الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قسنطينة1
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

رقم التسجيل: .....
السلسلة: .....

رسالة

مقدمة لنيل شهادة **دكتوراه** في العلوم

تخصص: علوم المواد

فرع: خزفيات

العنوان

عرض ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من مواد خزفية

من طرف:

بوداي قربوخميس

أمام لجنة المناقشة:

صلاح الدين برامة	أستاذ	رئيسا	جامعة قسنطينة 1
عبد الحميد حرابي	أستاذ	مقررا	جامعة قسنطينة 1
زين الدين ويلي	أستاذ	ممتحنا	جامعة قسنطينة 1
بوزرارة فرحات	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة جيجل
سحنون فضيل	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة المسيلة
بلهوشات حسين	أستاذ محاضر	ممتحنا	جامعة المسيلة

تاريخ المناقشة: *2014/ 01/ 09*

تشكـرات

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ **عبد الحميد حرابي** أستاذ بقسم الفيزياء – كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1 على اقتراحه وإشرافه على هذا البحث، وكذا مساهمته في إنجازه ومتابعته المستمرةلنا، كما لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت سندا لنا، وتقديمه لنا يد العون والمساعدة و تزويدنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث، وكذلك إلى الأستاذ **سلام الدين براهة** أستاذ بقسم الفيزياء– كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1 على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى الأستاذ **زين الدين ويلي** أستاذ بقسم الفيزياء– كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1 والأستاذ **فضيل سعنون** أستاذ محاضر بجامعة المسيلة والأستاذ **حسين بلموهات** أستاذ محاضر بجامعة المسيلة على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى الأستاذ **فرحات بوزيارة** أستاذ محاضر بجامعة جيجل على مساهته ومتابعته لنا المستمرة و هو الأخر لذي لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عونا لنا في إتمام هذا البحث وفي تذليل ما واجهناه من صعوبات، وكذا على موافقته المشاركة كعضو ممتحن في لجنة المناقشة. كما لا يفوتني أن أشكر فريق البحث (MAAS) بالمعهد الأوروبي للمرشدات (I.E.M) بمدينة منبولي و على رأسهم الأستاذة (Sylvie Condom) و المكلفة بالجانب الإداري (La secrétaire Florance) على إستقبالهم و مساعدتهم لي خلال التربصي الإقامي بفرنسا.

كما لايفوتني أن أشكر أيضا الأستاذ الفاضل والغالي علينا فوغالي لزهر الذي لم يبخل في تقديمه يد المساعدة من أجل النهوض بمنبر المنزفيات بجامعة قسنطينة 1. كما أشكر أيضا الأستاذ الصديق والزميل عواطي رضا على تقديمه لي يد المساعدة. كما أشكر أيضا كل من الأستاذ قريوعة نور

الدين وقشي عبد الكريم. كما أتقدم بجزيل الشكر إلى السيدة نكار أحلام على مساعدتها لنا في اتمام هذا البحث، أشكر في الأخير جميع الزملاء و الأصدقاء بوحدة البحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة وعلى رأسهم الأستاذ هارونى سفيان وسرار حمزة وبزي طارق وبوالشعم عبد الغاني وطعبوش عادل وكرميش فؤاد وحنيني فوزي، كما أتقدم بجزيل الشكر إلى وكل من ساهم من بعيد أو قريب في إنجاز هذا البحث.

اهداءات

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما

إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

إلى والدي العزيزين أدامهما الله لي

إلى زوجتي العزيزة حرابي أسماء التي أتمنى أن يكون لها حافزا ودافعا من أجل إتمام

رسالتها هي الأخرى في الدكتوراه.

كما أهدي هذا العمل إلى إخوتي و أخواتي: رمضان، عمار، مسعود، بلال، رتيبة، كنزة، فاطمة

الزهراء، روقية، آسيا.

كما أهدي أيضا هذا العمل إلى بهجة العائلة

الكتاكيت: منذر وائل وغفران وأماني.

الفهرس

المقدمة 1

الفصل الأول: عموميات حول الخزانات

I. عموميات حول الخزانات 3

I.1. تعريف الخزانات 3

I.2. بطيعة الخزانات 3

I.2.1. الطبيعة المائية 4

I.2.2. الناحية البلورية 4

I.2.3. الناحية المجهرية 5

I.3. خصائص عامة للخزانات 5

I.3.1. خصائص الواحات المائية 5

I.3.2. خصائص الصمامية 5

I.3.3. خصائص المسامية 6

I.3.4. خصائص النفاذية المائية والحرارية 6

I.3.5. خصائص حرارية 6

I.4. أنواع المواد الخفيفة 6

I.4.1. الخزانات الطبيعية 7

I.4.2. الخزانات الوظيفية 7

I.5. تحضير قطعة خفيفة 7

I.5.1. التحضير والتشكيل 7

I.5.2. الإضافات العضوية 9

I.5.3. التشكيل 9

I.5. 4. التجفيف 11

أ. التجفيف الطبيعي 11

ب. التجفيف بوجود الآلات 11

ج. التجفيف تحت تأثير ضغط خارجي 11

I.5.5. إشكالية التواسين 11

I.6. دراسة بعض المواد الخفيفة 11

I.6.1. الخصائص الفيزيائية 11
I.6.1.1. الكثافة 11
أ- تعريف 11
ب- تغير الكثافة 12
ج- خصائص الكثافة 12
تحولات الطور الحرارية للكثافة 13
I.6.2. الخواص الميكانيكية 15
أ- خصائص الصلادة 15
ب- خصائص المرونية 16
ج- خصائص المتانة 16
القساوة 17
I.6.3. الخواص الكهربائية 11
أ- الناقلية 19
ب- خواص العازلية 19
ج- خواص الفيريكهربائية 21
I.6.4. الخواص الحرارية 21
أ- الناقلية الحرارية 21
ب- خصائص التمدد 21
I.6.5. مخططات توازن الأطوار 22
أ- النظام: $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 22
ب- النظام SiO_2-Al2O_3-MgO 23
ج- النظام: $SiO_2-CaO-MgO$ 25
الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية الرقيقة (الطرائق)
II- عموميات حول الأغشية الرقيقة والطرائق 21
II.1. مقدمة 21
II.2. تعريف التشريح 29
II.3. تعريف الأغشية ومميزاتها 29
II.3.1. تعريف 29

II.2.3.2. مميزاتها 30
II.2.3.2. 1. عيب القلص 30
II.2.3.2. 2. سببة الشقاية 31
II.2.3.2. 3. الشحنة الكهروستاتية 31
II.2.3.2. 4. المساحة و طريقة حسابها 32
II.2.3.2. 5. الفاذية 33
II.2.3.2. 6. تأثير درجة الحرارة على الفاذية 34
II.2.3.2. 7. مقاومة الاختراق 34
II.2.4. تصنيف الأغشية 34
II.2.4.1. تصنيف حسب آلية الفصل 35
II.2.4.1.1. الأغشية المسامية 35
II.2.4.1.2. الأغشية اللامسامية 35
II.2.4.1.3. الأغشية التبادلية الأيونية 36
II.2.4.2. تصنيف حسب بنيتها 36
II.2.4.2.1. الأغشية المتجانسة 36
II.2.4.2.2. الأغشية غير المتجانسة 36
II.2.4.2.3. الأغشية المركبة 37
II.2.4.2.4. الأغشية الليفية المجوفة 37
II.2.4.3. تصنيف حسب شكلها 38
II.2.4.3.1. الأغشية المستوية 38
II.2.4.3.2. الأغشية الحلزونية 39
II.2.4.3.3. الأغشية الأنبوبية 39
II.2.4.3.4. الأغشية الليفية المجوفة 40
II.2.4.4. تصنيف الأغشية حسب الطبيعة الكيميائية 40
II.2.5. شكل الحوامل (الدعائم) 40
II.2.5.1. الحوامل المستوية 41
II.2.5.2. الحوامل الحلزونية 41
II.2.5.3. الحوامل الأنبوبية 41

II.4.5. الحوامل الفيزيائية المستخدمة 41
II.6. استخدام الأغشية في معالجة المياه 42
II.6.1. استخدام أغشية التناضح العكسي (MF) 42
II.6.2. استخدام أغشية التناضح العكسي (UF) 43
II.6.3. استخدام أغشية التناضح العكسي (NF) 45
II.6.4. استخدام أغشية التناضح العكسي (OI) 45
أ- التناضح المباشر 46
ب- التناضح العكسي 47
II.7. أنماط التشويش 47
التشويش الجزيئي 48
التشويش المسامي 48
II.8. بعض طرق تحضير الأغشية الخفية و دراستها 49
II.8.1. مقدمة 49
II.8.2. بعض طرق تحضير الأغشية المتخلخلة 49
II.8.2.1. تحضير الحوامل المسامية 50
1- الحوامل البوليمرية 50
2- الحوامل الأليافية 50
أ- طريقة الاستخراج (الشد) 51
ب- طريقة الطرد المركزي 51
II.8.2.2. تحضير الأغشية باستخدام طريقة القالب 51

الفصل الثالث: دراسة المواد الأولية وطرق التجريبية المتبعة

III.1. دراسة المواد الأولية 54
III.1.1. الكاولان (DD2) 54
التحليل الكيميائي للكاولان (DD2) 55
2- الخواص الفيزيائية 56
التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل (TGA) 56
III.2.1. الكاولان (DD3) 58
التحليل الكيميائي للكاولان (DD3) 58

2-دراسة التأثير الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA)..... 60
3-التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA)..... 60
III.1.3. كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) 61
التحاليل الكيميائية لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) المكلسنة..... 61
2-دراسة التأثير الحراري 62
التحاليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA)..... 63
III.1.4. الملاحظات..... 64
III.2. الطرق التجريبية المتبعة..... 65
III.2.1. تحضير الحوامل الكالسيوم (DD2) + كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) 65
III.2.2. تحضير الحوامل من الاوالين (DD3) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)..... 69
III.2.3. تحضير أغشية مختلطة الموصلية لكهربائية (MF) من مادة ZrO_2..... 71
1- المواد الأولية..... 71
2-تحضير الأغشية..... 71
3-المعالجة الحرارية..... 72
III.2.4. تحضير أغشية مختلطة الموصلية لكهرونية الدقيقة (UF) من مادة ZrO_2..... 74
1-المواد المستخدمة..... 74
2-تحضير الأغشية..... 76
3-المعالجة الحرارية..... 76
III.2.5. تحضير أغشية مختلطة الموصلية لكهربائية (MF) من مادة ZnO..... 78
1- المواد الأولية..... 78
2-تحضير الأغشية..... 79
3-المعالجة الحرارية..... 81
III.3. تقنيات التحليل..... 82
III.3.1. اختبار الانضغاط ذو المحور الثنائي..... 82
III.3.2. دراسة تقنية العينات..... 83
III.3.3. اختبار الانفاذية..... 84
III.3.4. حساب المسامية..... 84
III.4. أهم أجهزة المستعملة..... 85

1. الهدف من الدراسة 85
2. المواد المستخدمة..... 85
3. الموازنة الحسابية..... 85
5. المواد الأولية المستخدمة..... 85

الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها

IV.1. دراسة الحوامل المحضرة من الوالن (DD2) والكالسيت($CaCO_3$)..... 87
IV.1.1. التحاليل الحرارية لعينات الكالسيت الخام +21% وزنا من الشوائب..... 87
IV.1.2. التحاليل بواسطة الأشعة السينية..... 90
IV.1.3. حساب النسبة الحجمية للفراغات وتموضعها..... 91
IV.1.4. دراسة خصائص الفراغات..... 91
أ- نسبها وأبعادها..... 91
ب- نمط توزع الفراغات..... 92
IV.1.5. النسبة المجوية..... 94
IV.1.6. الخصائص الميكانيكية..... 95
IV.2. دراسة الأغشية الخصبة المتقبة لميكرونية التصفية (UF)..... 96
IV.2.1. تقييم تموضع الفراغ الشريحة..... 96
IV.2.2. النسبة المجوية 98
IV.2.3. تجارب الترشيح الخافية..... 99
1- تغير التدفق بالنسبة للزمن 100
2- حساب معامل الترشيح الخافية k..... 101
IV.3. دراسة الحوامل المحضرة من الوالن (DD3) والكالسيت ($CaCO_3$)..... 102
IV.3.1. التحاليل الحرارية لعينات الكالسيت الخام + 15% وزنا من الشوائب..... 102
IV.3.2. التحاليل بواسطة الأشعة السينية..... 114
IV.3.3. حساب النسبة الحجمية للفراغات وتموضعها..... 114
IV.3.4. دراسة خصائص الفراغات..... 115
أ- نسبها وأبعادها..... 105
ب- نمط توزع الفراغات..... 106
IV.3.5. النسبة المجوية..... 110

IV.6.3. خصائص الكيلة 111
IV.4. دراسة الغشاء الخصائص الكيلية (MF) 112
IV.4.1. الغشاء الحامل 112
IV.4.2. تقييم وسط طرد الغشاء 113
IV.4.3. الدراسة الموجية 114
IV.4.4. اختبار الفاذية 117
1- تغير التدفق بالدالة الزمن 117
2- حساب معامل الفاذية k 118
IV.5. عرض التطبيقات حول فاذية الأغشية استخدام تقنية التشريح الكيلي (UF) 119
خاتمة عامة 121
المراجع 123

المقدمة

عرفت تقنيات الفصل باستخدام الأغشية الخزفية اهتماما متزايدا خلال السنوات العشر الأخيرة، تستخدم تكنولوجيا الأغشية في عدة مجالات كالمياه والتغذية والتكنولوجيا الحيوية و مؤخرا في معالجة المياه العسرة. فمن بين هذه التقنيات نجد تقنية التصفية الميكروية (Microfiltration) والتصفية الميكروية الفائقة (Ultrafiltration) اللتان تسمحان بالفصل من جزيئات الكولات الفائقة وكذا المواد العالقة باستخدام هذا النوع من الأغشية راجع لكونه يتمتع بميزات كثيرة منها: المتانة الحرارية الكيميائية ومقاومة الضغط ومدة حياة طويلة. يزود الحمام الأغشية بغشاء المطلق المسامي بقوة ميكانيكية وتكون مقاومة شدة النبذجة على الضغط المطبق على الأغشية أكثر في سطح القشرة التي يجب أن يكون لها مقاومة عالية للتفتت الصفية. الحوامل التي يتباعد في الأوساط الحمضية تكون من نوع من مركبات مثل: ألومين (Al_2O_3)، والكوردييت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) والميليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) والتي لها أسعار تتوفر عليها. لغرض تخفيض أسعار تكوينها مواردنا الطبيعية، فبإمكاننا تحضير حوامل أغشية انطلاقا من مادتي الكاولان السيليكوفيرتين بشكل يفي بأحياء العالم وبأخف ثمن بالمناجم الجزائرية.

تهدف دراستنا هذه إلى تحضير حوامل أغشية و الأغشية انطلاقا من مادتي الكاولان السيليكوفيرتين (كاولان التكلسي وملح الألومين وكذا مادتي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وأكسيد الزنك (ZnO). كما تم التطرق أيضا إلى دراسة أهم خصائص هذه الحوامل.

تنقسم دراستنا إلى قسمين أساسيين:

القسم الأول: عبارة عن دراسة نظرية وهي تضم فصلين، حيث تطرقنا في الفصل الأول إلى أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تخص كل من الكاولان الداخل في تشكيلة المواد الأولية المستعملة في كل من الكاولان السيليكوفيرتين (كاولان التكلسي وملح الألومين)، كما أيضا تم التطرق إلى دراسة خصائص بعض المركبات الخاصة من هذه المركبات الأوكسيدات وكذا تلك التي يمكن أن تحتويها هذه المركبات. أما الفصل الثاني فقد خصصناه إلى دراسة أهم ميزات الأغشية والحوامل (الدعامة) وكذا مختلف أنواعها وأشكالها ومجالات استخدامها وكذلك بعض طرق تحضيرها.

القسم الثاني يتمثل في الدراسة التجريبية تضمن فصلين في الفصل الثالث تم التطرق إلى دراسة وتحليل المواد الأولية بالإضافة إلى عرض الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الحوامل والأغشية وكذا مع عظم الطرق المستعملة خلال هذا البحث. أما الفصل الرابع فقد تم تخصيصه لدراسة وتحليل مختلف النتائج المتحصل عليها خلال عملية تحضير الحوامل والأغشية وكذا بعض التطبيقات.

الفصل الأول:

عموميات حول الخوارزميات

I- عموميات حول الخزفيات

I.1 تعريف الخزفيات

إن كلمة خزفيات (CERAMIQUE) جذور إغريقية تتمثل في (KERAMOS) والحامل لمعنى الفخار [1]. فالخزفيات عبارة عن مواد حرارية صلدة لا عضوية و لا معدنية، لكن من الناحية المرجعية يمكن أن نميز تعريفين أساسيين حددا الصناعة التقليدية والصناعة الحديثة للخزفيات.

فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها الصناعة التي تعتمد أساسا على خاصية تحول الغضار أو الطين الصالح عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة قابلة للتشكيل بسبب لدونة الخزف، ثم تخزن بعد ذلك عند درجات حرارة عالية تبلغ الحرارة فيها درجة التلبد [2]. أما من الناحية الحديثة، فإن الخزفيات (9191) تعرف على أنها عبارة عن مواد صلبة لا معدنية لا عضوية تصنع في أفران عالية الحرارة.

وتوجد الخزفيات على شكل مركبات متجانسة أو بلورية، أساسية بسيطة، ثنائية، ثلاثية وبوليمرات (الجدول I-1) [3].

الجدول I-1 يمثل أنواع الخزفيات [3].

كربيدات	SiC, B_4C
نتريدات	Si_3N, AiN, TiN, BN
أكاسيد بسيطة	$ZrO_3, Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2$
سيليكات	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$
سيليت	$3Al_2O_3.2SiO_2$

I.2 خصائص الخزفيات

إن الخزفيات تتميز بعدة خصائص أهمها احتواء الخزفيات على نسب ضئيلة من الزجاج أو الخرسانة، وأيضا الخزفيات المركبة المكونة من تجاور عدة أوراش تكلت عند درجات الحرارة العالية [2].

I.2.1 طبيعة الكيميائية

إن المواد الخزفية هي مواصلة غير عضوية اتحادية أو أيونية و ات مركبات لا معدنية ولا عضوية [2]، حيث أن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون ال من عناصر من أشباه المعادن وتتميز أشباه المعادن، أو من هذه الأخيرة م واحد أو أكثر من العناصر اللامعدنية، أ ج أن الروابط الكيميائية ات هي عة أيونية أو/ و تساهمية [4]. (الجدول I-2) [2].

الجدول I-2: أمثلة تتميز أشباه المعادن واللامعادن التي تكون منها الخزفيات [2].

الروابط الكيميائية المتواجدة في المركبات	أمثلة
- شبه معدن حر.	الكاربون (C)
تتميز بأشباه المعادن.	- كاربيد البور (B_4C)
تتميز بشبه معدن ومعدن.	نتريد الألمنيوم (NAI)
تتميز بأكاسيد مثل البيريل MgO,Al_2O_3
فوسفور بأباتيت $Ca_5(PO_4)_3F$
- مركبات السيليكات $4SiO_2.Al_2O_3.k_2O$

I.2.2 البنية البلورية

إن سبب المركبات الخزفية يتكون من عناصر تختلف بخصائصها الكيميائية وفي تتطلب أن تتبلور في تراكيب مختلفة تتكون من بلورات اتحادية [2].

تتعلق البنية البلورية للخزفيات بمرتبة طبيعة الروابط البلورية الطائفة فإذا كانت الرابطة أيونية تتأثر بعدد ممكن من الأيونات المتشاركة من مخالفة له، أي حيث تتكون البنية من تراصات ذرات الأوكسجين التي تحتل مواقع الأيونات الفلزية التي تتوضع في مواضع ثمانية الوجوه [4].

أما إذا كانت الرابطة تساهمية فإن ترتيب وتوضع الذرات يتبع عدد الروابط الحرة، أي البنية مثل البنية الماسية [4].

I.2.3 البنية الجزيئية

تتشكل البنية المجارية الخزفيات من تجمعات بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد صغيرة و ذات توجهات مختلفة في فصل بين هذه الحبيبات وورين يتمثل في الحدود الحبيبية [4] بالإضافة إلى خلل، تكاد معظم الخزفيات تخلو من الفراغات الموجودة في المادة.

، من التعلق البنية المجارية قبل وة المادة الأولية المستخدمة بطرق التحضير، إذ أن الحدود الحبيبية والبنية المجلورية لحدود الحبيبية في حالة البلورية أو جاجية (تتوفر، في الفراغات التي تتأثر بشكل في الخواص را أو لسلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد [4].

I.3 خواص عامة للخزفيات

I.3.1 خواص الروابط الكيميائية

إن أغلب المواد التي تنتمي إلى الخزفيات عبارة عن مواد صلبة تتميز بروابط كيميائية جد قوية بين الذرات أو الأيونات المكونة لشبكتها البلورية [2] بالروابط الكيميائية هي المسؤولة عن المواد الخزفية تلعب دورا هاما في تحديد خواصها و ، ذلك سوف نتعرف.

الجدول I-3 يمثل قوة الرابطة لبعض المركبات [5].

الرابطة	SiC	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3 .. .	2 .. 0	2 .. 4	4.44	2 .. .

I.3.2 خواص الكيميائية

تتميز الخزفيات بمقاومة عالية من معظم التآكل المرونة مقارنة مع المعادن و الخزف بسبب قوة الروابط الكيميائية، إذ أن قوة الرابطة هذه لا تسمح بإزالة الذرات البلورية بسهولة بعض ، على عكس المعادن، والتي تتكون بصفة عامة من الذرات التي تخلق وأ، بمرور الوقت بسبب التآكل (هروب الإلكترونات) [6]. إذ فمجال المرونة عند درجات الحرارة العادية غالبا بالنسبة لهذه المواد.

I.3.3. خصائص كهربائية

تعتبر الخوفيات نواقل ، ايونية ريدئة ولكن تختلف جذريا عن المزدوجات الناقلة واسطة (أيونية-تساهمية) لأن الخوفيات تكون عادة عوازل عند درجات الحرارة المنخفضة، بينما تكون نواقل مرتفعة عند درجات الحرارة المرتفعة بالرغم من أن الخوفيات تحتوي على حوامل شحنة متحركة من نوع الإلكترونات والثقوب [4].

I.3.4. خصائص الناقلية الكهربائية والحرارية

بالنظر إلى الروابط، إن الخوفيات تكون عادة عوازل جيدة للحرارة والكهرباء. أما الناقلية الحرارية فتتعلق بالاهتزازات الذرية أو الأيونية في الشبكة البلورية. إن الخوفيات التي تحتوي على عناصر انتقالية تكون عموما نواقل جيدة للحرارة والكهرباء وتعتبر الخوفيات التي تحتوي على عناصر انتقالية في مرحلة وسطية بين النواقل والعوازل [4].

I.3.5. خصائص حرارية

بالنظر إلى تواجد الخوفيات في قوارير زجاجية فإن هذه الأخيرة تكون قادرة على تحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 0222°C بالتقريب والتي يمكن أن تزيد عن ذلك باستخدام هذه المواد، وعموما لها حرارية بالرغم من أنها تتحمل درجات حرارية [1]. يبين الجدول I-4 درجة انصهار بعض الخوفيات [7].

الجدول I-4: يمثل درجة انصهار بعض الخوفيات.

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	SiO_2
درجة الانصهار (°C)	02. 2	0322	0. 22	9342	9902

I.4. أنواع المواد الخوفية

يمكن تصنيف الخوفيات حسب مجالات تطبيقها إلى قسمين رئيسيين [1]:

I.4.1. الخوارزميات الرياضية

تتميز الخوارزميات الرياضية بأنها مجردة، ورقية، مرتبة، محددة بدقة، وتقدم حلولاً لمشاكل رياضية معقدة. ما يلاحظ في هذه الخوارزميات هو اعتمادها على بيانات رقمية، حيث يمكن أن تكون هذه البيانات أعداداً صحيحة أو حقيقية، وتستخدم عمليات حسابية أساسية مثل الجمع والطرح والضرب والقسمة [1].

I.4.2. الخوارزميات الوظيفية

تتميز الخوارزميات الوظيفية بأنها تعتمد على تعريف الدوال الرياضية وتركيبها، وتستخدم المتغيرات والثوابت والعمليات الحسابية والمنطقية، وتتضمن الدوال الرياضية والدوال المعرفة من قبل المستخدم [1].

I.5. تصنيف خوارزمية الخوارزمية

تصنف الخوارزميات حسب عدة معايير، منها عدد المتغيرات المستخدمة، ونوع البيانات المستخدمة، وطريقة حل المشكلة، وغيرها. ومن أهم هذه المعايير هو عدد المتغيرات المستخدمة في الخوارزمية، حيث يمكن أن تحتوي الخوارزمية على متغير واحد أو أكثر، وكلما زاد عدد المتغيرات زادت تعقيد الخوارزمية. كما أن نوع البيانات المستخدمة في الخوارزمية يؤثر على أدائها، حيث يمكن أن تكون البيانات أعداداً صحيحة أو حقيقية أو نصوصاً أو غيرها [4].

إن معظم الخوارزميات تتعامل مع البيانات الرقمية، حيث تتكون هذه الأخيرة من الأرقام والحروف والرموز الخاصة، وتستخدم الخوارزميات هذه البيانات لإجراء العمليات الحسابية والمنطقية المطلوبة. ويمكن أن تكون البيانات المستخدمة في الخوارزمية ثابتة أو متغيرة، حيث يمكن أن تتغير قيمة المتغير أثناء تنفيذ الخوارزمية [4].

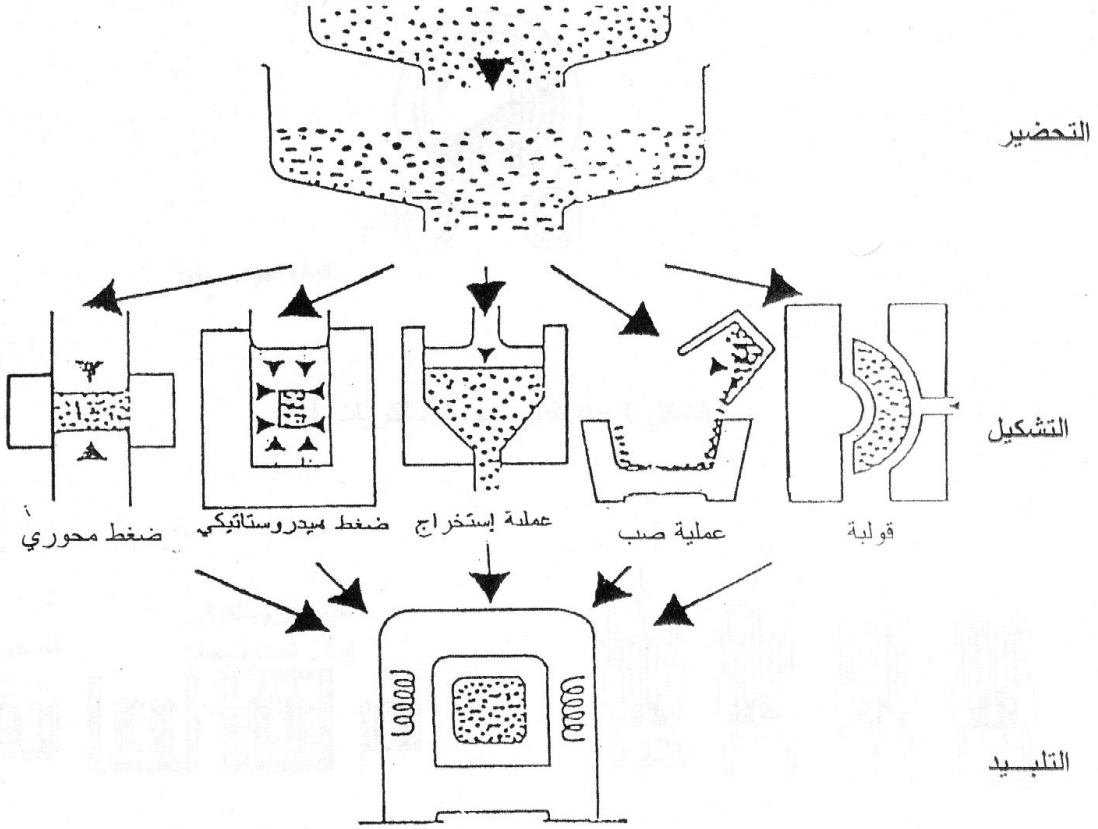
يمكن تلخيص مراحل تصميم خوارزمية في الشكل (I-1).

I.5.1. التصميم الرياضي للخوارزمية

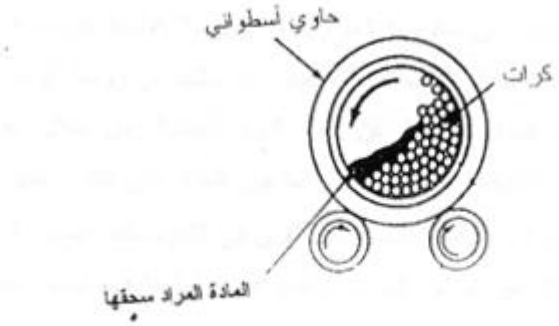
يتم في هذه المرحلة تحديد المواد الأولية التي يتم العمل عليها، وتحديد المنتج النهائي الذي نريد الحصول عليه، وتحديد العلاقة بين المواد الأولية والمنتج النهائي [4].

تتوجد عدة طرق لتمثيل الخوارزميات، حيث يمكن وصف المادة الداخلة إلى الخوارزمية بأنها مادة خام، ويتم تحويلها إلى منتج نهائي عن طريق سلسلة من العمليات الحسابية والمنطقية، ويمكن تمثيل هذه العمليات على شكل دوائر أو مستطيلات أو أشكال هندسية أخرى [4].

الهدف من هذه التقنية هو الحصول على قطع خزفية ذات أشكال معقدة، وأبعاد دقيقة، وسطوح ملساء، وبنية متجانسة خالية من العيوب [4]، يمكن تلخيص مراحل هذه التقنية في الشكل I-2).



الشكل I-1: أهم مراحل تحضير قطع خزفية [3].



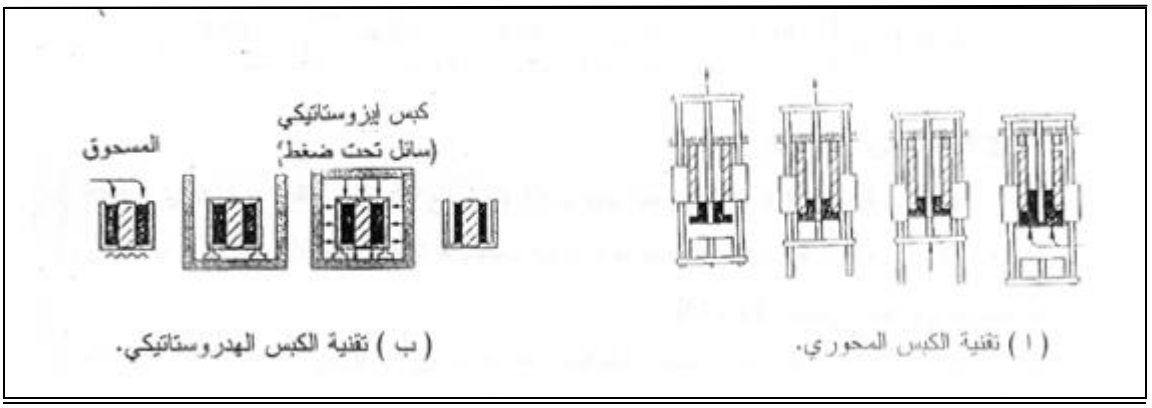
الشكل I-2: تقنية الهرس بالكريات.

I.5.2. إضافات العضوية

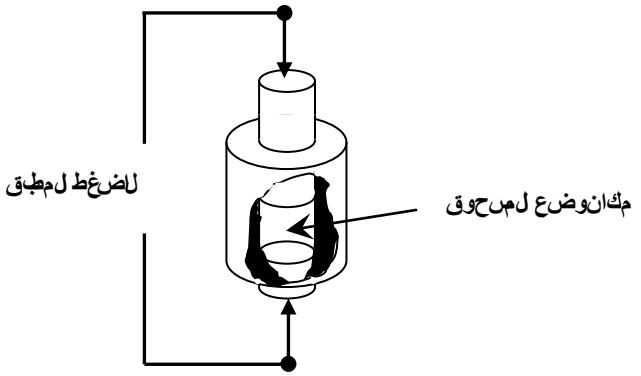
يكون من الضروري خلط بعض الأحيان إضافة مواد عضوية، لكن أن نكون هناك مواد تعمل على تباطؤ تجاذب الجزيئات بعضها البعض وتمنع المواد الرابطة، ما أن نكون هناك مواد تعمل على تسريع التفاعل بين الماء والإسمنت [8]. فهذه الإضافات التي تخلص من الهواء المحتبس خلال عملية الخلط وتخفض من توتر السطح الفاصل بين الماء والحبيبات الصلبة وتغير من خصائص الطور الغازي داخل الفراغات، وتؤدي إلى تخفيض من كمية الماء اللازمة للحصول على عجينة ذات قوام معين، أي أن هذه الإضافات تعمل على تحسين قابلية التشغيل للخرسانة الطازجة وتزيد من متانتها وديمومتها [9]. ومن بين هذه المواد نجد أيضا مواد رابطة أو مساعدة على الربط مثل (Poly vinyle alcool (PVA)) والذي يضاف للخرسانة من أجل تحسين مقاومتها للانحناء، ومواد مانعة للتسرب مثل (Polyéthylène glycol (PEG)) وهي عبارة عن إضافات تعمل على تحسين قابلية التشغيل للخرسانة الطازجة [10]، وهناك مواد أخرى.

I.5.3. قابلية التشغيل

تعرف قابلية التشغيل على أنها مقدرة الخرسانة الطازجة على الانسياب والملء الجيد لقالب الخرسانة، ومن أهم خصائصها تجانس المزيج وعدم انفصال حبيباته أثناء الصب والرص، وتتعلق قابلية التشغيل بالخواص الريولوجية للخرسانة الطازجة، حيث تطبق على المزيج قوة ضغط خارجية تسبب انسيابه داخل القالب وتملأ الفراغات الموجودة به، وتقاس قابلية التشغيل بمقدار الشغل اللازم لتحقيق ذلك [4].



الشكل I-3: تقنيات التشكيل عن طريق الكبس [4].



الشكل I-4 الخابية مخبرية من الأراضي الواسطة الكلسية المحروقة.

I.4.5 التلبيد

تتحول المنظومة خلال هذه المرحلة من مسحوق غير متماسك إلى جسم متماسك ذو مقاومة وصلدة، حيث تكتسب خصائص مختلفة تماما عن خصائص المسحوق الأولي [4]:

أ التلبيد الطوعي

تعرف هذه التقنية الأكثر استعمالا، حيث تتشكل في بداية التسخين الخابية ونذكر درجات حرارة تتوافق مع هذه التقنية بإضافات بسيطة من قبل تلك المستعملة في التلبيد. من خصائص هذه التقنية الحصول على أجسام ذات مسامية مفتوحة وتتميز بمقاومة ميكانيكية ضعيفة مقارنة بتلك المتحصل عليها بالتلبيد في درجات حرارة عالية [3].

ب التلبيد بوجود الطور السائل

تتميز هذه التقنية بوجود طور سائل خلال التسخين، حيث تتشكل الخابية ذات مسامية مغلقة وتتكون من حبيبات صلبة أو طور سائل موزع في فراغات الطور الصلب ذو مقاومة ميكانيكية عالية [4].

ج التلبيد تحت تأثير ضغط خارجي

لا يمكن الحصول على خابية ذات مسامية مغلقة وذات مقاومة ميكانيكية عالية إلا بتطبيق ضغط خارجي أثناء درجات حرارة منخفضة، لذلك تلجأ إلى هذه التقنية في حالة المواد التي يمكن الحصول على خابية ذات مسامية مغلقة وذات مقاومة ميكانيكية عالية، غير أن هذه التقنية مكلفة ومحدودة في بعض المواد خاصة بالنسبة للخابيات المتقدمة [3].

I.5.5. التقنيات المستعملة في تحضير العينات

عتبر آخر مرحلة عتادية في دالة وجالن لئي والذي كون مكلة غير قابلة للتغير و هذا باد التحين في سطح مبلة عمال أدوات ماسية زماسية قاطعة والصقل [4].

I.6. دراسة بعض المواد الخزفية

I.6.1. الصلصال (الطين)

في تاعل فصلصال من الل إ ارة إلى تلة خام المواد الرابطة والتي تقل طفل حبيبات ا ع من 9/022 من الميليمتر [6،11]، والتي تصبح حساسة للتقلص لي إ ا م لل بتقليل من لماء.

إن المواد الصلصالية هي أحد أنواع الصخور الرسوبية [11]، والتي تتكون صفة عامة من مزيج من المعادن الطينية كات جيئة ل الطين وم [6،11] ولكن في بعض الأحيان يحتوي أو حيد م حل جزء من الطين وم. تتميز المواد الصلصالية الأكثر شارا ان جالكاولينيت، مجموعة الإيليت التي تستخدم في زبا خ ولئا على نبة عالية من الطين اء ومادة السيليكا..إلخ.

I.6.2. الكاولان

أ. تعريف

إن أصل لفظة كاولان واسب مي تة صربية، أي تن ان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أسم اس الخ زالصيني الكورسولان" [12]. تتكون أ،ثر المواد الأولية انتشارا في الطبيعة أ خ ذ الكاولون الأبيض أو الرمادي ولخ حبا خ ولئا على مواد عضوية.

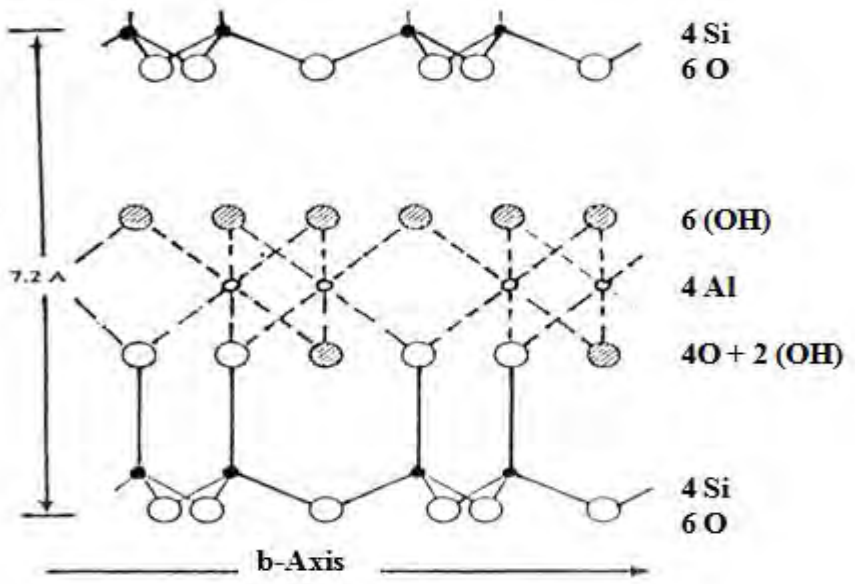
الصيغة الكيميائية للكاولان ،هي كما يلي: $(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)$ [10،12]. وهذا ما يتوافق مع التركيب الكيميائي التالي: 1.4. % من Al_2O_3 و 42%. 4. من SiO_2 و 14%. 9. من H_2O، و و زن مولي يوافق التركيب الكيميائي 043 g، ما يوافق كتلة حجمية ظرية حوالي g/m^3 0..

ت خت ن ن ذه الن بة الخ ا درجة نقاوة الكاولان حيث خد أن الكاولان الذي تم الحصول عليه من هذه المنطقة يحتوي على نسبة من الشوائب حوالي 44.42% من Al_2O_3 الكاولينيت، ان ادرة الوجود في البيئة الطبيعية و خ الت خ ولئا على مواد مثل: MnO و K_2O و Na_2O و MgO و Fe_2O_3 إلى المواد العضوية. ومن أمثلة المعادن الصلصالية التي تنتمي إلى عائلة الكاولان أو شا ا ه هي الهالو يات والتي لها الصيغة الكيميائية التالية: $(Al_2Si_3O_5(OH)_4)$ والهالو يات المائية هي $Al_2Si_3O_5(OH)_4\ 4H_2O$ [7].

ب- بنية الكاولان:

تتكون الكاولانايت من طبقة رباعية السطوح من السيليكا وطبقة ثمانية السطوح من الألومينا، حيث تتوضع الطبقات فوق بعضها البعض بسماكة تتراوح بين 0.2 µm و2 µm ومن 24 إلى 120 طبقة في الحبيبة الواحدة [7، 12].

تتكون طبقة السيليكا من رباعيات السطوح SiO4 التي تتجمع على شكل صفائح سداسية، وتتكون طبقة الألومينا من ثمانيات السطوح AlO6 التي تتجمع على شكل صفائح سداسية أيضاً [13]، حيث تتشارك ذرات الأوكسجين الموجودة في رؤوس رباعيات السطوح مع ذرات الألومينيوم الموجودة في رؤوس ثمانيات السطوح، وتتوضع ذرات الهيدروكسيل (OH⁻) في الطبقة الثمانية على الجزء المواجه لطبقة السيليكا، كما هو موضح في الشكل I-5.



الشكل I-5: البنية البلورية للكاولانايت [14].

ج- خواصه:

تتميز الكاولانايت بأنها خامة بيضاء اللون تقريباً، ذات درجة انصهار عالية، وتتراوح درجات انصهارها بين 1750 °C و1785 °C، وتتميز بأنها ذات مقاومة عالية للحرارة، أي أنها تحتفظ بقيمة عالية من المقاومة الميكانيكية عند درجات الحرارة العالية، وتتراوح درجات حرارة تحولها الزجاجي بين 925 °C و9.22 °C، كما أن لها مقاومة جيدة للإجهاد الحراري.

ومن أهم خواص الكاولانايت الفيزيائية والميكانيكية، كما يلي [14]:

- معامل التمدد الخطي: $(5\ 10^{-6}\text{-}7\ 10^{-6})\ (K^{-1}) = (20°C\ \text{-}700°C)$.
- مقاومة الشد: $(kg/cm^3) = 210 – 50$.
- مقاومة الانضغاط: $(kg/cm^2) = 4220 – 1050$.

وتتفاعل الكاولان مع حمض الفلور (HF) الذي يتم الحصول عليه من حمض الكبريت على الأحماض، حيث يتفاعل مع ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 وفق المعادلة التالية:

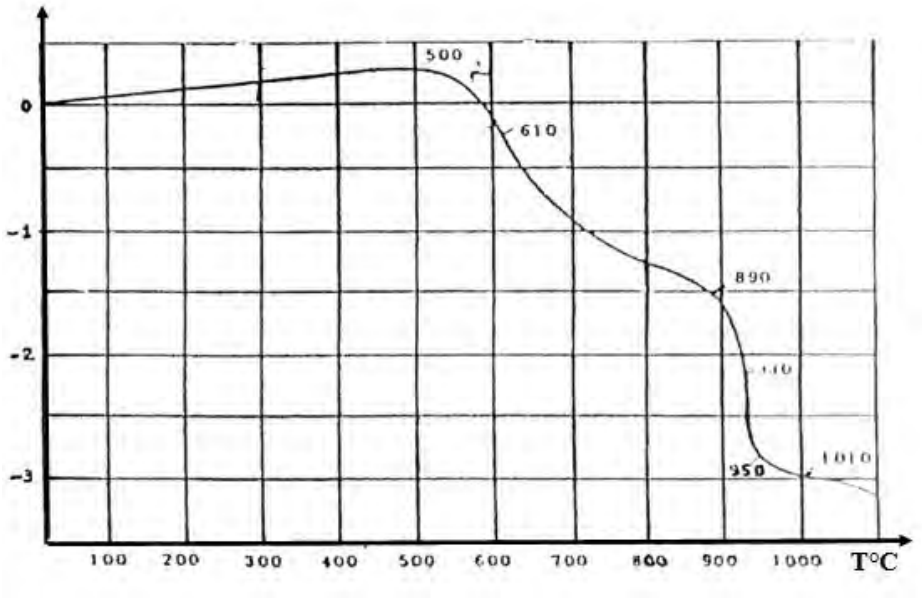
$$SiO_2 + 6\,HF \longrightarrow 2H_3O^+ + SiF_6^{-2}$$

أما الغاز الناتج عن تفاعل الكاولان مع الكلور عند درجات حرارة عالية ومن دون وجود الماء فهو رباعي كلور السيليسيوم وفق المعادلة التالية:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow 2CO + SiCl_4$$

دراسة التحولات الحرارية للكاولان

يتم التعرف على المراحل والتحولات التي أجريت على الكاولان سواء كانت هذه التحولات عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) **[15-18]** أو عن طريق التحليل الحراري التفاضلي (DTA) **[6-I** الشكل **7]، 12، 11، 20]**.



الشكل I-6: التحليل الحراري التفاضلي للكاولان **[12]**.

تتميز الكاولانيتية بدرجة انصهاريتها العالية التي تتراوح بين 1750 و1785°C، حيث تخدم على الأغلب من الشوائب الحديدية والتيتانية التي تخفض درجة انصهاريتها إلى 1500°C. تتحول الكاولانيت إلى الميتاكاولانيت عند درجة حرارة تقدر بـ 132، 9022 و9.22 °C، وتحول الميتاكاولانيت إلى الموليت عند درجة حرارة تتراوح بين 442 و22 °C. **[17، 19، 21، 22]**، حيث أن درجات الحرارة هذه تختلف باختلاف الشوائب التي تحتويها الكاولانيت بالإضافة إلى اختلاف الكاولانيت باختلاف خاصة بعض الألومينات الموجودة بها **[19]**.

يمكن التعبير عن تحول الأول الذي يحدث عند درجات الحرارة المرتفعة نسبيا والذي يتم على مرحلتين، أولاهما التحول إلى الميتاكاولانيت $2SiO_2Al_2O_3$. وهذا حسب التفاعل الكيميائي التالي:

$$Al_2O_3.\ 2SiO_2.\ 2H_2O \xrightarrow[\text{466 -666°C}]{\text{التسخين}} 2SiO_2\ .Al_2O_3 + 2H_2O$$

يصاحب خروج الماء المتشكل صرف حجوم كبيرة في الكاولانيت. أما الانخفاض على مواد عضوية فيحتاج إلى درجة حرارة تكون عند حوالي 22 °C. **[12]**.

أما التحول الثاني والذي يحدث عند درجة حرارة عند حوالي 132°C فيتمثل في تحلل الميتاكاولانيت عند درجات الحرارة المرتفعة **[17، 18، 19، 21، 22]**. حيث أن هناك من يرى أن عند هذه الدرجة يتشكل الميولايت، وهناك من يرى تشكل ورود من الألومين من النوع γ-Al_2O_3 الذي يعاد بدوره في تشكيل الميولايت وآخرون يرون أن من تشكل الجوين ($Al_2O_3..\ SiO_2$). أما الباحث سيري فيرى وفقا له **[18]** بعد واستبدل الكاولانيت جوريجيا وخالدوا عند درجة 132°C ظهور الكوارتز فقط، غير أن نقل من نتائجه، رايت ورتي و، وفي **[17]** خالل واستبدال الكاولانيت، ل من جوريجيا وانجلترا ويتيز وليستر عمال عراج الألمعة الفيرية مبينا أنه عند الدرجة 132°C يظهر وورق فقط الميولايت والكوارتز الذي يتحول إلى جوريجيا وانجلترا أما الكاولانيت فيتحول إلى الميولايت من 9022°C إلى 22°C. 9 في حين يتشكل الميولايت، حيث يعتبر الألومين الموجود عند الكوارتز وانخفاض عن التفاعل التالي:

$$3(2Al_2O.\ 3SiO_2) \longrightarrow 2(3Al_2O.2SiO_2) + 5SiO_2$$

تتجدر الإشارة إلى إمكانية تشكل الميولايت قبل هذه الدرجة وخاصة بنسبة الألومين الداخل في تركيب الكاولانيت وهذا درجة تفاعله **[19]**. تتحول الميولايت تتباطأ عند درجة حرارة تقارب 1400 مع مرور الوقت **[20]** وتتحول إلى كتلة حرة على شكل بلورات إبرية.

يمكن تلخيص مراحل التحولات التي يمر بها الكاولان أثناء المعالجة الحرارية في المخطط التالي:

$$Al_2O_3.\,2SiO_2.\,2H_2O \xrightarrow[\text{166°C}]{\text{تفقد الماء}} Al_2O_3.\,2SiO_2.\,2H_2O \xrightarrow[\text{400 – 600°C}]{\text{تفقد الماء}}$$

$$2(Al_2O_3.\,2SiO_2) \xrightarrow[\text{186°C}]{\text{السبينال}} 2Al_2O_3.\,3SiO_2 + SiO_2 \xrightarrow[\text{1100 – 1300°C}]{\text{الميليت + الكريستوبليت}}$$
$$3Al_2O_3.\,2SiO_2 + SiO_2$$

I.3.6. الكاولان السيوم

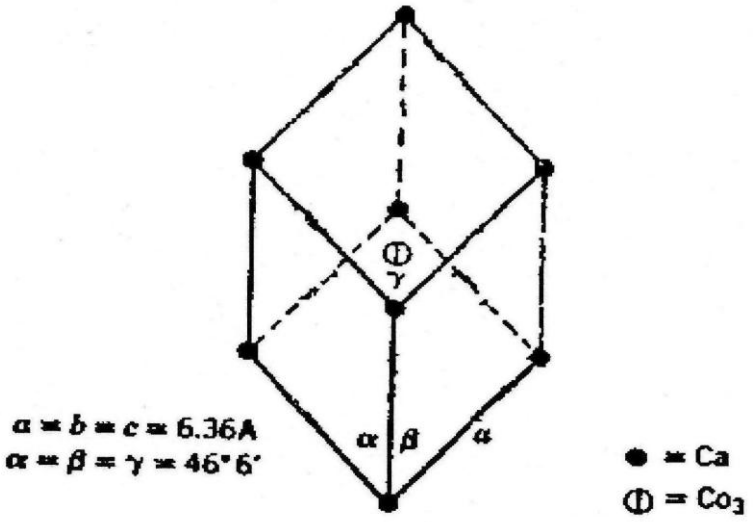
تتواجد الكاولانيت في الصخور النارية الحمضية التي تحتوي على نسبة عالية من السيليس الحر، وتتشكل الكاولانيت من تحلل الفلسبار الأبيض في الحالة الرطبة، وتختلف الكاولانيت عن الطفل الأبيض في أن الأول يحتوي على نسبة قليلة من الحديد، وتتراوح درجة انصهار الكاولانيت بين 1700 و1800°C، وكثافته الحجمية النظرية 2.71 g/cm^3 [23].

يمكن أن تصل درجة بياض الكاولانيت إلى 90% بعد التلبيد عند درجة حرارة 1300°C، أما الشوائب فتتراوح نسبتها بين 10% و13% من الكتلة الكلية، وتتكون أساسا من $CaCO_3$ وAl_2O_3 وFe_2O_3 وSiO_2 [23،24]. تتميز الكاولانيت بمقاومتها العالية للحرارة، وتستخدم في صناعة الأدوات الصحية والأدوات الكهربائية، كما تستخدم في صناعة الأسمنت المغنيزي (MgCO$_3$)، حيث أن هذا الأخير يتكون من مزيج من الكاولانيت والمغنيزيا، ويتميز بمقاومته العالية للحرارة [24].

خصائص الكاولانيت

يتميز الكاولانيت بخاصية امتصاص الماء، حيث يمتص الكاولانيت (CaCO$_3$) ما يساوي 30% من وزنه الجاف، ويتميز بقدرته على الاحتفاظ بالماء حتى درجة حرارة 600°C [24]. يتفكك الكاولانيت عند درجة حرارة 600°C إلى مركبات CO_3 وماء، كما هو موضح في الشكل I-7.

يمكن تشكيل الكاولانيت بسهولة، ويتميز بانكماش قليل أثناء التجفيف، ويتراوح انكماش الكاولانيت بين 2% و5% من حجمه الكلي [23،24].



الشكل I-7: يبين الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم [24].

بخصائص الكتلة الحجمية

تتغير كتلة كربونات الكالسيوم بخصائص الكتلة الحجمية، حيث تتراوح قيمة كثافتها النظرية بين 32 و $912\ MN/m^2$ [25]. معامل الخصائص الحجمية ضعيف جدا إذ قدر بحوالي $4.92^{-}\ m/°C$ [25]، أما معامل الخصائص الحرارية فيتراوح بين $(2.2.10^4$ و $8.48.10^4)\ N/m^2$ [26].

جخصائص الكيميائية

تتغير كربونات الكالسيوم بتغير الوسط الذي توجد فيه، إذا كان الوسط حمضي فإن كربونات الكالسيوم تتأثر به وتذوب فيه. أما إذا كان الوسط قلوي أو متعادل فإن كربونات الكالسيوم تبقى مستقرة ولا تتفكك إلا بتوفر درجات حرارة عالية جدا أو بتعرضها لوسط حمضي قوي [27]:

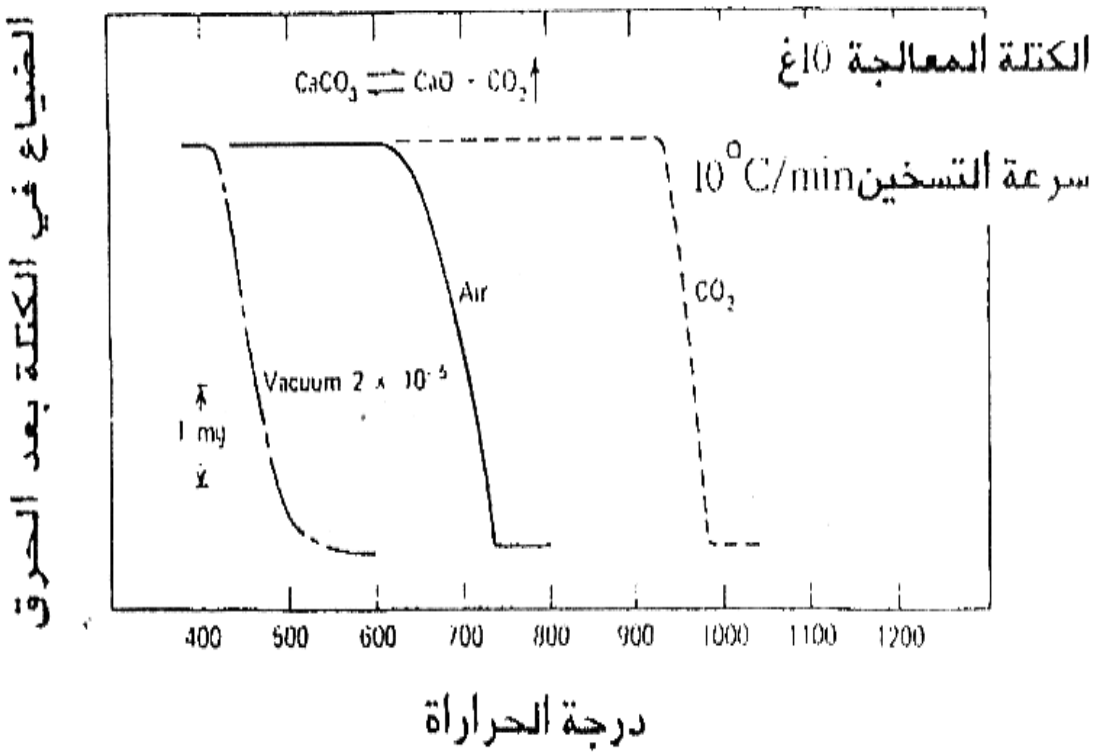
$$CaCO_3 \longrightarrow CaO(S) + CO_2(g)\ ,\ \Delta H(298) = 44.3\ Kcal/mol$$

فعند تعرض كربونات الكالسيوم لدرجات حرارة عالية تتفكك وتعطي أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون (CO_2) الذي يتطاير على شكل غاز، وتتفكك كربونات الكالسيوم عند درجات حرارة تفوق ($T \geq 95°C$) في وجود ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) الناتج عن احتراق الوقود الأحفوري، وتعطي كبريتات الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [24]:

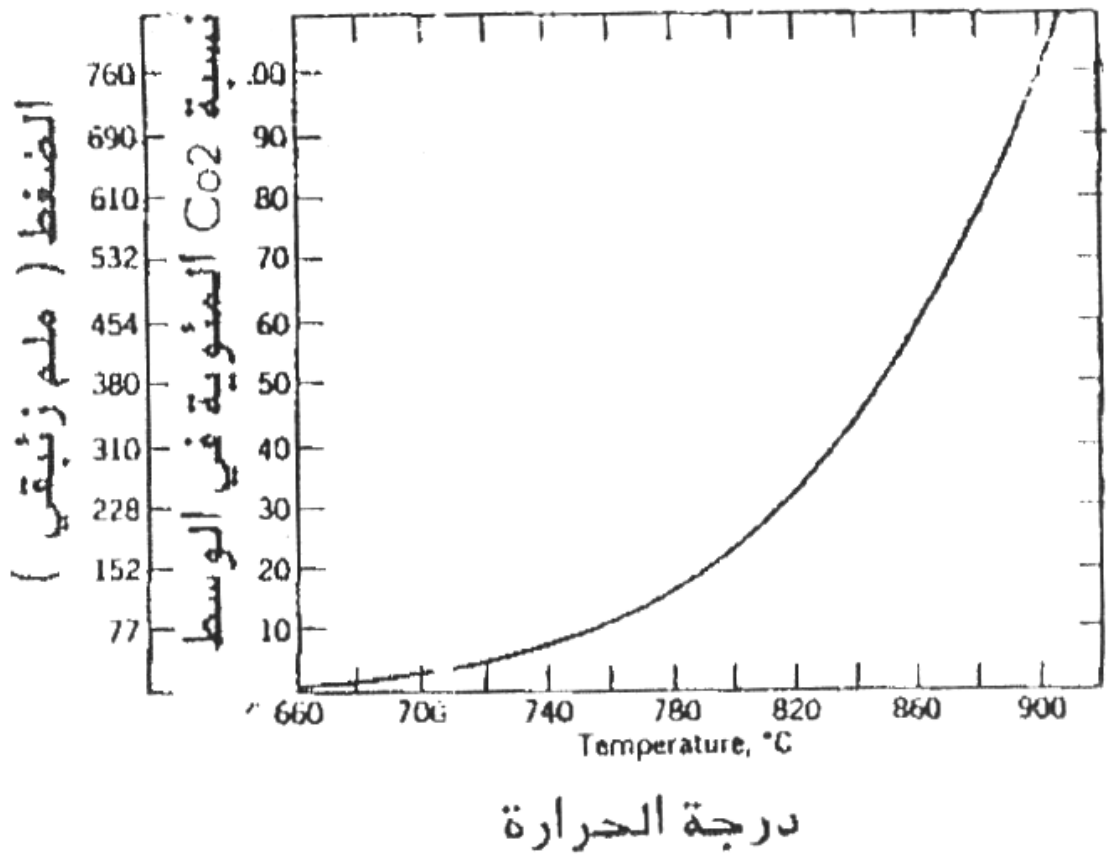
$$CaCO_3 + 3SO_2 \longrightarrow 2CaSO_4 + S + 2CO_2\ ,\ \Delta E = 74\ cal/mol$$

الكلسنة

تعتبر تفاعلات تفكك الكلس الحجري ($CaCO_3$) إلى درجات حرارة مرتفعة ولزمن طويل نسبيا، أي التي تتجاوز الـ 9 Kg من الكلس CaO لكل CO_2 المنطلق وبالتالي تتطلب طاقة تقدر بـ 9.9 MJ، تعتمد درجة الحرارة $T(c) = 122°C$ [28]. إن درجة حرارة تفكك الخام الزمن اللازم لتفكك الخام تتعلق بعدة عوامل، من الخاص الوسط المحيط بالمادة ($CaCO_3$). حيث أنه لما ضغط CO_2 في الوسط المحيط بالخام يزداد، لما درجة حرارة تفكك الخام $T(c)$ اللازمة لتفكك الخام في الوسط الذي يحتوي على 922% من CO_2 تعتمد ضغط CO_2 وتعتمد درجة حرارة تفكك الخام في الهواء $T(c) = 922°C$، أما إذا كان ضغط الخام في الوسط الخارجي يساوي الضغط الجوي فإن: $T(c) = 990°C$، ودرجة حرارة تفكك الخام إن درجة حرارة تفكك الخام تنخفض إلى $T(c) \leq 500°C$ عندما ينخفض ضغط الخام $P = 2.10^{-5}Pa$ [29].



الشكل I-8: يمثل نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري يؤثر على درجة حرارة تفككه [30].



الشكل I-1: تأثير ضغط وتركيز CO_2 في درجة حرارة تفكك $CaCO_3$ [24].

يبين الشكل (I-8 و I-1) تغير T(c) الذي يمثل الوسط المحيط بالكتل الصخرية وتأثير ضغط الغاز CO_2 الناتج في درجة حرارة كل من تلك الكتل.

يمكن أن نجد من بين العوامل المؤثرة في درجة حرارة الكتلة الصخرية الإنتاجية الكتل الصخرية ذات أبعاد متباينة الأولية، حيث وجد أنه، لما تكون الكتلة أقل تتناقص الزمن اللازم لتفكك الغاز عند درجة حرارة مثبتة.

I.6.4.2 أسباب تواجد الكالسيوم

هو عبارة عن مركب صخري يتواجد بكثرة في الطبيعة على شكل صخور كلسية، ويدخل (يتواجد) في تركيب الصخور الرسوبية [24،31]. وتتكون الصخور الكلسية من تراكم بقايا الكائنات الحية التي تعيش في البحار والمحيطات [32،33،34] والتي تذوب [35]، وتترسب على شكل طبقات صخرية تتحول إلى صخور كلسية.

[36]. إضافة إلى أنه يزيد من مقاومة الحديد للتآكل وتغيير بعض خصائصه الفيزيائية [24، 35، 37].

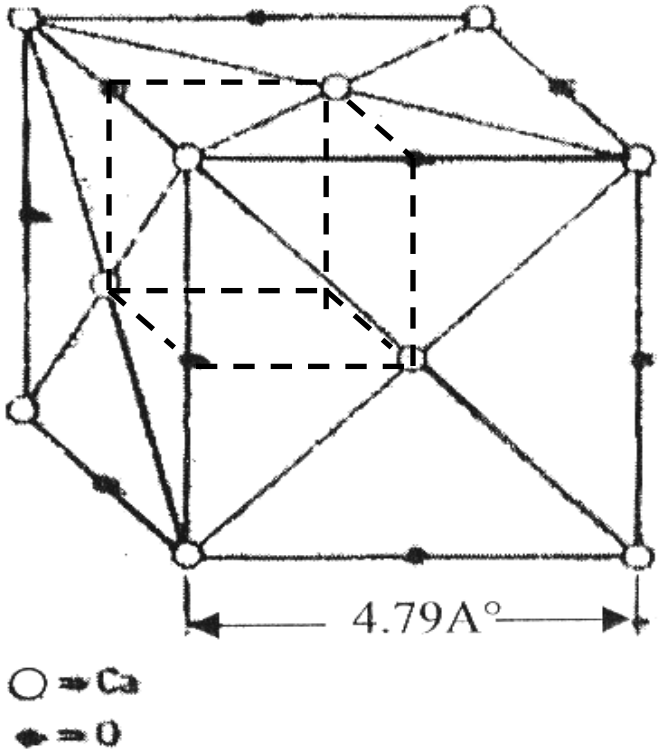
يتميز أكسيد الكالسيوم (CaO) بمقاومة عالية للحرارة، حيث أنه يحافظ على صلابته حتى درجة حرارة تقارب 2000°C، لذلك يستخدم في صناعة البوتقات المقاومة للحرارة، حيث أن هذه الأخيرة تكون أكثر صلابة من الكالسيوم [24].

أ- بنيته

إن بلورة أكسيد الكالسيوم عبارة عن بنية مكعبة متمركزة الوجوه تتداخل فيها شبكتان (الشكل I-16)، إحداهما لأيونات الكالسيوم الأخرى لأيونات الأوكسجين، وتقدر أول قيمة تجريبية لثابت الشبكة البلورية بـ 4.81A° [24].

ب- خواصه الفيزيائية

تتراوح درجة انصهاره بين 0 و 100 على سلم موهس، مع العلم أن معامل التمدد الحراري يتغير بتغير درجة الحرارة حسب العلاقة التالية: $0.14.10^{-6}°C^{-1}$ وهذا في درجات الحرارة المحصورة بين T = 0°C إلى T= 9922°C [24]. درجة انصهاره عالية جدا T(f) = 2625°C [38].



الشكل I-16: بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [39].

ج- خواص الكلس الحي:

إن أهم خاصية تميز الكلس الحي أو الكلس المطفأ هي تفاعله مع الماء لإضافة لإنتاج هيدروكسيد الكالسيوم وحرارة حسب المعادلة الكيميائية:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \Delta E$$

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

يكون تفاعل الكلس الحي مع الماء سريع وطارد للحرارة، ويتم هذا التفاعل على مرحلتين متتاليتين تؤديان إلى تشكل مادة الكلس المطفأ والطاقة الحرارية الناتجة عنه، بالإضافة إلى تفاعله مع الأحماض العضوية وغير العضوية.

I.5.6. ألومينات الكالسيوم

يعتبر الألومينات من المركبات الأساسية في الكلنكر، حيث أنها تحتوي على نسبة من أكاسيد الألومنيوم والكالسيوم (تتراوح النسبة بين 5 إلى 8%) بالإضافة إلى السيليس (Plagioclase)) [40]. وهو من بين المواد التي تم اكتشافها عام 1830 من قبل العالم الإنجليزي ROSE حيث وجد في الحمم البركانية [41].

إن ألومينات الكالسيوم مشتقة من الألومينا " Anorthite " [42] والتي تتبلور في شكل (Oblique) فتنظمه البلورات الثلاثي(Triclinique) الصيغة الكيميائية هي $CaAl_2Si_2O_8$. لونه عادة أبيض أو رمادي تتراوح درجة انصهاره بين 6 GPa إلى 6.5 GPa، وتتراوح كثافته بين 0.94 g/cm³ إلى 2.76 g/cm³ [42].

يمكن تشكيل الألومينات من مصدرين أساسيين هما الألومينا و مركبات السيليس، الحديد وهي تشمل البوكسيت، أو الحديد الكالسيوم، أو الحديد الكالسيوم.

يتميز الألومينات بقابليته على التفاعل بسرعة مع الماء، أي أن مدة التصلب قصيرة، كما أنه يتميز بالكمية الكبيرة من الحرارة، وهذا ما يؤدي إلى تكسر الخرسانة في الأيام الأولى من التصلب. تتفاعل الألومينات مع الجبس لتشكل الإترينجيت (CaO-Al_2O_3-SiO_2) مما يسرع من عملية التصلب، بالإضافة إلى تغير درجة الحرارة في المجال (1170°C–9490) [40].

أ- البنية البلورية

يمتاز الأورثوكليز بوجود نوعين من أوساط البنية البلورية [43]. فالبنية البلورية للأورثوكليز تتكون من شبكة ثلاثية الميل ذات وحدة c بوجود 14 A°، الأولى تخص بنية وسيطة (P) أما الثانية فهي مرتفعة الحرارة (I) لها نفس الأبعاد البلورية.

الأورثوكليز P له الثوابت الشبكية التالية [42]:

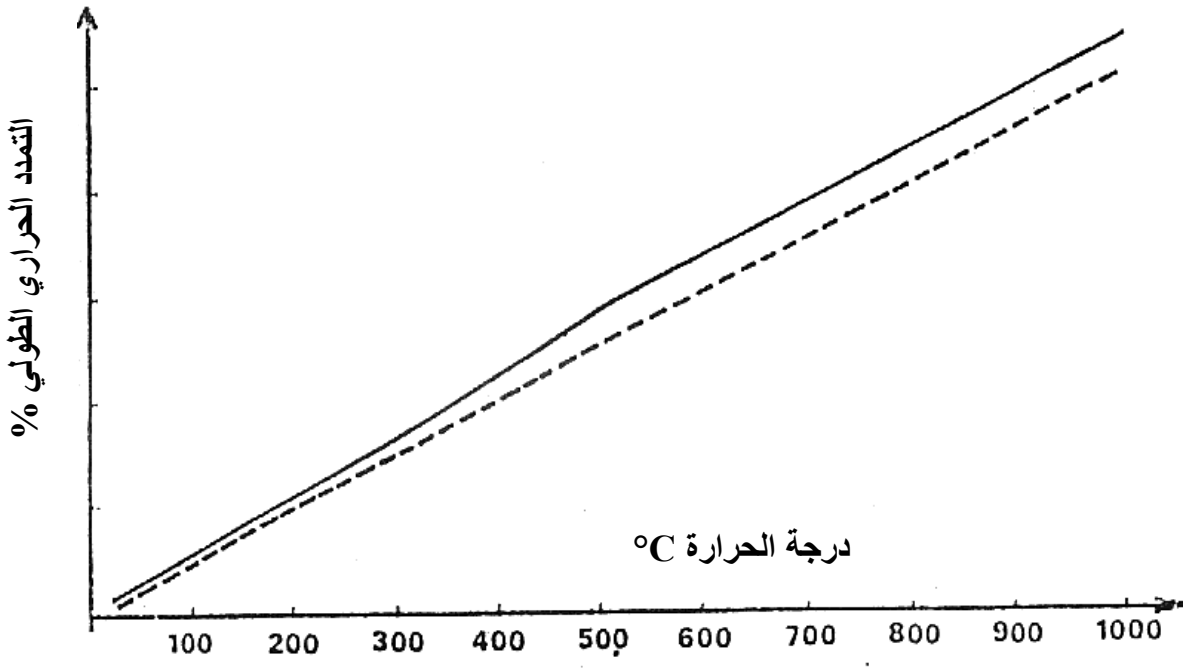
$$A = 8.177\ A° \quad b = 12.377\ A° \quad c = 14.476\ A°$$

$$\gamma = 91.22° \qquad \beta = 115.85° \qquad \alpha = 93.17°$$

تخرج خلية الشبكة P للألبيت من جزيئات ثنائية $Ca\ Al_2\ Si_2\ O_8$، أجسام متشكلة موافقة بأبعاد الوجوه متميزة عن بعضها البعض بوجود تموسطات مرتفعة من المغنزيوم و رات الأوكسجين (T-O) مساوية لـ 9..9 4A° بينما تساوي قيمة الشغور المتواجد بالذرات المتمركزة على السيليسيوم (Si) أما الشغور المتمركز على الألمنيوم (Al) فيساوي 9.941A° بينما تتوسط طول الرابطة (T-O) مساويا لـ 0.4A°.

ب- خصائص الألبيت

يمتاز الأورثوكليز بخصائص مثل مقاومة الإجهاد الحراري، مما يجعل عزل الأضلاع العالية وقاومة التآكل الكيميائي ومعامل تمدد حراري منخفض، مما يجعله مقاوما للصدمات الحرارية وقيمته بين ($6.5 - 4.5\ 10^{-6}$) الشكل (I-11) [43]، تتراوح كثافته بين $0.94\ g/cm^3$ ودرجة حرارة استعمال في حدود 9442°C، هذه الخصائص تجعله واحدا من بين المرشحات المهمة صناعيا.



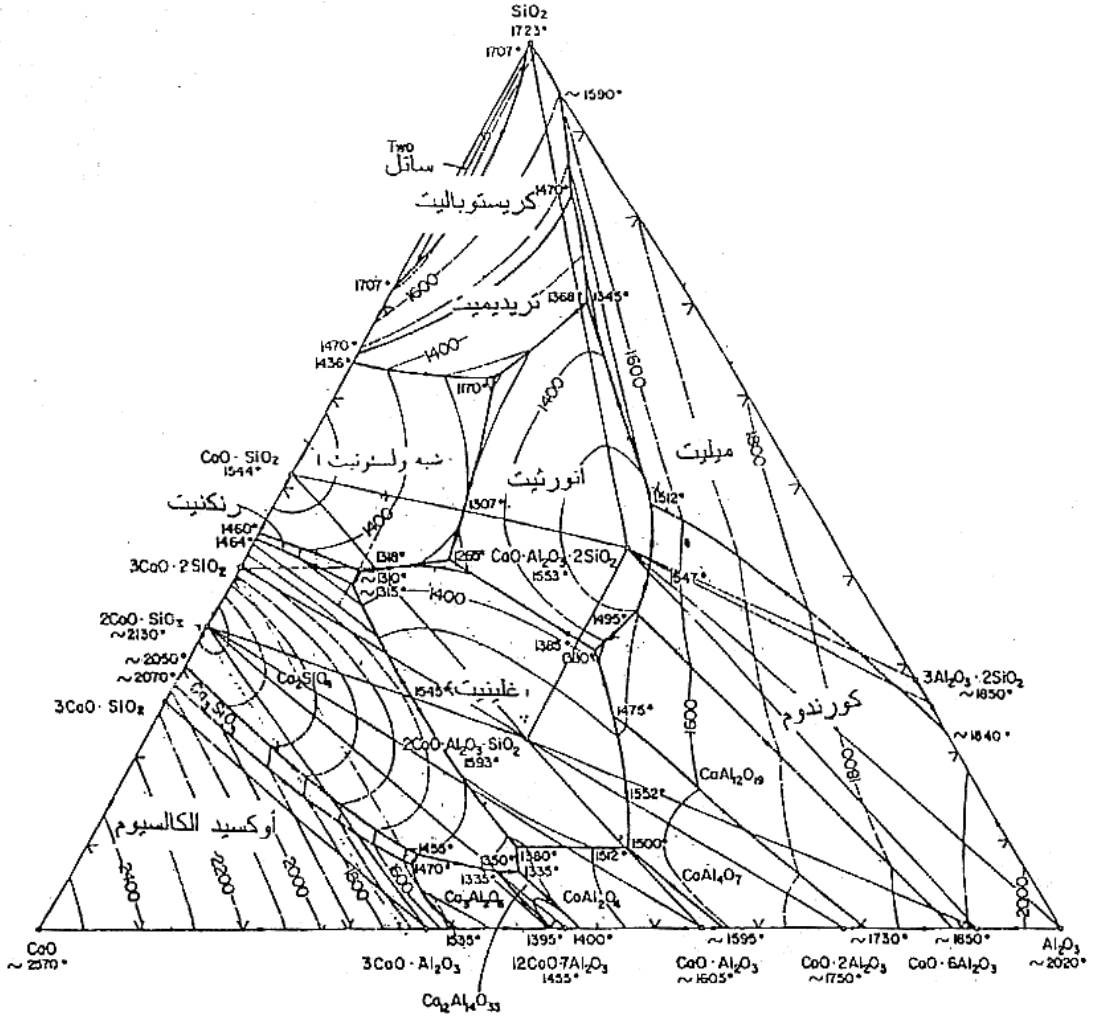
الشكل I-11: تغير التمدد الحراري الطولي لبعض الخزفيات [43].

I.6.6. مخططات توازن الأطوار

أ) النظام: $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

تستخدم هذه المخططات الثلاثية لتحديد مجال تواجد الخزفيات التقليدية و التي تحتوي على الأقل على ثلاثة مركبات من الأكاسيد الموجودة في الطبيعة بكثرة و هي: السيليس، الألومين و الكلس. و تتميز هذه المركبات بانخفاض درجة انصهارها [44].

و من أهم المركبات التي تتشكل في هذا النظام: $3CaO.2SiO_2$ و $3CaO.Al_2O_3$ و $3CaO.SiO_2$ و $CaO.Al_2O_3$ و $Al_2O_3.2SiO_2$. و من أهم المركبات الثلاثية التي تتشكل في هذا النظام: $CaO.2Al_2O_3$ و $4CaO.3Al_2O_3$ و $CaO.SiO_2$ و $2CaO.SiO_2$ و أهم مميزات هذه المركبات الثلاثية هي أن لها درجة انصهار مرتفعة مثل الأوريتات الموصوفة في الفقرة السابقة: $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.



الشكل I-12: المخطط الطوري الثلاثي لإتزان الأطوار للنظام: $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ **[44]**.

ب- النظام $SiO_2-Al_2O_3-MgO$

يعتبر هذا المخطط من المخططات الثلاثية الأهمية، الشكل I-13 يمثل أحد أوجه هذا المخطط الذي يحتوي على المركبات التالية: السبينل $MgO \cdot Al_2O_3$، الكوردييريت $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ والفورستيريت $2MgO \cdot SiO_2$ والسبينل المغنزي $MgO \cdot Al_2O_3$، المركبات المتشكلة بدرجة الصلابة العالية أساس العديد من الحراريات.

من بين أهم هذه المركبات نجد:

1) الكوردييريت

صيغته الكيميائية النظرية هي: $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ يذوب بصفة غير متوافقة في المزيج الذي يتشكل عند درجات حرارة 1465°C-1355°C مما يعطي مجالا واسعا لدراسة تشكيلة الزجاج المرافقة لهذه الحالة بالإضافة إلى تأثير التغيرات الحرارية الفجائية [44].

2) الأستاتيت

صيغته الكيميائية النظرية هي: $4MgO.5Al_2O_3.2SiO_3$. يذوب بصفة غير متوافقة عند درجات حرارة أعلى من 1350°C مما يعطي المجال.

3) السبينال

وهو مركب ثنائي صيغته الكيميائية النظرية هي: $MgO.Al_2O_3$ يذوب بصفة متوافقة في المزيج عند درجة حرارة 2104 °C.

4) الميليت

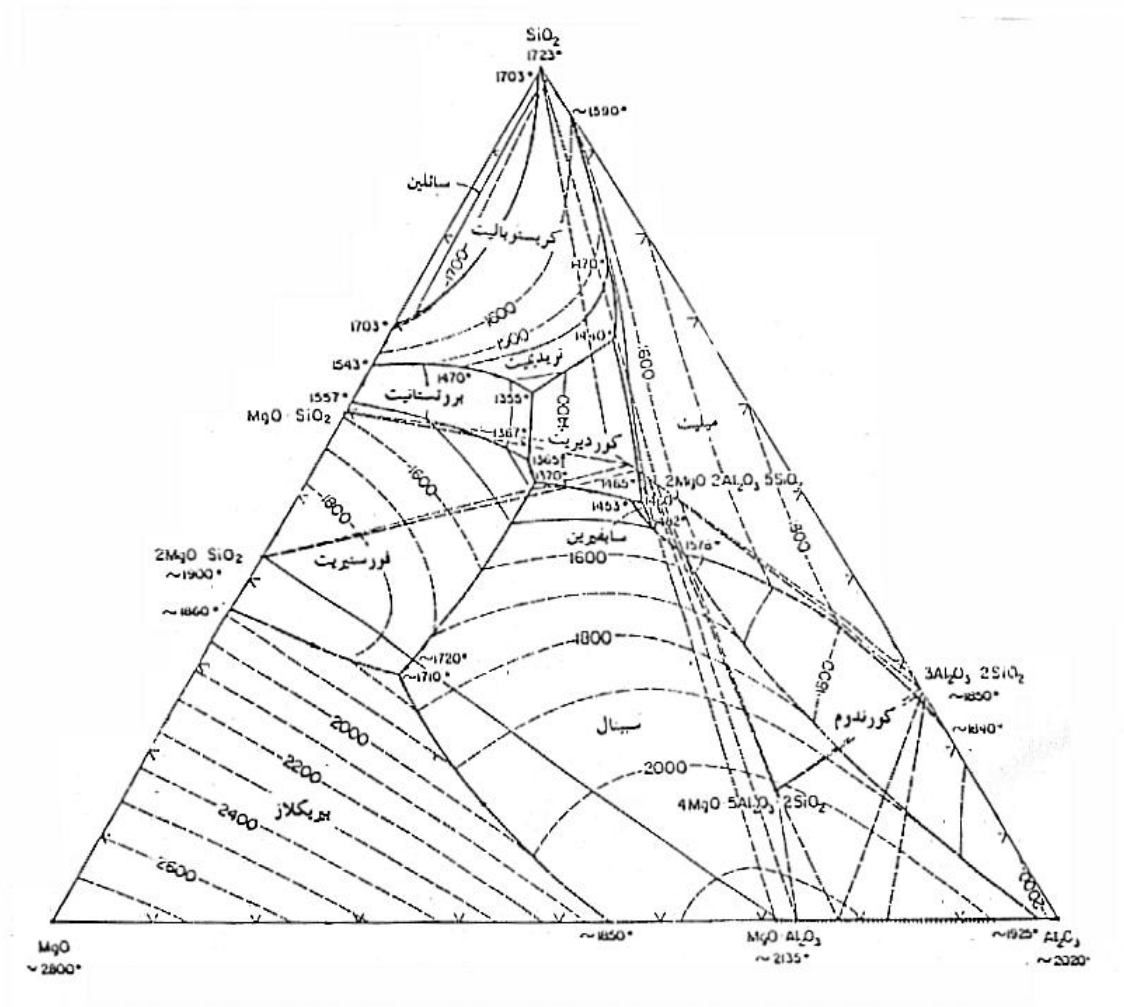
صيغته الكيميائية النظرية هي: $3Al_2O_3.2SiO_2$ يذوب بصفة غير متوافقة في حدود 1391°C.

5) الفوستيريت

صيغته الكيميائية النظرية هي: $MgO.SiO_2$ يذوب بصفة غير متوافقة في حدود 1312°C.

6) يمتلك المركب $MgO.SiO_2$

يذوب بصفة غير متوافقة في حدود 1449°C مما يعطي مجالا واسعا.



الشكل I-13: المخطط الطوري الثلاثي لإتزان الأطوار للنظام: SiO_2 -Al_2O_3-MgO **[44]**.

ج) النظام: SiO_2-CaO-MgO

يتميز هذا النظام بوجود المركب الثلاثي CaO.MgO.2SiO2 (الشكل I-14) والذي يتبلور في الجملة الرباعية، ويتميز بدرجة انصهار عالية تقدر بـ 1390°C، ويتحول هذا المركب عند درجة حرارة 1260°C إلى مركب آخر ثنائي وطور سائل، وهذا ما يوضحه المخطط الطوري الثلاثي لهذا النظام **[43]**:

9) **الديوبسيد**

يتبلور الديوبسيد في الجملة الأحادية الميل، ويتميز بدرجة انصهار عالية تقدر بـ 1391°C، ويتحول عند درجة حرارة 1260°C إلى مركب ثنائي وطور سائل.

0) **المونتسليت**

صيغته الكيميائية هي: $CaO.MgO.SiO_2$، لمعدنية الطبيعية موجودة.

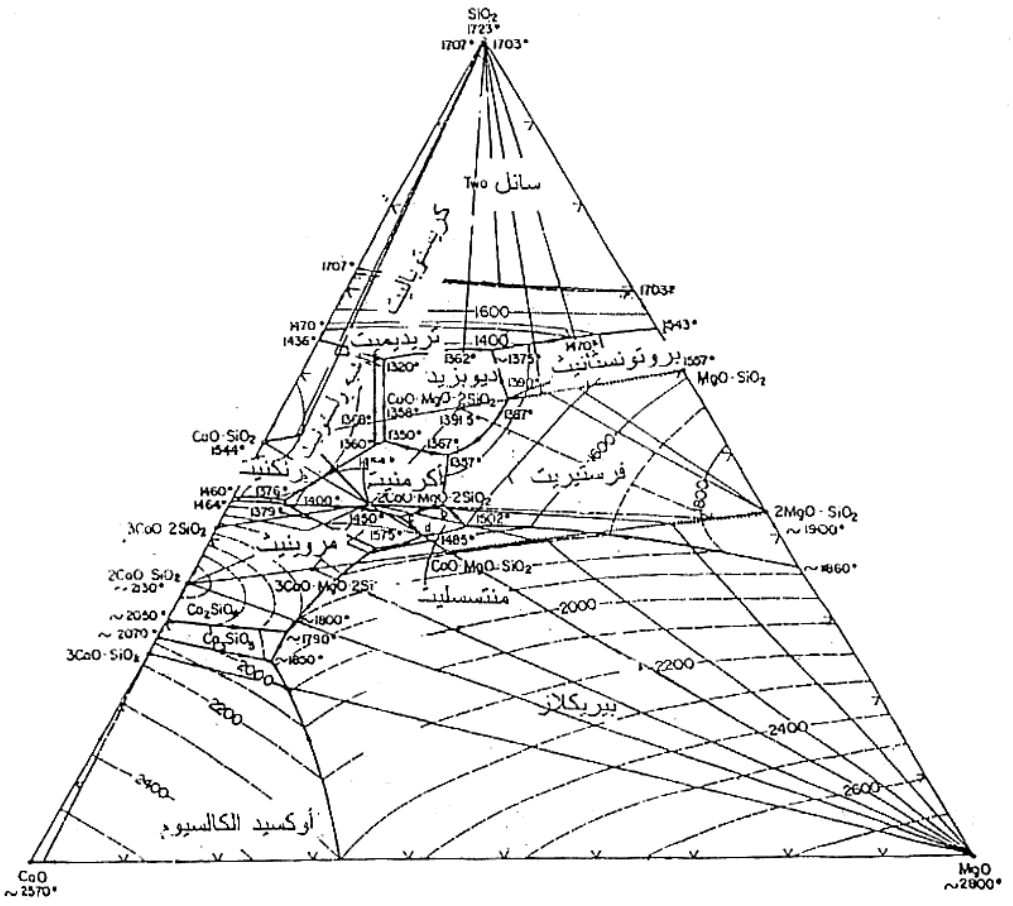
.) **الكرهنيت**

صيغته الكيميائية هي: $2CaO.MgO.2SiO_2$.

4) **الحوونيت**

صيغته الكيميائية هي: $3CaO.MgO.2SiO_2$.

بالاضافة إلى مركبات أخرى لم يتم التطرق إليها.



الشكل I-14: المخطط الثلاثي لإتزان الأطوار للنظام: SiO_2-CaO-MgO **[43]**.

الفصل الثاني:

عموميات حول الأغذية الشرائح(والحوامل

II- عموميات حول الأغشية والحوامل

1.II. مقدمة

لقد استطاع الإنسان منذ القرن الثامن عشر ميلادي أن يتوصل إلى تقنية الأغشية الشريطية (Abbé Jean-Antoine Nollet) في عام 1735م. ومع ذلك فإن التطور الصناعي لتقنيات الأغشية لم يسجل إلا في سنة 0691 حيث سبق ذلك اكتشاف الظاهرة الأغشية (وسنة 0691م السابقة لتقنيات التحال المحايل، حيث يشخص بالتحايل العملية التي يتم تركيز المواد المذابة عبر الأغشية عن طريق ظاهرة الانتشار الغرض فصل بعض المكونات **[45]**.

لقد عرفت طريقة تقنيات الأغشية في معالجة المياه تطورا كبيرا من الأبحاث الجديدة من الأغشية المركبة غير المتناظرة من طرف لوب وسوريرجان (Loeb et Sourirajan) عام **1960م)[46]**.

إن ازدياد استعمال هذه الأغشية في معالجة المياه ينتج من عوامل تجارية ومحيطية ذلك أن زيادة الطلب على الماء الشروب استدعت استغلال جميع المياه ذات النوعية الرديئة التي تكون هذه التقنيات غير المكلفة أبدا.

تستعمل تقنيات الأغشية على الخصوص لتحلية مياه البحار والمياه الجوفية التي تتطلب بالإضافة المركبات الكيميائية التي تتضرر بالمحيط وهذا ما يؤدي إلى إضافة قيود أخرى بالمقارنة مع التقنيات الأخرى **[74]**.

تغطي تقنيات الأغشية مجالا واسعا في معالجة المياه مثل: نزع الأملاح من المياه الجوفية وأملاح السيليكا والمواد العضوية ومختلف الأيونات.

إن محدودية استعمال تقنيات الأغشية تنتج من مشكلة التنقل والتقدير بين التدفق (الفيزيائية). هذا التنقل راجع في الغالب والمردودية الخاصة لهذه التقنيات **[74]**. حيث بينت الدراسة النظرية أن تنقل التدفق تتأسس من ظاهرتين: ظاهرة الاستقطاب التي هي عبارة عن ظاهرة انتقالية عكسية وظاهرة الإنسداد والتي هي عبارة عن ظاهرة غير عكسية. إن ظاهرة انسداد الأغشية تكون في طبقتين الطبقة الأولى تتمثل في الانسداد على السطح وذلك عن طريق ظاهرة امتزاز أو التصاق على سطح الحساس الصلب وكذا ظاهرة كيميائية بين طبقات الجزيئات. أما الطبقة الثانية فتتمثل في الانسداد في العمق وذلك عن طريق ظاهرة حبس الجزيئات داخلها. إن تنقل التدفق في التقنيات الغشائية المائية والتي تعالج مياه الشرب يرجع إلى ظاهرة الاستقطاب وظاهرة الانسداد على السطح، بالإضافة إلى تنقل التدفق في التقنيات المائية والتي تعالج المياه الكيميائية يمكن إرجاعه إلى ظاهرة الانسداد في العمق **[74]**.

سنتناول في هذا الفصل حول الأغشية وتطبيقاتها في مجال التغليف وسنقدم أعمالنا ومختلف أشكالها وبعض خواصها.

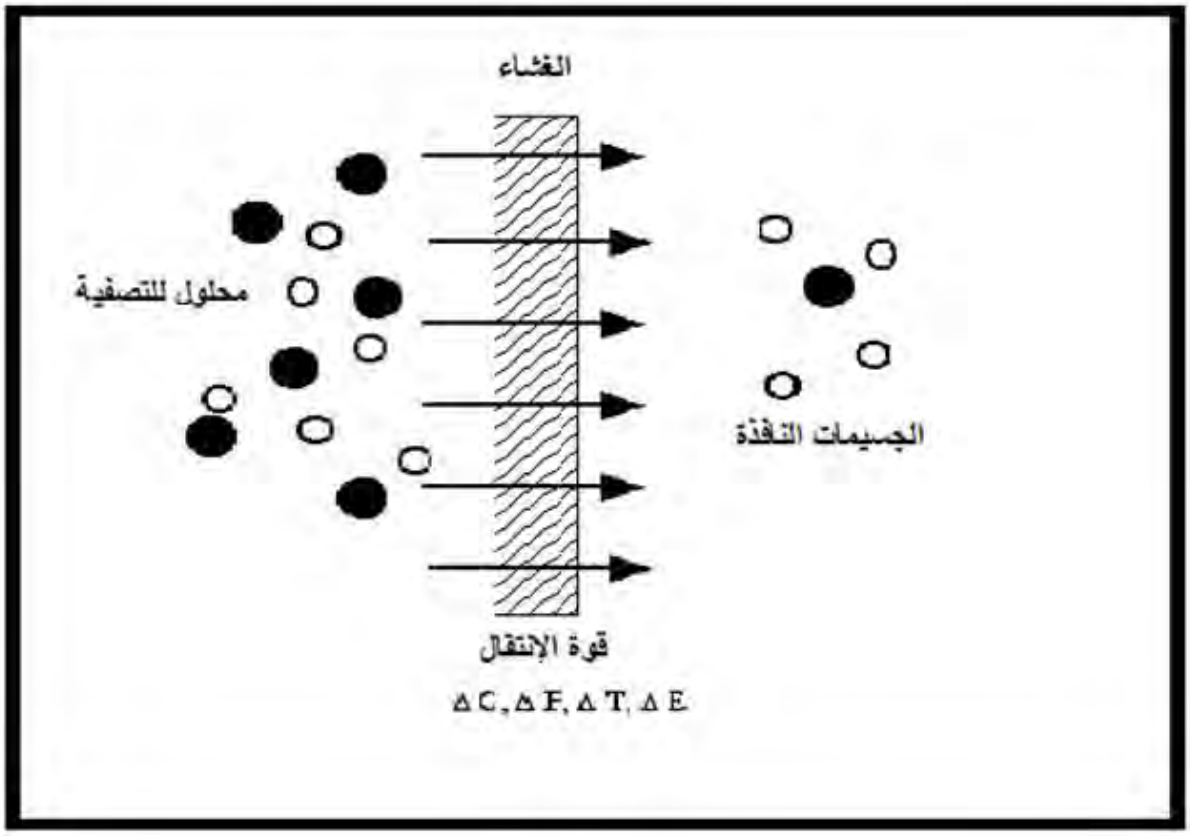
II.2 تعريف الشريط

الشريط هو عملية لصق تستخدم لتثبيت طبقة أو مادة على سطح آخر لأغراض مختلفة مثل تغليف الطرود أو تثبيت الأسلاك الكهربائية، حيث أن لها تطبيقات عديدة من أهمها على وجه الخصوص.

II.3 تعريف الأغشية ومميزاتها

II.3.1 تعريف

يمكن وصف الأغشية على أنها عبارة عن حاجز رقيق يفصل بين وسطين أو أكثر ويتحكم في انتقال المواد بينهما، وتعمل الأغشية كحاجز انتقائي يسمح لبعض المكونات بالمرور عبره بينما يمنع البعض الآخر، ويعتمد هذا الانتقال على خصائص الغشاء والمواد المحيطة به، ويمكن تصنيف الأغشية إلى أغشية طبيعية وأغشية اصطناعية (الشكل II-1) [52]. كما يمكن تعريف الغشاء على أنه عبارة عن طبقة رقيقة تفصل بين وسطين أو أكثر وتعمل كحاجز انتقائي يسمح لبعض المكونات بالمرور عبره بينما يمنع البعض الآخر [50]. تتحكم الأغشية الطبيعية في انتقال المواد داخل الخلايا الحية وخارجها، بينما تستخدم الأغشية الاصطناعية في مجموعة واسعة من التطبيقات الصناعية والطبية والبيئية... (أو يمكن تعريف الغشاء على أنه حاجز رقيق يفصل بين وسطين أو أكثر ويتحكم في انتقال المواد بينهما، وتعمل الأغشية كحاجز انتقائي يسمح لبعض المكونات بالمرور عبره بينما يمنع البعض الآخر، ويعتمد هذا الانتقال على خصائص الغشاء والمواد المحيطة به، ويمكن تصنيف الأغشية إلى أغشية طبيعية وأغشية اصطناعية (الشكل II-1) [52]. كما يمكن تعريف الغشاء على أنه عبارة عن طبقة رقيقة تفصل بين وسطين أو أكثر وتعمل كحاجز انتقائي يسمح لبعض المكونات بالمرور عبره بينما يمنع البعض الآخر، ويعتمد هذا الانتقال على خصائص الغشاء والمواد المحيطة به، ويمكن تصنيف الأغشية إلى أغشية طبيعية وأغشية اصطناعية...) [50].



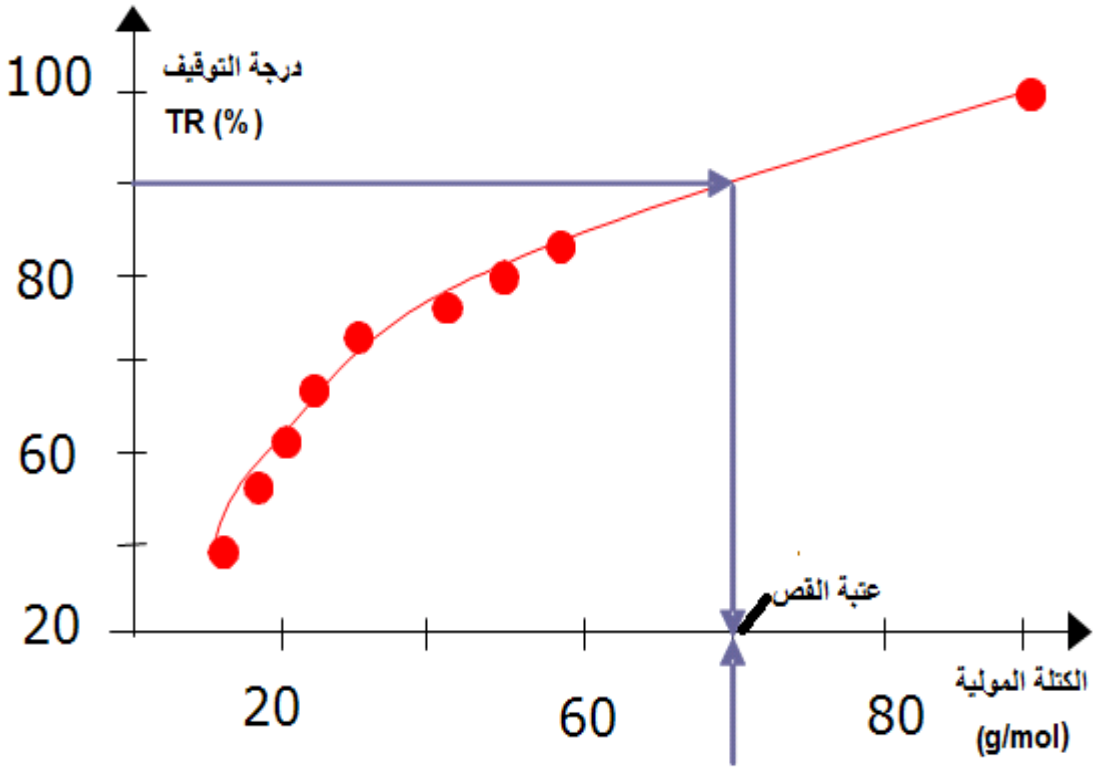
الشكل II-1: رسم توضيحي للأغشاء [02].

II.2.3. مميزات الحواجز

تتميز الأغشية بخصائص فيزيائية من أهمها: عتبة القطع، نفوذية الأنواع الكيميائية المختلفة، مقاومتها الميكانيكية، مساميتها، سطحها، سماكتها، ...الخ.

II.2.3.1. عتبة القطع

تمثل عتبة القطع (Weight Cut Off: WCO) الكتلة المولية الدنيا للجسيمات التي يحتجزها الغشاء بنسبة 90 % على الأقل، وتقاس بالدالتون (Da=1g/mole) [74]. تتعلق عتبة القطع بالمسامية وبالتالي بالنفوذية، فالأغشية ذات عتبة القطع المرتفعة تكون مسامية وبالتالي نفوذيتها مرتفعة، والعكس صحيح. فغشاء عتبة قطعه 10000 دالتون يحتجز على الأقل 65 % من الجسيمات التي كتلتها المولية تساوي 10000 دالتون (**الشكل II-2**).



الشكل II–2: تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لمختلف المواد العضوية [54].

II.2.3.2- النفاذية

النفاذية هي غشاء ما هي قدرة على السماح بمرور أو نفاذ مادة معينة أو مجموعة من المواد عبر الغشاء. كما تعرف النفاذية على أنها خاصية فيزيائية (أملاح، جزيئات، ...) [55].

وتعرف معامل النفاذية بـ TR(%).

$$TR(\%) = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_0} \right).100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_0} \right).100 \quad \ldots\ldots\ldots (1-II)$$

C_0: تركيز المادة المختبرة في المحلول.

C_p: تركيز المادة المختبرة في الراشح.

II.2.3.3- الانسداد

يعتبر الانسداد من أهم المشاكل التي تواجه عملية الترشيح الغشائي، فهو يؤثر على مردود الغشاء ويقلل من فعاليته [106].

من بأعداد حسيمات من 2 إلى 3 مرات. هذه الجاسيمات تحمل شحنات ذات إشارة معاكسة لشحنات الفراغات [74].

II.7.2.3 المسامية وطريقة حسابها

يتم قياس المسامية المفتوحة للأغرية الفراغات الزئبقية (porosimètre à mercure)، هذه الطريقة تستخدم جهاز يسمى مسامية الزئبقية ويستخدم لقياس الفراغات المفتوحة التي يمكن أن تتصل بأعدادها على السطح ازي يعتمد أساسا على خاصية مادة الزئبق كونه لا يبلل المواد التي يوضع عليها قطرة عينة مسامية وعاء به زئبق فإن هذا الأخير لا يتوغل في مسامات المبتطحي قضغط معين. وقد أعطى العلاقة بين الضغط المطبق على الفراغات من قبل Washburn [57]. يبدأ عمل هذا الجهاز ي حدود 0.5 nm

$$P*r= 2\sigma \cos(\theta)\ldots\ldots\ldots (2–II)$$

حيث : P: الضغط المطبق

r: نصف قطر الفراغات التي يتم اختراقها من قبل الزئبق.

σ: معامل التوتر السطحي للزئبق $\sigma = 4.94*01^{-5}$ N/m

θ: زاوية التماس بين الزئبق والعينة في حالة الألمونيوم $\theta = 142°$.

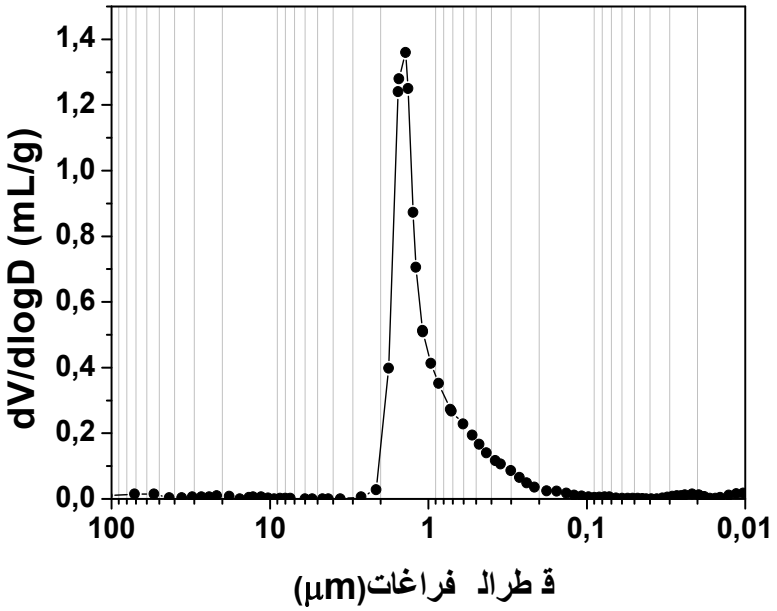
يتم معرفة حجم المسامات المفتوحة للعينة من خلال تسجيل كمية الزئبق المتوغلة في العينة (عمود الزئبق في الخلية) [52].

$$V_p(mm^3/g) = 10.18(\sum \Delta C/m) \ldots\ldots\ldots (3–II)$$

حيث : ΔC : تمثل التغير في السعة وهي متناسبة طرديا مع حجم الزئبق الخارج من الضغط.

m: كتلة العينة.

الشكل **II–3** يمثل نموذج لجهاز قياس المسامية المفتوحة للعينة. كما هو موضح في هذا الشكل توجد أخرى حول العينة تمثل المسامية المفتوحة وتستخدم لقياس الفراغات، يتم الحصول على البيانات الخاصة بالمسامية وتوزيع حجم الفراغات بواسطة الحاسوب المتصل بجهاز قياس المسامية الزئبقي porosimètre.



الشكل II– 3: منحنى توزيع الحجم الفراغي لغشاء خزفي [57].

II.2.3. النفاذية

في غشاء (A) هي خاصية تتعلق بقدرة الغشاء على السماح بمرور السائل عبر مسامه. وتعرف على أنها كمية السائل التي تمر عبر وحدة المساحة من الغشاء في وحدة الزمن تحت تأثير فرق الضغط (ΔP_m) وتسمى أيضا التدفق (J_p) [58]:

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad \text{.....} \quad (4\text{–II})$$

كما يعرف التدفق J_p على أنه كمية السائل المجتازة عبر وحدة المساحة من الغشاء S وخلال وحدة الزمن Q_p.

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \quad \text{.....} \quad (5\text{–II})$$

بتعويض العلاقة (II– 5) في العلاقة (II– 4) نجد:

$$A = \frac{Q_p}{S\Delta P_m} \quad \text{.....} \quad (6\text{–II})$$

يعرف كذلك الغشاء الذي يحقق أكبر تدفق J_p لأقل فرق ضغط ΔP_m.

II.2.3.6 تأثير درجة الحرارة على لزوجة الوسط الذي

يمكن اعتبار أن درجة الحرارة لها تأثير على لزوجة السائل وهذا إذا تعلق الأمر بعملية استخلاص مواد من أغشية أي أن التغير في درجة الحرارة يؤثر على لزوجة السائل الذي يمر عبر الغشاء [58].

$$A_{T1}\mu_{T1} = A_{T2}\mu_{T2} \ldots\ldots\ldots (7\text{-II})$$

II.2.3.4. مقاومة الغشاء

يمكن تعريف المقاومة الهيدروليكية (R_m) للغشاء على أنها مقاومة السائل المار عبره وهي تمثل مقلوب النفاذية [58].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P_m}{Q_p} \ldots\ldots\ldots (8\text{-II})$$

بفرض أن مسام الغشاء ذات أشكال أسطوانية فإن معدل التدفق الحجمي عبر الغشاء يمكن التعبير عنه بقانون (Poiseuille) لمعدل التدفق الحجمي:

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi r_p^{\,4}} \ldots\ldots\ldots (9\text{-II})$$

حيث: δ : سمك الغشاء.

n : عدد المسام في وحدة المساحة.

r نصف قطر المسام.

بالتعويض في العلاقة (II-7) نحصل على النفاذية [58].

تبين لنا من هذه العلاقة أن النفاذية تتناسب طرديا مع عدد المسام وعكسيا مع سمك الغشاء.

II.4 تصنيف الأغشية

يمكن تصنيف الأغشية حسب مجالات استخدامها في عدة تصنيفات ولكن التصنيف الأكثر شيوعا هو التصنيف الذي يعتمد على البنية الكيميائية [74].

II-4- الطرق المستعملة في تحضير الأغشية

توجد الثلاثيات المستعملة في تحضير الأغشية حسب نوع المادة المراد تصفيتها وطريقة تحضير الغشاء وأيضا الهدف من عملية الترشيح نذكر منها:

الفصل الذي يعتمد على الفرق في الأحجام وتختلف من الترشيح الدقيق الميكروني (MF) والترشيح الفائق (UF) والترشيح الديالي (DIA).

الفصل الذي يعتمد على الفرق في ذوبان وتشارد المواد وتختلف من الأغشية ذات المسامية (GP) والتناضح العكسي (OI).

الفصل الذي يعتمد على الفرق في الشحنات الأيونية وتختلف من الأغشية ذات المسامية الكثيفة (ED)، والديالز دون (DD) فحسب هذه الثلاثيات يمكن تمييز الأنواع من الأغشية، الأغشية المسامية، الأغشية المسامية، الأغشية التبادل الأيوني [74].

II-4-1-1. الأغشية المسامية

وتشمل كل من الترشيح الميكروني (MF)، الترشيح الفائق (UF)، الترشيح النانومتري (NF)، يتم ضغط المحلول والاحتكاك على جانب دورا م مالكنيكي لقوى لسطح أتلعب دورا م مالكذلك كما في الترشيح النانومتري (NF)، يمكن تقسيم الفراغات إلى عدة أسام [58]:

الفراغات المكروية وكون القطر أكبر من 51 nm وتشمل كل من الترشيح الميكروني (MF) والترشيح الميكروني الفائق (UF).

الفراغات المكروية وتتراوح قطرها بين 2 و51 nm تشمل الترشيح الميكروني الفائق (UF).

الفراغات المكروية وكون القطر أصغر من 2 nm وتشمل النانومتري (NM).

II-4-1-2. الأغشية اللامسامية

هذه الأغشية عبارة عن أوساط كثيفة. حيث تتم عملية نشر الأجزاء في هذه من خلال الفراغات الموجودة بين السلاسل الجزيئية لهذه الأغشية وتشمل كل من التناضح العكسي (OI) والفائق (GP) [58].

II.1.7.5. أغشية قلب مبادل الأيوني

أغشية التبادل الأيوني هي نوع خاص من الأغشية غير المسامية [74]، حيث أن نقل عن تحت تأثير مبدأ فصل الأيونات المتبادلة بضغط شرحي أساسا من الحلول المراد تركيزه يمكن الحصول على الحلول المنتقاة من مركبات التبادل الأيوني ذات الحبيبات الدقيقة جدا [59].

II.2.4. أنواع الأغشية حسب بنيتها

يمكن تصنيف هذه الأغشية حسب بنيتها إلى أربعة أصناف وهي: الأغشية المتجانسة والأغشية غير المتجانسة والأغشية المركبة إضافة إلى الأغشية المجوفة.

- الأغشية المتجانسة تكون هذه الأغشية إما كثيفة أو مسامية تتميز كثافة البنية على كامل السمك الأغشاء [58، 60، 61].

- أغشية ذات بنية غير متجانسة تتغير البنية من طبقة لأخرى [58، 60، 61]. يمكن تمييز نوعين آخرين.

أ- أغشية مجففة من المادة.

ب- أغشية مركبة: تتكون أساسا من طبقتين:

- طبقة عالية على شكل قشرة أو غشاء رقيق جدا وهي التي تتحكم فيها بشكل رئيسي خواص الترشيح.

- طبقة حاملة تكون لها سماكة أكبر من سابقتها.

تعد الأغشية المركبة والمتجانسة من النوع غير المتناظر لأن هذا النوع له فائدة أعلى [57].

II.1.2.4. أغشية متجانسة

أغشية هذا النوع هي أغشية التبادل الأيوني (MF) وتتميز بفائقة ضعيفة نسبيا [62]. كما أن هذا النوع من الأغشية تتعرض بسهولة لظاهرة الانسداد بسبب التصاق الأغشية المتجانسة أكثر اتساعا هي الأغشية التي تكون مسامية [63].

II.2.2.4. أغشية غير متجانسة

تتكون أغشية 0691 من طبقتين مختلفتين وتتوضع طبقة المتانة فوق طبقة الحامل **(الشكل II–4)** حيث أن:

-الطبقة الوسطية وهي الأكثر سمكا من بين 100 و 200 µm **[62]**. دورها هو ضمان القوة الميكانيكية الأغشية **[63]**.

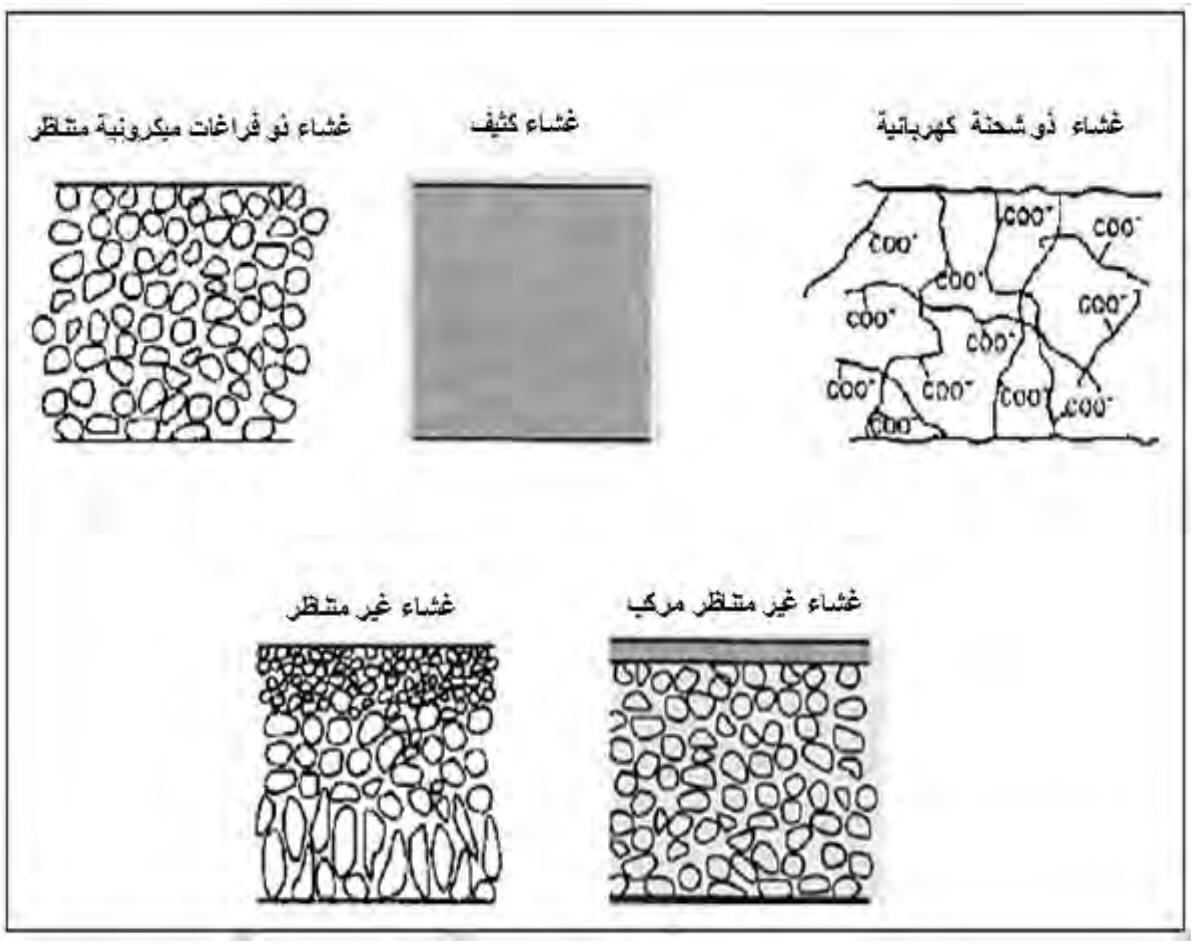
-الطبقة الداخلية (رقيقة جدا) تتراوح سمكها بين 1.0 و 0.5 µm، حيث أن خصائص الترشيح لهذا النوع من المرشحات تعتمد على الطبقة الداخلية. خصائص وأنواع الأغشية تتناسب عكسا مع سمكها **[62]**.

II.5.2.7. الأغشية الرقيقة

تظهر هذه الأغشية قوة ميكانيكية عالية وتتميز ببنية غير متناظرة تتكون الشرائح أو الطبقة الداخلية أكثر دقة من تلك التي تملكها الأغشية غير المتماثلة ، هذا النوع من الشرائح عبارة عن طبقات موضوعة فوق بعض حيث تختلف في حجم المسامات على الطبقة الداخلية أو الحاملة. يمكن أن تتكون هذه الأغشية إما عضوية أو غير عضوية **[70]** تتم تطوير هذا النوع من الأغشية بتقنية الزيادة في سمك الطبقة الداخلية الميكانيكية وذلك بتخفيض سمك الطبقة الداخلية الشرائح(**[62].**

II.7.2.7. الأغشية المجوفة

تتكون هذه الأغشية من أنابيب مجوفة حيث يتراوح قطرها الخارجي لهذه الأنابيب ما بين 51 و 0111 µm القطر الداخلي ما بين 25 و 011 µm تتكون بنية الغشاء عموما حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي أنابيب **[62]**.



الشكل II–4: رسم توضيحي لبعض نماذج الأغشية [64].

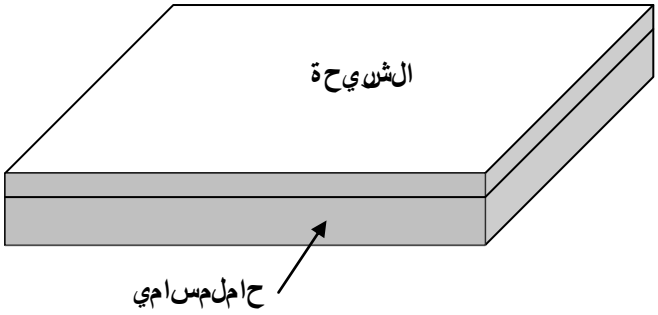
II.4.5. تصنيف الأغشية حسب الشكل الهندسي

يمكن تصنيف الأغشية حسب الشكل الذي تأخذه إلى:

- أغشية مستوية.
- أغشية أسطوانية الشكل.

II.4.5.1. الأغشية المستوية

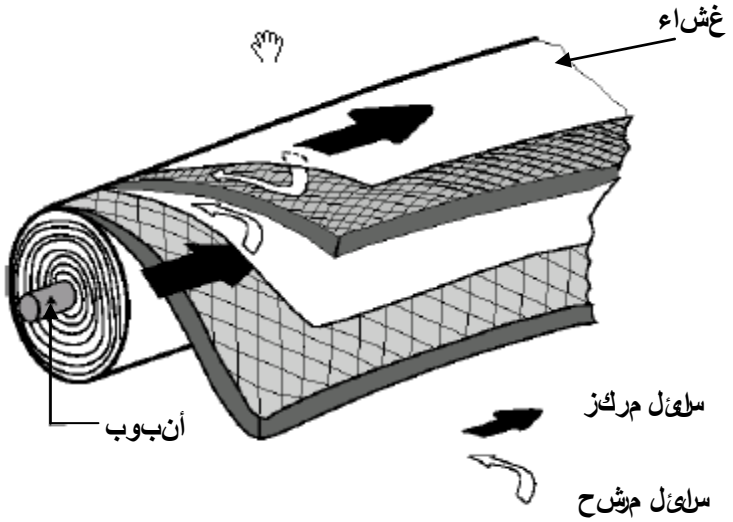
يعد هذا النوع من المطبقات الأكثر بساطة (الشكل II–5أ) وأكثر استخداما، حيث نجده على شكل صفائح أحادية أو على شكل مركبة من عدة صفائح [57].



الشكل II–5: شكل توضيحي لطبقة مركبة.

II.2.5.4. الأغشية الحلزونية

في هذه الحالة يكون الغشاء عبارة عن مجموعة من الطبقات المختلفة التي تلف حول أنبوب مركزي مثقب بعدة ثقوب (**الشكل II–6**) [61]. حيث توضع كل طبقة بين طبقتين من شبكة دعامة [57].

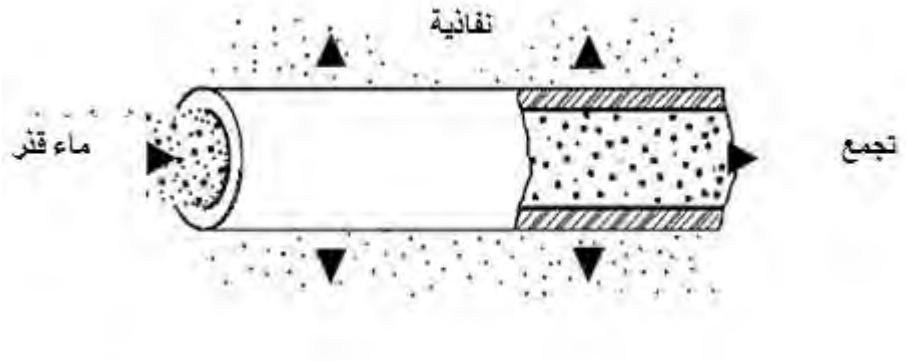


الشكل II–6: شكل توضيحي للأغشية الحلزونية [61].

II.3.5.4. الأغشية الأنبوبية

تتكون هذه الأغشية من أنبوب (حامل) مسامي تترسب عليه طبقة أو عدة طبقات رقيقة. كما أن هذا الأنبوب يسمح بالحاجز الفعال حيث أنه يقاوم الضغوط العالية [57].

صغير كل من الطاقة المستهلكة والتكلفة الإنتاجية. يمكن تمييز نوعين من هذه الأنابيب، أنابيب بأحادية القناة (الشكل II–4) وأنابيب متعددة القنوات [57].



الشكل II–4: شكل توضيحي لأغشية الأنبوبية.

II.4.5.4 الأغشية المستوية المسطحة

هذه الأغشية عبارة عن أنابيب مستطيلة و قطرها يتراوح بين 1.5 و 2 mm يمكن وضع الطبقة الشريحة داخل الأنبوب الذي يسمح بإنتقال الماء من داخل الأنبوب نحو الخارج فيتجمع الأملاح على جدران الأنبوب أي وضع الطبقة الشريحة على سطح الخارجي للأنبوب الذي يسمح بانتقال الماء من الخارج نحو الداخل [63].

II .7.4 تحسين في الأغشية حسب طلب التكنولوجية

تصنع الأغشية انطلاقا من مواد عضوية أو غير عضوية أو كليهما معا وأغلبية الأغشية الضرورية التجارية حضرت انطلاقا من مادة البوليمار أو مواد غير عضوية تتوضع الأغشية غير العضوية أساسا من المواد الخزفية (نخص الألومين (Al_2O_3)، أوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) أوكسيد التيتان (TiO_2) ..إلخ). تمتاز هذه الأغشية بمقاومة الحرارية والكيميائية وكذا مقاومة الحرارية العالية. بالمقابل نجد لها صفة وألكبر كلفة من تلك المحضرة من مواد عضوية [58].

II.5 شكل الحوامل (المساند)

بما أن الأغشية عبارة عن طبقات ذات سمك رقيق جدا في المتناحة الإجمالية لمقاومة الخارجية للتدفق الي فيجب حاجة إلى دعامة تدعى الحوامل أول ما سنقدمه في هذه الحوامل إلى أبعاد أقوا عن سرقة

تتداول في الأسواق [45]، وتتشكل في كثير من الحوامل المستوية، الحوامل الحلزونية، الحوامل ألنبوبية، الحوامل ذات ألياف المجوفة.

II.1.5.الحوامل المستوية

إن الحوامل ذات الشكل المستوي هي أوسع استطالة الحوامل، حيث توضع الأغشية على شكل وريقات تنفصل عن بعض بواسطة إطارات وسيط يتضمن جريان السائل المراد ترشيحه [45].

II .2.5.الحوامل الحلزونية

الحوامل ذات الشكل الحلزوني عبارة عن أغشية مستوية تلف على نفسها حول أنبوب مسامي، هذا الأخير الذي يقوم بجمع المادة المرشحة. لتلائم يمكن إضافة شكل أسطوانة تتموضع عدة بطاقات يأتي كون مجرى المادة المغذية في حين يكون الأنبوب المسامي يأتي كون مجرى السائل محوري في القنوات [45].

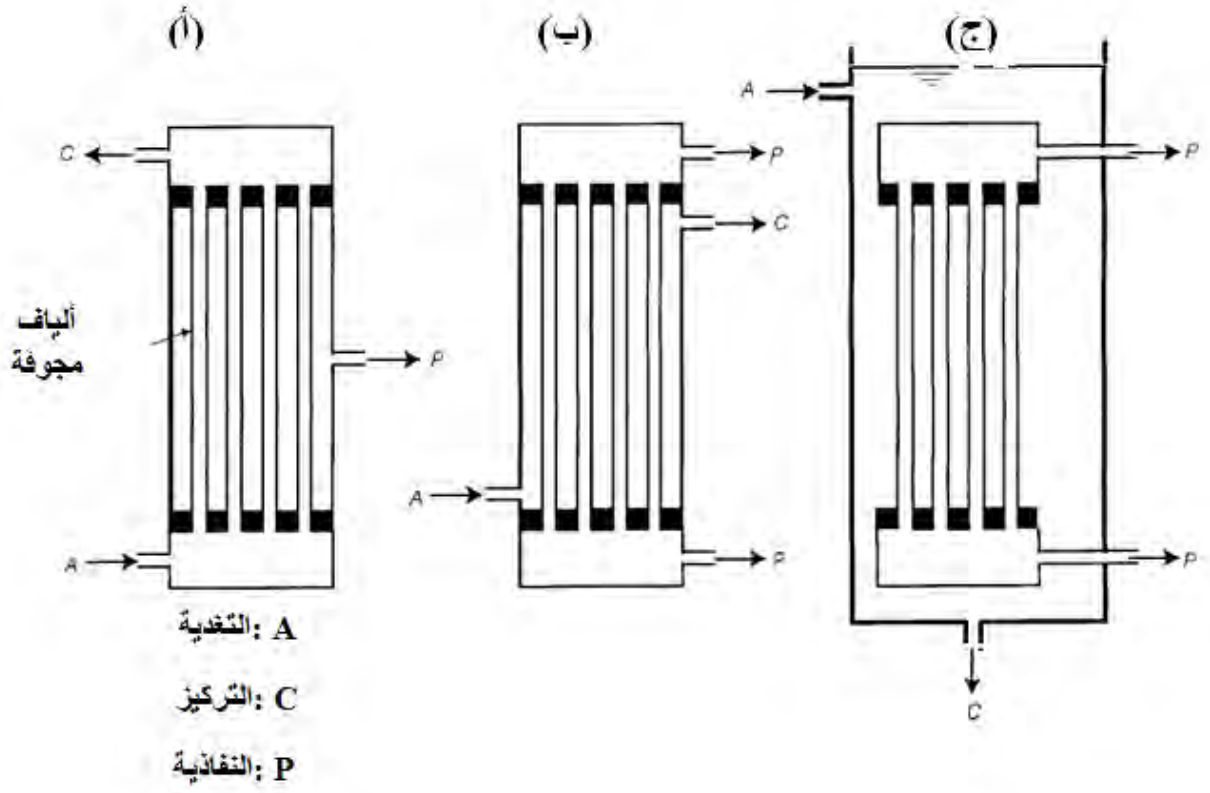
II.5.5.الحوامل ألنبوبية

الحوامل ذات الشكل ألنبوبي هي أيضا سطح الشكل حيث يتم وضع الأغشية داخل تجويف الأنبوب المسامي عن طريق عملية الصب. هذه الأنابيب لها قطر متغير و مابين 9 و41 mm [74]. يوجد هذا النوع من الحوامل على شكل أنبوب وحيد القناة أو تتعدد القنوات.

II.7.5.الحوامل المستعملة في المجوفة

يمكن تجميع الحوامل ذات ألياف المجوفة على التوازي حسب شكلين اثنين:

- شكل داخلي خارجي (**الشكل II–4 أ**): ويتميز به حالة الحوامل ألنبوبية شكل، يأتي تجري الماء المراد معالجته داخل ألياف أما النفاذ في يمكن استرجاعه خارج الألياف.
- شكل خارجي داخلي (**الشكل II–4 ب و ج**): يأتي الماء المراد معالجته يجري خارج ألياف أما النفاذ في يمكن استرجاعه داخل الألياف ففي الحالات التي تتكون الأغشية مجمعة على شكل حزم حيث يتم وضع أطراف ا داخل أنبوبية غير مفتوحة يتكون الحامل الصناعي الواحد في عشرات ا لف من الألياف **[45].**



الشكل II–4: مخطط لحوامل ذات الألياف المجوفة.

II.6. استخدام الأغشية في معالجة مياه

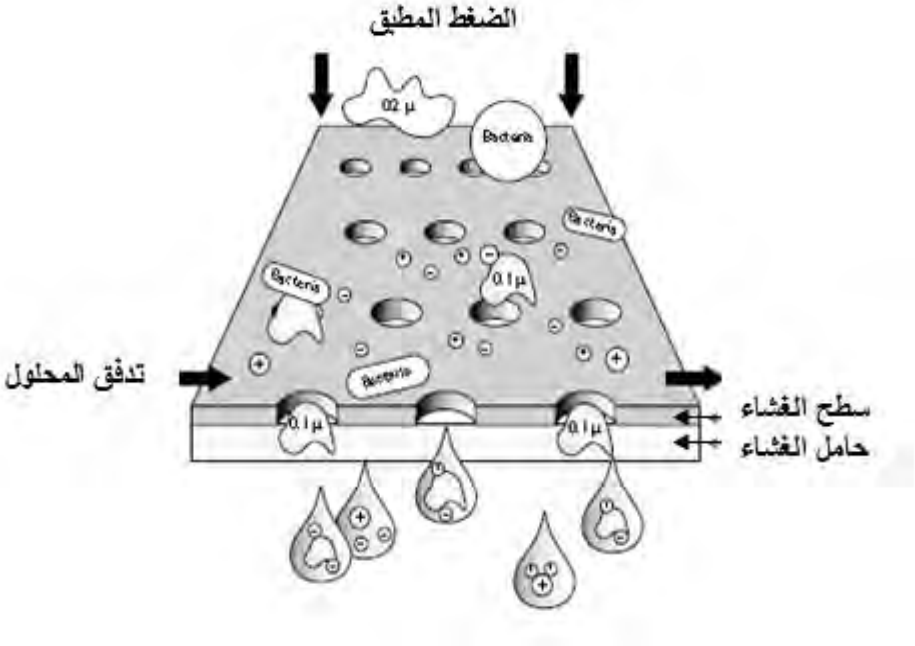
تتنوع تطبيقات استعمال الأغشية في معالجة المياه بسرعة مع تطور الأغشية المتركيبية من قبل لوب وسوريرجان (Loeb et Sourirajan) سنة 0691 حيث أصبح الاهتمام مركزا على استخدام هذه الأغشية في معالجة المياه سطحية وكذا المياه الجوفية لإنتاج المياه الصالحة للشرب. إن السبب الرئيسي لاستخدام الأغشية في معالجة المياه هو فعاليتها العالية في استعمال الطاقة الخاصة بأقنية توزع السكان على شكل تجمعات صغيرة والتي تتطرق إليها الأنابيب الصرفية لهذه الشركات بغية توصيل المياه الصالحة للشرب من هذه المناطق. وتعتبر هذه الشركات الفرنسية إنارة الكثير من البلدان النامية على استخدام تقنية صغيرة من التقنية المبكروية والتقنية المبكروية الفوقية والتقنية النانومترية [56].

II.6.1. استخدام أغشية المبكروية الفوقية المبكرونية (MF)

إن وحدة معالجة المياه المتعلقة بعملية استطاعة التقنية المبكروية الفوقية تتقدم اختبارها من طرف الباحثة بوصبع وذلك مقارنة نوعية المياه الناتجة عن تلك المتحصل عليها بعملية استطاعة الطرق التقليدية الأخرى.

فالنتائج بينت أن الوحدة عملت على إزالة العكارة بفعالية كبيرة، حيث تم الحصول على مياه ذات عكارة أقل من 1.3NTU وكذا المواد الصلبة العالقة إلى نسبة 66% بالإضافة إلى قدرة الغشاء على إزالة الجراثيم المرضية بنسبة تفوق 99% [56].

تستخدم في هذه التقنية أغشية مسامية ذات قطر مسامي يتراوح بين 0.1 و 10 µm (الشكل II–4)، حيث تسمح بمرور الماء والأملاح المعدنية وكذا المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض، بينما تحتجز المواد العالقة والجراثيم والفيروسات، وبالتالي فهي تعتبر أسرع من طريقة الترسيب، إذن الطريقة الأكثر استعمالا في معالجة المياه، أغلب الحالات يتم استخدامها كمعالجة أولية قبل عمليات التحلية الأخرى. حيث توجد العديد من وحدات معالجة المياه بالأغشية الدقيقة في العالم.



الشكل II–4: نموذج لمرشحات خاصة بالتقنية الدقيقة الغشائية (MF) [65].

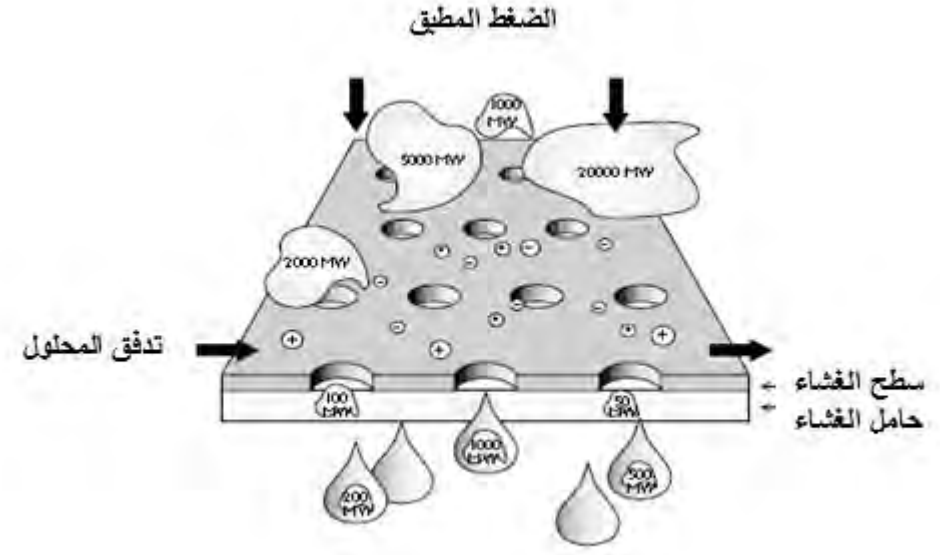
II.2.6. استخدام أغشية التقنية الدقيقة في تحلية مياه البحر بتقنية الترشيح الفائق (UF)

لقد اختبر كل من كنوب ورانكلن (Knops et Franklin) نظم أغشية التقنية الدقيقة الغشائية لشركة إنتاج المياه (*Yorkshire Water Services*)، حيث أن هذه الوحدة قادرة على إنتاج 61 مليون لتر في اليوم من المياه الصالحة للشرب انطلاقا من مياه البحر، تعمل هذه الوحدة على مرحلتين، المرحلة الأولى تسمح بإزالة المواد العالقة والجراثيم، بينما المرحلة الثانية تسمح بإزالة الأملاح بنسبة تفوق 66.666% من الأملاح الموجودة في مياه البحر.

أطلق يدات حفيزية الي طبقت داست عل كتقل جزيئة ورفقة ه (Vial et al.) طريقة تم عالجة تقنية قتقنية سرعة وبل الزلية فتنتاج أعمال م أدت إلى يلجاد وحدة لتاج قادرة على لتاج 401 m^3 في اليوم كما بينت التقنية أن كمية المواد الطبيعية القابلة للتحلل البيولوجي يمكن أن تنخفض بنسبة كبيرة جدا من DOC يتنقل ر حتى 91 إلى 31 mg/l. كما توصل الباحثون إلى أن استعمال الحوامل المستوية على شكل صفائح في استعمال الحوامل ذات الألياف المجوفة يمكن أن يقلل من انسداد الأغشية [56].

في لجزائر فقد نشر كل من زوبيش ورفقائه (Derouiche et al) [66]. والذي يبين فيه أن وحدة التناضح العكسي صغيرة تعمل على مياه الآبار الجوفية تم يكن روية قدرة (21 m^3/h) لتنتج يوميا الق رى المعزولة في المناطق الريفية. أجريت في عمل تم هذا الدراسة على عينات أخذت من مياه سد قدارة تحتوي على تركيز عالية، وقد بينت التقنية أن درجة التناضح العكسي تقلل من المواد العضوية الطبيعية كما بينت أن هذا الحل يمكن أن يكون أكثر اقتصادية في كل من المناطق الفقيرة.

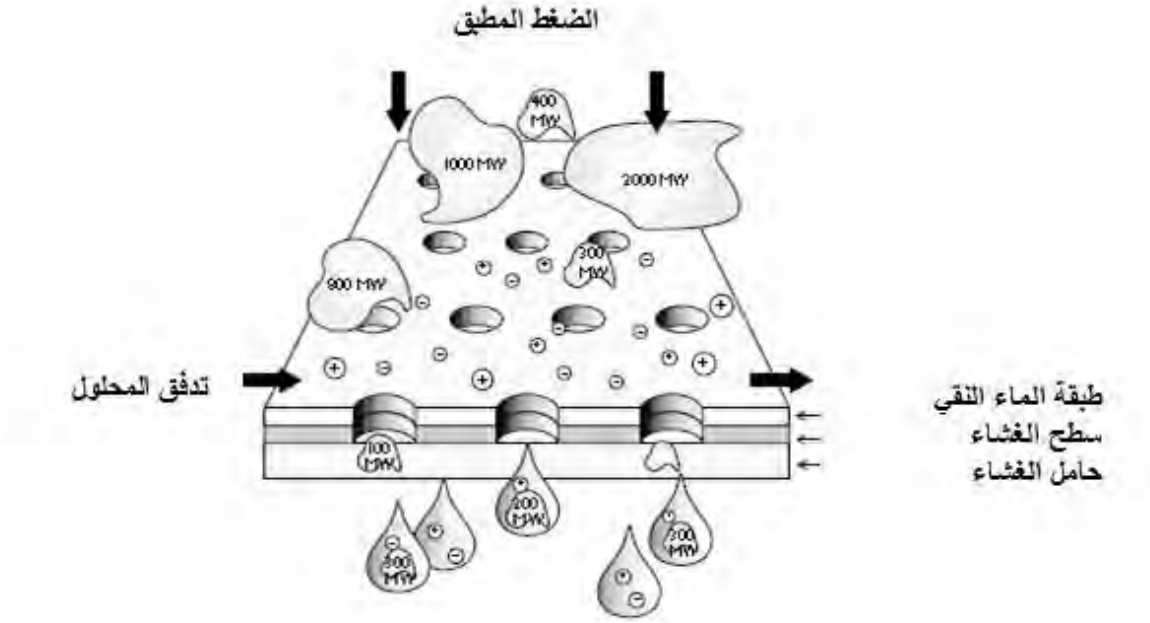
تستخدم في هذا النوع من الأغشية التي تتميز بأبعاد مسامات تتراوح بين 0 و 011 nm (الشكل II–10). في حين يسمح مرور الجسيمات الصغيرة مثل الماء المالح وتعمل على تركيز المواد الأخرى مثل الكلور والعديد من المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض، لا يسمح بمرور الجسيمات الكبيرة مثل البكتيريا والفيروسات والمواد الغروية... الخ. فمن بين استخدامات التقنية نجد تركيز المحاليل ذات الجزيئات الكبيرة مثل المواد الكربونية الموجودة في المياه الطبيعية قبل استخدام المياه الطبيعية وكذا تصريح المياه الملوثة بالكلور وبعض المركبات العضوية الطبيعية، إزالة الأملاح من مياه البحر [58، 61].



الشكل II–15: نموذج لرشح خاص لتقنية الترشيح الفائق (UF) [65].

II.5.6. استخدام أغشية التناضح العكسي النانومترية (NF)

تستخدم أغشية النانومترية في معالجة المياه الصرف الصحي الشروب والتقليل من عسرة المياه الباكية في رفع المواد العضوية الطبيعية وكذا المواد العضوية الأحادية ذات الوزن الجزيئي المنخفض وكذا إزالة الأيونات المتعددة التكافؤ في حين تكون عبارة عن أغشية رفيعة من البوليمير ذات شحنة سالبة على سطحها الداخلي والخارجي وتتميز بقدرة رفض تتراوح بين 91% من NaCl، 01% من السكروز وبوزن جزيئي يقدر بـ 200 Da وتتميز بقدرة رفض عالية للأيونات السالبة الشحنة تصل إلى 60% [56]. كما أن من التطبيقات أخرى نذكر منها إزالة العناصر المعدنية من الماء، النوع من تراكيز المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل المضادات الحيوية، إزالة الملون من الماء..الخ [58-61].



الشكل II–11: نموذج لمرشحات خاصة بتقنية النانومترية (UF) [65].

II.7.6. استخدام أغشية التناضح العكسي (OI)

إن التناضح العكسي هو ناتج من التناضح الطبيعي وهذا في الاتجاه المعاكس [67] حيث تستخدم في التناضح العكسي (OI) أغشية كثيفة تسمح بمرور المذيب فقط عبر مواد عمل ذات قابلية عالية لرفض الأملاح [45].

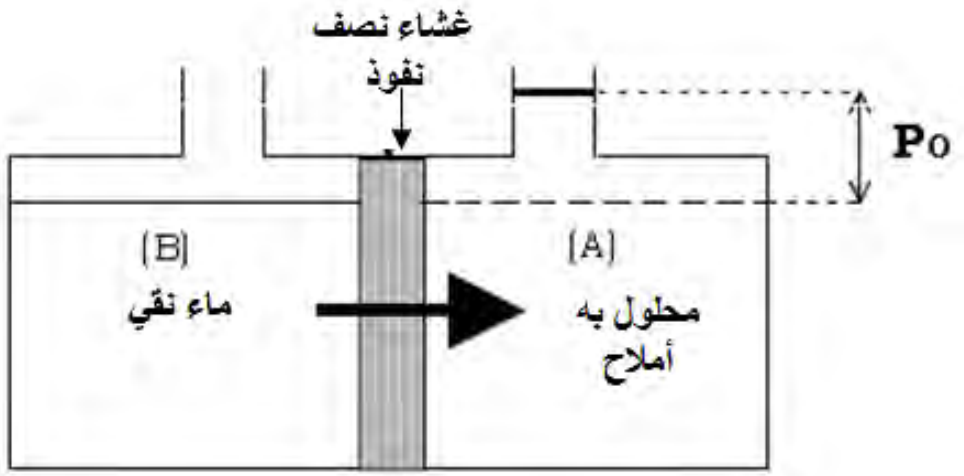
وتستخدم هذه التقنية في ما يلي:

- إزالة الأملاح من المياه المالحة.
- إزالة الأيونات من المياه المرتادة في المطاعم الشرب.

- إنتاج الماء العذب.

أ- الضغط الحلولي الأسموزي:

عند وضع محلول ملحي (A) في أنبوب على شكل حرف U مغطى من الأسفل بغشاء نصف نافذ يسمح بمرور الماء النقي (B) ومحلول ملحي (A) كما هو موضح في الشكل (II-12) نلاحظ أن الماء النقي يتدفق عبر الغشاء نصف النافذ من الوسط (B) إلى الوسط (A) أي من الوسط الأقل تركيزا إلى الوسط الأكثر تركيزا، هذا التدفق يؤدي إلى ارتفاع مستوى المحلول الملحي في الأنبوب (A) وبالتالي زيادة الضغط الناتج عن الفرق في الارتفاع بين المستويين والذي يسمى بالضغط الأسموزي P_o [67].



الشكل II-12: تمثيل الضغط الحلولي الأسموزي [59].

بالاستعانة بالقانون الأول لفان هوف (Van't Hoff) يمكن حساب الضغط الأسموزي بتطبيق قانون الغازات المثالية على المحلول المذاب حيث يتساوى الضغط الأسموزي P_o المطبق من طرف المذيب على المحلول مع الضغط المطبق من طرف المحلول في حالة الغاز المثالي وذلك من أجل نفس الحجم ونفس درجة الحرارة [59].

$$P_0 . V = N_j . R . T \quad \ldots\ldots\ldots (10\text{-II})$$

N_j : عدد مولات المذاب j.

R : ثابت الغازات المثالية.

T : درجة الحرارة المطلقة.

بالنسبة للمذاب i أي ونفس الضغط يكون أكبر بـ i مرة بسبب التأين كما يلي:

$$C_j = N_j / V \quad \text{.....(11-II)}$$

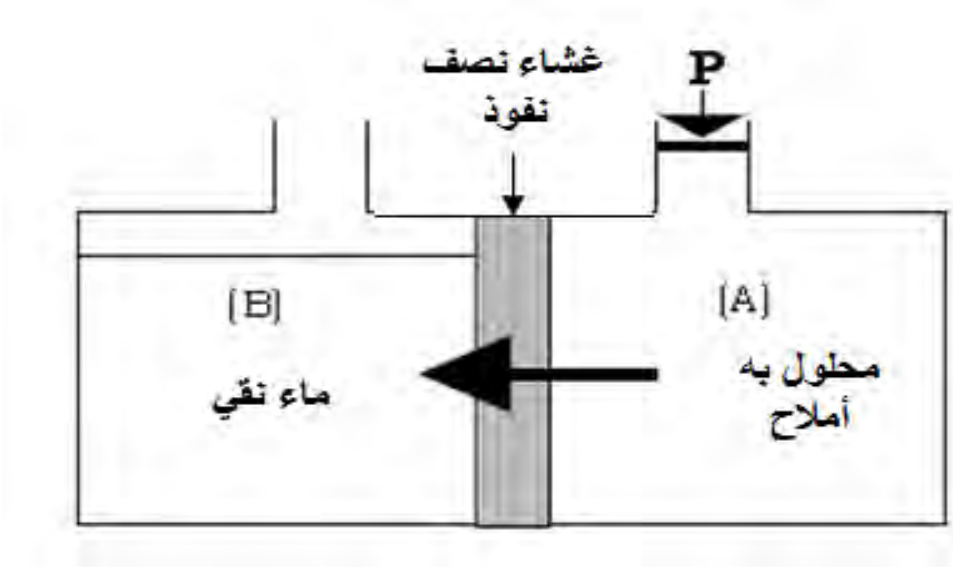
إذن

$$P_0 = i.C_j.R.T \quad \text{.....(12-II)}$$

حيث أن هذا القانون غير صالح في حالة المحاليل الإلكتروليتية الضعيفة التركيز وفي مجال الضغوط المنخفضة الواقع في المجال (70 -91bar) **[59]**.

ب- الضغط الأسموزي:

إذا طبقنا ضغط (A) على المحلول (A) من الكمية اللازمة لمنع انتقال الماء النقي من (A) نحو (B) عبر الغشاء نصف النفوذ فإن هذا الضغط يسمى الضغط الأسموزي (**الشكل II–15**) **[59]**.



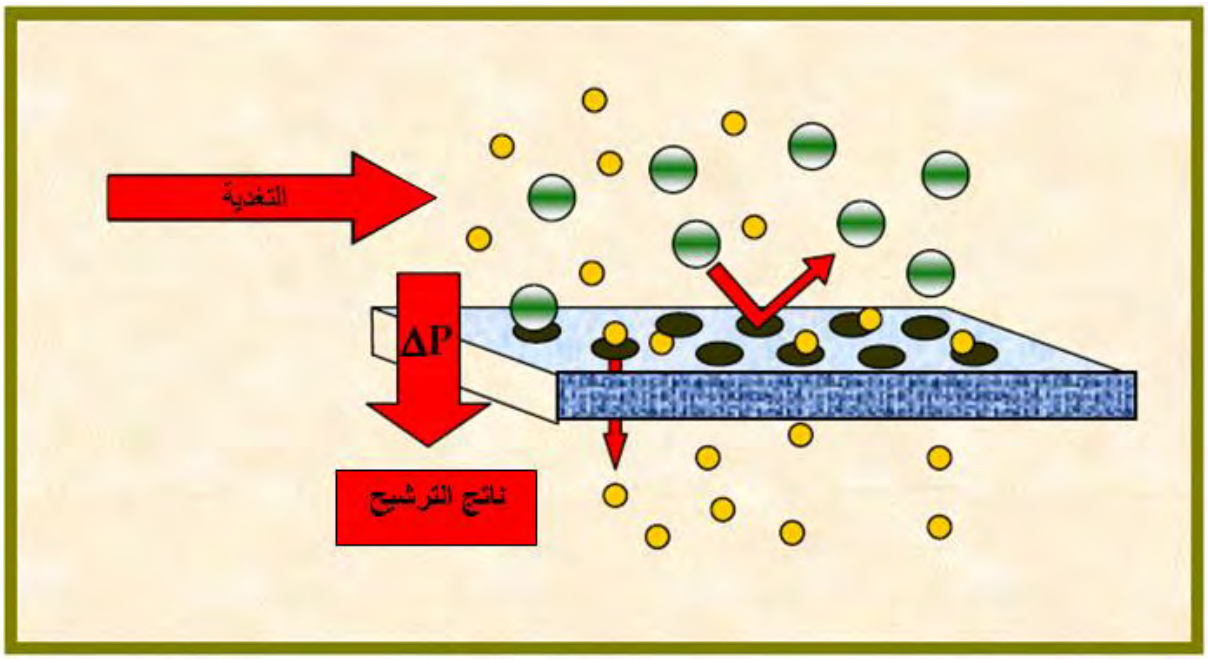
الشكل II–15: الضغط الأسموزي [59].

II.7. أنماط الأغشية

يمكن أن تستخدم الأغشية في عدة طرق بحسب طريقة سريان التغذية التي يمكن أن تكون عرضية أو نهائية **[68]**.

ألترشيح الجانبي

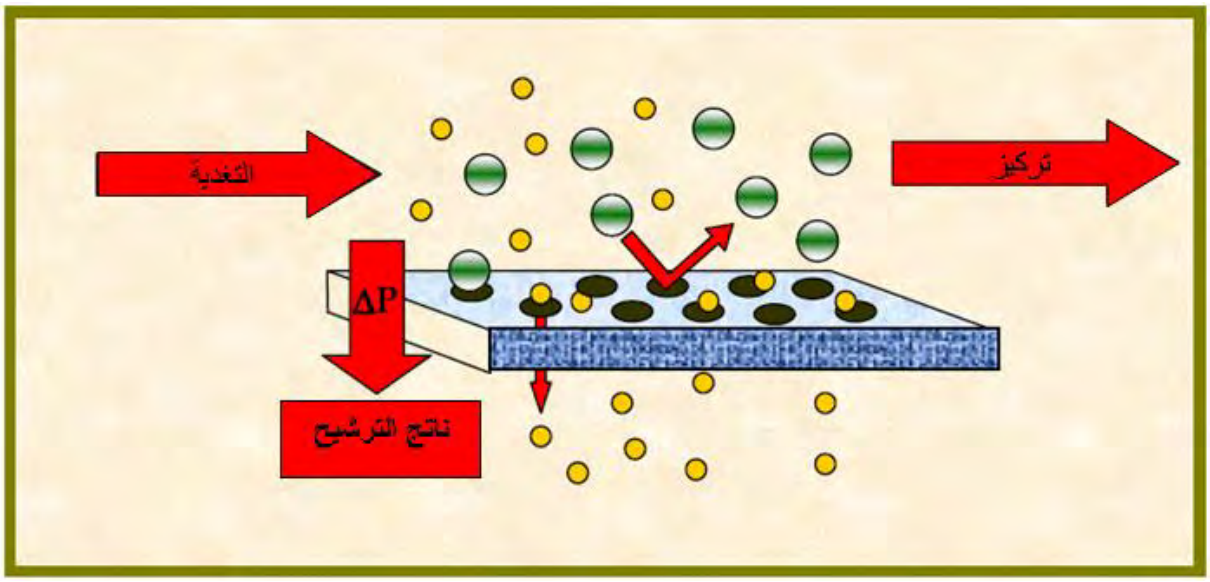
يرتفع الحل المراد ترشيحه بسرعة عالية موازية لسطح الغشاء فيما يسمى بالتدفق المستعرض أو التدفق المماسي، بينما يتم سحب المحلول المرشح عبر الغشاء بواسطة مضخة تفريغ أو بالفرق في الضغط بين جانبي الغشاء، وهذا النوع من الترشيح يمنع تشكل طبقة الكعكة على سطح الغشاء ويحافظ على سرعة الترشيح ثابتة نسبيا [67] (الشكل II–17).



الشكل II–17: تمثيل مبدأ الترشيح الجانبي [69].

بالترشيح المماسي

يكون تدفق المحلول المراد ترشيحه في الترشيح التقليدي عموديا على سطح الغشاء حيث يتجمع المحتجز على سطح الغشاء (الشكل II–10). إن تدفق المحلول عبر الغشاء يحمل معه الجزيئات الصغيرة التي تستطيع المرور عبر مسامات الغشاء، بينما تبقى الجزيئات الكبيرة على سطح الغشاء مشكلة طبقة الكعكة التي تزداد سماكتها مع الزمن، مما يؤدي إلى انخفاض سرعة الترشيح. وبالتالي فإن الترشيح التقليدي يستخدم في الحالات التي تكون فيها كمية المواد المراد ترشيحها قليلة [67].



الشكل II–10: تمثيل مبدأ الترشيح الغشائي [69].

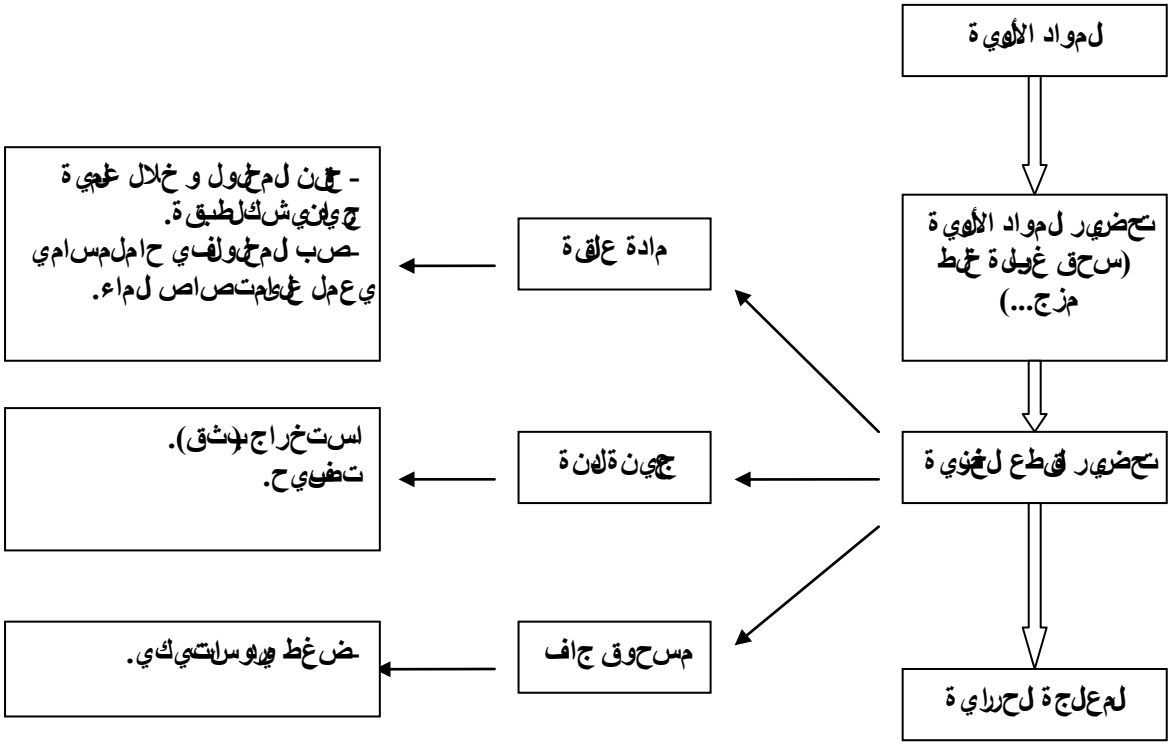
II.8 طرق تحضير الأغشية الخزفية ودراستها

II.8.1 مقدمة

لقد عرفت الأغشية الخزفية تطورا كبيرا في السنوات الأخيرة، حيث أن هذه الأخيرة تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية [70] هاته الخصائص تسمح باستخدام الأغشية الخزفية في ظروف قاسية من درجة الحرارة والضغط [71]. كما أن هذه الأغشية هي عبارة عن طبقات رقيقة لا يمكن فصلها عن الدعامة الخزفية المسامية التي تعمل على دعمها [72].

II.8.2 طرق تحضير الأغشية الخزفية

تتكون الأغشية الخزفية المتماثلة من حبيبات أولية متجانسة في الحجم، بحيث يمكن تحضير هذه الأغشية بعدة طرق [57] نلخص أهمها في الشكل II–16 الموضح في الصفحة التالية.



الشكل II–16: أهم مراحل تحضير قطعة خزفية **[73].**

II.1.2.8. تحضير الحوامل المسامية

1- الحوامل المستوية

توجد طريقتان رئيسيتان لتحضير الحوامل المستوية:

ألف الضغط الجاف: في هذه الطريقة يتم تحضير مسحوق المادة الأولية يليه بشكل مباشر تحت ضغط معين **[72،74].**

باستخدام القالب: هي طريقة عملية تستخدم لتحضير الحوامل المستوية في هذه الطريقة يتم صب العجينة الخزفية في قالب مسامي ذو قعر مستوي ثم يترك العجين ليجف بالتبخير الطبيعي أو باستخدام جهاز خاص لذلك الغرض **[75،76].**

2- الحوامل الأنبوبية

الطريقة الأكثر استعمالا لتحضير الحوامل الأنبوبية هي طريقة البثق (الاستخراج) **[71،77،78].** لكن هناك طريقة أخرى تتمثل في طريقة الطرد المركزي **[79،80].**

أ- طريقة الاستخراج (المثقب)

تستخدم هذه الطريقة في عدة مجالات واسعة وفي عدة أنواع من الأغشية وهذا راجع لعدة أسباب نذكر منها ما يلي:

- إمكانية الحصول على قطع غشائية ذات أشكال منتظمة وعالية.
- إمكانية الحصول على قطع غشائية ذات مقاطع منتظمة ولا تشكل دوس مع قد.
- قدرة الإنتاجية كبيرة وكلفة منخفضة [57].

ب- طريقة الطرد المركزي

في طريقة الطرد المركزي يتم وضع المادة الأولية المتشكلة منه في الإناء وتحت تأثير قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الطافية على شكل أغشية رقيقة على جدار الأسطوانة المثقبة التي تدور بسرعة عالية [57].

تمتاز هذه الطريقة عن سابقتها في نوعية المنتجات المحضرة حيث نجد:

- سطح الحامل أملس ومنتظم جدا [80].
- مجال التوزع الغشائي ضيق جدا [80].

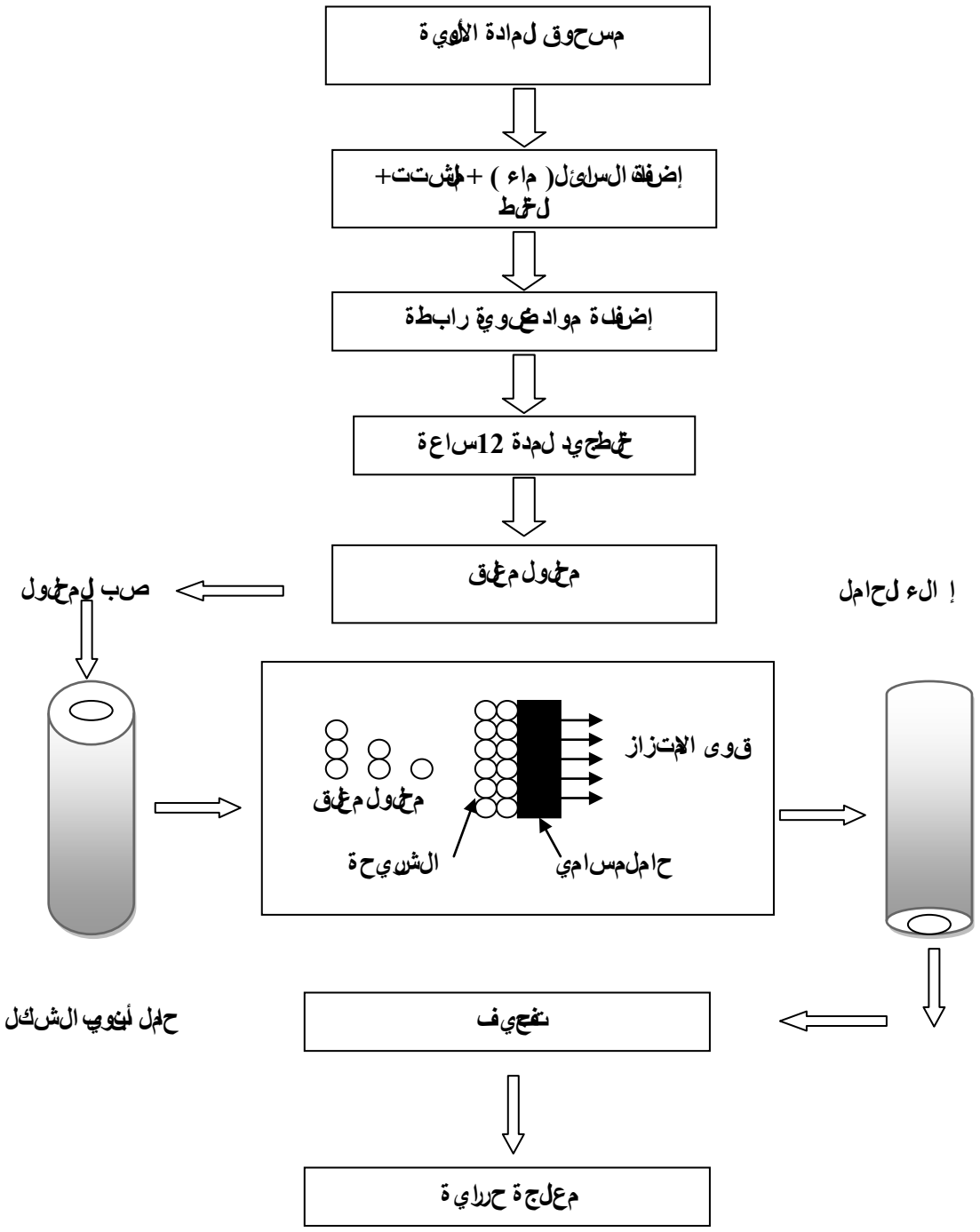
هذا الأخير يتناسب طرديا مع سرعة دوران المثقب فكلما زادت سرعة المثقب زاد مجال التوزع. أما سمك الغشاء فهو معروف بعلاقته العكسية مع سرعة الدوران فكلما زادت السرعة زاد سمك الغشاء. أما مجال التوزع الغشائي فكلما كان ضيقا سمح بالحصول على أغشية ذات خصائص [57].

II.2.2.8. تحضير الأغشية بتستخدام طريقة الصب

تستخدم هذه الطريقة في تحضير أغشية عضوية [41] وهي عبارة عن وضع محلول البوليمر في إناء مستوي الأرضية ثم يترك المحلول ليتبخر المذيب [71]. أما في حالة استخدام هذه الطريقة في وضع طبقة أو عدة طبقات رقيقة (أغشية مركبة) على سطح حامل مسامي [73] يتبع نفس الخطوات المذكورة في الشكل II–14 أعلاه مع مراعاة النقاط التالية والتي نلخصها فيما يلي:

تحضير محلول البوليمر في هذه الطريقة يتم على مرحلتين المرحلة الأولية تتم في إناء مزود بمضرب (مرحلة الربط، مرحلة المزج).

- صب المحلول في حامل مسامي هو الأخير يعمل على تحسين التصاق الغشاء على الحامل وتقوية الغشاء وهذا يؤدي إلى تجنب عملية نفاذ المحلول عبر مسام الحامل الغشائي أثناء:
- عملية الحصول على الحامل المسامي الذي يزداد مع الزمن إخلاء الحامل المحلول.
- يوضع الحامل (الحامل + الغشاء) في درجة حرارة معينة في جفنة بطيء الحراري [71].



الشكل II–14: أهم مراحل تحضير شريحة [71].

الفصل الثالث:

دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

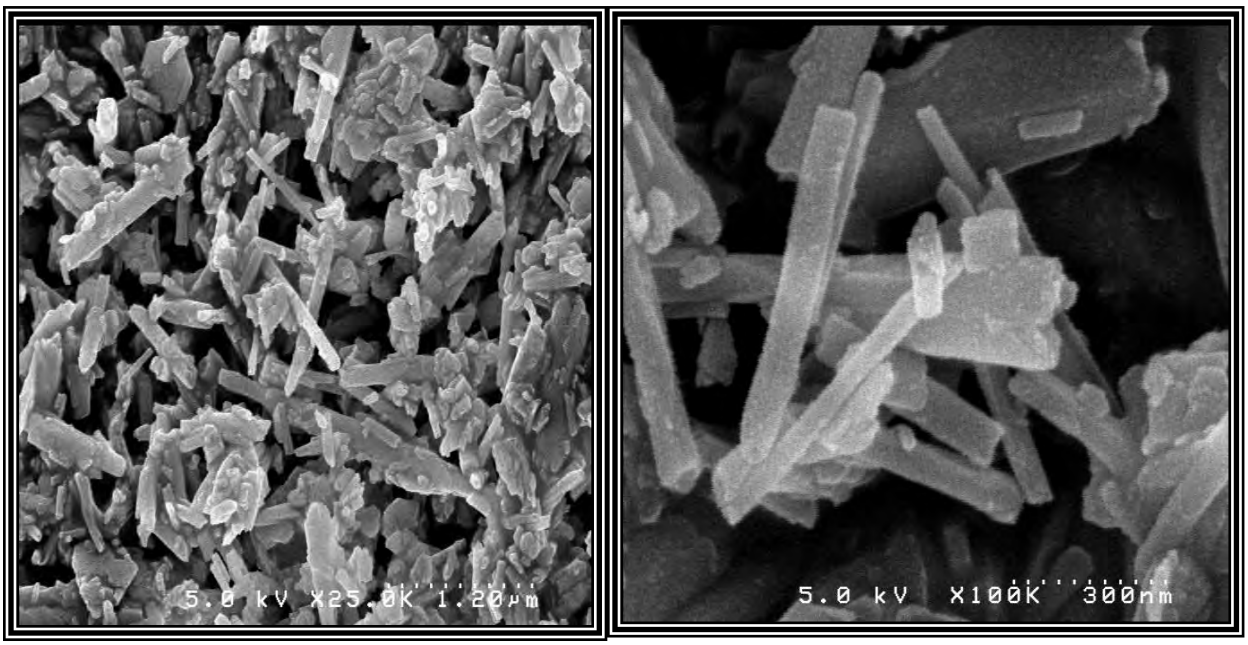
مدخل:

تطرق في هذا الفصل لدراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث وكذلك لتقنيات التحليل المجراة عليها والتي شملت تقنيات التحليل الكيميائي والتحليل بواسطة الأشعة السينية وتقنيات التحليل بواسطة أشعة السينية المفلورة وتقنيات التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري التفاضلي. تهدف هذه الدراسة وكذا مختلف تقنيات التحليل المعروفة تركيب المواد المستخدمة ومختلف الظواهر الحادثة أثناء المعالجة الحرارية. كما يتم التطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة وكذا بعض الأجهزة المستعملة.

1.III. دراسة المواد الأولية:

1.2.III الكاولان (DD2)

تم الحصول على هذا المجنس البلوري من مقالع متازبلون الأبيض وهو عبارة عن كتلة حجرية قدر بحوالي $2.53\ g/cm^3$. يوضح الشكل **1.III** صور بتقنية المجهر الالكتروني لحبيبات المادة الخام والتي تبدو على شكل عصي. كما أن هناك أنواع أخرى من هذا المجنس تتشكل في طبقات رقيقة تكون الموالي شريطة الداخل في تركيبها.



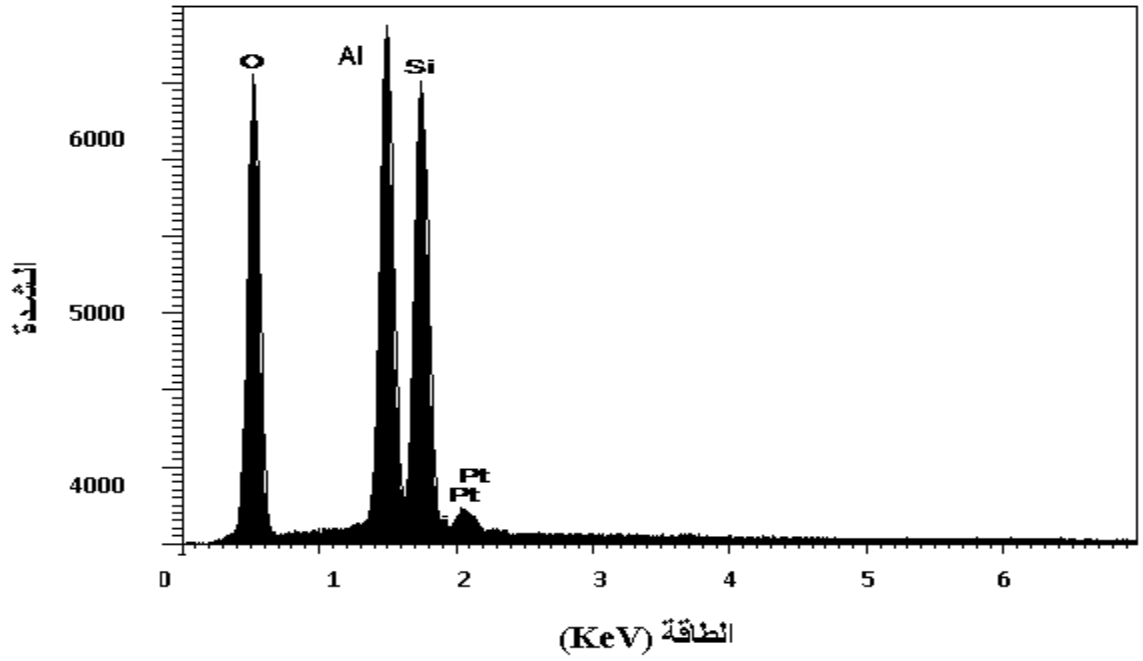
الشكل III-1: صورتان بالمجهر الالكتروني لحبيبات مادة الكاولان الخام (DD2).

التحليل الكيميائي لكاولان (DD2)

استخدم الأشعة السينية المفلورة ورقم عونة التراب الكيميائي وكذلك التحليل بالوزن لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية قمنا بعملية تحليل التراب الكيميائي لكاولان **(DD2)** النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول **III-1** حيث أن أغلبية كاولان **(DD2)** تتكون أساسا من السيليس (SiO_2) والألومين (Al_2O_3) وبنسب متقاربة والتحليل الكيميائي لعينة الكاولان موضحة على الشكل **III-2** والجدول **III-1** مع الإشارة إلى أن التحليل تم بواسطة المجهر الماسح (Pt) بتقنية الأشعة السينية المشتتة المستخدمة هي الأشعة السينية سطح العينة المتحصل عليها بالكاولان.

الجدول III-1 التراب الكيميائي لكاولان (DD2).

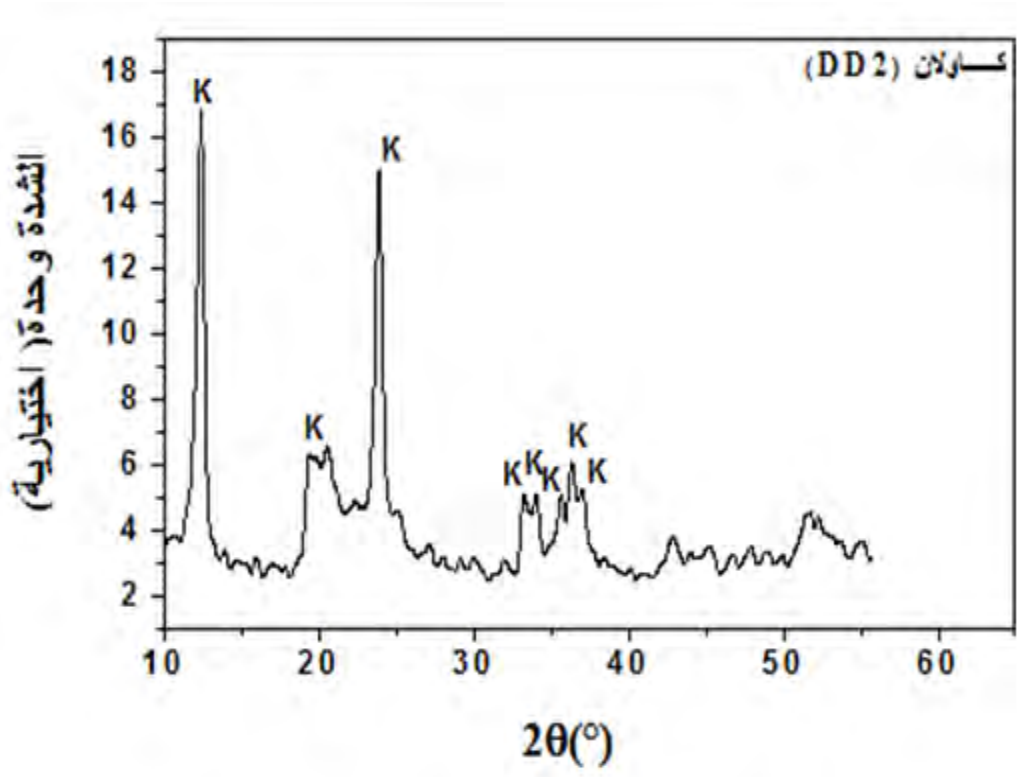
L.O.I	F_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	الأكسيد
. 7.83	4.23	4.22	4.32	4.. 0	30.44	33.33	. .. 2	النسبة الوزنية (%)



الشكل III-2 التراب الكيميائي لكاولان (DD2).

2-دراسة الأشعة السينية:

يبين الشكل **3-III** مخطط انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان **(DD2)**، عموما نلاحظ أن كل خطوط الانعراج تتطابق مع مادة الكاولان **(DD2)**.



الشكل III–3: مخطط انعراج الأشعة السينية (Cu kα) لكاولان (DD2).

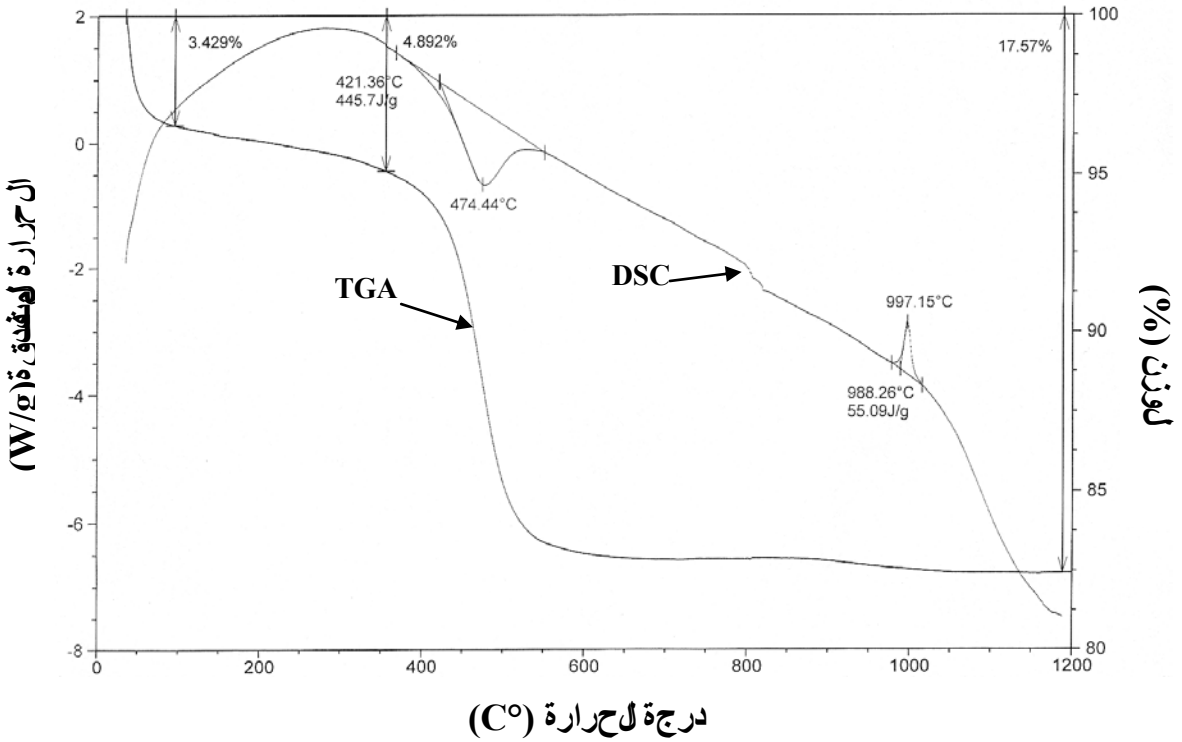
التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والوزني (TGA):

يعتمد التحليل الحراري التفاضلي (DSC) على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من طرف المادة و ذلك عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية كتفكك طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي يكون مصدرا للامتصاص أو انبعاث الحرارة من العينة المدروسة وبالتالي فرق في درجة الحرارة بين العينة ومحيطها الخارجي [22] يعتمد التحليل الحراري التفاضلي على تقنيات قياسية تتبع الظواهر المصاحبة لانتشار الحرارة المواد [22].

عملية تستخدم لتنقية المواد الصلبة المتبلورة وذلك خروج المواد العضوية والماء المحبوس داخل المادة المتبلورة وتتم عملية التجفيف في أفران كهربائية تتراوح درجة حرارتها بين 100 إلى 200 درجة مئوية على حسب نوع المادة المراد تجفيفها [22].

التحليل الحراري التفاضلي (DTA) هو أحد أساليب التحليل الحراري الذي يتتبع التغيرات الحاصلة في المادة المدروسة وذلك بتسجيل الفرق في درجة الحرارة بين المادة المدروسة والمادة المرجعية التي لا تتأثر بالتسخين في مجال درجات الحرارة المستعمل. فدرجات الحرارة المرجعية تزداد بانتظام مع الزمن أما درجة حرارة المادة المدروسة فتتغير حسب التحولات الحاصلة في المادة [22].

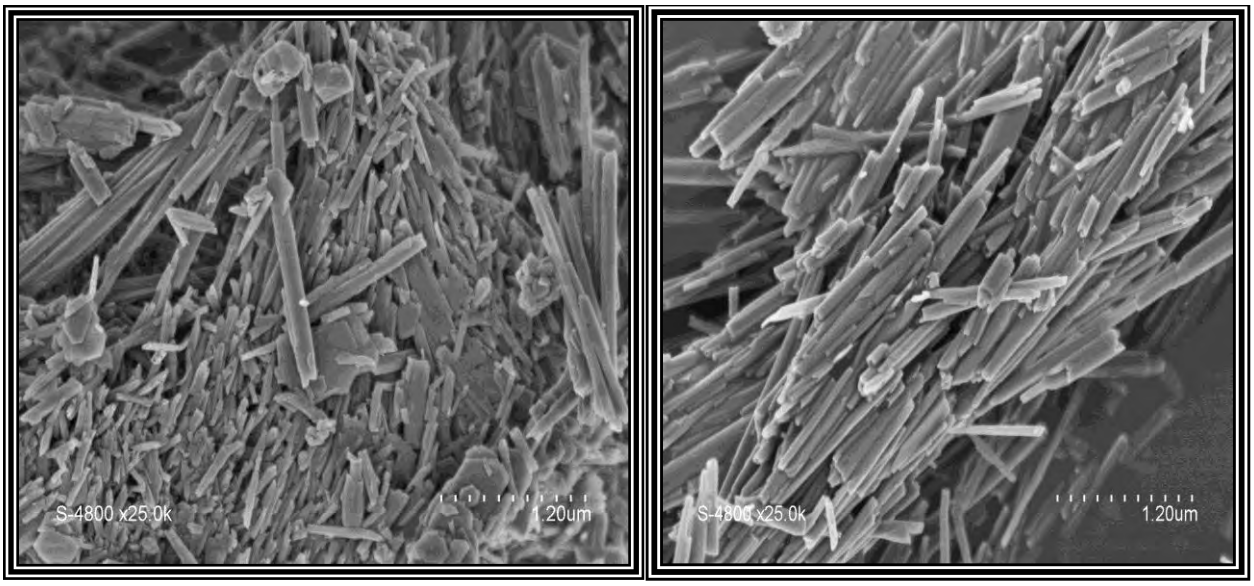
تم تسجيل منحنى التحليل الحراري للمركب **(DD2)**، الموضح في الشكل **III-4** باستخدام سرعة تسخين قدرها: 4 °C /min..



الشكل III-4: التحليل الحراري (TGA+ DSC) للمركب (DD2)

III.2.1.الكاولان (DD3):

تم الحصول على هذا الكاولان من جبال بابا غبضو احد مقالع شركة الرمادية لمواد البناء والتي تقع على بعد 15 كلم من مدينة تلمسان. يتميز هذا الكاولان بكثافة حجمية تقدر بـ 2.53 g/cm^3 كما هو موضح في الشكل **III-5** صور تبين المجال المكون من بلورات الكاولينيت المتراصة والمتجانسة والتي يتبين على شكل عصي.



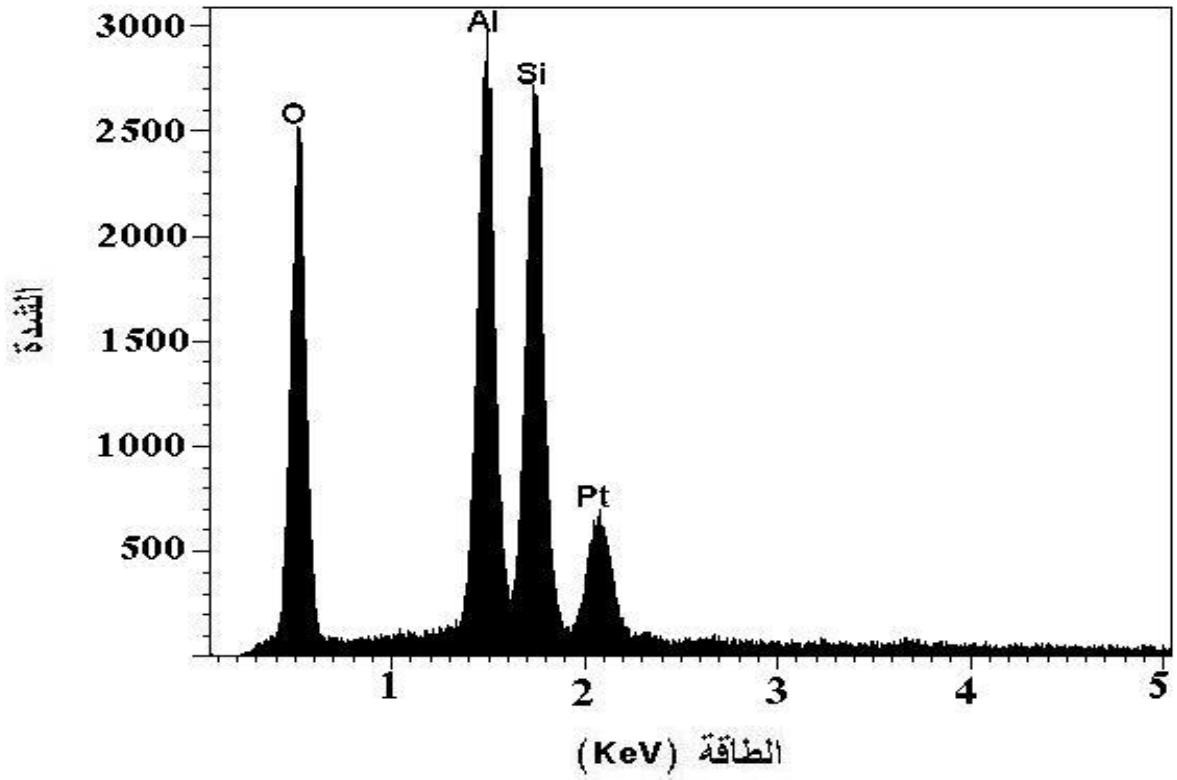
الشكل III–5: صورتان بالمجال الكترونية لمجهر الماسح لمادة الكاولان الخام (DD3).

III.2.2.التحليل الكيميائي للكاولان (DD3):

تم استخدام الأشعة السينية مع الفلورة الطيفية بالأشعة السينية وكذلك التحليل بالامتصاص الذري لمعرفة العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث. حيث أعطت التحاليل الكيميائية لكاولان **(DD3)** النتائج المبينة في الجدول **III-2** فكما هو مبين النتائج أن الكاولان **(DD2)** تتكون أساسا من السيليس (SiO_2) والألومين (Al_2O_3). وهذا ما تؤكده نتائج التحاليل الكيميائية المبينة في الجدول **III-2.** مع العلم أن الخلل الموقع للألومين والمبين في الشكل **III–6** لا يعني أن مادة البنتونيت دخلت في تركيب الكاولان ولكن ما نتج عن استخدام هذه المادة تكسير طفيف للعينة.

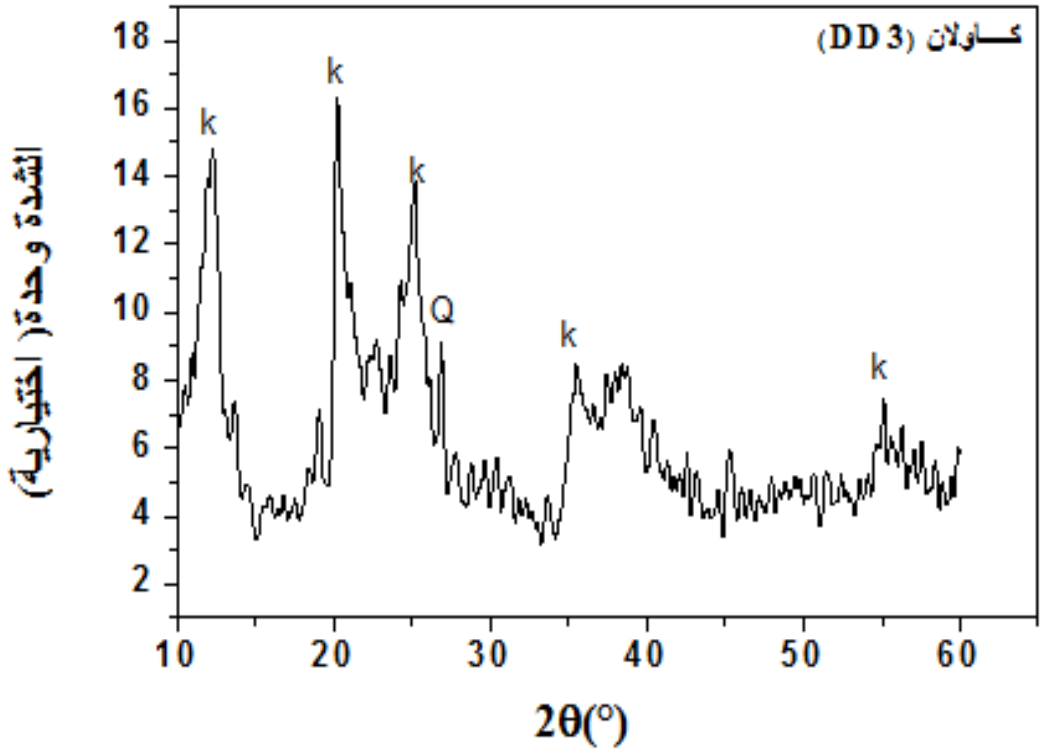
الجدول III-2 التركيب الكيميائي لكولان (DD3) **[55]**.

L.O.I	F_2O_3	TiO_2	CaO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	الأكاسيد
. 7.46	0.67	4.09	4.38	4.41	43.69	37.27	0.06	النسبة الوزنية (%)



الشكل III–6 التركيب الكيميائي لكولان (DD3).

2-دراسة الأشعة السينية لمسحوق الطين:

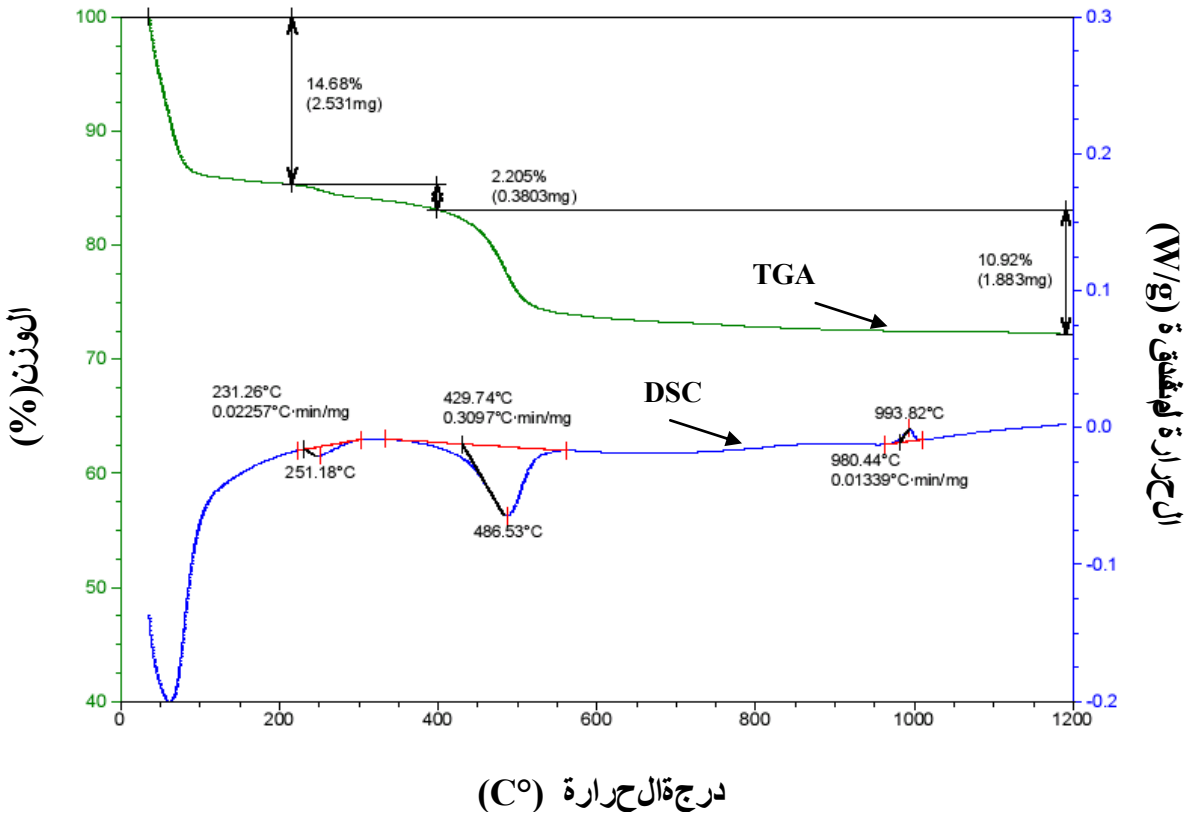


الشكل III–5: طيف انعراج الأشعة السينية (Cu kα) للكاولان (DD3).

حيث: K: كاولينيت، Q: كوارتز.

التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الوزني (TGA):

يبين الشكل III-7 نتائج التحليل الحراري (TGA+ DSC) للكاولان **(DD3)** وقد تم استخدام سرعة تسخين قدرت بـ 4 °C/min..



الشكل III-2: التحاليل الحراري (TGA+ DSC) الكلس الثقيل (DD3).

III.1. الكاربونات الكلسية ($CaCO_3$):

تتميز الكلس بأنه مادة بيضاء ناعمة، وهي عبارة عن مسحوق ذو حساسية عالية للضوء، وتتراوح كثافتها الحقيقية بين 2.7 و 2.8 g/cm3 وهذا يعادل 4% إلى 7% من الكثافة الظاهرية.

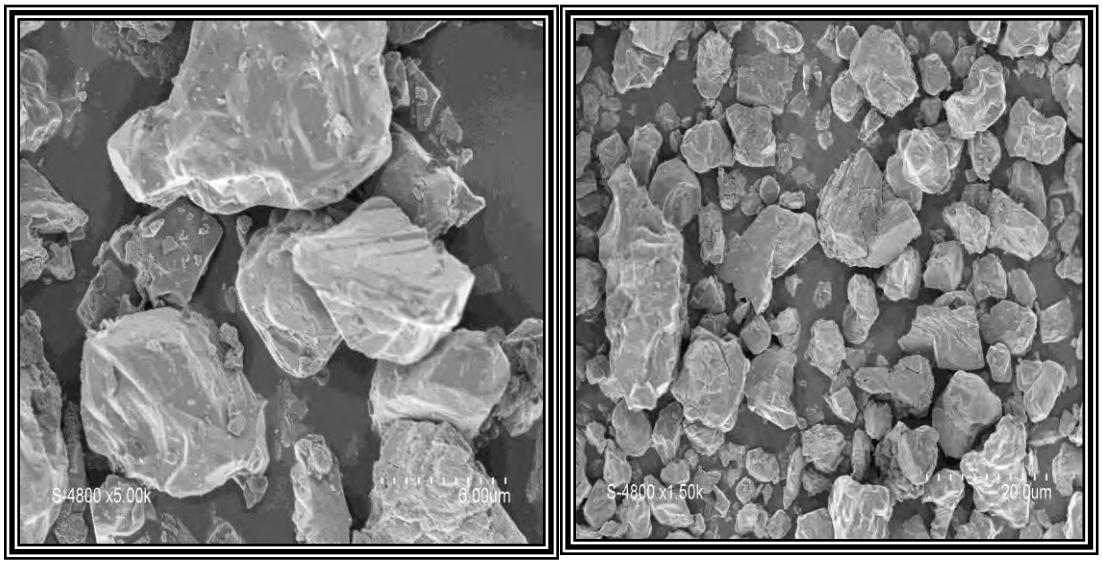
يوضح الشكل III-9 المنحنى الحراري لعينة الكلس المستخدمة في هذه الدراسة.

التحليل الحراري للكلس الكاربونات الكلسية ($CaCO_3$) المستخدمة:

أعطى التحليل الحراري للكاربونات الكلسية ($CaCO_3$) المستخدمة النتائج المبينة في الجدول III-3.

الجدول III-1: التركيب الكيميائي لمسحوق كربونات الكالسيوم المطحونة ($CaCO_3$).

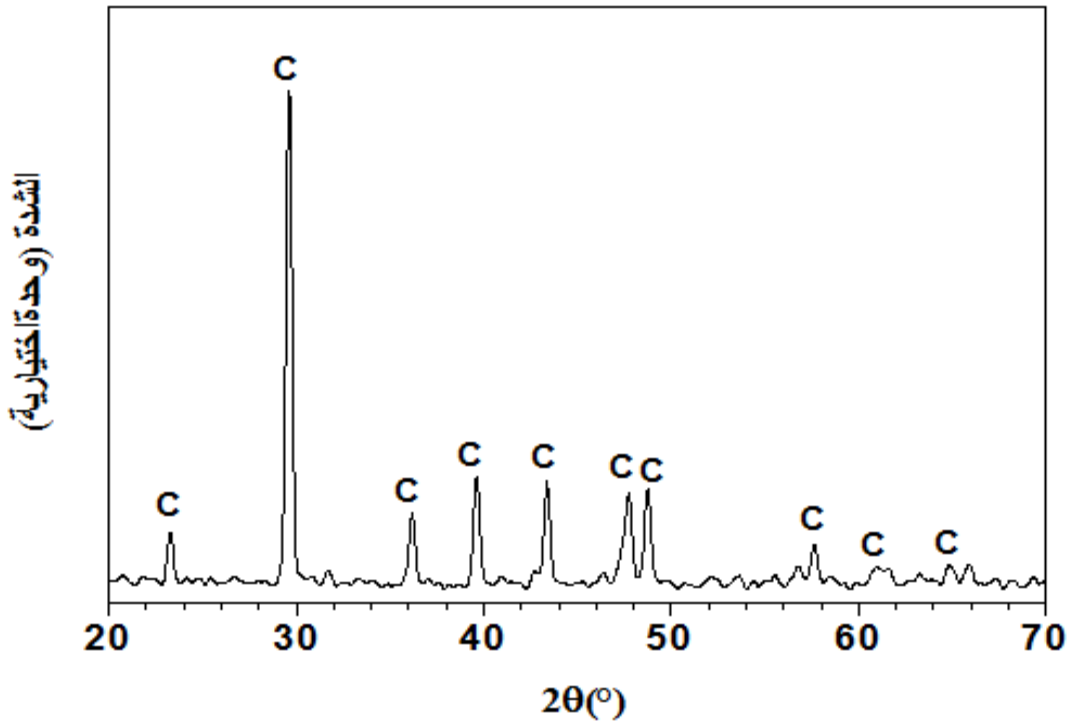
الأكسيد	P_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	SrO	Cl	SO_3
النسبة الوزنية (%)	0.006	0.088	0.145	4.448	 2	4.4. 3	0.037	0.011



الشكل III-9: صورتان لمجهر الكتروني ماسح لحبيبات مادة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

2-دراسة الخواص الفيزيائية:

يبين الجدول III-10 بعض خواص الملء المستعملة في الشكل A.S.T.M أن كل خطوط الانحراف تتبع قانون كربونات الكالسيوم، كما أن هيكل البلورة مطابق تماما مع طيف الانحراف الأشعة السينية لكربونات الكالسيوم الطبيعية والتي تصل درجة نقاوتها إلى % 7. . ..

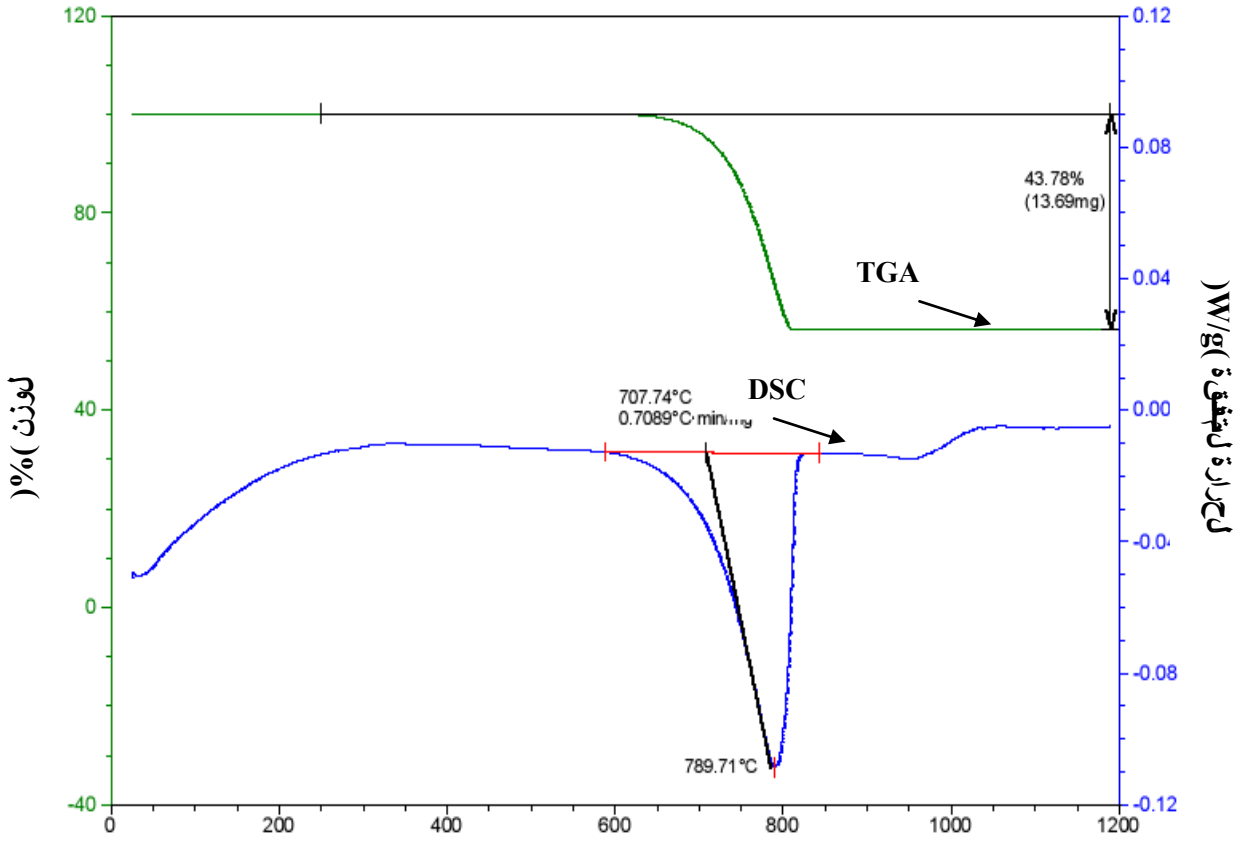


الشكل III–10: طيف أشعة الأجار عن الفي سيني (kα Cu) الكاشف الكتلي لمسحوق كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

حيث C: تمثل كربونات الكالسيوم.

تحاليل التحلل الحراري التفاضلي (DSC) والوزني (TGA):

يبين الشكل **III-11** نتائج تحاليل التحلل الحراري التفاضلي (DSC) والوزني (TGA) لكربونات الكالسيوم المستعملة في هذه الدراسة، حيث يلاحظ وجود تفكك واحد يتمثل في خروج ثنائي أكسيد الكربون في المجال (744°C- 844°C) .



الشكل III-1: تحليل حراري (DSC) وتحليل وزني (TGA) لعينة مسحوق كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

4.1.III. الإضافات

تتمثل الإضافات المستخدمة في هذه الدراسة في مادتين عضويتين تستخدمان عادة في صناعة الأدوية، وهما: Amejel و Méthocel.

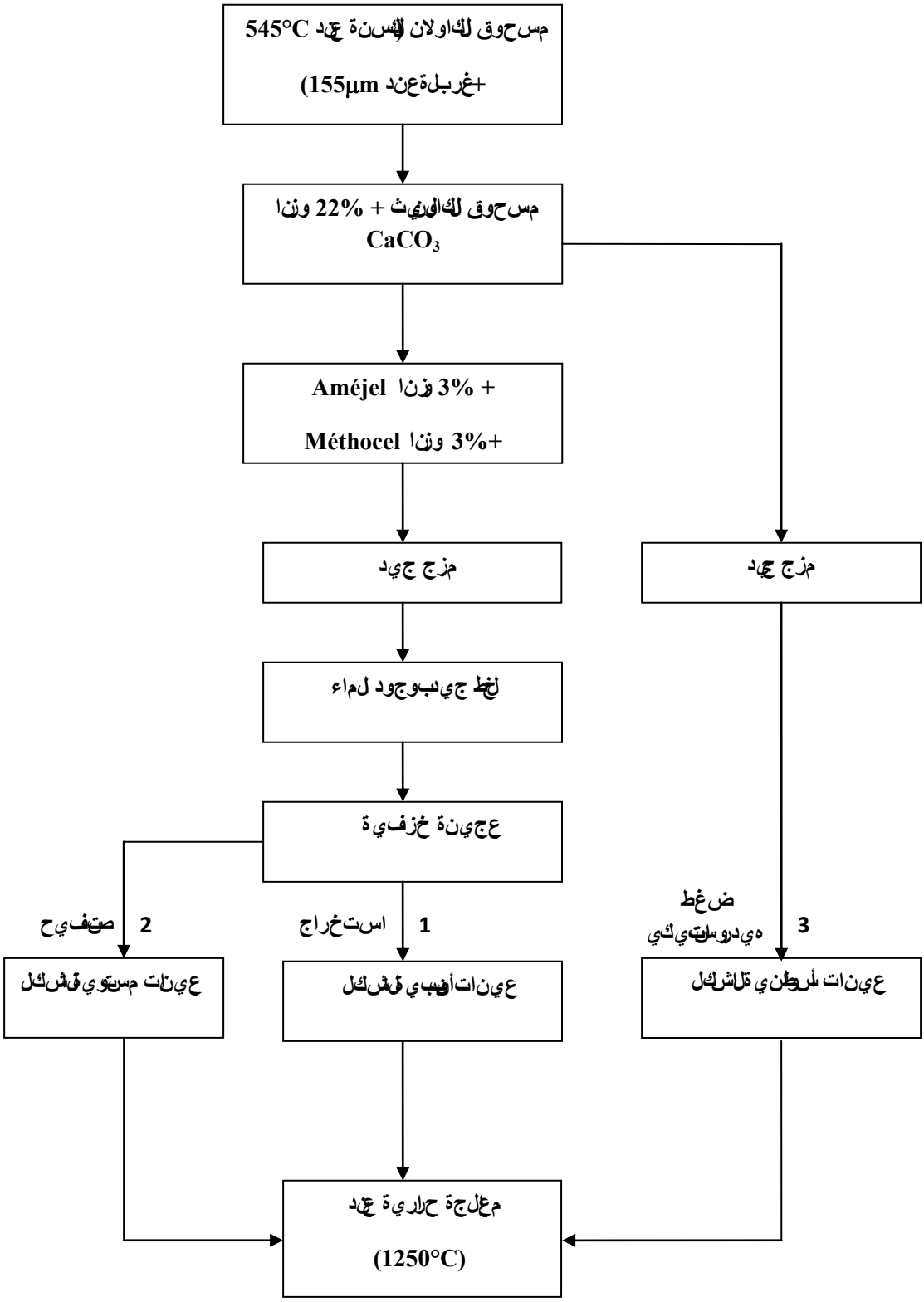
III.2. الطريقة التجريبية المتبعة

III.2.1. تحضير الحوامل من الكاولان (DD2) الكاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

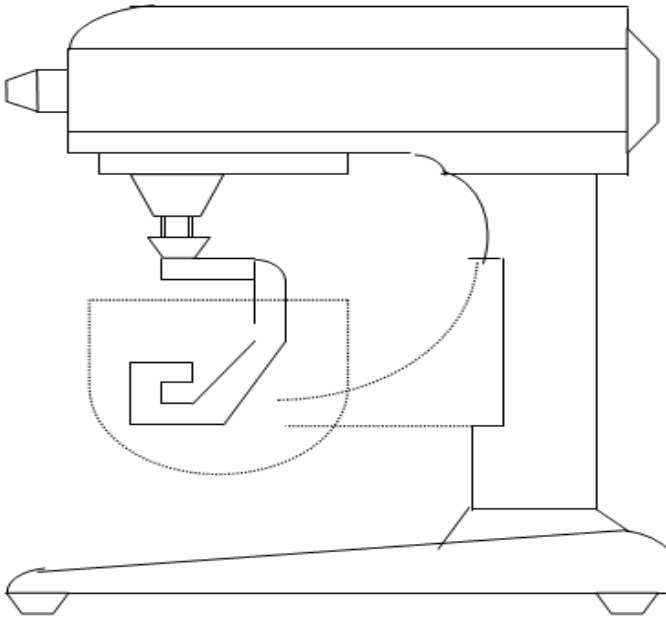
يلخص الشكل **III-12** أهم الخطوات التي تم إتباعها خلال عملية تحضير الحوامل المسامية انطلاقا من الطريقة الأولية المستعملة من طرف [**DD2**] حيث قام بإضافة عامل مسامية للعجينة يتمثل في مسحوق الفحم النباتي بنسبة 34% وزنا، تليها عملية الطحن لمدة 04 ساعات للحصول على مسحوق ناعم ذو حبيبات أقل من 80 µm. بعد ذلك تضاف إليه المادة المكونة من كاربونات الكالسيوم ومواد التشكيل التي تتكون من 27% وزنا من كل من Amejel و Méthocel والتي تقدر نسبة كل منها بـ 3% وزنا وذلك لغرض تحسين خواص العجينة من حيث التشكيل حيث يعد الماء المزج الأخير الذي يسمح بالحصول على عجينة قابلة للتشكيل وذلك باستخدام جهاز الخلط المبين في الشكل **III-13)**. تعرض هذه الأخيرة داخل كيس بلاستيكي وتترك لمدة 2 ساعة أو ألفتر حتى تتجانس العجينة. بعد ذلك يتم عرض العجينة الخزفية المتحصل عليها لعملية الاستخراج [**23**] الخاص بالعجينة على شكل أنابيب وذلك باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض (الشكل **III-14**) توضع على إثرها الأنابيب المحضرة بعد ذلك في الشمس مدة تتراوح ما بين يوم إلى أسبوع، هذه الأخيرة تتحرر بحركة دورانية وهذا حتى تجف الأنابيب بشكل نهائي.

في الطريقة الثانية تم استخدام نوع من الفحم النباتي في الحصول على عينات مستوية الشكل لتطبيقات معينة للحصول على المحتوى المسامي المطلوب. تستخدم هذه العينات في الطريقة الأولى مذكورة في الخصائص الميكانيكية.

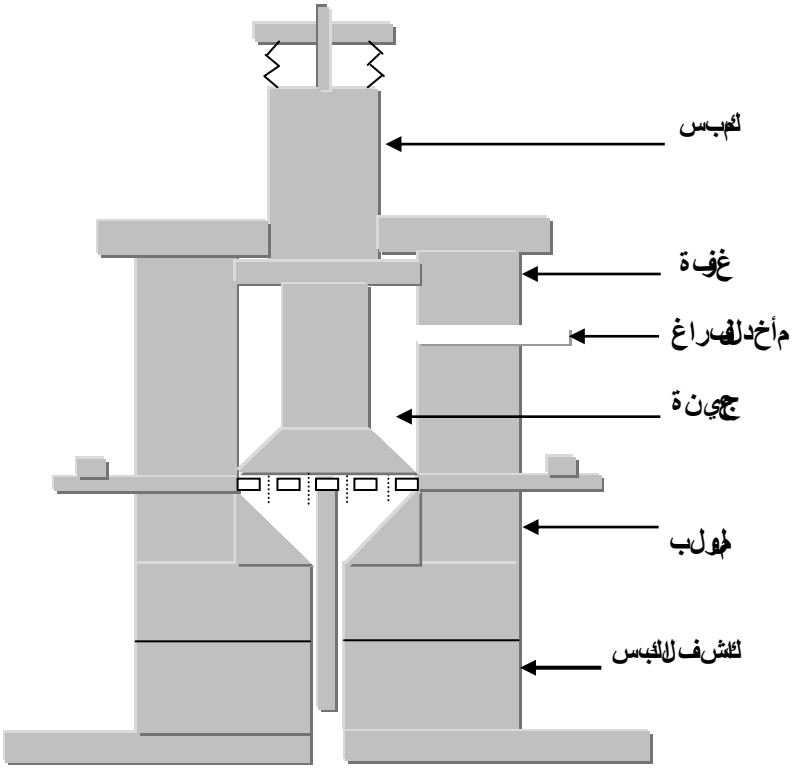
في الطريقة الثانية تم تحضير الكاولان + كاربونات الكالسيوم مباشرة دون إضافات أخرى وذلك تحت ضغط يقدر بـ 80 MPa للحصول على عينات أسطوانية الشكل قطرها 2 mm. وسمكها يتراوح ما بين 3 و 4 mm. تستعمل هذه العينات لدراسة الخواص الميكانيكية.



الشكل III-12: أهم الخطوات المتبعة في تحضير الحوامل (DD2).



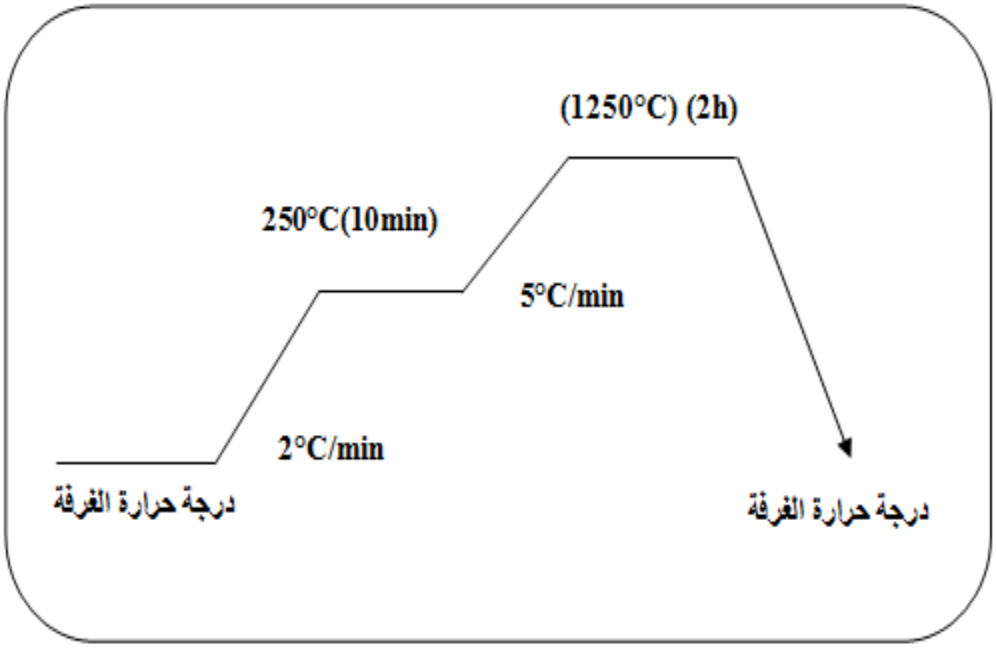
الشكل III-13: رسم تخطيطي لخلاط كهربائي.



الشكل III-14: رسم تخطيطي لجهاز الشد واختراق.

-المعالجة الحرارية

بعد تحضير العجينة الخزفية وتشكيلها بالطرق المناسبة تخضع لمعالجة حرارية تتم في درجات حرارة عالية (250°C .) من أجل تثبيت الأكاسيد وتحويلها إلى أكاسيد مستقرة كما هو موضح في الشكل **III-15**.



الشكل III-15: رسم تخطيطي يمثل المعالجة الحرارية للعجينة الخزفية المستخدمة والتي تحتوي على (DD2) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

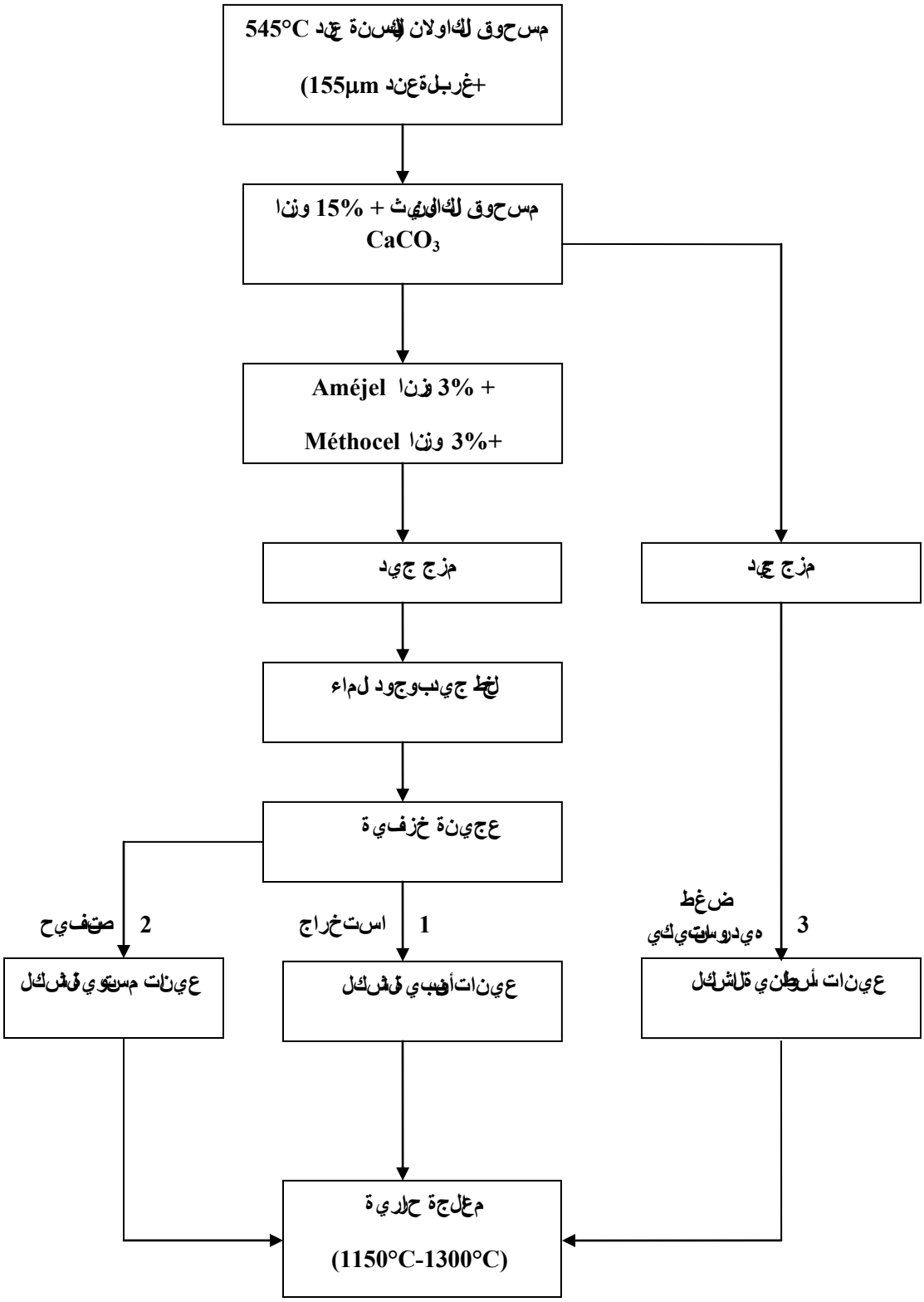
لقد تم اختيار سرعة التسخين الأولى 2°C/mim حتى تتبخر المواد العضوية المضافة قبل تحول الطور الأول دون إحداث تشققات في العينة.

III.2.2. تحضير حوامل من الكاولان (DD3) الجزائري وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

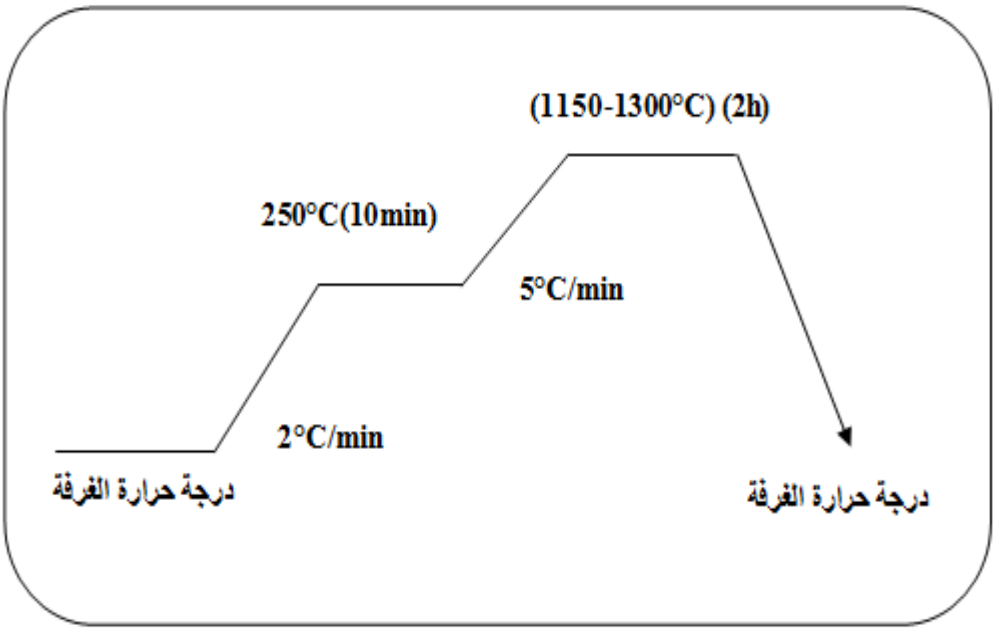
يلخص الشكل **III-16** أهم الخطوات المتبعة لتحضير الحوامل، حيث أنه قمنا بإتباع نفس الطريقة السابقة لتحضير الحوامل انطلاقا من الكاولان **(DD3)**، إلا أن كمية كربونات الكالسيوم المضافة تقدر نسبتها بـ: 0. % وزنا **[24]** وكذلك عض المواد العضوية المتمثلة في كل من ألجينات الصوديوم (Amégel و Méthocel) والتي تقدر نسبة كل منها بـ 3% وزنا بعد إضافتها عن الخطوات السابقة في تحضير هذه الحوامل.

- المعالجة الحرارية

بعد تحضير الحوامل تحسب الطرق اللازمة إليها سابقا تتم عملية المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة (50-1300°C . .) لمدة ساعتين، حيث تتم بإتباع البرنامج الحراري والموضح في الشكل **III-17**.



الشكل III-16: أهم الخطوات التي تتبع في تحضير الحوامل من الكاولان (DD3).



الشكل III-17: رسم تخطيطي يبين مراحل عملية التلبيد لعينات الزركونيا المحضرة من المسحوق التجاري (DD3) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

III.3.2. تحضير أغشية خلية الوقود الصلبة من مادة ZrO_2 (MF)

1- المادة الأولية

استخدمت مادة أوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) والتي تستعمل غالبا لتحضير الأغشية الرقيقة [65،66] وهذا راجع لخصائصها الحرارية الكيميائية الجيدة، حيث أنها تقاوم الأوساط الحمضية والقاعدية. هذه أوكسيد الزركونيوم المستعملة، حيث تم توفير قطر حبيبات يتراوح بين 0.4 µm تحت براءة اختراع شركة Cezus Chimie.

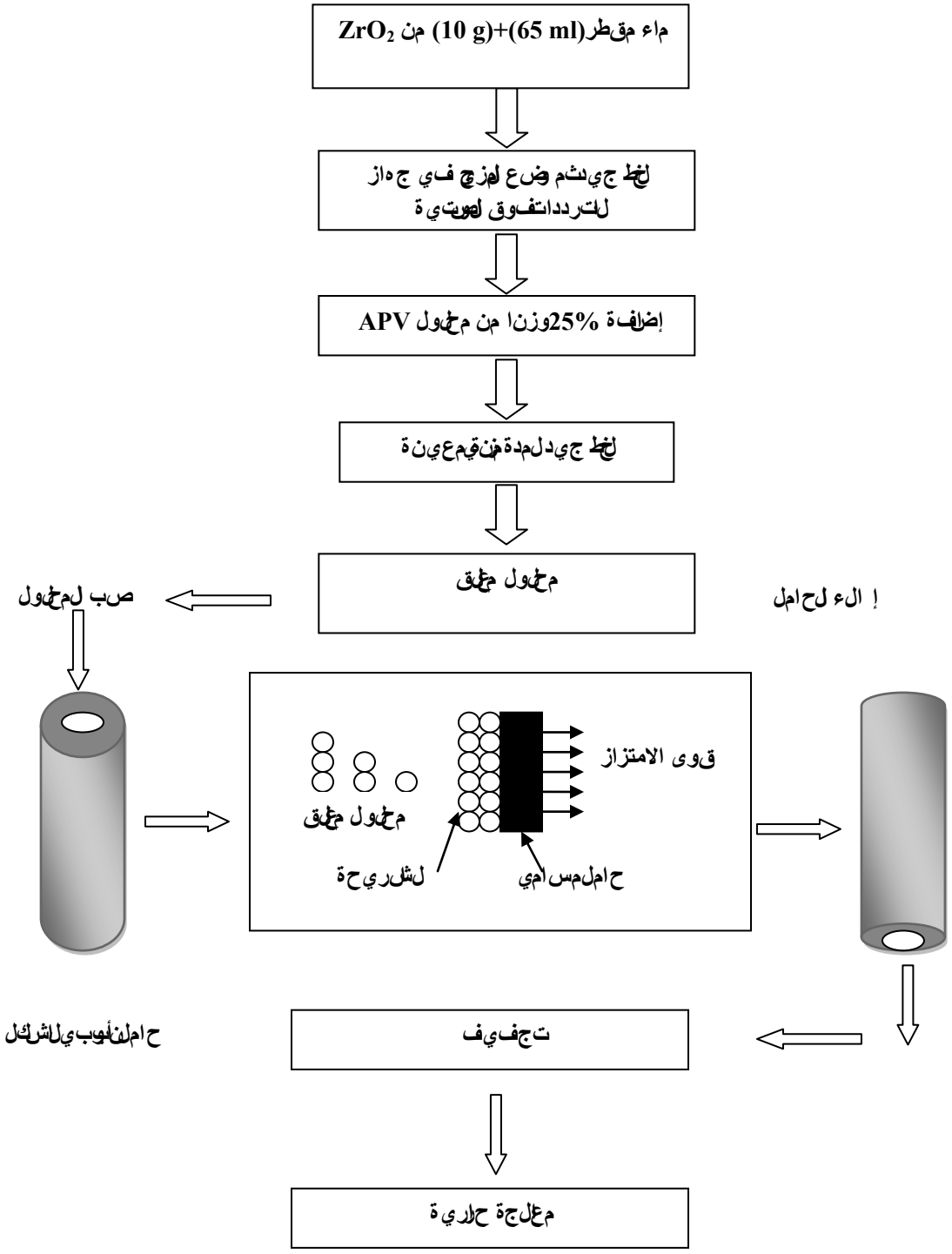
2- تحضير الأغشية

يلخص الشكل **III-18** أهم الخطوات المتبعة في تحضير الأغشية، حيث أخذ 0. ml من الماء المقطر وضيف له 4 g من مسحوق مادة أوكسيد الزركونيوم المستعملة عند كل عملية خلط بشكل جيد حتى يتم الحصول على محلول عضوي هذا الأخير يجب تركه لعدة ساعات لتفادي تواجد الفقاعات الهوائية.

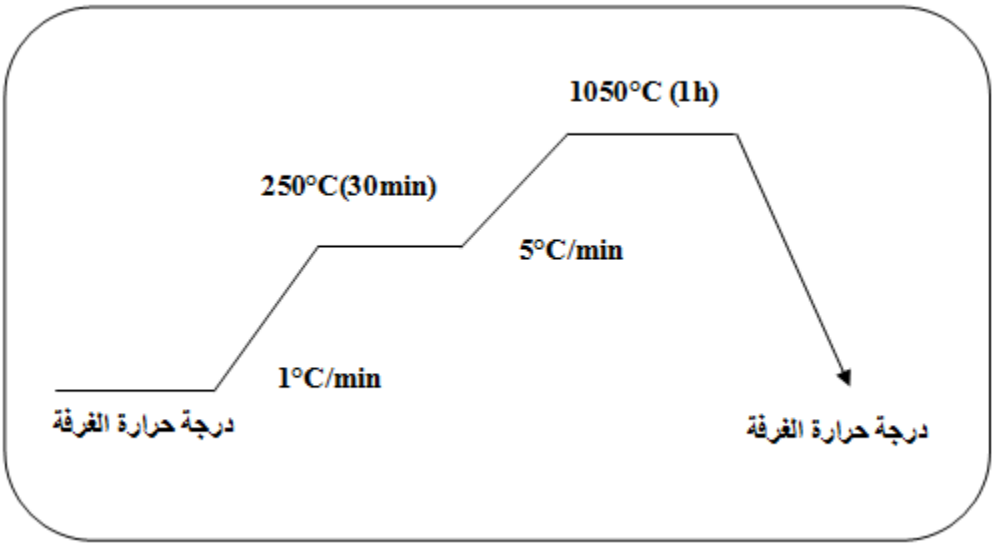
دقائق وهذا لغرض تشتيت حبيبات مادة (ZrO_2) الشكل جيدا وكذلك لكي تكتسب المسحوق الشكل المتجانس قبل عملية الضغط وهو بإضافة 20g من محلول APV الذي يتم تحضيره سابقا (وقد تم ذكر كيفية تحضيره ب % 2. وزنا) بعد ما تم عملية الخلط لمدة 2. ساعة و ذلك للحصول على محلول معلق داخل الأنبوب (حامل الغشاء) ثم يترك لمدة زمنية قدرها 0 دقائق بعدها يتم إخراج هذا الأنبوب ليترك تحت تأثير درجة الحرارة.

3- المعالجة الحرارية

بعد وضع الغشاء على الحامل وتركه تحت تأثير المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة التي تتم مع المعالجة الحامل عند ها و هذا حتى لا تتأثر خواص هذا الأخير وقد تمت هذه المعالجة قبل إجراء التجارب كما هو موضح في الشكل **III-19**.



الشكل III-18: أهم مراحل تحضير شريحة.



الشكل III-19: رسم تخطيطي يبين المراحل المتبعة في عملية التلبيد بالضغط الساخن لأغشية (MF).

III.4.2. تحضير أغشية خزفية نانومترية مركبة دقيقة (UF) من مادة ZrO_2

1- المواد المستخدمة

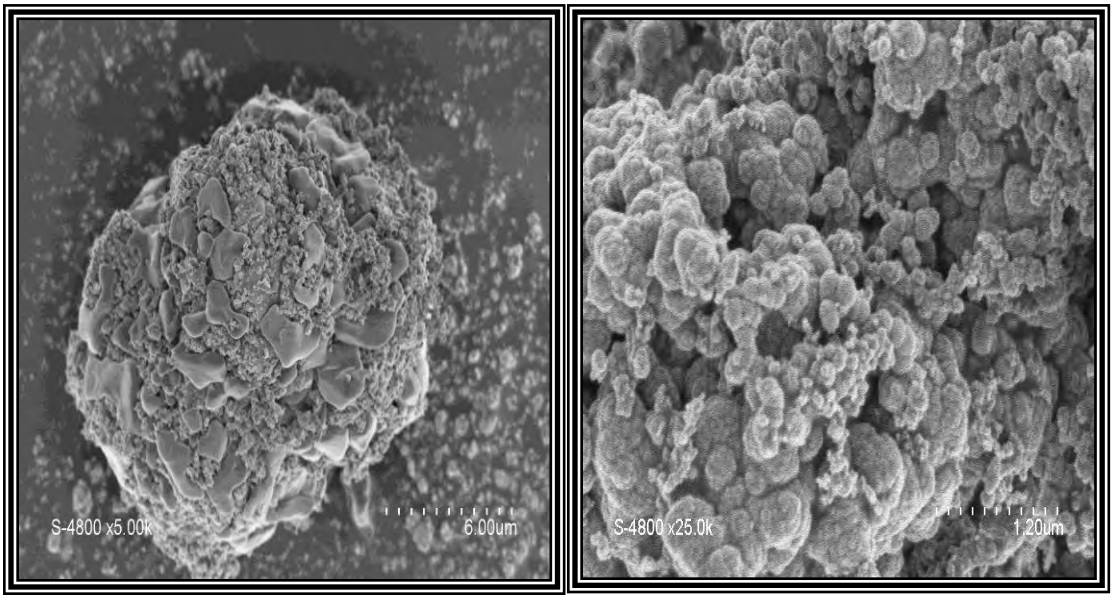
أ- المادة الأولية:

استخدمت مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) والتي تستعمل في تحضير الأغشية [55،56] وهذا راجع لخصائصها الحرارية الجيدة، حيث أنها تتواءم الأوساط الحمضية والقاعدية. مادة أوكسيد الزيركونيوم المستعملة هذه لها سطح نوعي قدره 43.5 m^2/g وتوسط قطر حبيباتها يقدر بحوالي 4.22 µm تحت مادة المقدمة من شركة Cezus Chimie.

الشكل III-20 يبين صورة انبعاث الأشعة السينية لمسحوق مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2).

ب- المشتتات:

المادة التي تم استخدامها كمشتت هي دولابيكس (Dolapix pc .8) وهي تباع من شركة Zshimmer و Scwartz، حيث أن النسبة الوزنية المضافة للحمأة تقدر بـ: % ..4.



الشكل III-20: صورتان لمجال المحلل تحت المجهر لحبيبات مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2).

ج- المادة الرابطة:

المادة التي تم استخدامها كرابط تمثلت في مادة هيدروكسي إيثيل سيلولوز (HEC) وهي مادة قابلة للذوبان في الماء والكحول. وتم اقتناؤها من الشركة Fluka-Biochemica. حيث أن درجة تفككه الأولى تتوقف في حدود 204°C. كما أن النسبة الوزنية لهذه المادة في المحلول المحضر تتراوح بـ 2%.

د- المادة الملدنة:

تساعد المادة الملدنة على إعطاء الطبقة نوعا من المرونة لتجنب تشققها. المادة المستخدمة هي الغليكول البولي إيثيلين (PEG-300)، حيث أن كتلته المولية تقدر بـ: 344 g/mol تم اقتناؤها من الشركة Sigma .Aldrich كما أن درجة تفككه الأولى تقع في حدود 204°C. حيث أن النسبة الوزنية لمادة (PEG-300) في المحلول المحضر تتراوح بـ: 3%.

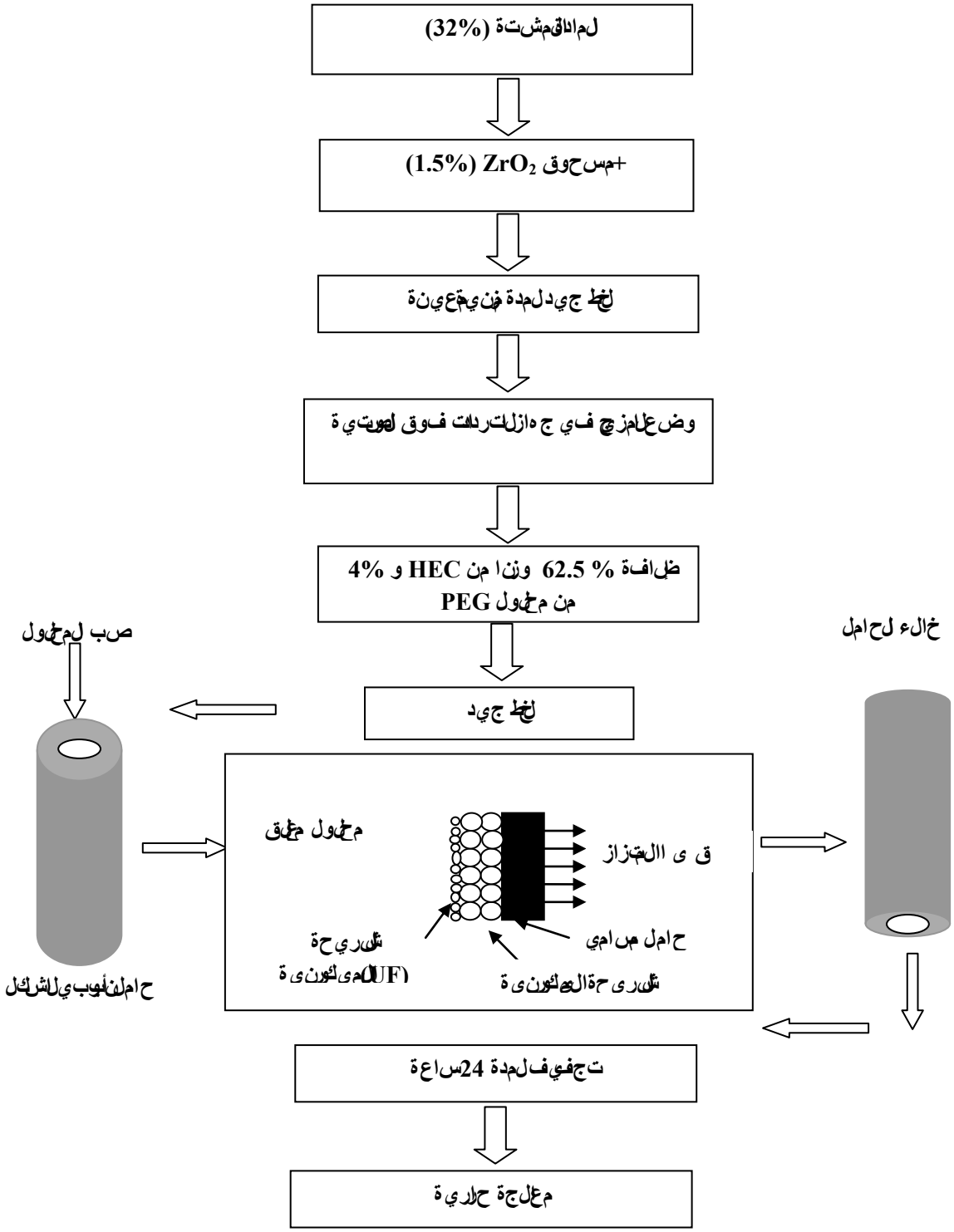
2- تحضير الأغشية

يلخص الشكل **III-21** أهم الخطوات التي تم اتباعها في عملية تحضير الأغشية، حيث تم إضافة مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) للمادة المستخدمة والتي تم تحضيرها مسبقا بالطريقة المعتمدة في عملية الخلط الميكانيكي بالطاحونة الكروية لمدة 24 ساعة، وذلك للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس. هذا المسحوق يوضع في قالب معدني على شكل أسطوانة ويضغط بواسطة مكبس هيدروليكي بضغط يقدر بـ 10 أطنان لمدة دقيقتين، ثم يتم إخراج العينة من القالب وتوضع في فرن كهربائي لتلبيدها عند درجة حرارة 1500°C لمدة 4 ساعات.

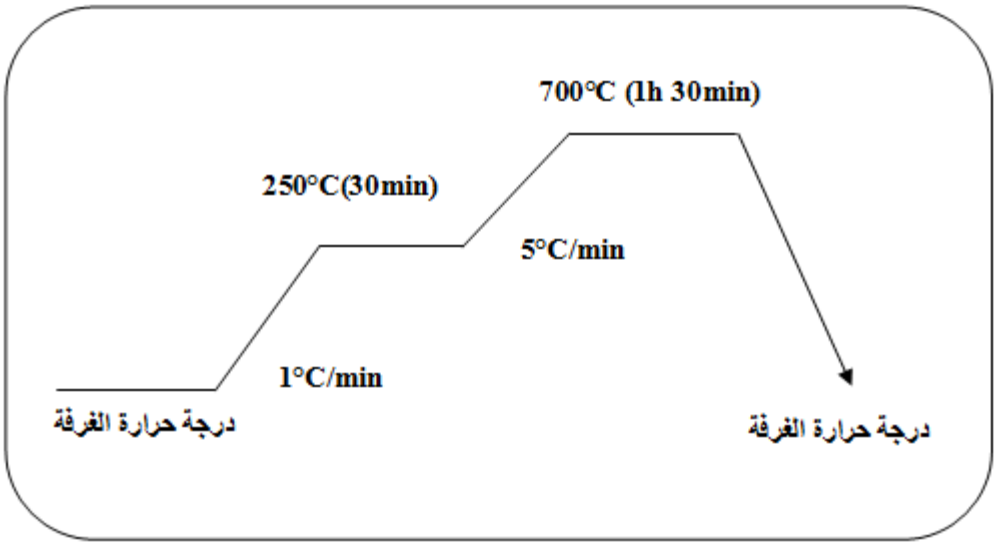
3- المعالجة الحرارية

بعد وضع الأغشية على الحامل تتم المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 1200°C لمدة 4 ساعات، وذلك بتسخين العينة بمعدل 5°C/min حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة، ثم تترك العينة لتبرد بشكل طبيعي داخل الفرن كما هو موضح في برنامج التلبيد في الشكل **III-22.**

لقد تم اختيار السرعة المتوسطة بين الأولى 5°C/min والثانية 10°C/min حتى تتفادى الأغشية التشقق أثناء خروجها من الفرن دون إحداث تشققات فيها عن طريق تبريدها ببطء.



الشكل III-21: أهم مراحل تحضير حبيبات المسحوق النانومترية (UF).



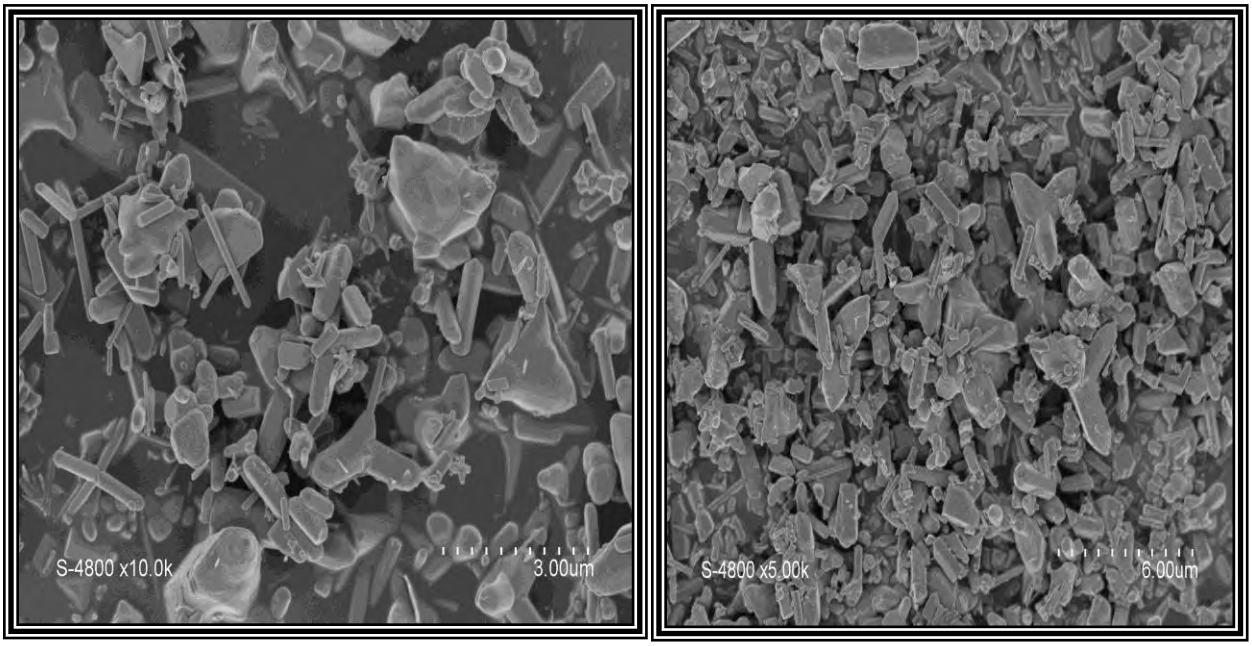
الشكل III-22: رسم تخطيطي يبين مراحل عملية التلبيد المتبعة لتحضير أغشية (UF).

III.5.2. تحضير أغشية خزفية مسامية (MF) من مادة ZnO

1- المادة الأولية

استخدمت في هذه الدراسة مسحوق أكسيد الزنك (ZnO) ذو الخصائص الفيزيائية والكيميائية المدونة في الجدول التالي، حيث أن هذه المادة تستعمل على نطاق واسع في الصناعات المختلفة مثل صناعة المطاط والأدوية ومواد التجميل. تم الحصول على مسحوق أكسيد الزنك (ZnO) المستعمل في هذه الدراسة من شركة Cheminova International S.A. وهو عبارة عن مسحوق أبيض اللون متوسط حجم حبيباته 2.3 µm.

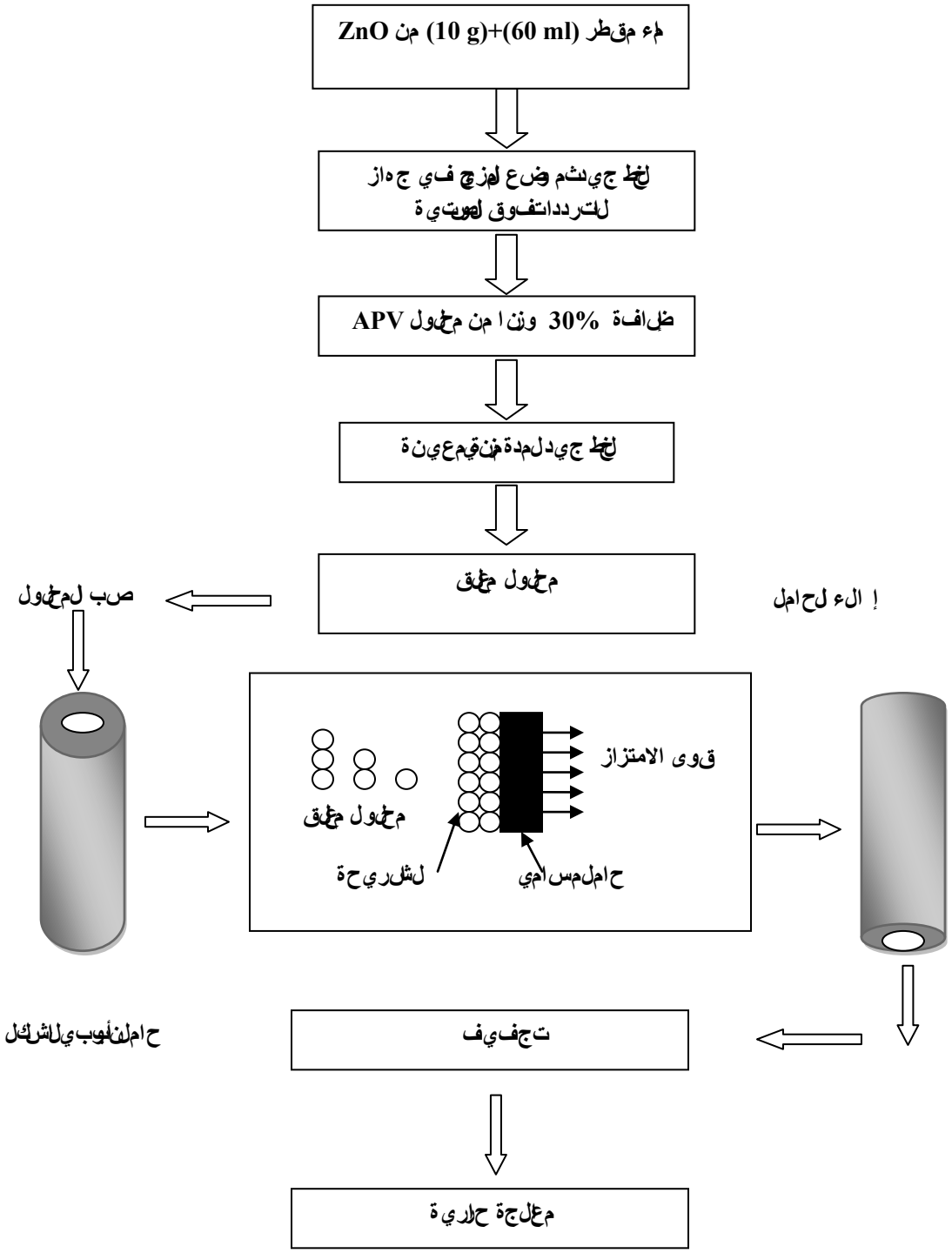
الشكل III-23 يبين الصورة المجهرية الماسحة الإلكترونية لمسحوق أكسيد الزنك (ZnO).



الشكل III-23: صور ربقة المجال المكتسرونية الماسحة لحبيبات مادة أوكسيد الزنك (ZnO)

2- تحضير الأغشية

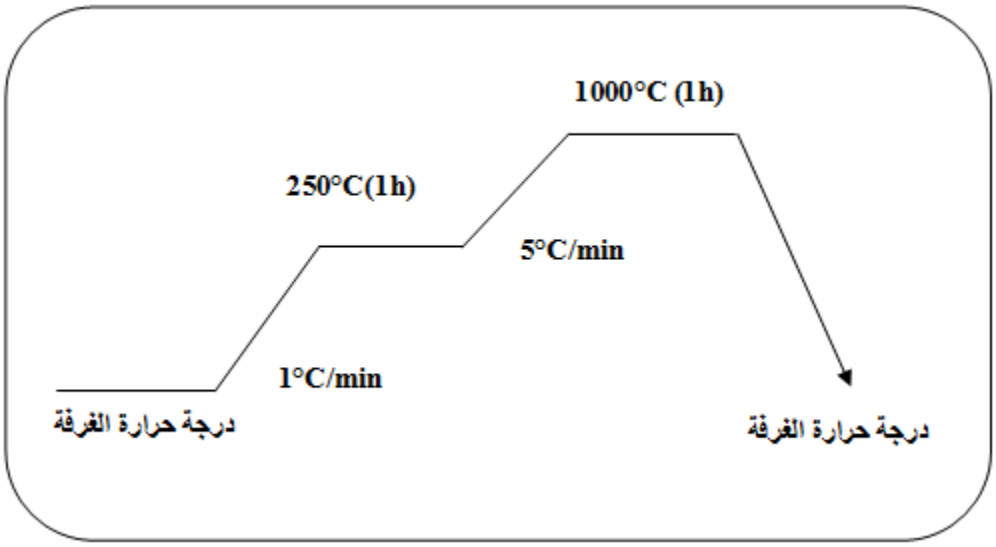
يلخص الشكل **III-24** أهم الخطوات المتبعة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة الخاصة بالدراسة الحالية، حيث تم إضافة مادة أوكسيد الزنك (ZnO) المستخدمة والتي تحضر وفق الطريقة المتبعة في عملية التحضير الكيميائية للمادة المذكورة آنفا، بعد الحصول على المحلول المائي المتجانس الذي يوضع في جهاز الترددات فوق الصوتية وهذا لغرض تشتيت حبيبات المادة بشكل جيد وكذلك التخلص من الشوائب التي قد تعلق بها وقبل القيام بإضافة المواد المهيئة والملدنة للحصول على المحلول المراد ترسيبه داخل الأنبوب (حمام الغشاء) حيث ترك لمدة زمنية معينة بعد انتهاء عملية الترسيب حيث ترك هذا الأنبوب ليتم تجفيفه بعد ذلك في الأفران الحرارية.



الشكل III-24: أمم مراحل تحضير الشريحة الزجاجية (MF).

3-المعالجة الحرارية

بعد وضع عينات الأغشية على الحامل تدخل الفرن لتتم المعالجة الحرارية وفق برنامج حراري يتضمن درجة الحرارة التي تتم عندها المعالجة الحرارية ومدة بقاء العينات عند هذه الدرجة وسرعة التسخين والتبريد، ويمكن تلخيص البرنامج المطبق في الشكل الآتي:



الشكل III-25: رسم تخطيطي يمثل البرنامج الحراري للمعالجة الحرارية لأغشية (MF).

تم اختيار سرعة التسخين الأولى 1°C/min حتى الوصول إلى درجة حرارة 250°C، ثم سرعة التسخين الثانية 5°C/min حتى الوصول إلى درجة حرارة 1000°C، ثم تبريد العينات داخل الفرن دون إحداث تشققات فيها نظرا لكبر سمك الطبقة.

III.3 تقنيات الدراسة والتحليل

III.3.1 اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط

يقوم مبدأ اختبار الثني ذو الثلاث نقاط على تقنية الدراسة الميكانيكية وتقنية الهندسة، حيث تتطلب هذه التقنية (الشكل III-26)، عينة على شكل متوازي المستطيلات وعن طريق الكشف عن تأثير الإجهاد المستخدم لهذه العينة إلى غاية الانكسار يمكن استخراج بعض المعلومات المهمة والتي نذكر منها ما يلي:

- إجهاد الثني عند حد الانكسار (Mpa)σ.
- معامل يونغ Module de Young E(Mpa).
- الانفعال الأعظمي (%)K.

الإجهاد يعرف على أنه قوة على سطح يعطى العلاقة التالية [25]:

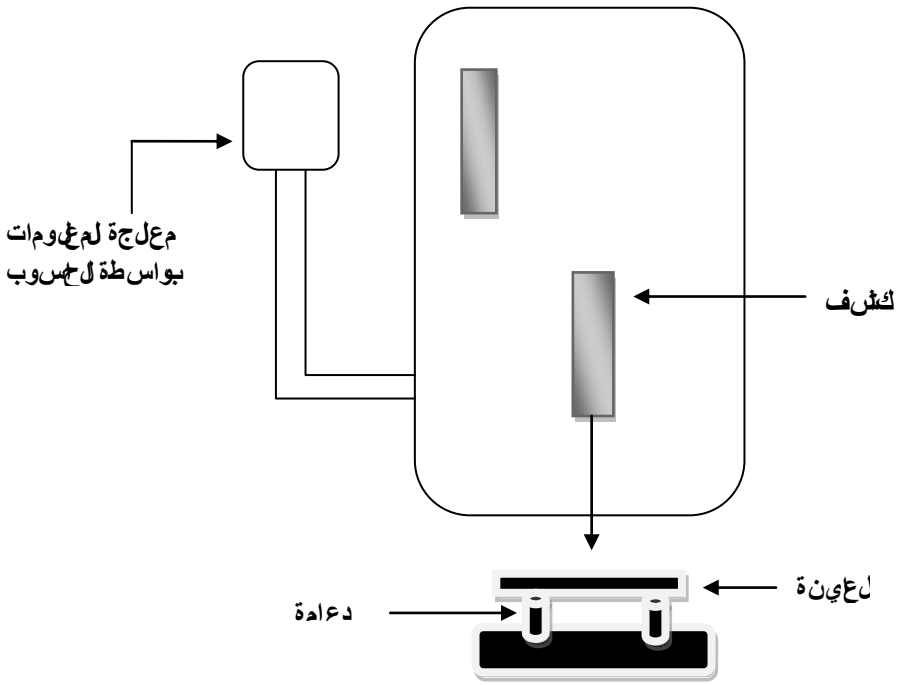
معامل المرونة أو معامل يونغ هي قيمة تعادل ميل المنحنى الذي يمثل الإجهاد بدلالة الانفعال ($\sigma = f(\ )$)

يعطى العلاقة التالية [25]:

حيث:

- F(N) القوة المطبقة.
- D : معامل يتناسب مع طول العينة.
- b(mm): عرض العينة.

- h(mm): سمك العينة.
- F: القوة المطبقة على الوجه المشترك.



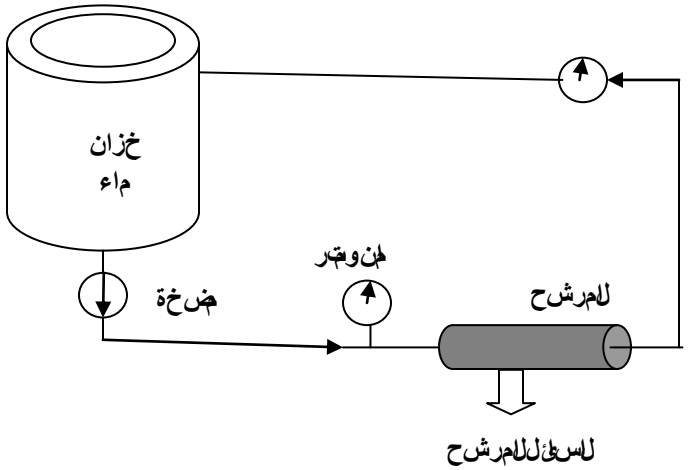
الشكل III-26: رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار القص.

III.2.3. دراسة تأثير الإجهاد على العينات

من بين الأجهزة المستخدمة لدراسة تأثير الإجهاد على العينات نجد جهاز القص المباشر الذي يسمح بتطبيق قوة أفقية على العينة، كما نجد الجهاز الذي يسمح بتطبيق قوة ضاغطة على العينة، وهذا بهدف دراسة تأثير الإجهاد على خواص المادة وكذلك دراسة تأثير الإجهاد على الخواص الحرارية للمادة.

III.3.2 اختبار الفيضانات

يوضح الشكل III-27 مبدأ استخدام المسبار لدراسة مقاومة اختبار الفيضانات.

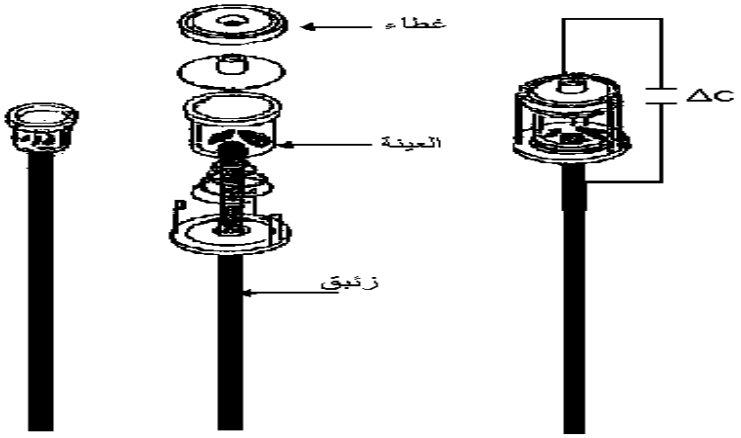


الشكل III-27: رسم تخطيطي لمبدأ استخدام المسبار لدراسة مقاومة اختبار الفيضانات.

III.4.3.2 المسامية بالاختراق بالزئبق

تقاس المسامية بالاختراق بالزئبق وكذا توزيع الأحجام، باستخدام جهاز قياس المسامية بالاختراق بالزئبق و هو من نوع: ((porosimètre à mercure (Micromeretics Autopore II 9220).

يبين الشكل III-28 جهاز قياس المسامية بالاختراق بالزئبق والذي يتكون من أجزاء مختلفة.



الشكل III-28 جهاز قياس المسامية بالاختراق بالزئبق [57].

III.4. أهم الأجهزة المستعملة

1. الفرن

استخدمنا في دراستنا فرنين كهربائيين أحدهما يستعمل لتسخين العينات حتى درجة حرارة تصل إلى 1100°C وهو من نوع FIMANFREDI. أما الفرن الثاني فيستعمل في درجات حرارة عالية، قليلا ما تتجاوز 344°C وهو من نوع NABERTHERM ..

2. جهاز السحق

لسحق المواد الأولية استخدام جهاز سحق آلي كهربائي من نوع (RETSCH).

3. الميزان الحساس

لقياس الكتل الصغيرة تم استخدام ميزان حساس من نوع (KERN ARS 220-4). والذي يتميز بدقة تصل إلى 224 g وقدرة تحمل تصل إلى 4.444. g.

4. جهاز حيود الأشعة السينية

تم استخدام جهاز قياس الأشعة السينية من نوع D8-Advanced الشركة Bruker-Siemans والذي يعمل في مجال زاوية بين 5 و 70 درجة، مزود بمنبع أشعة سينية من النحاس $\lambda_{K\alpha Cu}$ والمغذى بتوتر قدره 40 kV و 10 mA.

الفصل الرابع:

نتائج ومناقشتها

مدخل:

تحضير مسحوق أولي (مسحوق الخزف الناتج) الذي يحتوي على (3Al2O3.2SiO2) و(2MgO.2Al2O3.5SiO2) و(SiC) والكربوريت السيليسي (SiO2) [57]. وهو مركب خزفي [71،75]. يتميز بالخصائص الفيزيائية الجيدة وبمقاومة الصدمات الحرارية المنخفضة، ذكر مشبين هالكاولان [71].

إن الهدف من هذا العمل هو تحضير مسحوق أولي (مسحوق خزفي) يحتوي على الكاولان (DD2)، الكالسيت ($CaCO_3$) وكذا مرشح غشائي خزفي بالتقنية الغشائية: (Microfiltration: MF) و غشاء خزفي بالتقنية الغشائية (Ultrafiltration: UF) لمعالجة مسحوق الطوف الذي يحتوي على أكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) والتي تتيح وضع مواد على الحامل السابق الذكر.

بهدف تحقيق طرق فصل الأمراض الإشعاعية الكيميائية عن طريق تحضير مسحوق أولي (مسحوق خزفي) يحتوي على الكاولان (DD3) والكالسيت ($CaCO_3$) تحت شكل مرشح غشائي خزفي بالتقنية الغشائية (Microfiltration: MF) ومسحوق الطوف الذي يحتوي على أكسيد الزنك (ZnO) والتي تتيح وضع مواد على الحامل السابق الذكر.

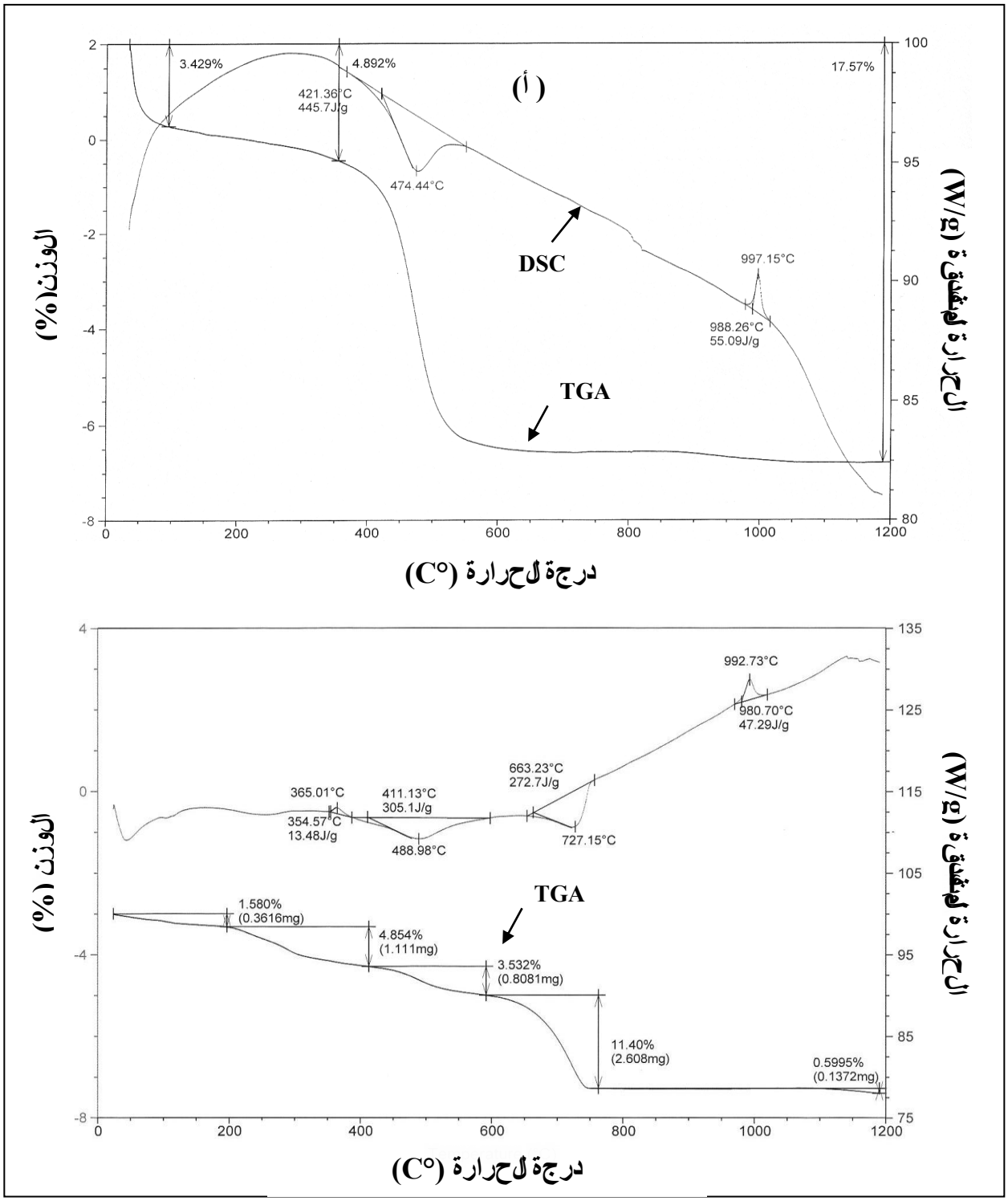
1.IV دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان (DD2) والكالسيت ($CaCO_3$)

1.1.IV التحليل الحراري لعينات الكاولان وخليط الكاولان + 82% وزنا من الكالسيت

يمثل منحنى التحليل الحراري (ATG) والتفاضلي الحراري (DSC) لعينة الكاولان وعينة الخليط (الكاولان + الكالسيت) [83]. كما يمثل منحنى التحليل الحراري لخليط **IV-1-(أ)** الذي يتوافق 82°C بدءا من 811°C الذي يقابل ربح الكتلة 11% تم تحليله على شكل ماء الرطوبة وماء التبلور الكاولان [71]. أما المنحنى الذي يخص عينة الخليط الكاولان مضافا إليه 82% وزنا من الكالسيت فيمثل الشكل **IV-1(ب)** الذي يقابل ربح الكتلة 81% وهذا النوع غير المتبلور بدءا من 1811°C ، بينت هذه النتائج أن الحرارة المستخدمة في تحضير الأكاسيد لا تؤثر

(CO_2) الناتج من تفكك كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). وهذا يؤكد خروج الحرارة الناضرة في تفاعل الشكل **IV-1(أ)** أن تفاعل تثنائي طارد للحرارة . في حين أن التفاعل الذي يمثله الشكل **IV-1(ب)** يتطلب حرارة لكي يحدث [86] حيث يبدأ التفكك الحراري بسرعة عند درجة حرارة 414°C وتكتمل عملية التفكك عند 997°C وهو قطعاً أعلى من درجة الحرارة المثالية في الصناعة بسبب الحاجة إلى كميات كبيرة من الوقود.

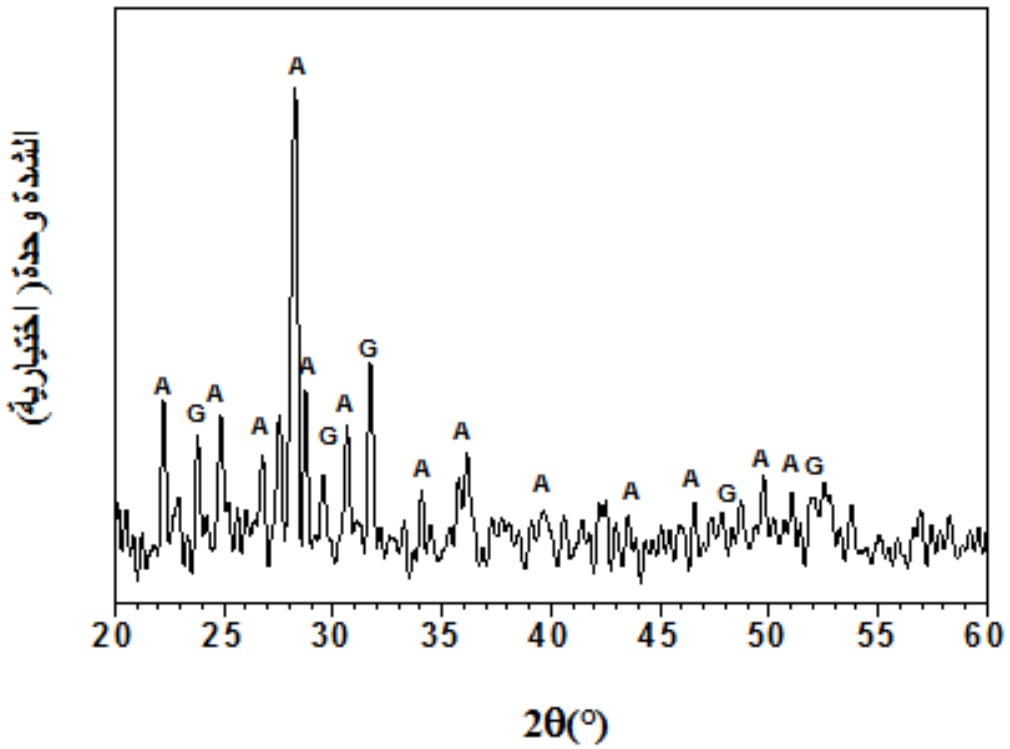
بالمقارنة بين الشكل **IV-1-(ب)** والشكل **IV-1- (أ)** نلاحظ أن تفاعل الشكل **IV-1-(ب)** يحدث عند درجة حرارة أعلى من تلك التي يحدث عندها تفاعل الشكل **IV-1- (أ)** وذلك لأن الأول يحتاج إلى حرارة لكي يحدث بينما الثاني يطلق الحرارة. ولذلك يمكن أن نستنتج أن التفاعل الذي يحدث عند درجة حرارة أقل هو الأكثر ملائمة من الناحية الاقتصادية. وبالفعل فإن التفاعل الذي يحدث عند 365°C يطلق ربح قدره 1.2% وزناً، أما التفاعل الذي يحدث عند 181 °C فإنه يطلق ربح قدره 11% وزناً.



الشكل IV-1: التحاليل الحرارية لتفاعل (ATG) والمنحنى المضاف (DSC) +لعينة ألملكاولان (DD2)، ب-كاولان + 82% وزا هيكل السريت.

IV.1.8. تحليل بواسطة الأشعة السينية

يمثل الشكل **IV–8** مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة الكلنكر الأولاني المحضر عند درجة حرارة 1821°C، كما يبين المخطط طيف الأطوار البلورية المتشكلة والتي تتوافق مع الطور الأولاني ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) والبريدجيت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) [**83**].



الشكل IV–8: مطياف انعراج الأشعة السينية لعينة الكلنكر الأولاني (DD2) + 82% وزنا من الكلنكر السريع والمحضرة عند درجة حرارة 1821°C.

حيث G: الأطوار البلورية، A: الطور البلوري.

IV.1.1. حساب النسبة الحجمية للمسامية المفتوحة ومتوسط قطر الفراغات

بعد الصهر الحراري الحاصل في الفرن الكهربائي تم قياس النسبة الحجمية للمسامية المفتوحة (V_p) وكذا متوسط قطر الفراغات (D) في الفرن الكهربائي ذو القوس الكهربائي المتناوب بواسطة مقياس المسامية بالزئبق (porosimètre à mercure). النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول **IV-1**.

الجدول IV-1: يمثل نتائج قياس المسامية المفتوحة لعينة الألومين المصهر عند 1821 °C.

طريقة التحضير	درجة حرارة الصهر (°C)	النسبة الحجمية للمسامية المفتوحة V_p(%)	متوسط قطر الفراغات D(µm)	ملاحظات
طريقة التخريج	1821	28.5	6.9	لا يوجد

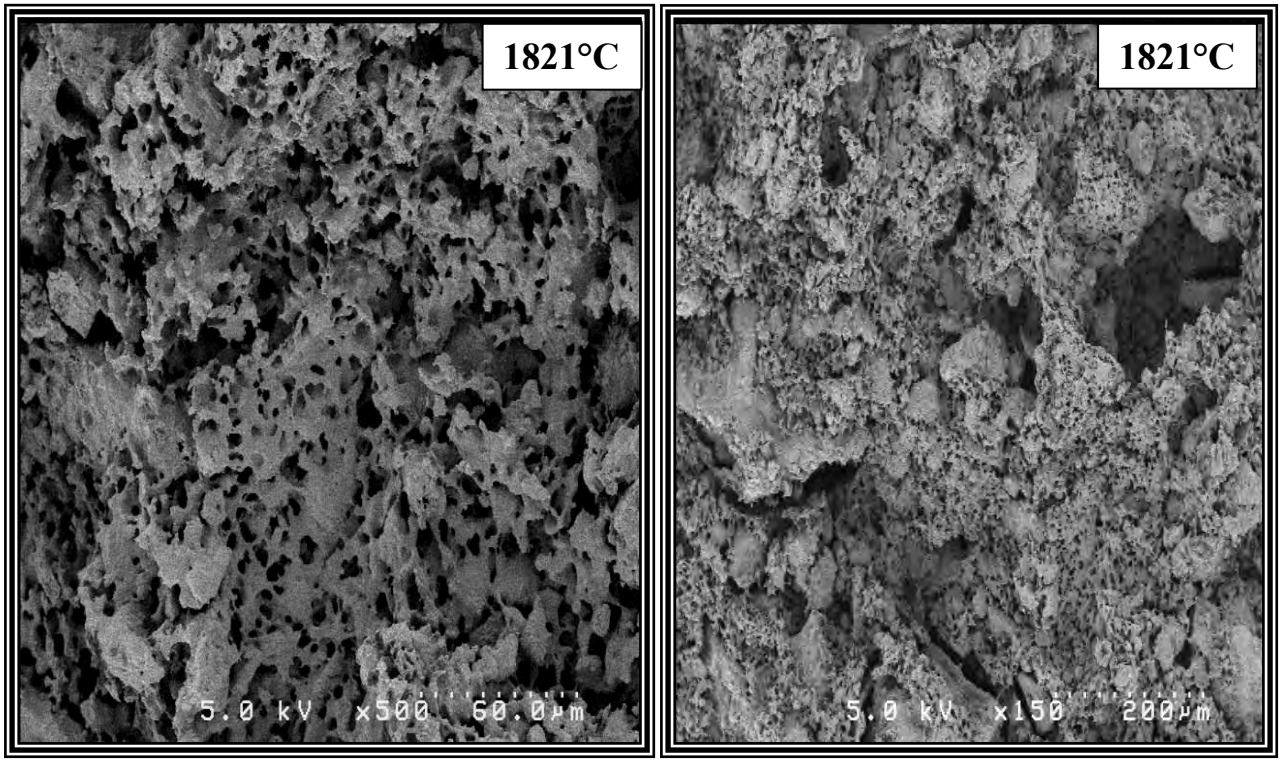
ملاحظة: لا يوجد توزيع لحجم المسام.

IV.1.1. دراسة خصائص الفراغات

أنسباؤها وأبعادها

تتوزع الفراغات المفتوحة ذات النسبة الحجمية V_p(%) ومتوسط قطرها D(µm) المدونة في الجدول **IV-1**، على مجال واسع من الأقطار، هذه الفراغات تعطي للعينة مظهرا إسفنجيا كما هو موضح في الشكل **IV-1**.

بالنظر للجدول **IV-1** نلاحظ أن درجة حرارة الصهر 1821°C، سمحت بتشكيل فراغات متوسط قطرها 6.9 µm.



الشكل IV-3: تأثير درجة حرارة التلبيد على التركيب المجهري لعينات الألومينا المتلبدة عند درجة حرارة 1821°C.

ب- تحديد نوع مكونات الأطوار في المادة المتلبدة

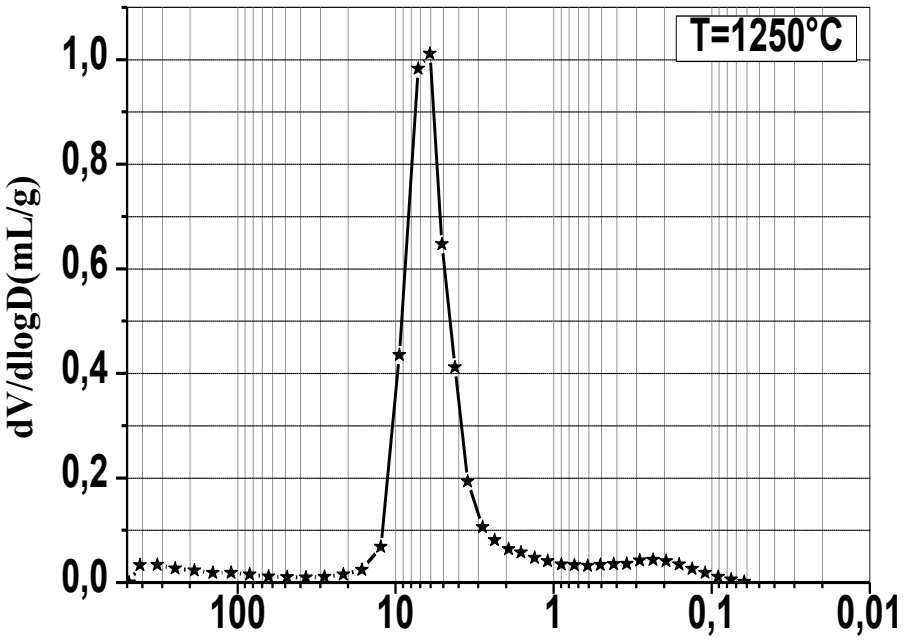
لتحقيق هذا الهدف تم تصوير العينات المتلبدة في الجدول **1-IV** و هذا ما يبينه الشكل **1-IV**.

يمكن تقسيم الأطوار في المادة المتلبدة إلى الطور الأساسي (الأكثر) الذي يتوزع على شكل حبيبات (أو) على شكل تجمعات (أو) على شكل مسامات [71].

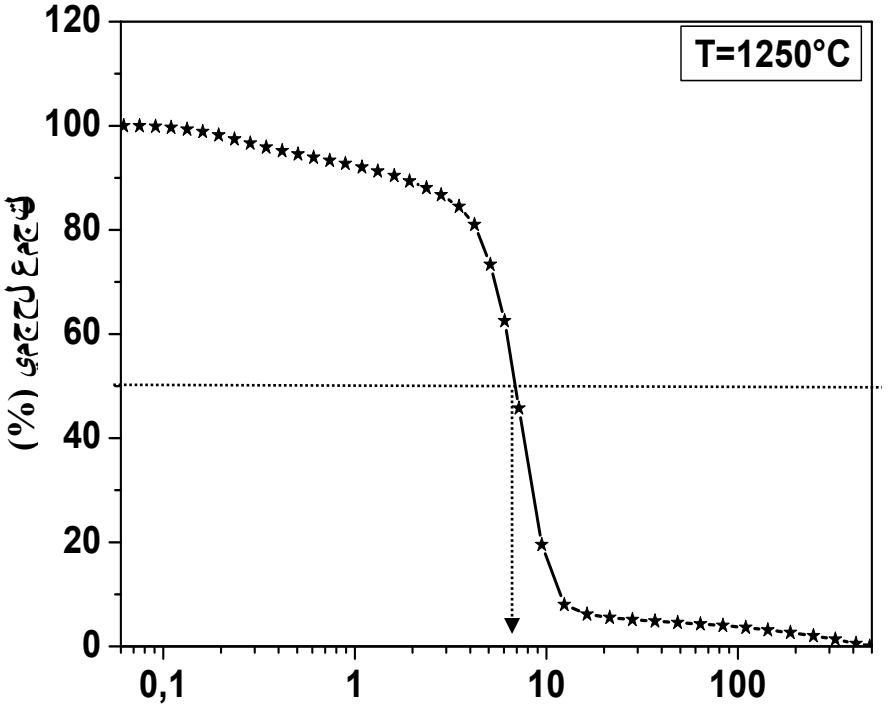
في درجة حرارة 1821°C، تظهر الأطوار المتلبدة بأشكال مختلفة (الشكل IV-1)، حيث تتوزع الأطوار الغازية على شكل مسامات كروية الشكل تتراوح أقطارها بين 1 µm و 1.1 µm كما تتوزع الأطوار الغازية على شكل مسامات مفتوحة تتراوح أقطارها بين 1 µm و 81 µm بالإضافة إلى مسامات مغلقة يتراوح قطرها بين 1 µm و 9.5 µm. وبالتالي فإن هذه الحالة

يسمى توزيع المسامية الحجمية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C بتوزيع أحادي النمط (الشكل IV-1) [71]. وهذا ما يؤكده الشكل IV-1.

إن توزيع حجم المسامية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C يمكن تمثيله في الشكل IV-1 بمنحنى يتميز بقمة واحدة ، إذا كان التوزيع أحادي النمط فإن الشكل IV-1 يمثل هذا التوزيع. أما إذا كان التوزيع ثنائي النمط فإن المنحنى يتميز بقمتين. تمثل القمة الأولى المسامية الداخلية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C، أما القمة الثانية فتمثل المسامية الخارجية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C. وهذا ما يوضحه الشكل IV-2. تمثل هذه المنحنيات توزيع حجم المسامية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C والتي تقدر بـ V= 21% من الحجم الكلي لحبيبات الحصى المحروق (الشكل IV-2).



الشكل IV-1: منحنى توزيع حجم المسامية لحبيبات الحصى المحروق عند درجة حرارة 1250°C [83].

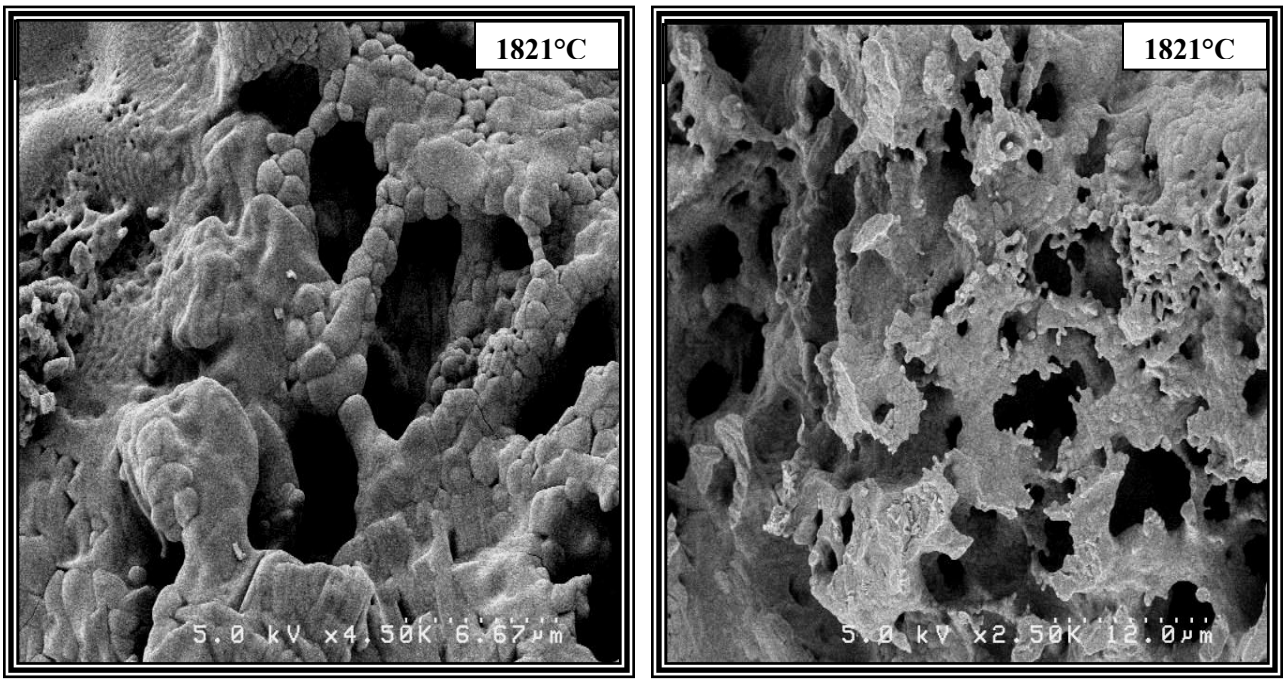


الشكل IV-2: يمثل تغيرات كمية التجمع المتحصل عليها من المقاطع المصقولة لعينات مرحلة الاحتراق عند درجة حرارة 1821°C بدلالة قطر الفراغات.

IV.1. الخصائص البنيوية

من خلال الأشكال (**الشكل IV-3**) نلاحظ أن مقاطع العينات المحضرة تبين وجود فراغات كروية الشكل، كما هو موضح في **الشكل IV-6**.

منظر عام للمقطع منظر عام لسطح



الشكل IV-6: صور المجهر الماسح الإلكتروني لسطح ومقطع عينة من الكاولان المكلس عند درجة حرارة 1821°C.

IV.1.1. الخصائص المورفولوجية

تمت دراسة الخصائص المورفولوجية لعينة الكاولان المكلس عند درجة حرارة 1821°C بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني. وقد تم إجراء التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة بالطاقة (EDS) على سطح العينة. النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل IV-8، حيث تظهر الخصائص المورفولوجية للعينة (سطح ومقطع) بتكبيرات مختلفة.

الجدول IV-8: الخصائص الميكانيكية للخرسانة المدروسة عند 1821°C.

التركيب	درجة حرارة المعالجة (°C)	نسبة حجم الفراغات V_p(%)	إجهاد الشد (MPa)	معامل يونغ (GPa)
الرمل (DD2) + 28% كربيد السيليسيوم	1821	28.5	36.62	11.81

إن ما يمكن ملاحظته من خلال الجدول IV-8 هو انخفاض الخصائص الميكانيكية المتحصل عليها، إذ ما قورنت بتلك المتحصل عليها عند درجة حرارة 1821°C، يمكن إرجاع هذا التأثير إلى عدة عوامل أهمها تلك المتعلقة بالمواد المستعملة، التي تتمثل في الشوائب الموجودة في الرمل، والتي تتفاعل مع الحديد المضاف لتشكيل الحديد الزهر، وهذا ما يؤدي إلى تشكل طور السيليكات الحديدية (الشكل IV-1).

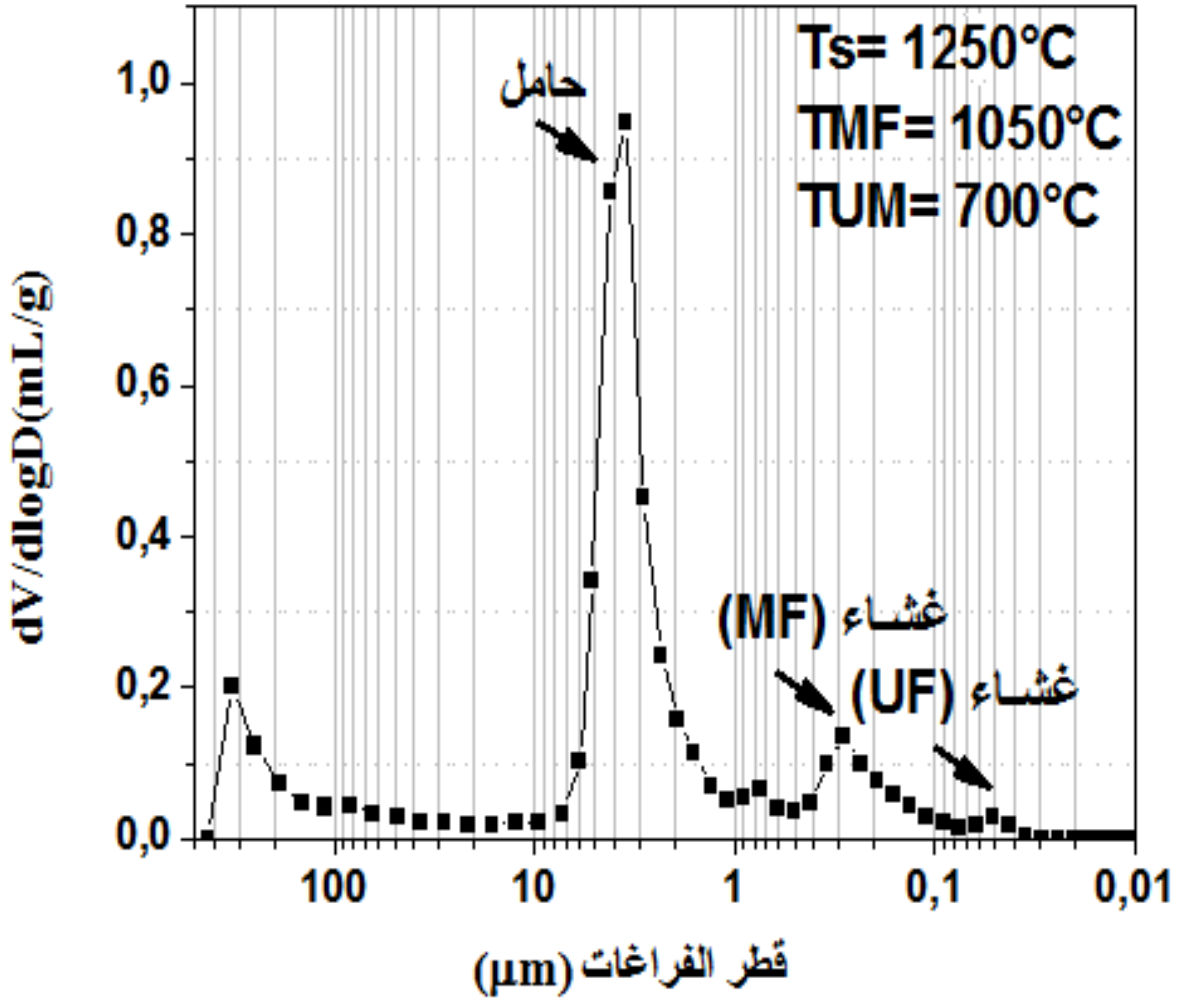
IV.8. دراسة الأغشية الخاصة بالترشيح الدقيق والترشيح الفوقي (UF)

تتحضير أغشية الترشيح الدقيق المدروسة في الفصل الثالث (الشكل III–88) وتم اختبارها في الفصل الحالي، التي تتم قبل الامتزاز السطحي للمركب العضوي على سطح الغشاء المرشح المزروع على طبقة الآلومين المسامية [87] (MF) بشير إلى أن المرشح يحتفظ على جميع الجزيئات العضوية الموجودة في المحلول وكذا المعادن الثقيلة التي تتحد مع الأيونات العضوية الموجودة في المحلول..الخ [88].

IV.1.2. تحديد متوسط قطر الفراغات للأغشية

بعد تحضير الغشاء ومعالجته حراريا عند 111°C لمدة ساعة واحدة، تم استخدام الحبر الزئبقي لقياس قطر الفراغات (D) ومعرفة توزيعها وكذا حساب نسبة حجم الفراغات (V_p) بواسطة جهاز قياس المسامية الزئبقي (porosimètre à mercure).

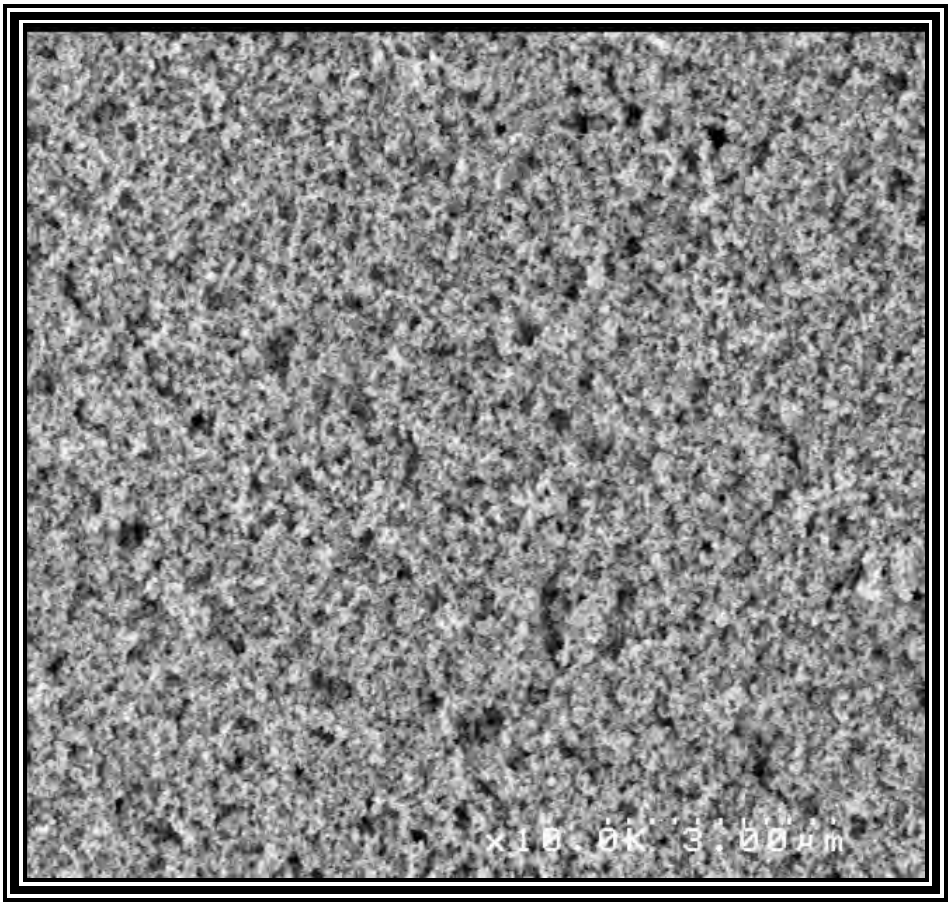
يوضح الشكل IV–7 توزع حجم الفراغات للحامل المعالج حراريا عند 1821C° لمدة ساعتين. يتكون الحامل من مسامية مفتوحة ذات توزع ثنائي النمط حيث يظهر النمط الأول عند القطر 1.30 µm [84] والذي يمثل الفراغات بين الحبيبات الأولية (MF) والنمط الثاني عند القطر 1121C° والذي يمثل الفراغات بين الحبيبات الثانوية (UF). تتميز هذه المسامية بتوزع ضيق عند النمط الأول وواسع عند النمط الثاني. تم الحصول على هذا التوزع الثنائي النمط بعد تلبيد الحامل عند 111C° لمدة ساعتين. يبين الشكل IV–7 أن القطر الأعظمي للفراغات يقدر بـ 1.12µm.



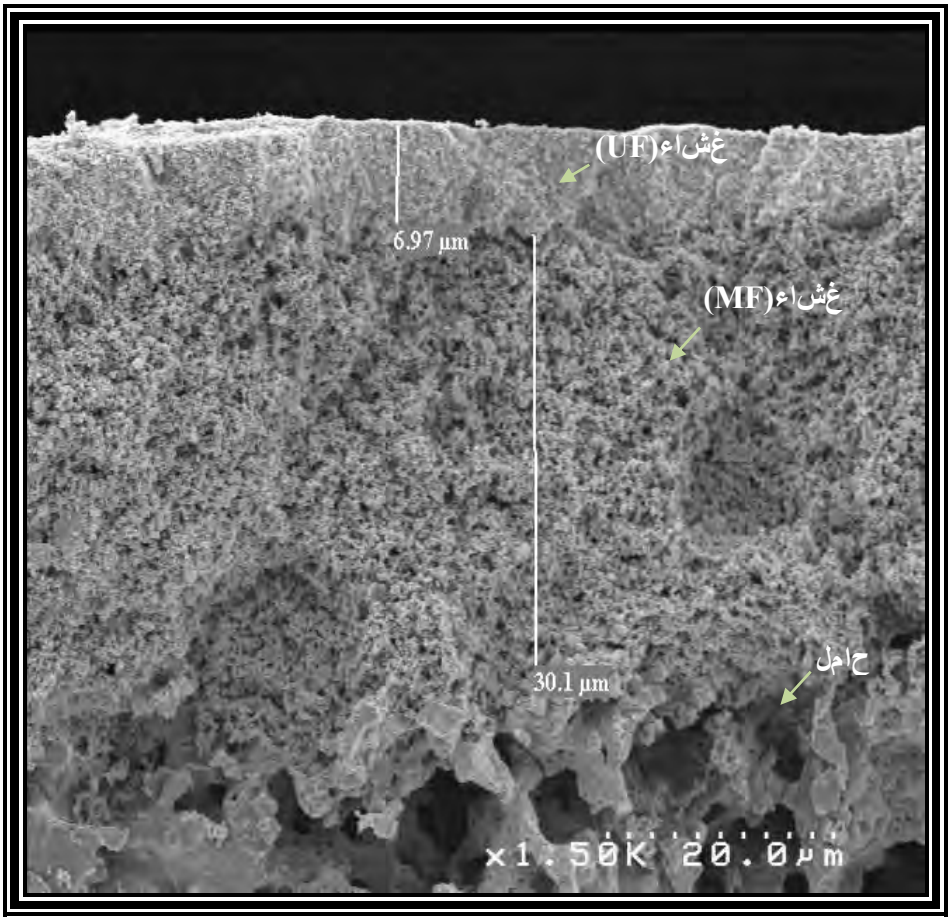
الشكل IV-7: توزع الفراغات في الحامل +غشاء (MF) +غشاء (UF).

IV.8. الأغشية المجهرية

تحتوي الأغشية المحضرة على الكثير من المسامات كما هو موضح في الشكل IV-2 والشكل IV-9 حيث تتوزع المسامات على سطح الغشاء وعلى طول المقطع العرضي للغشاء. يبين الشكل IV-11 أن المسامات على سطح الغشاء تتوزع بشكل متجانس وأن أقطارها متقاربة. أما الشكل IV-11 فيبين أن المسامات على طول المقطع العرضي للغشاء تتوزع بشكل متجانس وأن أقطارها متقاربة، كما نلاحظ أن سماكة الطبقة المحضرة تقدر بحوالي 7µm.



الشكل IV-2: المسامات على سطح الغشاء المحضر (UF).



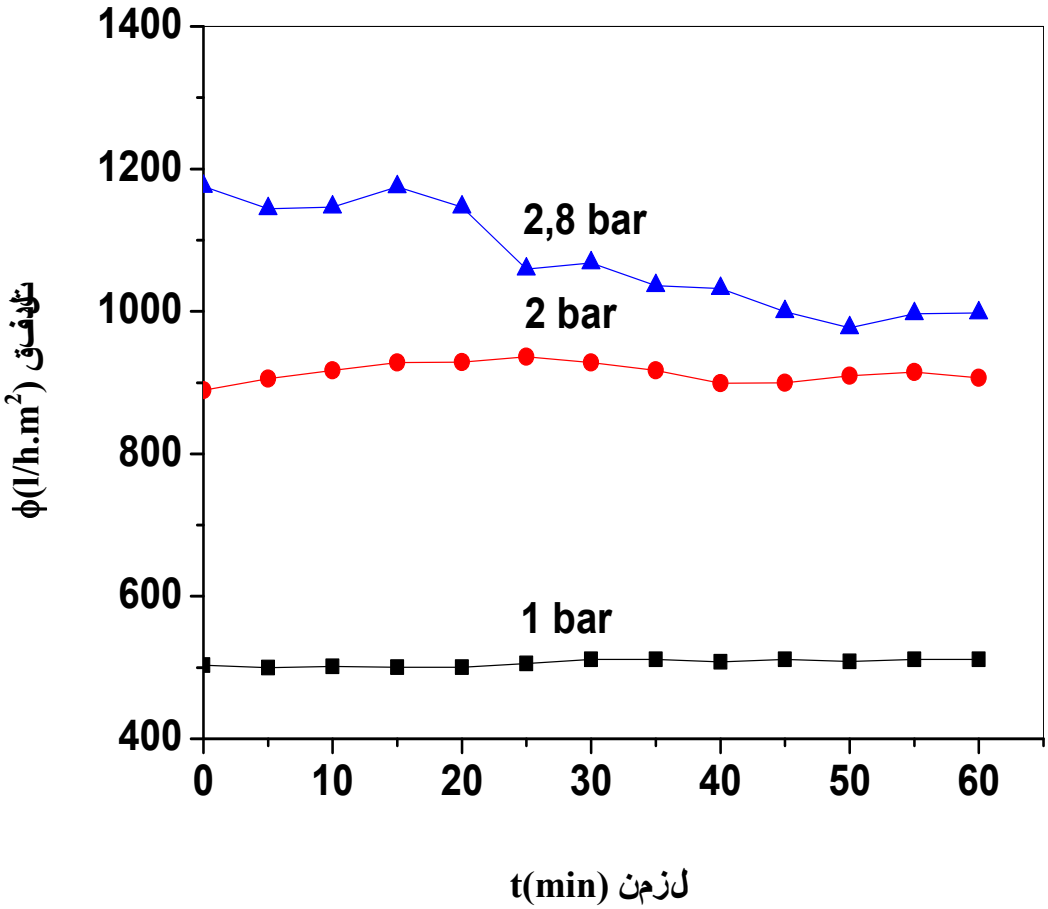
الشكل IV-9: صورة مجهرية بالمسح الالكتروني لمقطع عرضي للحام + الشاء (MF) + الشاء (UF).

IV-3-2 اختبار النفاذية

قمنا بإجراء اختبار النفاذية على عينات الفولاذ المقاوم للصدأ 316L المدروسة عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط 84 بار وذلك لمدة ساعة واحدة. وقد تم حساب معدل النفاذية من العلاقة التالية:

1تغير التدفق بدلالة الزمن

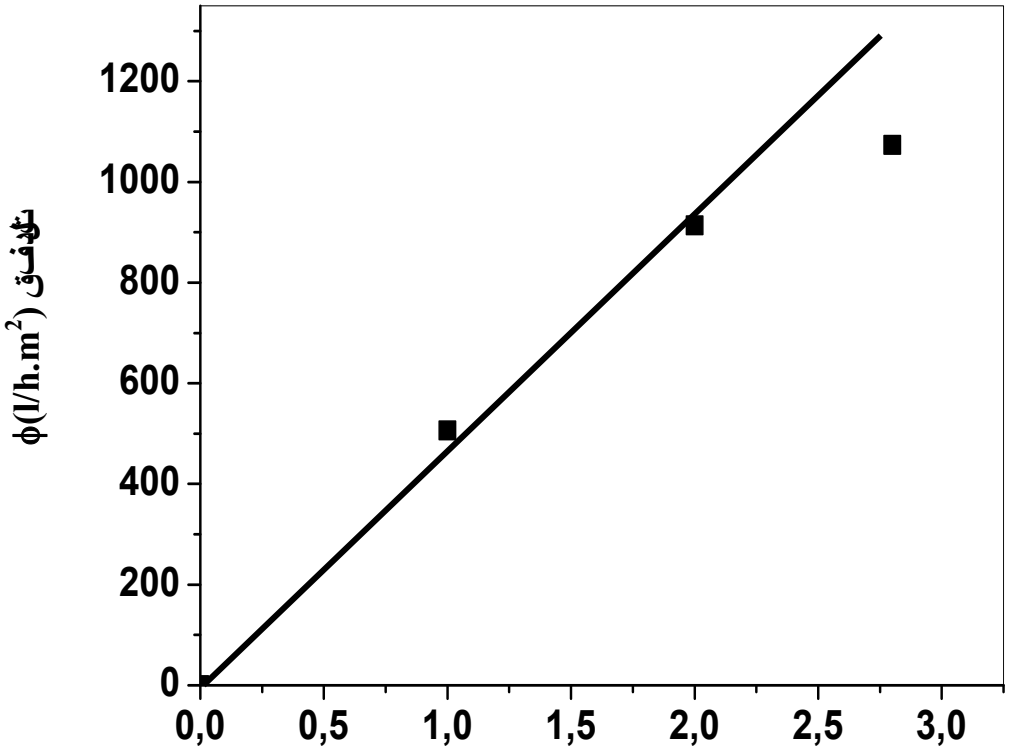
يمثل الشكل IV–11 تغيرات التدفق مع مرور الزمن أثناء الترشيح الخلوي المتقاطع بسرعة 1 و 8 م/ث وتحت ضغط عبر الغشاء 2.8 bar الذي يمثل أعلى ضغط تشغيلي يمكن الوصول إليه في هذه التجربة. نلاحظ أن التدفق الابتدائي يتناقص بسرعة ثم يستقر بعد فترة زمنية قصيرة عند قيمة ثابتة تسمى التدفق المستقر. نلاحظ أن التدفق المستقر يزداد بزيادة الضغط عبر الغشاء: عند الضغط P=1bar يستقر التدفق عند القيمة 506 l/h.m^2 بينما عند الضغط P=2bar يستقر التدفق عند القيمة 514 l/h.m^2 وعند الضغط 8.2bar يستقر التدفق عند القيمة 1073 l/h.m^2.



الشكل IV–11: تغيرات التدفق بالزمن أثناء الترشيح المتقاطع.

8- حساب معامل الانفاذية k

لحساب معامل الانفاذية k، تم تمثيل تغيرات التدفق الحجمي بدلالة الضغط المطبق (**الشكل IV–11**). المنحنى الخطي الذي يمر بمبدأ المحاور يسمح بحساب معامل الانفاذية من ميل المستقيم الذي يمثل معادلة دارسي: $k= 407\ l/h.m^2.\ bar$.



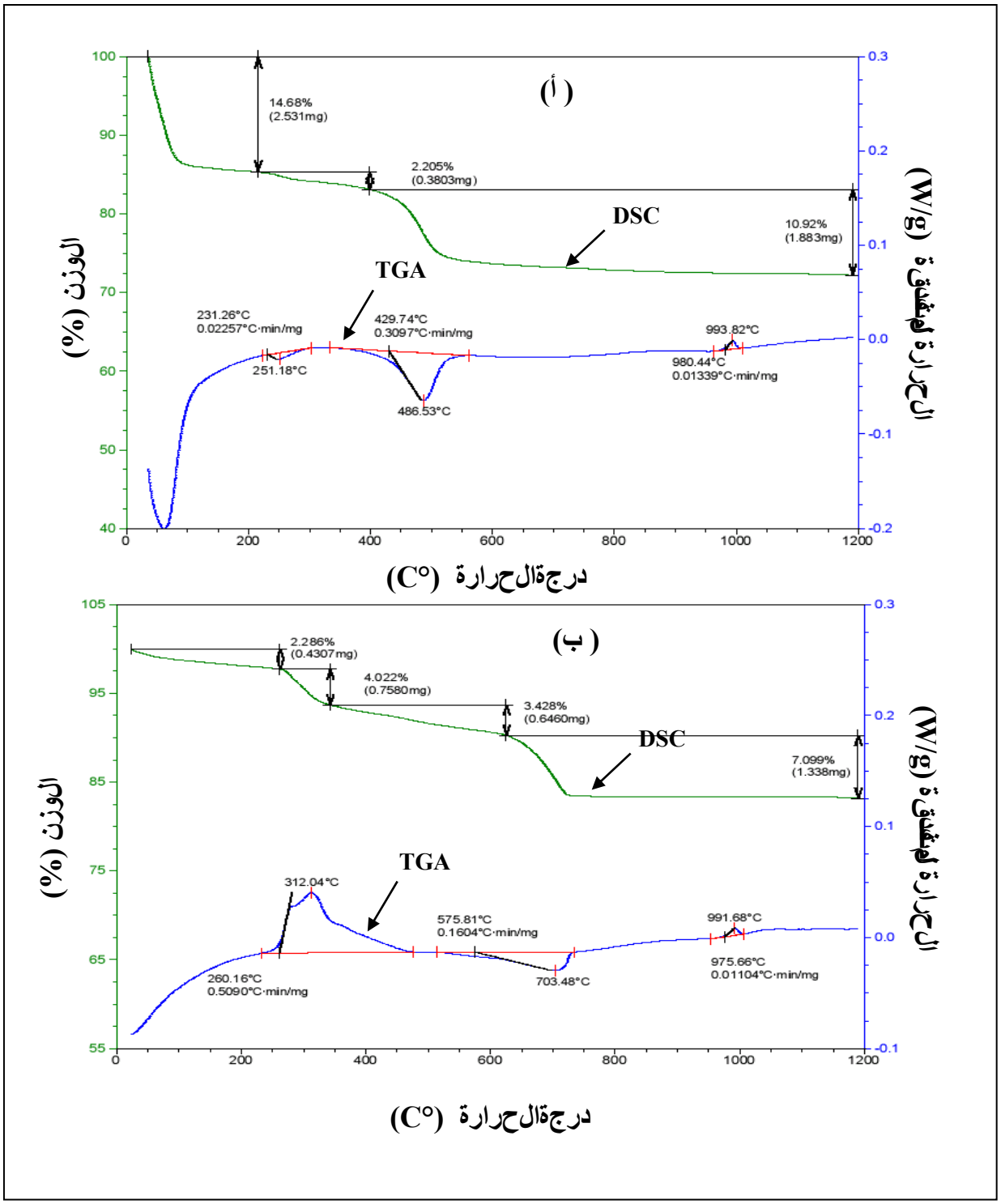
الشكل IV–11: تغيرات التدفق الحجمي بدلالة الضغط المطبق.

IV.1 دراسة الحوامل المحضرة من الكاولان (DD3) للوالسيت ($CaCO_3$)

IV.1.1 تحليل الحراري لعينات الاولان وخليط الكاولان + 12% وزنا من الكالسيت

يمثل الشكل **IV-18** تحاليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الوزني (ATG) لعينة الكاولان وعينة الكاولان المضاف له 15% وزنا من الكالسيت حيث نلاحظ من خلال تحليل الحراري التفاضلي للكاولان **IV-18-(أ)** ارتفاع الكاولان من درجة الحرارة 21°C حتى 811°C يقابل ربح الكتلة 82% وتمثل هذه النسبة ما تم امتصاصه من ماء الرطبة والماء الموجود في الكاولان [71]. أما المنحنى الخاص بخليط الكاولان + 12% من الكالسيت **IV-18-(ب)** نلاحظ ارتفاع 241°C مضروما لهذا 12% وزن الكالسيت في الكاولان نلاحظ ثلاث قمم ماصة للحرارة عند 811°C يقابل ربح الكتلة 11% وهذا راجع لخروج غاز ثنائي أكسيد الكربون (CO_2) الناتج عن تفكك كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). وهذا ما يؤكد ما توصلنا إليه في تحاليل الحرارية التفاضلية حيث تلاحظ قمة ماصة للحرارة عند 91°C وهذا راجع لخروج الماء الرطبة الموجود في الكاولان **IV-18-(أ)** أما القمة الثانية عند 429°C وهذا راجع لخروج الماء المرتبط بالكاولان [21] وبالتالي نسبة الربح الكتلة 11% أما فيما يخص التفاعل الماص للحرارة عند 553°C وهذا يقطع ما مثال ما يثبته الجزء المضاف إلى الكالسيت.

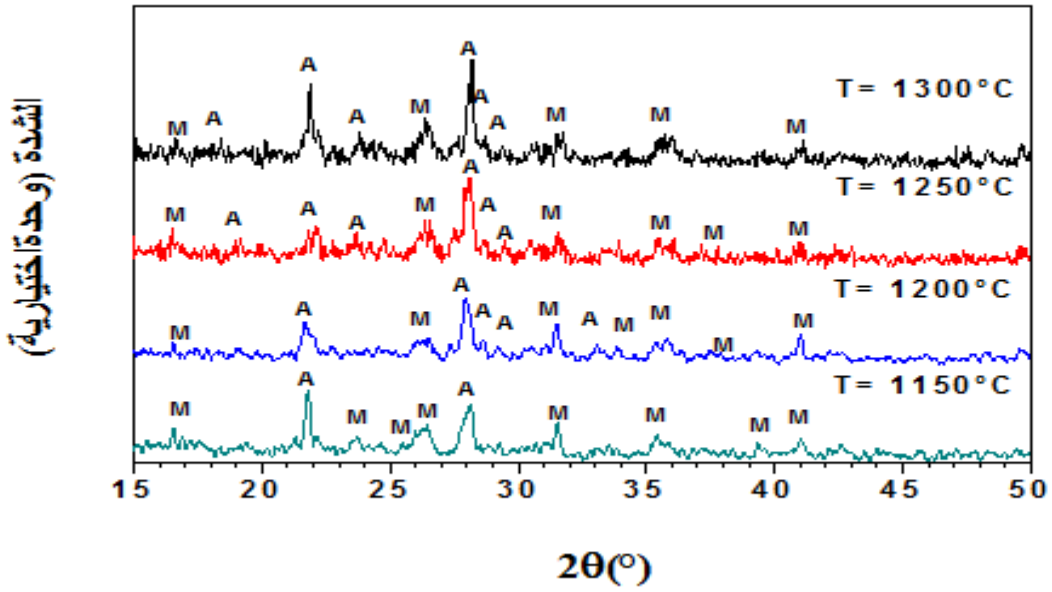
بالنسبة لمنحنى التحليل الوزني للكاولان **IV-18-(ب)** نلاحظ ثبات وتفاعل حيث ما يمثل الخليط بماء الرطبة والماء المرتبط بالكاولان مقارنة بالكاولان **IV-18-(أ)** وهذا ما يؤكد فعلا أن الكالسيت، حيث أن التفاعل الوحيد عند 312°C وهذا التفاعل الماص للحرارة وبالتالي ما أدى إلى ارتفاع نسبة الماء المضاف أما التفاعل الثاني عند 113°C وهذا التفاعل الماص للحرارة وبالتالي ما أدى إلى ارتفاع نسبة ثنائي أكسيد الكربون (CO_2). أما فيما يخص التفاعل الثالث والأخير وهو تفاعل الماص للحرارة عند 551°C وهو ما يتوافق مع ما ذكر سابقا.



الشكل IV-18: تحاليل الحرارية التفاضلية (ATG) والمسح التفاضلي (DSC) لمركبات أملاك الولان (DD3)، ب-ك الولان السليكاني + 15% وزنا من الكاولين.

8.1.IV التحليل بواسطة الأشعة السينية

يمثل الشكل IV–13 مخطط الراسم السيني لعينات الكاولان (DD3) المكلسة عند درجات الحرارة المختلفة (1150-1300°C)، كما يوضح المخطط طيف الأشعة السينية لكل من الكشتمة (3Al2O3.2SiO2) والتيلايت (CaO.Al2O3.2SiO2). يلاحظ من هذه الأطياف أن الكشتمة هي الطور البلوري الوحيد الذي يظهر في العينات المكلسة عند درجات الحرارة المرتفعة، وهذا ما يتوافق مع النتائج المتحصل عليها من طرف [89].



الشكل IV-13: الطيف الراسم السيني لعينات الكاولان (DD3) +% 15 وزنا من الكشتمة المكلسة عند درجات الحرارة المختلفة (1150-1300°C).

حيث A: الكشتمة، M: التيلايت.

1.1.IV حساب النسبة الحجمية للفراغات وتوسط طرها

بما أن الحجم الكلي الحراري للعينة يحتوي على الحجم الصلب والحجم الفراغي، فكذلك تتوزع الفراغات حسب أطرها (D) وحجمها (V_p) في العينة، وهذا ما يختلف من عينة إلى أخرى. لقياس الفراغات نستعمل جهاز قياس المسامية بالزئبق (porosimètre à mercure). النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول IV-1.

الجدول IV-1 نتائج تأثير درجة الحرارة على خصائص السبائك .

الطريقة	درجة الحرارة المطبقة (C°)	النسبة الحجمية للفراغات V_p(%)	متوسط قطر الفراغات D(µm)	معدل الفراغات	مقاومة الانضغاط σ_f(MPa)
طريقة الخلط	1121	45.51	3.51	.	11
	1811	21.41	2.11	ا.	11
	1821	41.51	2.29	.	91
	1311	82.42	11.34	.	/

.ا ت زيع ا ا م ل.

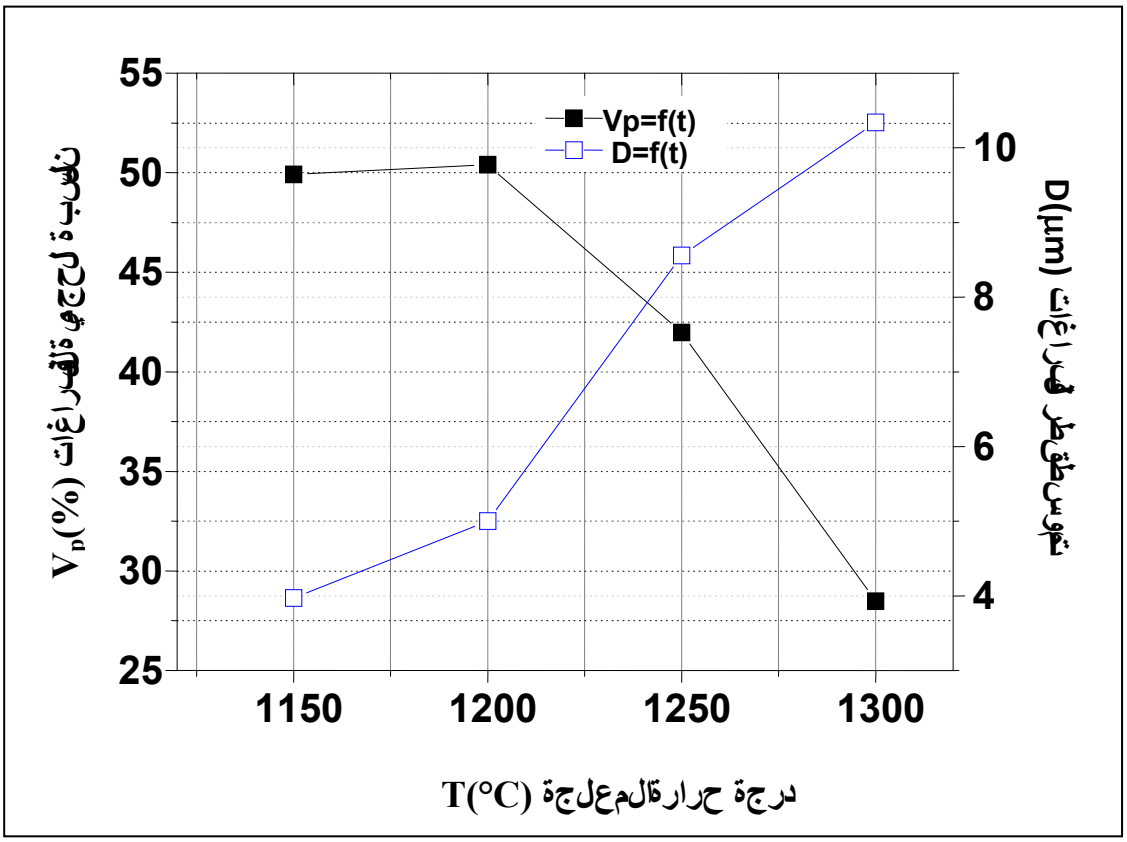
. ت ز ي ع ن ا ئ .

IV.1.1. دراسة خصائص الفراغات

أ ن س ب ه ا و أ ب ع ا د ه ا

نتائج قياس مساحة الفراغات V_p(%) وقطرها D(µm) موافقة لكل من **الجدول IV-1** والشكل **IV-11**.

بالنظر إلى **الجدول IV-1** نلاحظ أن درجة الحرارة 1121°C و1811°C و 1821°C أن النسبة الحجمية للفراغات وقطرها متقاربة، بينما النسبة الحجمية للفراغات عند درجة الحرارة 1311 °C، تزداد بشكل كبير وقطر الفراغات يصبح كبير.



الشكل IV-11: تغيرات المسامية المغلقة ومتوسط قطر الحبيبات بدلالة درجة حرارة العلامة.

IV-3-2- تغيرات متوسط قطر الحبيبات

يتحقق التطور الحبيبي من خلال الأشكال IV-8 و IV-12.

يتميز التطور الحبيبي في المرحلة الأولى (I) بنمو حبيبي متجانس (II) بنمو حبيبي غير متجانس [71].

في درجة حرارة 1150°C (I) يتميز التطور الحبيبي بنمو حبيبي متجانس، حيث تتراوح أقطار الحبيبات بين 1µm و11µm، أما في درجة حرارة 1200°C (II) يتميز التطور الحبيبي بنمو حبيبي غير متجانس، حيث تتراوح أقطار الحبيبات بين 1µm و4µm،

الحبيبات الناتجة عن التلبيد بالطور السائل كبيرة الحجم حيث تتراوح أقطارها بين 4 µm إلى 10 µm وهذا ما يؤكده الشكل **IV-12-(أ)**. أما توزع أقطار المسامات فيتراوح بين 0.4 µm و 4 µm.

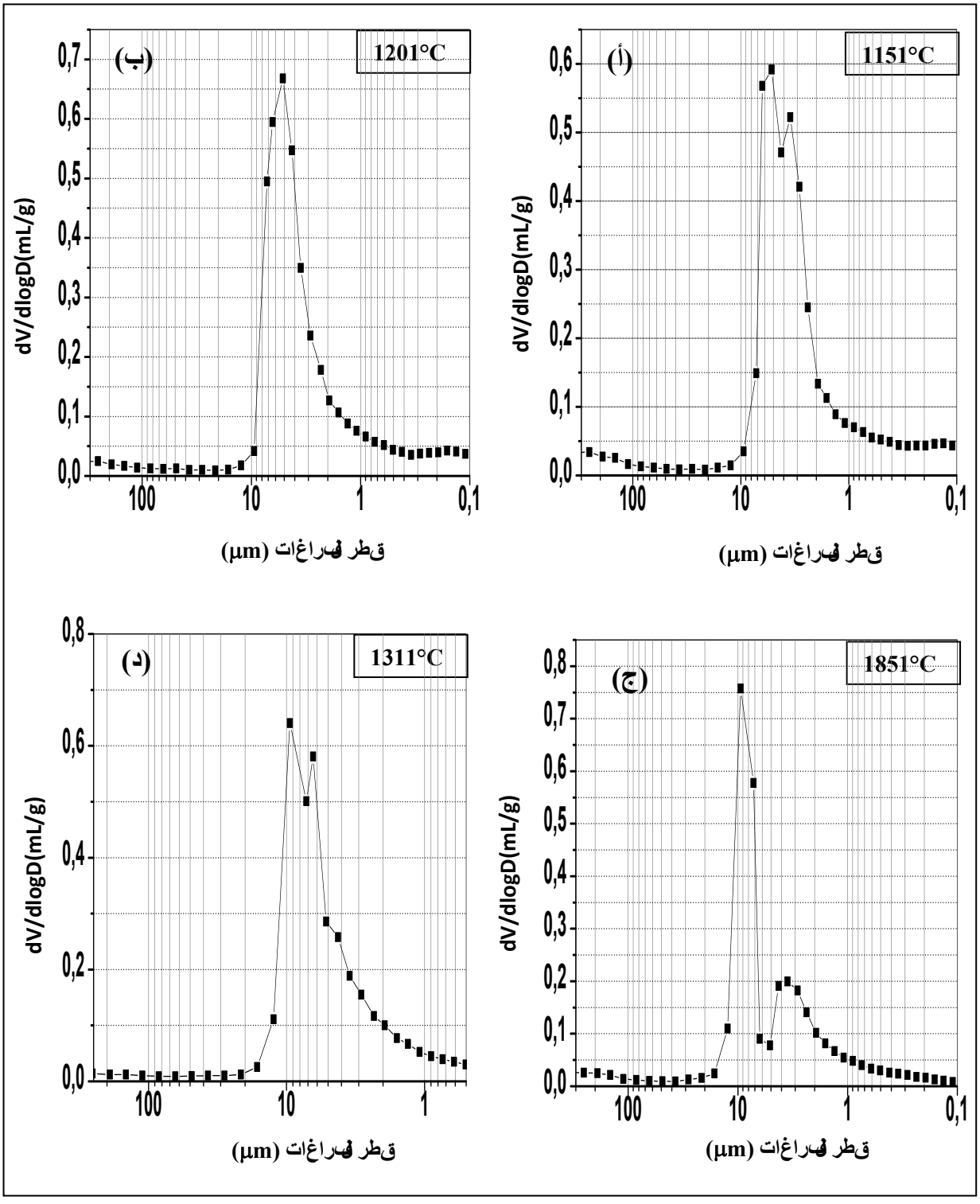
أما عينة المرار الثانية المرارة عند 1811°C، فنلاحظ زوال المسامات الكبيرة الموجودة في العينة السابقة وتحسن توزع المسامات الصغيرة حيث أصبحت معظم المسامات في هذه العينة ذات أقطار تتراوح بين 0.1 µm و 1 µm وهذا ما يؤكده الشكل **IV-12-(ب)**، إلا أنه يمكن أن نستنتج من خلال دراسة توزع المسامات الكبيرة حيث تتراوح أقطارها بين 1 µm و 11 µm وتتوزع أقطار المسامات الصغيرة بين 0.2 µm و 2 µm.

أما عينة المرار الثالثة المرارة عند 1821°C و 1311°C فنلاحظ تزايد في عدد المسامات الكبيرة، إلا أنه نلاحظ اختفاء المسامات الصغيرة وهذا ما يبينه الشكل **IV-12-(ج)** و **(د)**، إلا أنه نلاحظ تزايد في عدد المسامات الكبيرة التي تتراوح أقطارها بين 1 µm و 2 µm وتزايد في عدد المسامات الكبيرة التي تتراوح أقطارها بين 1 µm و 81 µm على التوالي.

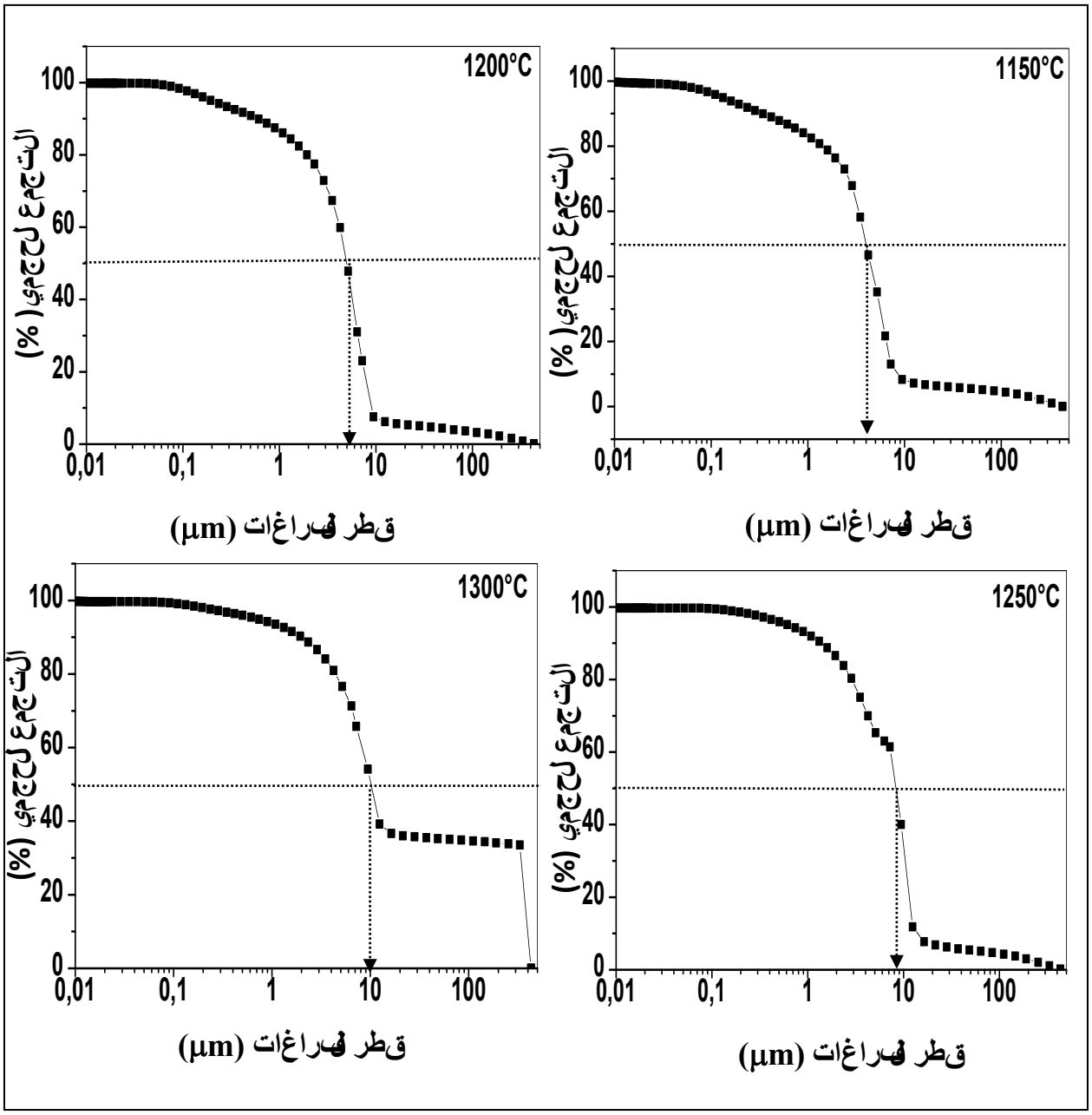
إن ظهور المسامات الكبيرة على حساب المسامات الصغيرة يمكن تفسيره بالاعتماد على آلية التلبيد بالطور السائل، إلا أنه تتوزع المسامات الصغيرة في الطور السائل وتنمو المسامات الكبيرة [57]. أما توزع أقطار المسامات فيتراوح بين 0.29 µm و 11.34 µm على التوالي.

إن توزع أقطار المسامات الكبيرة وفق كل عينة من العينات المرارة في **IV-8** يمكن اعتباره حيث الشكل يوضح بشكل تقريبي، إذ أن توزع المسامات يأخذ شكل **IV-12-(ب)**.

أما إذا كان التوزع يتم بأقطار المسامات الكبيرة فقط فإن التوزع يتم مع تزايد قطر المسامات المرارة وهذا ما يوضحه الشكل **IV-11** حيث تتزايد أقطار المسامات الكبيرة بشكل خطي مع تزايد زمن الحرارة عند درجة حرارة ثابتة وتتوقف أقطار المسامات عن التزايد عند وصول المسامات إلى حالة الانغلاق في V=21% والتي تتوافق مع الكثافة النظرية.



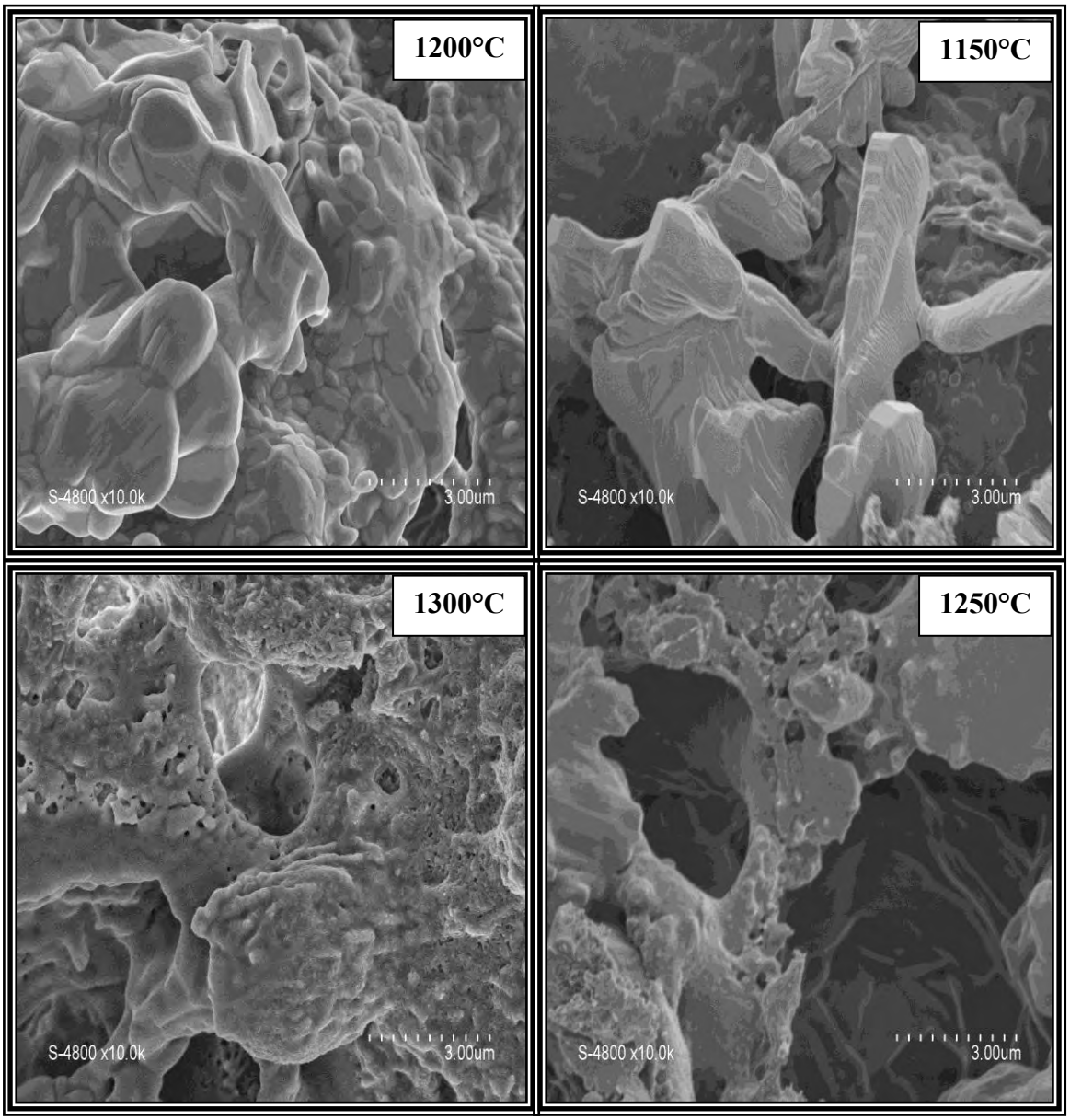
الشكل IV-12: تمثيل توزع حجم الفجوات في العينات المحروقة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل IV-11 تغير المسامية التجمعية بدلالة قطر الفراغات لعينات مختلفة من الطوب الحراري المصنع من الطين المحلي.

IV.1. الخصائص البنيوية

اظهر المجهر الالكتروني الماسح للعينات المحضرة عند درجات حرارة التلبيد المختلفة و التي تم دراستها و التي تمثل كل البنى المجهرية للعينات المحضرة (الشكل IV-17).

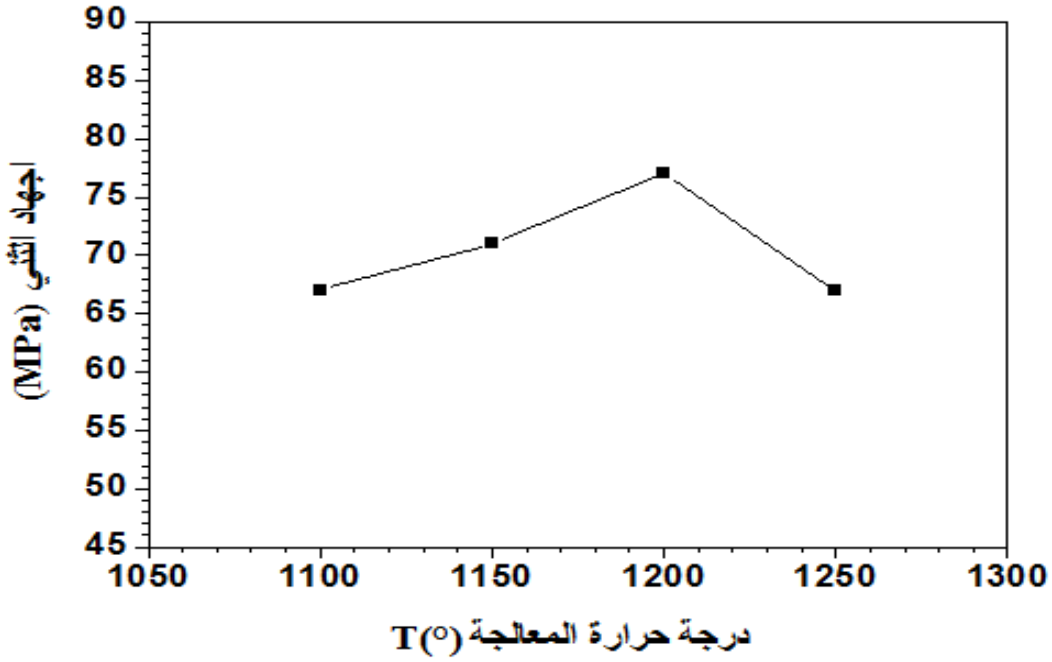


الشكل IV-17: صور المجهر الالكتروني الماسح لعينات الخزف المحضرة عند درجات حرارة التلبيد المختلفة.

IV.1.1. الخصائص الميكانيكية

تمت دراسة الخصائص الميكانيكية لعينات الزركونيا المستقرة بأكسيد الإيتريوم المحضرة بطريقة التلبيد العادي. وقد تم تحديد درجة حرارة التلبيد المثلى من خلال دراسة تغير الكثافة النسبية ومقاومة الانحناء بدلالة درجة حرارة التلبيد كما هو موضح في الجدولين IV-1 والشكل IV-12، بالإضافة إلى دراسة تغير حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلبيد [57].

إن دراسة تغير الكثافة النسبية بدلالة درجة حرارة التلبيد كما هو موضح في الجدول IV-1 والشكل IV-12 تسمح بتحديد مجال درجات الحرارة المثلى لتلبيد العينات والذي يتراوح بين (1121 -1811°C) حيث تتميز هذه المجال بقيم عالية للكثافة النسبية تتجاوز 95% من الكثافة النظرية، بالإضافة إلى قيم منخفضة لحجم الحبيبات مقارنة مع درجات الحرارة الأعلى من هذا المجال. وهذا ما تؤكده دراسة تغير مقاومة الانحناء بدلالة درجة حرارة التلبيد (الشكل IV- 17)، حيث تتميز العينات الملبدة ضمن المجال المثالي لدرجات الحرارة بقيم عالية لمقاومة الانحناء (الشكل IV-11) بينما تنخفض هذه القيم بشكل ملحوظ خارج هذا المجال. إن انخفاض مقاومة الانحناء عند درجات الحرارة المنخفضة (1311 -1811°C)، يمكن تفسيره بوجود مسامية عالية ناتجة عن التلبيد غير الكافي، أما انخفاض مقاومة الانحناء عند درجات الحرارة المرتفعة (الشكل IV-11)، فيعود إلى ظاهرة النمو الحبيبي المفرط التي تؤدي إلى تشكل مسامية مغلقة داخل الحبيبات نتيجة انحباس الفراغات ضمن الحبيبات أثناء حركة الحدود الحبيبية نحو الخارج [58]. وهذا ما تؤكده دراسة تغير حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلبيد (الشكل IV-17).



الشكل IV-12: تغير مقاومة الانحناء بدلالة درجة حرارة التلبيد.

1.IV. دراسة الخواص الميكانيكية والتقنية لمركبات (MF)

تتضح من خلال دراسة الخواص الميكانيكية والتقنية لمركبات (MF) وذلك باختلاف نسبة الحشو (الشكل III–85) وكذا باختلاف طريقة التصنيع، أن هذه الخواص تتأثر بشكل كبير بالتركيب الحجمي للمركب. وتشير إلى أن هذه الخواص تتحسن بزيادة نسبة الحشو إلى غاية نسبة معينة تسمى النسبة الحرجة، ثم تبدأ في التدهور بعد تجاوز هذه النسبة الحرجة. وهذا ما سنحاول دراسته في هذا الفصل.

1.1.IV. اختيار المركب المدروس

لقد تم اختيار المركب المدروس بناءً على دراسات سابقة أجريت في مخبر الهندسة الميكانيكية بجامعة بسكرة، حيث تم اختيار المركب الذي يحتوي على نسبة حشو حرجة تقدر بـ 21.41% [83]. وهذا المركب تم تصنيعه بطريقتين مختلفتين هما طريقة الصب وطريقة الاستخراج، حيث تم تسخين المركب إلى درجة حرارة 1811°C ثم تبريده في الهواء الطلق. وعلى هذا الأساس وقع اختيارنا على المركب المدروس والمبين خواصه في الجدول **1-IV**.

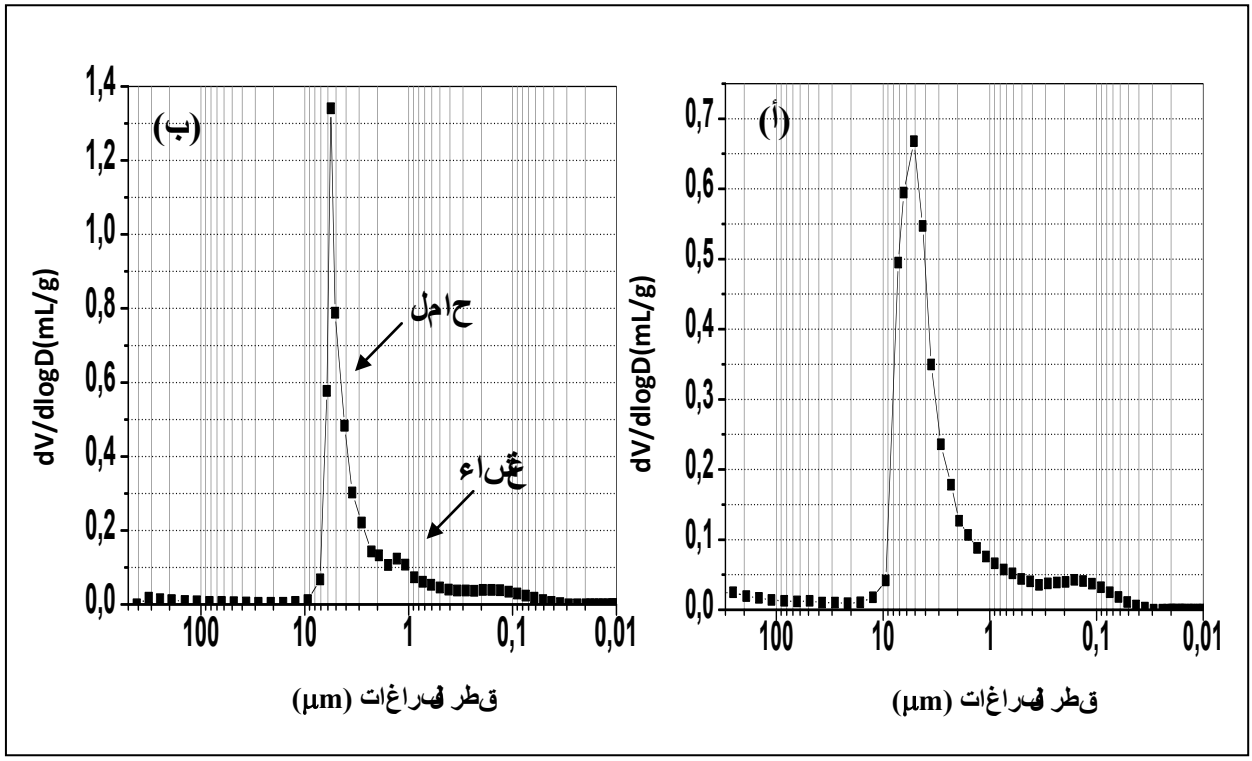
الجدول 1-IV خصائص المركب المدروس.

الطريقة	درجة حرارة المعالجة (C°)	نسبة الحشو V_p(%)	متوسط قطر الحشو D(μm)	نمط توزيع الحشو	الاجهاد الثنائي σ_f(MPa)
طريقة الاستخراج	1811	21.41	2.11	أ.	11

8.1.IV- قياس مسامية الأغراض الشريحية

بما أن حجم الزئبق المحقون في الأغراض يساوي حجم المسام التي تحتويها هذه الأغراض (V_p) وبما أن طريقة قياس المسامية بالزئبق (D) تسمح بتحديد توزع المسام لكل عينة وهذا بالخاصية الأغراض المسامية (porosimètre à mercure).

يوضح الشكل **IV–19**-أ توزع المسام في الأغراض المحضرة بالطريقة الأولى وهي التلبيد عند درجة الحرارة 1811°C، أما الشكل **IV–19**-ب يمثل توزع المسام في الأغراض المحضرة بالطريقة الثانية وهي التلبيد عند درجة الحرارة 1111°C فيوضح الشكل **IV–19** أن قطر المسام المتوسط لأغراض الشريحية بحدود 1.2 µm.

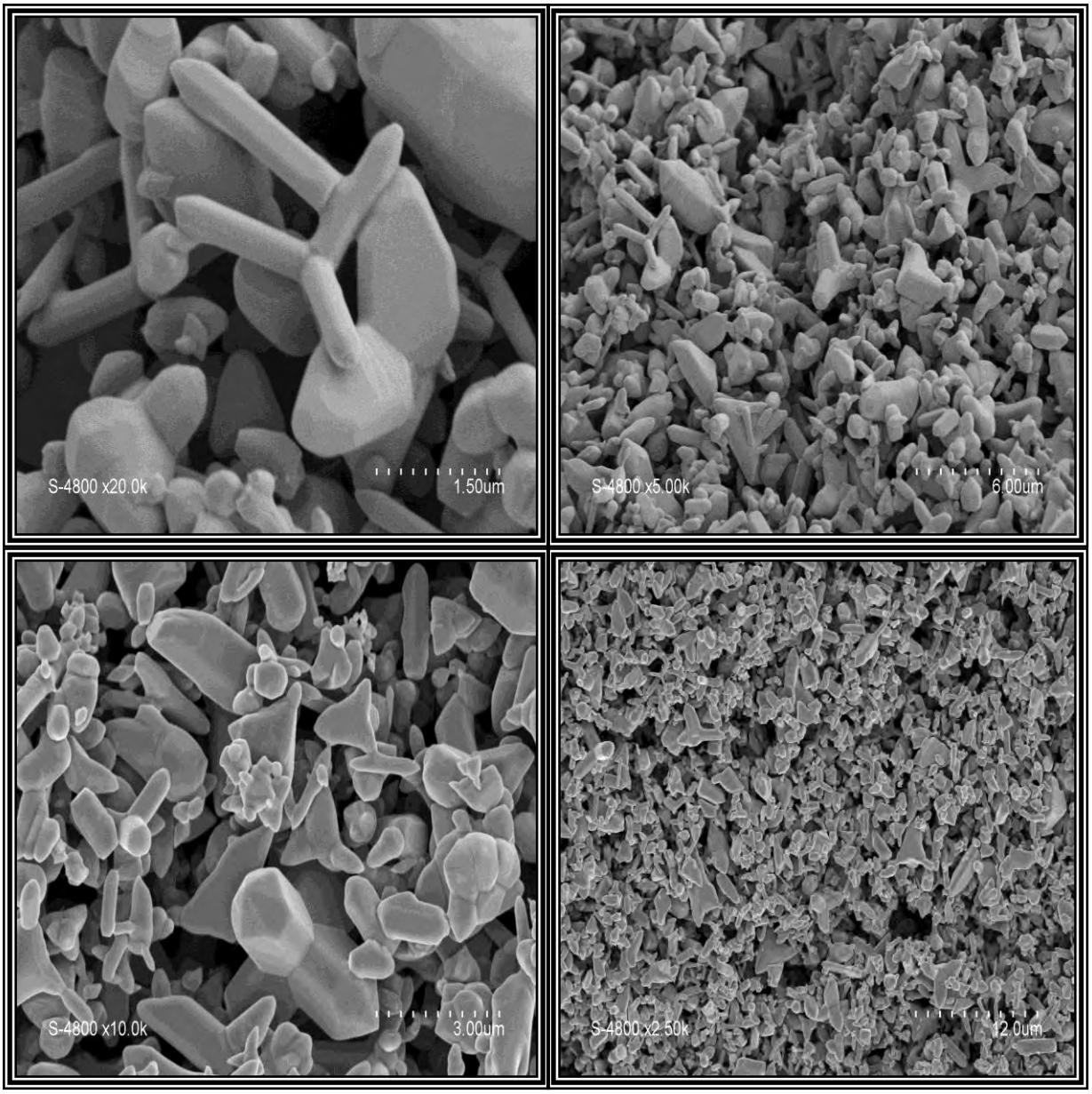


الشكل IV–19: مسامية في الأغراض أ:الحامل ، **ب**:الحامل+ طبقة الغشاء.

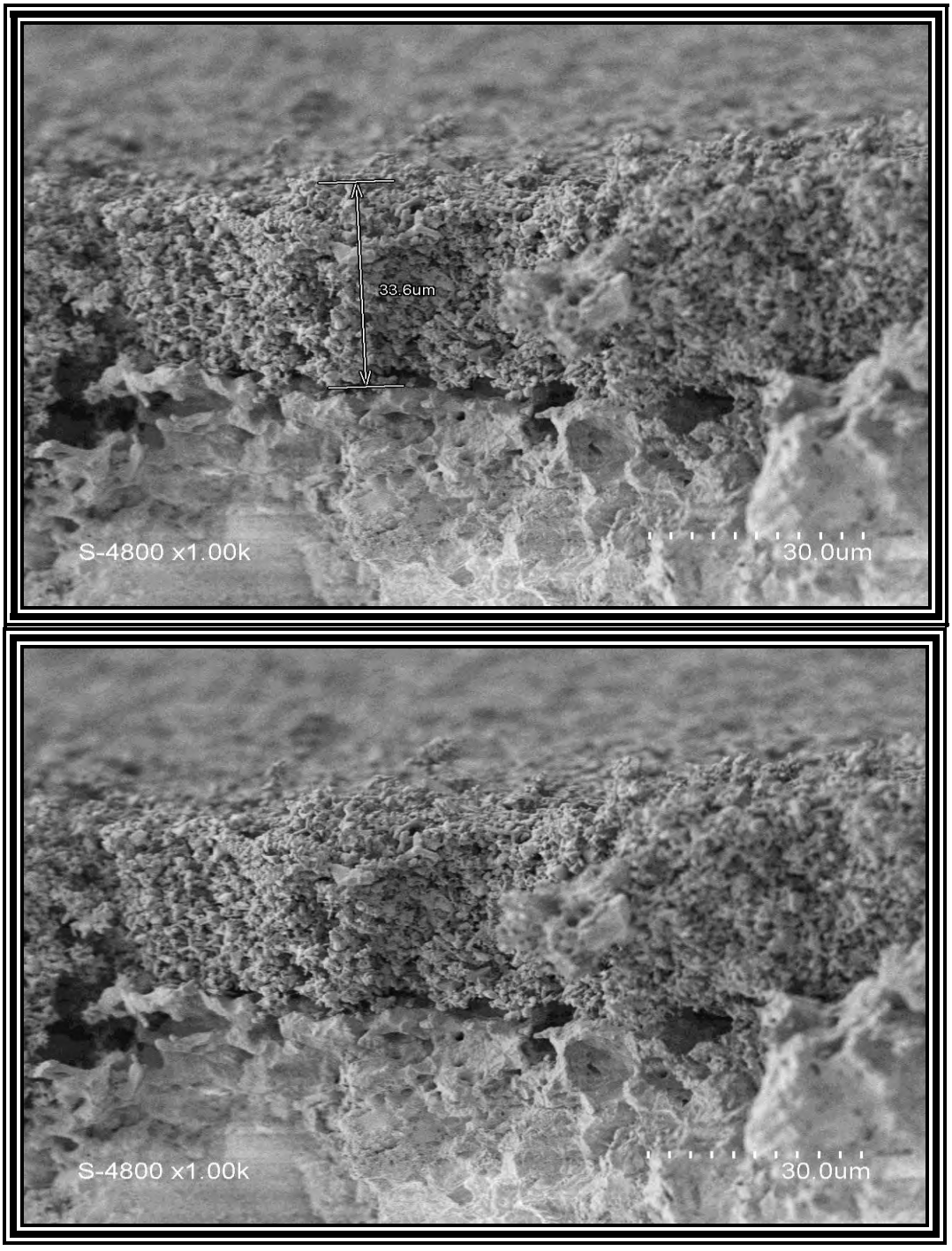
IV.1 الخصائص البنيوية

تم تحضير الشرائح الزجاجية المطلية بأغشية رقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري. تم تحضير عينتين من الشرائح الزجاجية المطلية بأغشية رقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري، بمضاعفة عدد مرات الرش، حيث تم رش العينة **IV-81** مرة واحدة، أما العينة **IV-81** فقد تم رشها مرتين. تم تجفيف الشرائح الزجاجية المطلية بأغشية رقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم بعد كل عملية رش في فرن كهربائي عند درجة حرارة 150°C لمدة 10 دقائق. تم تبريد الشرائح الزجاجية المطلية بأغشية رقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم في الفرن بعد انتهاء عملية التجفيف. تم تخزين الشرائح الزجاجية المطلية بأغشية رقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم في أكياس بلاستيكية مغلقة لحمايتها من الغبار والرطوبة.

تم تحديد سماكة الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم للعينة **IV-81** باستخدام مقياس السماكة الضوئي، وكانت السماكة 33 µm.



الشكل IV–81: صور مجهر المسح الالكتروني لعينة طحن لمدة ساعتين بسرعة 400 دورة في الدقيقة.



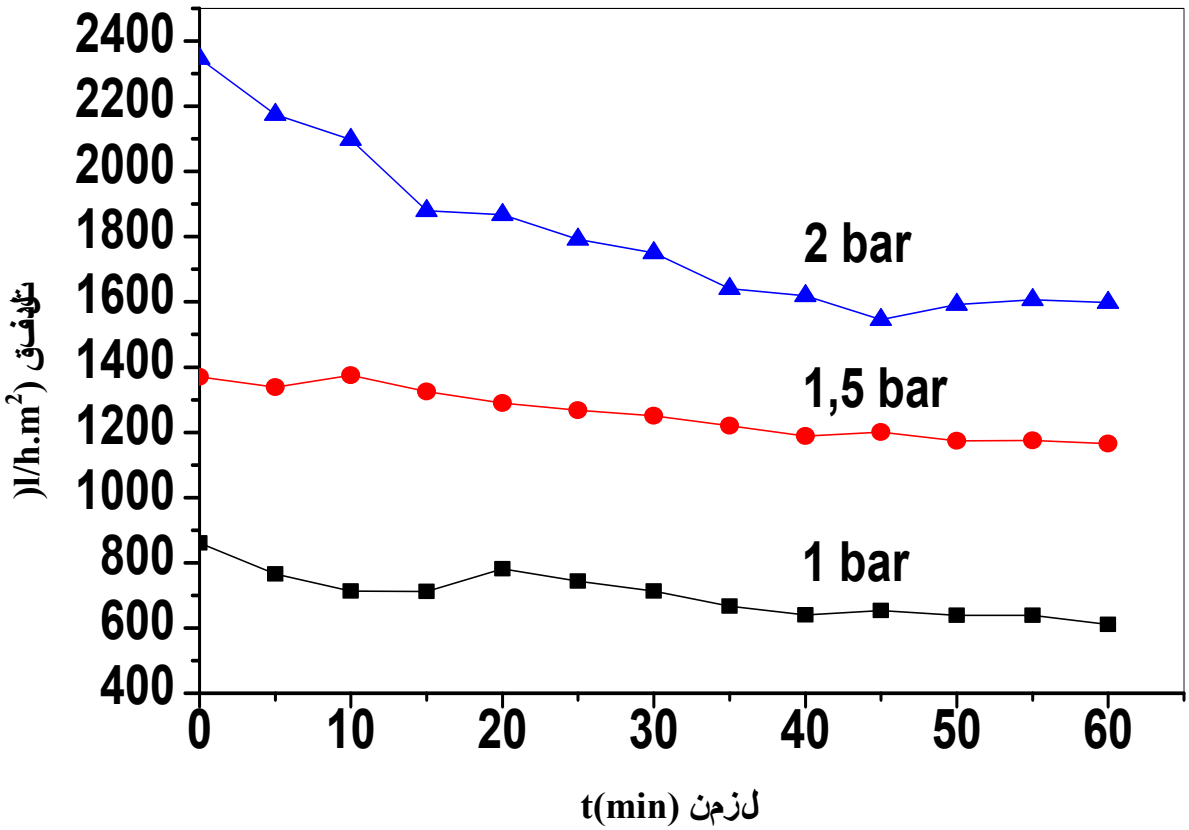
الشكل IV–81: صورة مجهرية لمقطع عرضي لمادة الطلاء المحضرة عند الظروف المثلى.

IV-3 اختبار النفاذية

قمنا بإجراء تجارب النفاذية على غشاء الألومين المدروس ذو قطر مسامي 84 nm وذلك عند درجة حرارة الغرفة.

1- تغير التدفق بدلالة الزمن

يمثل الشكل IV-88 تغير التدفق مع مرور الزمن حيث تم الضغط عبر الغشاء بضغوط مختلفة 1 و 1.5 و 2 bar على التوالي، حيث نلاحظ من خلال الشكل أن التدفق الأولي يتناقص بسرعة مع الزمن ثم يستقر بعد فترة زمنية معينة، وهذا راجع إلى انسداد المسام بالجزيئات المحتجزة على سطح الغشاء، حيث أن التدفق المستقر يمثل التدفق الحقيقي عبر الغشاء. وقد وجد [86] أن التدفق المستقر عند ضغط عبر الغشاء P=1bar يساوي 113 l/h.m^2 بينما التدفق المستقر عند ضغط عبر الغشاء P=1.2bar يساوي 1212 l/h.m^2 بينما التدفق المستقر عند ضغط عبر الغشاء 8bar يساوي 1821 l/h.m^2.

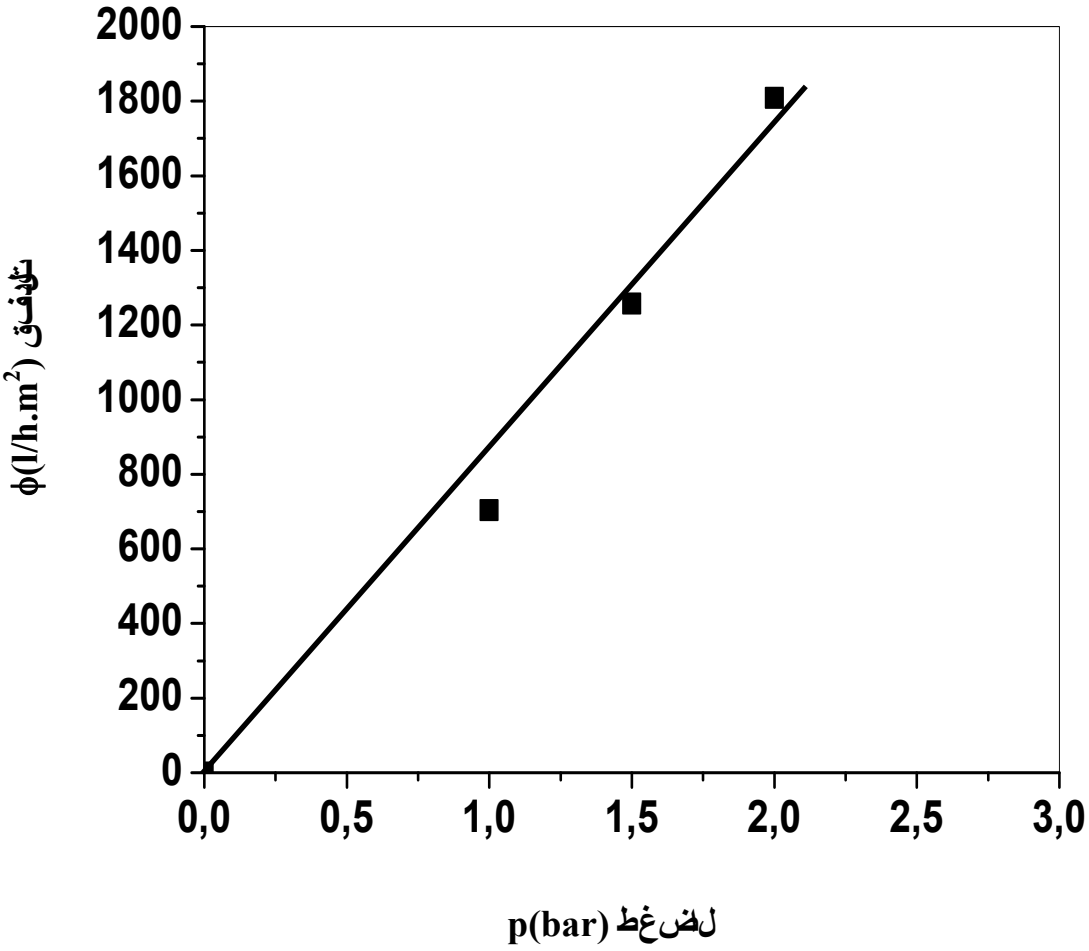


الشكل IV-88: تغير التدفق بدلالة الزمن عبر الغشاء المطلي.

8- حساب معامل الفائدة k

لحساب معامل الفائدة k تم رسم التوافق الشكل **IV-81**). الذي يخرج من مبدأ المحاور ليمثل عبارة عن مستقيم يمر بمعظم النقاط التجريبية التي تحقق العلاقة:

$k = 221\ l/h.m^2.bar$ حيث قيمة معامل الفائدة k تتوافق مع المراجع [57].



الشكل **IV-81**: التوافق بالضغط المطبق.

IV.2 تطبيقات تحسين عملية الترشيح الغشائي المتقاطع باستخدام وحدات الترشيح بالأغشية الفائقة (UF).

تشكل المياه المنتجة في حقول النفط مصدر إزعاج للإنسان والحيوان والنبات والبيئة المحيطة بسبب احتوائها على مركبات عضوية وغير عضوية (المعادن الثقيلة والأملاح) تؤثر سلبا على صحة الإنسان والحيوان والنبات (...) وتضر بالزراعة. وتعتبر هذه المياه من أهم مصادر التلوث البيئي. وهذا ما دفع بالباحثين إلى البحث عن طرق فعالة لمعالجة هذه المياه قبل التخلص منها في الوسط الطبيعي. تتمتع مياه المطارح بمواصفات تختلف من حقل إلى آخر وفقا لطبيعة الصخور المكونة للحقل.

تتشكل المياه المنتجة في حقل آزاء وآرل من مياه الطبقة المائية المتواجدة في الحقل البيئي المحيط بالحقل المذكور. تحتوي المياه المنتجة على مركبات عضوية وغير عضوية تتراوح نسبتها بين 1 و 2 غ/ل [23].

النتائج

تحت إشراف المخبر الوطني للبحث في علوم المياه تم تجريب الغشاء الفائق (UF) لمعالجة المياه المنتجة في حقل آزاء وآرل، وذلك بتطبيق ضغوط مختلفة تتراوح بين 1 و 3 بار. أما التدفق فقد تم قياسه في الوسط الطبيعي بمختلف الضغوط المطبقة، وتم تسجيل النتائج في الجدول (IV-2).

الجدول IV-2 يمثل نتائج التحاليل لعينات مياه الشرب المرشحة بتاريخ: 8113/12/11.

العينة	Conductivité (ms/cm)	Salinité (%)	pH	Turbidité (NTU)	Nitrate (NO_3^-) (mg/l)	Nitrites (NO_3^-)	CO_3^{2-}	HCO_3^-
1	3.17 (28.2°C)	1.6	6.86	24.6	3.40	0.017	1.28	0.16
الماء المرشح (UF)	3.20 (27.5°C)	1.6	7.03	1.39	3.64	0.013	0.96	0.96
8	1.871 (28.2°C)	0.8	6.74	49.6	0	0.053	1.6	2.72
الماء المرشح (UF)	1.715 (27.8°C)	0.7	7.14	2.79	0.361	0.07186	2.56	1.28

التعليق على النتائج

تبين هذه النتائج أن تقنية الترشيح الغشائي فعالة في إزالة الكثير من العناصر و هو ما يؤكد ما جاء في الدراسة النظرية حول مبدأ عمل الأغشية و التي تعتمد على الحجم الجزيئي للمواد المراد فصلها عن الماء، و يمكن أن نلاحظ أن الأغشية المستعملة في هذه الدراسة تحتجز الأملاح و المعادن و المواد العضوية و الجزيئات الدقيقة و الكائنات الحية الدقيقة و بالتالي تمنع مرورها عبر الغشاء و هذا ما يؤثر على عملية التوازن الأسموزي و الضغط الأسموزي و بالتالي على الضغط المطبق، كما تؤثر على الناقلية الكهربائية و الملوحة و الكثافة، و بالتالي فإن هذه المياه المرشحة لا تصلح للشرب و لا للاستعمال الفلاحي، لذلك يجب معالجتها قبل استعمالها في الأغراض الفلاحية.

تجدر الإشارة إلى أن هذه النتائج تبين أن المياه المرشحة تصلح للاستعمال في الأغراض الفلاحية و لكن لا تصلح للشرب و لا للاستعمال المنزلي و هذا ما يتطلب معالجة إضافية لهذه المياه قبل استعمالها في الشرب و الاستعمال المنزلي.

كما تجدر الإشارة إلى أن تقنية الترشيح الغشائي تتميز بـ :

- إزالة الطحالب و البكتيريا و الفيروسات و إزالة الألوان.
- إزالة الحديد و المنغنيز و الكبريت و المواد العضوية و الكائنات الحية الدقيقة.

خلاصة عامة

يمكن أن نخلص إلى هذه المحاضرة التي تناولنا فيها و أهم المكونات الأساسية لمادة الخرسانة، بالإضافة إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لهذه المادة التي تعتبر من أكثر المواد استعمالا في مجال البناء و الأشغال العمومية.

في الفصل الأول عرفنا المادة الخرسانية و أهم المكونات التي تدخل في تركيبها، بالإضافة إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية التي تتمتع بها هذه المادة.

في الفصل الثاني تطرقنا إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخرسانة عالية الأداء (BHP) و التي تحتوي على 28% من الرماد المتطاير (DD2) + 8% من السيليكا الدقيقة (DD3) كإضافة معدنية، بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1250°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء، حيث أن مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء انخفضت بحوالي 23% عن مقاومة الانضغاط بعد التبريد البطيء في الفرن، و هذا ما يؤكد أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تشكل شبكة من الشقوق الدقيقة على مستوى العجينة الأسمنتية و المجمعات، و هذا ما يفسر انخفاض مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء.

في الفصل الثالث تطرقنا إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخرسانة عالية الأداء (BHP) و التي تحتوي على 28% من الرماد المتطاير (DD2) + 8% من السيليكا الدقيقة (DD3) كإضافة معدنية، بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1200°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء، حيث أن مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء انخفضت بحوالي 50.40 % من مقاومة الانضغاط بعد التبريد البطيء في الفرن، و هذا ما يؤكد أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تشكل شبكة من الشقوق الدقيقة على مستوى العجينة الأسمنتية و المجمعات، و هذا ما يفسر انخفاض مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء.

في الفصل الرابع تطرقنا إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخرسانة عالية الأداء (BHP) و التي تحتوي على 28% من الرماد المتطاير (DD2) + 8% من السيليكا الدقيقة (DD3) كإضافة معدنية، بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1250°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء، حيث أن مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء انخفضت بحوالي 23% من مقاومة الانضغاط بعد التبريد البطيء في الفرن، و هذا ما يؤكد أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تشكل شبكة من الشقوق الدقيقة على مستوى العجينة الأسمنتية و المجمعات، و هذا ما يفسر انخفاض مقاومة الانضغاط بعد التبريد المفاجئ بالماء 36.62 MPa، هذا ما أهلها لتحتل المرتبة الثانية من حيث الخواص الميكانيكية، بعد الخرسانة عالية الأداء المحتوية على الرماد المتطاير (MF)، هذا الأخير الذي يتميز بقطر حبيبي متوسط 33 µm و مقاومة انضغاط بعد 28 يوم تقدر بـ 1.30 µm.

أما الفصل الخامس فقد تطرقنا فيه إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخرسانة عالية الأداء المحتوية على أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) و هذا بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1200°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء المحتوية على أكسيد الزركونيوم (UF) تم ضمها إلى العينات الشاهدة السابق ذكرها، هذه الأخيرة التي تتميز بقطر حبيبي متوسط 1 µm و مقاومة انضغاط بعد 28 يوم تقدر بـ 1.12 µm و معامل النفاذية يقدر بـ $k= 407\ l/h.m^2.bar$، كما أنها تتميز بالخواص الميكانيكية المحتوية بالرماد المتطاير.

ففي الفصل السادس تطرقنا إلى أهم الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لخرسانة عالية الأداء المحتوية على أكسيد الزنك (ZnO) و هذا بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1200°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء المحتوية على أكسيد الزنك (ZnO) و هذا بالإضافة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة العالية على هذه الخواص، حيث تعرضت العينات إلى درجة حرارة 1250°C لمدة ساعتين، ثم تبريدها بطريقتين مختلفتين (التبريد البطيء في الفرن، و التبريد المفاجئ بالماء)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن التبريد المفاجئ بالماء يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للخرسانة عالية الأداء المحتوية على أكسيد الزنك (ZnO)، هذه الأخيرة التي تتميز بقطر حبيبي متوسط 1.8 µm و مقاومة انضغاط بعد 28 يوم تقدر بـ 33 µm و معامل النفاذية يقدر بـ $k= 221\ l/h.m^2.bar$. كما أنها تتميز بالخواص الميكانيكية المحتوية بالرماد المتطاير.

اما في المرحلة الرابعة والتي تحقق الهدف الرابع من التطبيق العملي على شرائح الخلب التقني الميكروي والفائق (UF) والتي تم فيها معالجة المياه المصرفة من مصنع السكر وكذلك معالجة المياه المصرفة من ماء الرصف باستخدام التقنيتين، في هذه المرحلة ثلاث النتائج الى اعلى كفاءة في التخلص من الملوثات والعناصر الصلبة ونسبتها، كما تم في هذه المرحلة خفض ما يتم من تغير في مستوى الحامضية (pH) وإزالة الطلب الكيمياوي الى الروائح من الماء وكذا إزالة اللون والمواد الشائعة والمواد والتخلص من المكار .

المراجع

[1] C. Janot et B. Ilschner, Traité des matériaux, N°19 : Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes, (2001).

[2] L. Ecraivain, Technique de l'ingénieur, A7290, p 1-23, (1986).

]3[J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques" , Presse du CNRS, p 20-40, (1989).

]4[M. Chaupai, "Technique de l'Ingénieur", A. 2010, p 10-17, (1996).

[5] J. Philbert, " Recueil de communication ", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, p 2-16, (1985).

]6[A. Vatain, "Manuel et Sédimentologie ", Edi. Technip, (1967).

]7[G. Aliprandi, "Matériaux réfractaires et Céramiques techniques ", Edition septima Paris, (1979).

]8[H. Abdizadeh, "Elaboration et caractérisation de composites duplex ", Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, France, (1997).

]9[J.W. Harvey and D.W. Johnson, "Binder Systems in Ferres", J. Am. Ceram. Soc, Bull, Vol. 59, N° 6, p 637-639, (1990).

]10[E. Dorre, and H. Hubner., "Alumina: Processing, and Application", New York: Springer-Verlag, p 329, (1984).

]11[M. A. Hilmi, " Métallurgie", Angelot, Egypte, p 100-300, (1977).

]12[A. Jourdain, et F. Benot-Cation, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, p 20-40, (1993).

]13[J. A. Pask and A. P. Tomosia, J. AM. Ceram. SOC., 74(10), p 2367-73, (1991).

]14[R. Arthar et V. Hippel, "Les Diélectriques et Leurs Applications", Ed. Dunot, Paris, p 232-234, (1961).

]15[K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, G. S. Moya and S. De aza, "Time±temperature± transformation curves for kaolinite-a-alu- mina", J. Am. Ceram. Soc., 77 (6), p 1545-52, (1994).

]16[K. Okada, N. Autsuka and J. Osaka, J. Am. Ceram. Soc., 69 (10) C-251-C-53, (1986).

]17[A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, "Comment on ‘Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series", J. Am. Ceram. Soc., 72 (8), p 1569-70, (1989).

]18[B. Sonuparlak, M. Sarikaya and I. A. Aksay, "Spinel Phase Formation at the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite to Mullite Reaction Series", J. Am. Ceram. Soc., 70 (11), p 837-42, (1987).

]19[R. M. Orenstein and D. J. Green, "Thermal Shock Behavior of Open Cell Ceramic Foams", J. Am. Ceram. Soc., 75 (7), p 1899-1905, (1992).

]20[A. K. Chakraborty, J. Am. Ceram. Soc., 75 (7), p 2013-16, (1992).

]21[P. Sennet, Sci. Geol. MéN., 89 19th Clay Conference. Strasbourg, p 71-79, (1990).

]22[A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, J. Am. Ceram. Soc., 74 (6), p 1401-1406, (1991).

]23[Y. G. Shi and G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., p 67-109, (1984).

]24[R. S. Bouynton, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 1, (1966).

]25[D. Kessler and W. Sligh, U. S. Bull of Stond, Tech Paper, 497, (1927).

]26[S. Windes, " Physical properties of mine rock", U. S. Bull. Mines, p 4469, (1950).

]27[W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D. Ruhlman, "Introduction to ceramics", and 2nd . Ed. John Wiley and Sons, New York, p 414-560, (1975).

]28[A. P. Watkionson and J. K. Brimacombe, " Metllurgical transaction", p 138-369, (1982).

]29[W. W. Wedlandt, "Thermal Methods of analysis", John Wiley and Sons, p 16, (1974).

]30[R. S. Foster, "Research Report to the nature lime", (1946).

]31[P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minéral", p 27, (1966).

]32[A. Paul and A. Youssefi, J. mater. Sci., 13, p 97, (1978).

]33[T. Hayashi and H. Saito, "Preparation ofCaO-SiOz glasses by the gel method", J. mater. Sci., 15, p 1971, (1980).

]34[T. Kokoubo and S. S. Sakka, J. mater. Sci., 21, 536, (1986).

]35[K. A. Gutshick, Am. Ceram. Sos. Bull, 70, p 873, (1991).

]36[P. Wilams, M. Sunderland and G. Briggs. Ironmaking and Stelmaking, 9, p 150, (1983).

]37[D. G. Brant, Am. Ceram. Sos. Bull., 62, p 580, (1982).

]38[L. L. Wong and R. C. Bradt, Am. Ceram. Sos. Bull, 69, p 1184, (1990).

]39[Y. G. L. Messing and R. C. Bradt, Am. Ceram. Sos. Bull., 67, p 109, (1984).

]40[J. Miserey, "Industriceramique", N° 660, (1973).

]41[Acta. Crystallografica, Volume. 15, p 1005, (1962).

]42[R. C. West, Hand Book of Chimestry and Physics, CRC Presse, p 855, (1977).

]43[C. Prieur, Industrie Céramique, N° 693, (1976).

]44[A. Ghotov, "Chimie physique pour les géologue", Ed. OPU, p 130-170, (1989).

]45[J.M.Berland, et C. Jeury, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau", Document technique N°14, Fonds nationale pour le développement des adducations d'eau. FNDAE, France, (2002).

[46] S. Loeb, S. Sourirajan, UCLA Dept. Eng. Report, N°.60.60, (1961).

[47] J. Mllevialle, J.L. Bersillon, C. Anselme, and P. Aptel, " Membrane Filtration in Drinking Water Treatment: A Case Story, "In Influence and Removal of Organics in Drinking Water, Lewis publisher, Chap 2,p 299-310, (1992).

]44[J. Mllevialle, P.E. Odendall, and M.R. Wiesner, "Water treatment membrane processes", McGraw-Hill, New York, (1996).

[44] A. I. Schafer, A.G. Fane, T.D. Waite, "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural water", Conference on membranes in drinking and industrial water production, Paris, Farnce, Vol 1, p 411-420, (2000).

[55] J. L. branlt, "Mémento Technique de l'eau", Edition du Cinquantenaire, p 176-220, (1989).

]51[S. Bouranene, Thèse de doctorat, "Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration", Université de Franch-Comté, Ecole Doctorale Louis Pasteur-UTINAM-, France, p 12-52, (2008).

]55[S. Condom, Thèse de doctorat, "Etude des mecanismes de selectivite d'une membrane d'ultrafiltration en spinelle de cobalt. modelisation", Université de Montpellier II, France, p 74, (2004).

]53[H. Elkhabbaze, Thèse de doctorat, "Traitement des solutions Modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse", Université Mohammed V, Rabat, Maroc, p 27, (2008).

]54[G. Pierre-collet, Thèse de doctorat, "Rétention de virus en ultrafiltration : protocole de caractérisation", Université de Toulouse III - Paul Sabatier, p 100- 103. (2011).

[55] A. Maurel., "Technique séparative à membranes, Considération théorique", Technique de l'ingénieur. J 2790, p 1-24.

[56] S. Bousba, "Contribution à modélisation et la simulation du traitement des eaux en utilisant des techniques de séparations membranaires", Thèse de magister, Université de Sétif, Algérie, p 1-19, (2004).

]57[F. Bouzerara, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures" Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie, p 1-171, (2005).

[58] T. A. Paul, "Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface", thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de Géni Maîtrise en génie civil, Université Laval, France, (2004).

[59] V. J. Violleau, "Demineralisation par electrodialyse en présence d'un complexant application au lactoserum", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p 17-18, (1999).

[60] J.P. Brun. "Procédés de séparation par membranes. (Transport Techniques membranaires Application)". MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico, p 241, (1989).

[61] J. Bertrand et al."Génie Des Procédés", Thèse de doctorat TEC. DOC, Paris, p 137-200, (1992).

[62] A. Maurel., "Osmose inverse et uitrafiltration, II Technologie et application", Technique de l'ingénieur. J2796, p 1-16.

[63] I. A. Kartika, " Nouveau procédé de fractionnement des graines de Tournsol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol ", Institut national polytechnique de Toulouse, Cedex 04, p 1-339, (2005).

]64[R . W. Baker, "Membrane technology and applications", Jhon Wiley and Sons, Chiichester, (2004).

[65] Osmonics," Pure water Handbook", 2nd Edition, 5951 Clearwater Drive Minnetonka, MN 55343-8995 USA, 1997, 1991, Osmonics, Inc.

[66] M. Drouiche, H. Lounici, D. Belhocine, H.Grib, D. Piron, N.Mameri, " Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units" Water SA, 27(2) p 199-204, (2001).

]67[V. J. Violleau, Thèse de doctorat, " Demineralisation par electrodialyse en presence d'un complexant application au lactoserum", Institut national polytechnique de toulouse, France; pp 11-14, (1999).

[68] B. Espinasse," Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïde: Flux critique et colmatage ", Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatter, Toulouse III, p 9-10, (2003).

]69[M. E. Bouchot, Thèse de doctorat, "Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique ", INSA de Toulouse, p 4-7, (2005)

[70] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, "Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite", Desalination 190 p 89–103, (2006).

[71] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, and A. Larbot, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures", J. Eur. Cer. Soc, 26, 1663-1671, (2006).

[72] P.M. Biesheul, H. Verweij., "Design of ceramic membranes supports: permeability, tensil strength,and stress", journal of Membrane Science, 156, p 141-152, (1999).

[73] S. Rakib, Thèse doctorat d'état, Faculté des Sciences, Univ Sidi Mohamed ben Abdellah, Maroc, (2000).

[74] S.Vercauteren, J. Luyten, R. Leysen, E.F. Vansant, "Synthesis and characterization of pillared clay membrane", J. of Membrane Science., 119, p 161-168, (1996).

[75] S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, D. Cot, A. Larbot, and L. Cot, " Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse à base d'arène granitique ", Ann. Chim. Sci. Mat, 25, p 567-576, (2000).

[76] N. Elmouden, S. Elghazouali, S. Rakib, M. Sghiyar, M. Rafik, A Larbot, et al " Nouveaux supports membranaires à base de chamotte d'argile ", Ann. Chim. Sci. Mat., 26(2), p 5-11, (2001).

[77] K. Massmoudi, Thèse doctorat d'état, Faculté des Sciences, Univ Sidi Mohamed ben Ali, Maroc, (1996).

[78] S. H. Lee, K. C. Chung, M. C. Shin, J. I. Dong, H. S. Lee, and K. H. Auh, "Preparation of ceramic membranes and application to the cross flow microfiltration of soluble waste oil ", Matter lett., 52, p 266-271, (2002).

[79] P. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, "Centrifugal casting of Al_2O_3-15wt. % ZrO_2 ceramic composites", Ceramic international., 29, 209-212, (2003).

[80] P. M. Biecheuvel, V. Breedvel, A. Higler, and H. Veweij, "Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension ", Chemical Engineering Science., 56, p 3517-3525, (2001).

[81] Y. Kondo, Y. Hashizuka, M. Nakahara, K. Yokota, "Slip casting of alumina Using Porous Alumina Mold", J. of the Ceramic Society of Japan, 101(1176), p 928-931, (1993).

]45[K. Traore, Thèse de doctorat, " Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso" Université de Limoge, France, (2003).

]41[B. Boudaira, 'Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin (DD2) et $CaCO_3$ ', Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, p 1-83, (2007).

]84[F. Zenikheri, ‘Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir du kaolin (DD3) et $CaCO_3$ ‘, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, p 1-83, (2008).

]85[S. Rakib, Thèse doctorat d’état, Faculté des sciences, Univ Sidi Mohammed Ben Abdellah, Maroc, (2000).

]86[B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, ‘‘Preparation and characterization of microfiltration membranes and their supports using kaolin (DD2) and $CaCO_3$", Desalination and Water Treatment, 9, p 142-148, (2009).

]87[F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira & S. Condom "Elaboration and Properties of Zirconia Microfiltration Membranes", Procedia Engineering, 33, p 278–284, (2012).

]88[A. Harabi, A. Guechi, S. Condom, "Production of Supports and Filtration Membranes from Algerian Kaolin and Limestone", Procedia Engineering, 33, p 220 – 224, (2012).

]89[A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali "A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and $CaCO_3$", J. Eur. Ceram. Soc, 34, p 1329-1340, (2014).

ملخص

تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من مواد محلية

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تحضير ودراسة حوامل أغشية وهذا انطلاقا من مواد محلية تتمثل في كل من الكاولان (DD2) والكاولان (DD3) إضافة إلى السيت ($CaCO_3$) وذلك باستخدام تقنية الإنضغاط، هذه الأخيرة مكننا من الحصول على حوامل ذات مسامية كبيرة، يتبع بعد ذلك المعالجة الحرارية للحوامل المحضرة من الكاولان (DD2) والسيت عند درجة حرارة 1250°C بأن تمكنا من الحصول على خصائص جيدة لهذه الحوامل، حيث قدرت مسامية طرف الغشاء بحوالي 9.6 µm وكذا نسبة المسامية الإجمالية للغشاء والتي قدرت بحوالي 25% وإجهاد الضغط بحوالي 36.62 MPa، كما تمتاز بتوزيع أحادي أي تم استعمال حوامل لأنها تكون مسامية طبقات أغشية خاصة بالترشيح الميكروني (Microfiltration) هذه الأخيرة التي تم تحضيرها انطلاقا من مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) وذلك باستخدام المعالجة الحرارية عند درجة 1200°C، حيث قدرت مسامية طرف المسامات بحوالي 1.00 µm ومسامية الغشاء بحوالي 33 µm. هذه الأغشية تم اختيارها أيضا لأنها تكون دعائم لأغشية أخرى أدق منها والتي تمثل في أغشية الترشيح الميكروني الفائق (Ultrafiltration)، هذه الأخيرة التي تم تحضيرها انطلاقا من مادة أوكسيد الزيركونيوم (ZrO_2) بأبعاد مختلفة وذلك باستخدام المعالجة الحرارية، بأن تم معالجتها عند درجات حرارية عند درجة 1100°C، حيث قدرت مسامية طرف المسامات بحوالي 1.12 µm ومسامية الغشاء بحوالي 0 µm، أما فيما يخص معامل النفاذية فقد قدر بحوالي $k= 407\ l/h.m^2.bar$.

أما فيما يخص الحوامل المحضرة من الكاولان (DD3) والسيت فقد تمت معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة (1150-1300°C)، يتبع بعد ذلك اختيار الحوامل المعالجة عند درجة حرارة 1150°C بأن تمكنا من الحصول على خصائص جيدة للحوامل، حيث قدرت مسامية طرف الغشاء بحوالي 2 µm وكذا نسبة المسامية الإجمالية للغشاء والتي قدرت بحوالي 21..1% ومقاومة الضغط بحوالي 77. MPa. كما تمتاز بتوزيع أحادي، هذه الحوامل تم اختيارها كذلك لأنها تكون مسامية طبقات أغشية خاصة بالترشيح الميكروني (Microfiltration)، هذه الأخيرة تم تحضيرها أيضا انطلاقا من مادة أوكسيد الزنك (ZnO) وذلك باستخدام المعالجة الحرارية، بأن تم معالجتها عند درجة 1100°C، حيث قدرت مسامية طرف المسامات بحوالي 1.2 µm ومسامية الغشاء بحوالي 33 µm. أما فيما يخص معامل النفاذية فقد قدر بحوالي $k= 1200\ l/h.m^2.bar$.

كما توصلنا من خلال هذا البحث إلى نتائج هامة تفتح آفاق جيدة في مجال معالجة عضل المياه العسرة وكذا بعض المياه الصرف الصحي بتقنيتها، حيث أثبت هذا البحث أن يمكن استخدام هذه الأغشية في إزالة الطعم والرائحة من الماء وإزالة اللون وكذا إزالة الحديد من الماء وأيضا إزالة العديد من الشوائب المعدنية والتخلص من الأعكار وكذا العديد من جراثيمها.

الكلمات المفتاحية: كاولان (DD2)، كاولان (DD3)، السيت، حوامل، أغشية، تقنية الترشيح الميكروني (MF)، تقنية الترشيح الفائق (UF).

Résumé

Elaboration et étude des membranes et leurs supports à partir des matériaux céramiques

Ce travail décrit l'élaboration et la caractérisation des supports pour membranes à partir des matériaux céramiques locaux tels que le kaolin (DD2), le kaolin (DD3) et la calcite ($CaCO_3$). Ces supports ont été réalisés par extrusion, cette technique nous a permet d'obtenir des supports de géométrie tubulaires. Les supports élaborés à base du kaolin (DD2) et la calcite, sont ensuite frittés à une température de 1250°C. Ces supports présentent une porosité de 53%, un diamètre moyen de pore de l'ordre de 6.9 μm, une contrainte à la rupture égale 36.62 MPa et une distribution des pores de type mono modèle. Ces supports sont destinés à être utilisés comme des substrats de membranes de microfiltration (MF). Une membrane en oxyde de zirconium (ZrO_2) a été déposée sur les tubes élaborés, Ce dépôt est réalisé par la technique classique de coulage puis consolidé par le traitement thermique à une température de 1150°C. Ces couches membranaires présentent une taille moyenne des pores de l'ordre de 0.30 μm et une épaisseur de la couche membranaire environ de 33 μm. Ces membranes peuvent être aussi utilisées comme des substrats pour l'ultrafiltration(UF). Cette dernière couche a été élaborée aussi à partir de l'oxyde de zirconium (ZrO_2) avec une taille différente par la méthode de coulage puis consolidé par le traitement thermique à une température de 700°C. Elle se caractérise par une taille moyenne des pores de l'ordre de 0.05 μm, une épaisseur de la couche membranaire environ de 7 μm et un coefficient de perméabilité k= 407 l/h.m^2 .bar.

Concernant, les supports élaborés à base du kaolin (DD3) et la calcite, sont ensuite frittés à différente températures (1150-1300°C). Les supports qui ont traités à 1200°C sont de bonnes caractéristiques, où le diamètre de pore est de l'ordre de 5 μm avec une porosité de 50.40%, la contrainte à la rupture est égale 77 MPa. La distribution des pores est de type mono modèle. Ces supports ont été choisis pour être des substrats des couches membranaires pour la microfiltration où leurs couches membranaires ont été élaborées à partir d'oxyde de zinc (ZnO), en utilisant aussi la technique de coulage. Les échantillons sont traités à une température de 1000°C, Ces couches présentent une taille moyenne des pores de l'ordre de 1.2 μm, une épaisseur de la couche membranaire environ de 33 μm et un coefficient de perméabilité k= 880 l/h.m^2 .bar.

A partir de ce travail, on peut inspirer des résultas très importants dans le domaine de traitements des eaux usées et saumâtres. Car cette technique a prouvé son efficacité dans la purification des eaux à travers les membranes, tel que l'élimination des imputées et les composés nocives.

Mots clés: kaolin(DD2), kaolin(DD3), calcite, supports, membranes, microfiltration, ultrafiltration.

Abstract

Preparation and study of membranes and their supports from ceramic materials

In this work, the membranes supports have been prepared from local raw materials such as kaolin (DD2), kaolin (DD3) and calcium carbonates. These supports were made by extrusion technique in order to obtain tubular supports, the supports prepared from kaolin (DD2) and calcium carbonates have been sintered at 1250°C. It has been found that these supports had interesting characteristics; an average pore size of about 6.9 μm, a porosity ratio around 53% and a flexural strength ≈36.62 MPa. Moreover, the pore size distribution is almost homogeneous (mono-modal type). These supports were selected to be substrates for the membrane layers used in microfiltration (MF).The membrane layers were elaborated from zirconium oxide, using slip casting technique. The specimens were subsequently sintered at 1150°C. The microstructure and porosity as well as the permeability have been also studied. It has been found that the average pore size is about 0.30 μm and a layer thickness ≈ 33 μm. These membranes are also used as supports for ultrafiltration (UF). The membrane layers of these later were also elaborated from zirconium oxide (ZrO_2) with author diameters, using slip casting technique. The specimens were subsequently sintered at 700°C. The microstructure and porosity as well as the permeability have been also studied. It has been found that the average pore size is about 0.05 μm, a layer thickness ≈ 7 μm and the water permeability measured is about 407 l/h.m^2.bar.

However, the supports prepared from kaolin (DD3) and calcium carbonates were sintered at different temperature (1150-1300°C). It has been found that supports sintered at 1200°C had interesting characteristics; an average pore size is about 5 μm, a porosity ratio of 50.40%, a flexural strength ≈ 77 MPa and the pore size distribution is monomodal type. These supports were also selected to be substrates for the membrane layers of microfiltration (MF). The membrane layers of these later were elaborated from zinc oxide (ZnO), using slip casting technique. The specimens were subsequently sintered at 1000°C. The microstructure and porosity as well as the permeability have been also studied. It has been found that the average pore size is about 1.2 μm, a layer thickness ≈ 33 μm and the water permeability measured is about 880 l/h.m^2.bar.

A further important application in this work is waste and hard waters purification using membranes technique.

Keywords: kaolin (DD2), kaolin (DD3), calcite, supports, membranes, microfiltration(MF), ultrafiltration(UF).