 62Mpa . و حديثاً تم الوصول إلى مقاومات بحدود 140Mpa و استخدم هذا البيتون في بعض الأبنية العالية .

و نظراً لتزايد أهمية المرشحات الخزفية السنوات الماضية ، و اتساع سوق إنتاجها و استعمالها في شتى أنواع التطبيقات الهندسية و... و... و... و... و... ، و في جميع أنحاء العالم و الناتج عن التطور الكبير في تكنولوجيا صناعة و معالجة المياه و عن التزايد في طلب مرشحات ذات فعالية أعلى فقد هدفنا من خلال هذا البحث إلى توضيح إمكانية صنع المرشحات باستعمال المواد المحلية من كاولان و دولوما ، و إمكانية الحصول على .

و بالرغم من وجود عوائق عديدة عند صنع العينات و إجراء التجارب بسبب غلاء مواد الإضافات الاسمنتية ( غبار السيليس ) و الملمدن و عدم توفرها محلياً . و اضطرارنا إلى استعمال هذه المواد من مصادر غير موثوقة ، و عدم قدرتنا على إجراء تجارب القبول ( النعومة و الجودة ) على هذه المواد للتأكد من فعاليتها نظراً لعدم توفر التجهيزات اللازمة ، مما يؤثر بشكل سلبي على نوعية العينات ، إلا أننا فضلنا إجراء التجارب على عينات مركبة باستعمال ما توفر لدينا من مواد دون اللجوء إلى استخدام حصويات ذات مقاومة خاصة أو اسمنت خاص بل إلى ما توفره الأسواق المحلية من مواد أولية كما لم نستعمل الإضافات الاسمنتية و الملمدن ذات المواصفات الخاصة و الخاضعة لمعايير الجودة و لم نوضع العينات في ماء مسخن و لو قليلاً ، كل ذلك لنثبت أنه يمكن صنع المرشحات لها فعالية جيدة باستخدام مواد محلية عادية لا تحمل مواصفات خاصة و دون توفير شروط مثالية ، لنصل بنتائجنا إلى ما يمكن الحصول عليه في الظروف العادية في الحياة العملية في بلدنا .

## Resumé

Ce travail avait pour objectif la réalisation de membranes céramiques composites. Ces membranes sont constituées d'un support macro poreux revêtu d'une première couche destinée à la micro filtration avec un seuil de coupure à 0.5  $\mu\text{m}$  , puis d'un deuxième dépôt dont le diamètre des pores, inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , se situe dans le domaine de l'ultrafiltration. Le caractère innovant de ce travail réside dans le choix des matériaux céramiques utilisés.

Le support macroporeux en kaolin a été élaboré par extrusion d'une pâte céramique à caractère plastique et le traitement thermique a conditionné à la fois sa résistance mécanique et sa texture poreuse. Le choix de ce matériau naturel est basé sur plusieurs critères : un coût de revient minimal (très abondant), température de frittage inférieure à 1300°C. les supports réalisés peuvent être utilisés dans des conditions sévères de PH.

La microfiltration et l'ultrafiltration sont des procédés membranaires à gradient de pression utilisés dans de nombreuses applications, la principale limitation de ces procédés est la réduction du flux de perméable due au colmatage de la membrane. La structure composite et la filtration tangentielle permettent d'éviter de façon notable le colmatage potentiel en profondeur.

Les membranes élaborées au cours de ce travail, sont l'exemple type d'une structure composite et présentent une superposition de couches de granulométrie et d'épaisseur différentes qui assurent une grande tenue mécanique et une faible résistance au passage du fluide. Cette épaisseur est d'autant plus faible que le diamètre des pores est petit.

Les nouveaux supports de membrane en Kaolin ont été réalisés par extrusion et Centrifugation, grâce à une optimisation de la pate céramique et une adaptation du traitement thermique . l'évolution de la morphologie, de la porosité et de la résistance mécanique des pièces façonnés a été suivie en fonction des cycles thermiques imposés , afin de cerner leurs caractéristiques physiques et chimiques.

Une membrane de microfiltration ( $0.5 \mu\text{m}$  ) en Kaolin (F2) a été ensuite mise au point et déposée sur des support en Kaolin (F2) par la technique de coulage de barbotine.

Le dépôt en couche mince de Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) par la technique de coulage, sur la membrane de Kaolin (F2), a permis de réaliser des membranes d'ultrafiltration. Cette couche superficielle d'épaisseur inférieur à  $10 \mu\text{m}$  présente des diamètres de pores de l'ordre de  $0.05 \text{ nm}$ . La membrane de Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) peut être utilisée pour éliminer partiellement des minéraux en solution.

Les principales caractéristiques de ces membranes (morphologie , diamètre des pores, débit...) sont données.

## ملخص

تمكنا خلال هذا البحث من تحضير مرشحات خاصة بالتقنية الميكرونية للمياه وهذا انطلاقا من مواد خزفية محلية. هذه المرشحات تتكون من حامل(مسند ) وضعت عليه شريحة أولى خاصة بالتقنية الميكرونية. قدر متوسط قطر فراغاتها بحوالي  $0.5\mu\text{m}$  ثم شريحة ثانية خاصة بالتقنية الميكرونية الدقيقة لها سمك قدر بحوالي  $8\mu\text{m}$  ومتوسط قطر فراغاتها من رتبة  $0.05\mu\text{m}$ . الشيء الايجابي في هذا البحث هو استخدامنا لمواد محلية متوفرة بكثرة في بلدنا.

تم استخدام تقنيتين مختلفتين لتحضير مساند الشرائح وهما تقنية الاستخراج و تقنية الطرد المركزي هذين التقنيتين مكنتنا من الحصول على مساند أنبوبية الشكل وبالنسبة لتحضير الشرائح فقد تم استخدام تقنية الصب. العينات المحضرة تمت دراسة بعض خصائصها منها البنية المجهرية والنفاذية والخصائص الميكانيكية والمسامية فمعرفة متوسط قطر مسامات الشريحة مثلا يسمح وبشكل تقريبي بتحديد أبعاد الجزيئات التي يمكن إيقافها وهذا قبل القيام بعملية الترشيح.

كما توصل البحث إلى نتائج مقبولة بينت أن تقنية الأغشية ذات كفاءة في معالجة المياه بغض النظر عن نوعيتها و أنها تصلح لتحسين نوعية المياه الملوثة بواسطة الترشيح دون إضافة أي مواد كيميائية أو خلق مواد جديدة.

**الكلمات المفتاحية:** كاولان، دولوما، مرشحات، شرائح، تنقية ميكرونية.



# Abstract

## Membrane Ceramics prepared from kaolin and doloma powders

Porous ceramics supports are, generally, needed for membranes manufacturing. In fact, the toplayer is closely related to its support. In addition, the quality of the support is of crucial importance to the integrity of the membrane layers that are applied in the subsequent preparation steps. The main objective of this work consists of the preparation of adequate and less expensive membrane supports. In this way, kaolin is one of the most popular starting materials for aluminosilicate - based ceramics, due to its common occurrence and good forming. Consequently, The usual starting materials (alumina, silica, cordierite, mullite, ... ) may be replaced by a local kaolin as a raw material, in order to reduce the cost of supports fabrication. Synthetic membranes are increasingly used for energy-efficient separation of liquid and gaseous mixtures in household applications, environmental technology and the chemical and energy industry. Besides, membranes are used in component-specific sensors in gas and liquid streams, referably combined with micro-electronic devices.

Ceramic membranes have a large potential over their polymer counterparts for applications at high temperature, pressure and in aggressive environments. Ceramic membranes offer the additional advantage that they can be cleaned at high temperatures or by the use of steam (sterilisation). The first enables their extended use in household applications, while the latter is of importance in food processing and medical applications.

Future use of ceramic membranes includes their application in chemical reactors or in combination with heterogeneous catalysts. Both options are a chemical engineer's dream and therefore studied much.

Preparation of porous ceramic membranes is expensive, which is a general problem for ceramic materials. This is caused by the fact that ceramic materials cannot be processed in a liquid state as their polymer and metallic counterparts. Much attention is therefore paid to the 'powder technology' of ceramic materials in which powder preparation, consolidation, drying and sintering are essential steps.

The manuscript of the thesis has been divided into 6 chapters. Chapters 1 and 2 were devoted to the theoretical study. In the second chapter a more attention has been given to the support for membranes preparation, using both centrifugal casting and extrusion techniques. Afterwards, the experimental procedure was well detailed in **chapter 3**. In addition, the characterisation of supports as well as the discussion of certain results have been presented in chapter 4. The chapter 5 reports on the membrane properties such as porosity, permeability, morphology, .... Finally, some applications have been mentioned in chapter 6.

This thesis manuscript reports the in situ synthesis of porous ceramic supports and membranes, from local kaolin and kaolin - doloma mixtures. These raw materials have been dictated by their natural abundance (low price) and their beneficial properties. In this work, many different processing routes have been presented. In addition, two support shapes are of particular interest: tubular and flat configurations, which are currently the most used supports in membrane research. Tubular configurations have been produced by extrusion or centrifugal methods whereas flat configurations have been produced by both dry-pressing and roll pressing.

The doloma addition to kaolin has a positive effect on the porosity ratio of supports compared to those prepared from kaolin alone. Moreover, the influence of the sintering temperature on the total porosity, average pore size, pore size distribution and strength of supports has been investigated.

The attractiveness in the present work is the development of supports for membranes manufactured from native kaolin and doloma (obtained from dolomite) mixtures, available in our country. This kind of supports presents features of porosity (porous volume and average pore size) more important than those elaborated from kaolin as a raw material. They can be used as supports of membranes of microfiltration and ultrafiltration. Finally, it has been found that the pore structures (modal distributions of pore size, total porosity and average pore size) may be controlled by the sintering temperature, additions and processing routes. The manufactured membrane supports are mainly constituted of mullite and cristoballite. The presence of these phases may also extend further their use, even under severe atmosphere conditions.

In this work, microfiltration (MF) ceramic membranes were prepared from kaolin (F2) by slip casting method which is considered to be the most practical method for thin layers preparation. The pore size of MF membrane is 0.5  $\mu\text{m}$ , and their thickness was about 21  $\mu\text{m}$ .

The present work succeeds as the development of membrane + supports manufactured from kaolin as a raw material. Moreover, the preparation method is relatively easy. These membranes are characterised by a reduced manufacture cost since the used raw materials are very abundant (in Algeria) and their properties seem to be acceptable.. Moreover, ultra filtration (UF) ceramic membranes were prepared from ( $\text{ZrO}_2$ ) by slip casting method The pore size of UF membrane is 0.05  $\mu\text{m}$ , and their thickness was about 8  $\mu\text{m}$ .

Finally, it can be said that both microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) are often used to remove particles, microorganisms, and colloidal materials from suspensions.

**Keywords:** Kaolin, Strength, Porosity; Extrusion, Membrane support, doloma.