

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique

المدرسة العليا لأماطة التعليم التكنولوجي بـسـكـيـدة

Département de Physique et Chimie

قسم الفيزياء والكيمياء



Mémoire de fin d'étude

مذكرة التخرج

En vue de l'obtention du diplôme : Professeur d'enseignement moyen

لنيل شهادة : أستاذ التعليم المتوسط

التخصص: فيزياء

Spécialité: Physique

من إعداد :

معايشة جميلة

نصايبية آية

Thème الموضوع

تحضير ودراسة المرشحات انطلاقا من الكاولين و كربونات الكالسيوم لمعالجة المياه
الملوثة

لجنة المناقشة

رئيسا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

بدبودي حياة

الأستاذة

مشرفا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

زنيخري فهيمة

الأستاذة

ممتحنا

م.ع.أ.ت.سكيكدة

خلفي فريدة

الأستاذة

دفعة Promotion 2025

الإهداء

﴿وآخر دعوانهم أن الحمد لله رب العالمين﴾

بعد تعب ومشقة دامت أربع سنوات في سبيل الحلم والعلم حملت في طياتها أمنيات الليالي، وأصبح عنائي اليوم للعين قرّة، ها أنا اليوم واقفة على عتبة تخرجني أقطف ثمار تعبي وأرفع قبعتي بكل فخر فاللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا لأنك وفقّنتني على إتمام هذا النجاح وتحقيق حلمي وبكل فخر أهدي ثمرة نجاحي وتخرجي التي انتظرتها طويلا إلى من كانوا مصدر الدعم والعطاء دائما:

إلى أبي الغالي-رحمه الله-العزير الذي حملت اسمه فخرا، وبكل اعتزاز أنا لهذا الرجل ابنة، إلى من كلله الله بالهبة والوقار، لك الشكر الخالص، والدعاء الدائم، صاحب الإحسان والرحمة، أنت حاضر في الروح قبل الأمكنة.

إلى العظيمة -أمي الحبيبة- إلى من كانت الداعم الأول لتحقيق طموحي إلى من كانت ملجئي ويدي اليمنى في هذه المرحلة إلى من أبصرت بها طريق حياتي واعتزازي بذاتي إلى القلب الحنون، إلى من كانت دعواتها تحيطني، شكرا لوجودك يا أعظم أم ولا غيب عني وجودك الحنون.

إلى أخي الغالي "زكرياء" الذي كان في عوض أبي إلى من كان عوننا لي في الحياة إلى من كان سندي ورفيقي في كل مراحل حياتي أدامك الله لي ضلعا ثابتا لا يميل.

إلى الأيادي الحنونة التي دعمتني وساندتني إلى من مدت لي أيديهم وقت ضعفي وآمنو بقدرتي إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي أخواتي "مروة" و"فاطمة الزهراء".

إلى مُدلل البيت وصغيره "أخي عبد الرحمان".

إلى كل "أفراد عائلي" كل باسمه ومقامه.

إلى الذين يُبهجهم نجاحي صديقاتي العزيزات إلى من شاركوني كل لحظة في هذه الرحلة "شيماء" و"وفاء" كنتن السند والرفقة الطيبة.

وإلى كل من جمعني بهم الإقامة الجامعية آية، وصال، أنفال، نورين، هديل، هدى، هناء... إلى زميلتي "آية" التي شاركتني في هذا العمل شكرا لكل لحظة تعب تقاسمناها ولكل فكرة بنيناها معا.

إلى من علمني حرفا طيلة مساري الدراسي ولم يبخل بعطاءه، أساتذتي الأفاضل كل باسمه ومقامه.

وفي الأخير أتقدم بجزيل الشكر إلى أستاذتنا الفاضلة "زنيخري فهمية" على دعمها المتواصل ومساندتها لنا طوال فترة إعداد هذه المذكرة، والتي لم تبخل علينا بعلمها ولا بتوجيهاتها، وكانت مثالا في التفاني والعطاء، فجزاها الله عنا كل خير.

الإهداء

بفضل الله أولاً وأخيراً، بكرمه و عطائه الذي لا يُعد ولا يُحصى تم هذا الإنجاز، و تحقق هذا الحلم ..

فله الحمد كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه أهدي هذا العمل بكل التواضع والشكر

إلى نفسي: التي وقفت في وجه التعب، ولم تستسلم، رغم كل العثرات أهديك هذه الثمرة، يا من عرفت قيمة السعي والصبر.

إلى أمي الغالية: يا من بدعائك تيسرت كل خطوة، وبحبك وحنانك عرفت معنى القوة والرضا... أنت فخري الحقيقي.

إلى أبي الحبيب: الذي علمني أن بالإرادة والعزيمة تُصنع المعجزات شكري لك لا يكفيه كلمات ولا يعبر عنه ورق، فقد كنت المرشد والمعين.

إلى جدي رحمه الله: الذي تمنى أن يرى يوم تخرجي، وغاب قبل أن يشهده، لكنني على يقين أنه بيتسم لي من السماء... هذا النجاح يهديك السلام والدعاء.

إلى أخوي فارس وعبد الصمد: أعمدة القلب، كنتما النور في أوقاتي العصبية، والفرح في كل لحظة إنجاز.

إلى أختي يسرى وزوجها بلال: لكما محبتي وتقديري، على دعمكما الدائم، وقلوبكما الرحيمة.

إلى عمتي رقيقة العزيزة: لحنانك وحضورك الدافئ، مكانة لا تزول في القلب.

إلى جدي: بفضلك تعلمت أن العطاء لا ينضب، فكان تخرجي ثمرة من ثمار حنانك.

إلى كل "أفراد عائلي" كل باسمه ومقامه.

إلى صديقتي الغالية خيطر ملاك رفيقة الدرب و ومضة الضوء في أيام التعب إليك جزيل الشكر على كل الدعم و الابتسامة التي زرعتها في قلبي .

إلى صديقتي وزميلتي العزيزة معايشية جميلة شريكة الجهد والإنجاز، فلك مني كل التقدير. إلى جميع الأساتذة الأفاضل الذين أثروني بعلمهم كل باسمه و مقامه. و إلى أستاذتي المشرفة الفاضلة زنيخري فهيممة، التي لم تبخل علينا بتوجيهها و دعمها الصادق، ومساندتها لنا طوال فترة إعداد هذه المذكرة، والتي لم تبخل علينا بعلمها، وكانت مثالا في التفاني والعطاء، فجزاها الله عنا كل خير.

نصائية آية

تشكرات

الحمد لله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، والصلاة والسلام على نبينا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى الأستاذة الفاضلة "زنيخري فهيمة" لإشرافها على هذه المذكرة والتي لم تبخل علينا بالنصائح القيمة وتوجيهاتها السديدة، أسأل الله أن يجازيها عنا خير الجزاء، وأن يكتب خيرا في ميزان حسناتها.

كما يسرنا أن نتقدم بخالص الشكر والعرفان لأساتذة لجنة المناقشة لتفضلهم بالموافقة على مناقشة هذه المذكرة.

وفي الختام أشكر الله أولا وآخرا، وكل من ساعدنا من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل فجزاكم الله خيرا.

الفهرس

1.....	مدخل عام
الفصل الأول: موميات حول الخزفيات	
4.....	1.I. مقدمة
4.....	2.I. تعريف الخزفيات
4.....	3.I. أنواع الخزفيات
4.....	1.3.I. الخزف التقليدي
5.....	2.3.I. الخزف الهندسي
5.....	4.I. طبيعة الخزفيات
7.....	5.I. البنية المجهرية
8.....	6.I. تهيئة و تشكيل المسحوق
8.....	1.6.I. تهيئة المسحوق
9.....	2.6.I. الاضافات العضوية
9.....	3.6.I. التشكيل
9.....	4.6.I. التلييد
10.....	5.6.I. التحسين و الاتقان
10.....	7.I. دراسة نظرية حول حركية التلييد
10.....	1.7.I. مفهوم التلييد
11.....	2.7.I. مراحل التلييد
12.....	3.7.I. تنشيط التلييد
13.....	8.I. دراسة بعض المواد الخزفية
13.....	1.1.8.I. الكاولان
13.....	1.1.8.I. تعريف الكاولان
13.....	2.1.8.I. بنيتها
14.....	3.1.8.I. خصائص الكاولان

17.....	4.1.8.I.مميزات الكاولان الجيدة.
17.....	2.8.I.كربونات الكالسيوم.
20.....	3.8.I.أكسيد الكالسيوم.
22.....	4.8.I.الأنورثيت.
22.....	5.8.I.الميليت.

الفصل الثاني: عموميات حول المرشحات

24.....	II.مقدمة.
25.....	1.II.عموميات حول المساند و أغشيتها.
25.....	2.II.تعريف الترشيح.
25.....	3.II.تعريف الشريحة(الغشاء).
26.....	4.II.تعريف المساند.
26.....	5.II.تصنيف الشرائح.
26.....	1.5.II.تصنيف الشرائح حسب بنيتها.
26.....	1.1.5.II.الشرائح المتناظرة(المتجانسة).
27.....	2.1.5.II.الشرائح غير المتناظرة.
27.....	3.1.5.II.الشرائح المركبة(محصرة من مواد مختلفة).
28.....	4.1.5.II.الأغشية الليفية المجوفة.
28.....	2.5.II.تصنيف الشرائح حسب الشكل.
28.....	1.2.5.II.الأغشية المستوية.
29.....	2.2.5.II.الشكل الحلزوني.
30.....	3.2.5.II.الشكل الأنبوبي.
30.....	4.2.5.II.نموذج الألياف المجوفة.
32.....	3.5.II.تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل.
32.....	1.3.5.II.الشرائح المسامية.
32.....	1.1.3.5.II.الترشيح الميكروني(Microfiltration).
32.....	2.1.3.5.II.الترشيح الفائق(ultrafiltration).

33.....	3.1.3.5.II	الترشيح النانومتري (nano-filtration)
33.....	2.3.5.II	الشرايح المنعدمة المسامية (التناضح العكسي Osmose inverse)
35.....	6.II	أنماط الترشيح
35.....	1.6.II	الترشيح الجبهي (filtration frontale)
35.....	2.6.II	الترشيح العرضي (filtration tangentielle)
37.....	7.II	الأغشية الخزفية
37.....	8.II	تطبيقات الترشيح بواسطة الشرايح
38.....	9.II	محاسن و مساوئ تقنية الأغشية في الإستخدام المستدام للمياه المعالجة
39.....	1.9.II	المحاسن
38.....	2.9.II	المساوئ
39.....	10.II	بعض طرق تحضير الأغشية و دراستها
39.....	1.10.II	طريقة الاستخراج (البثق)
40.....	2.10.II	طريقة الطرد المركزي
40.....	3.10.II	تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب
41.....	11.II	بعض الخصائص الأساسية والمميزة للمرشحات
41.....	1.11.II	نمط توزيع المسامات
42.....	2.11.II	عتبة القص
43.....	3.11.II	مقاومة الشريحة

الفصل الثالث: المواد الأولية و الطرق التجريبية

45.....	III	مقدمة
45.....	1.III	دراسة المواد الأولية
45.....	1.1.III	الكاولان (DD3)
45.....	1.1.1.III	دراسة مسحوق الكاولان
46.....	2.1.1.III	التحليل الكيميائي للكاولان (DD3)
47.....	3.1.1.III	تحليل الكاولان بواسطة انعراج الأشعة السينية
48.....	4.1.1.III	التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)

49	2.1.III	كربونات الكالسيوم (CaCO ₃)
49	1.2.1.III	دراسة مسحوق الكالسيت
50	2.2.1.III	التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO ₃)
50	3.2.1.III	انعراج الأشعة السينية
51	4.2.1.III	التحليل الحراري التفاضلي (DSG) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم
52	3.1.III	الإضافات
52	2.III	الطرق التجريبية و الطرق المستعملة
52	1.2.III	الأشعة السينية (RX)
53	2.2.III	التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA)
53	3.2.III	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري (FTIR)
54	4.2.III	المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
54	5.2.III	اختبار النفاذية
54	6.2.III	اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط
55	7.2.III	حساب المسامية
56	8.2.III	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
57	9.2.III	جهاز الـ pH متر
57	3.III	الطرق المتبعة في تحضير المساند
58	1.3.III	تحضير مساند على شكل أقراص (les pastilles)
58	2.3.III	تحضير مساند على شكل أنابيب

الفصل الرابع: دراسة النتائج و مناقشتها

62	IV	مقدمة
62	1.IV	النتائج التجريبية
62	2.IV	دراسة تأثير إضافة CaCO ₃ بنسب مختلفة في خصائص عينات الكاولان
63	3.IV	دراسة خصائص الفراغات
63	1.3.IV	نسبها وأبعادها
65	2.3.IV	غطت توزيع الفراغات

68.....	3.3.IV	حساب متوسط القطر بيانيا.
69.....	4.IV	دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على خواص العينات DD3 ذات شكل أقراص.
70.....	1.4.IV	دراسة خصائص الفراغات.
70.....	1.1.4.IV	نسبها و أبعادها.
71.....	2.1.4.IV	نمط توزيع الفراغات.
74.....	5.IV	البنية المجهرية للعينات.
75.....	6.IV	الخصائص الميكانيكية.
77.....	7.IV	التحليل بواسطة الأشعة السينية.
78.....	8.IV	دراسة الشرائح الخاصة بالتقنية الميكرونية (Microfiltration).
78.....	1.8.IV	اختيار الحامل.
79.....	2.8.IV	تقدير متوسط قطر الفراغات.
80.....	3.8.IV	البنية المجهرية.

الصفحة	قائمة الجداول
6	جدول I.1: طاقة الربط لبعض المركبات.
6	جدول I.2: ثابت العزل لبعض المواد الخزفية (عند التردد 1KHz)
7	جدول I.3: درجة حرارة الانصهار لبعض المواد الخزفية
15	جدول I.4: الخصائص الفيزيائية للكاولان .
31	جدول II.1: مقارنة بسيطة بين مختلف أشكال المرشحات
34	جدول II.2: بعض خصائص أنظمة الترشيح
36	جدول II.3: يبين مميزات خصائص هذه الأغشية.
37	جدول II.4: مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الشرائح الرقيقة .
46	جدول III.1: التركيب الكيميائي للكاولان DD3.
50	جدول III.2: التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة $CaCO_3$
63	جدول IV.1: نتائج تأثير سب إضافة $CaCO_3$ لعينات الكولان DD3.
70	جدول IV.2: نتائج تأثير درجة الحرارة في خصائص العينات DD3.
75	جدول IV.3: نتائج درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية.
79	جدول IV.4: حامل ذو شكل أنبوبي محضر بطريقة الاستخراج.
	قائمة الأشكال
	الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات
7	الشكل I.1: تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات.
8	الشكل I.2: تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات.
9	الشكل I.3: قالب مخبري لصنع الأقراص بواسطة الكبس المحوري.
11	الشكل I.4: نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة مربعة قبل وبعد التلييد.
12	الشكل I.5: مختلف مراحل التلييد.
14	الشكل I.6: البنية البلورية للكاولينت .
18	الشكل I.7: بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم.
19	الشكل I.8: تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري عند معالجته في درجة حرارة تفككه.

20	الشكل I.9: تأثير ضغط وتركيز CO_2 في درجة حرارة تفكك $CaCO_3$
21	الشكل I.10: بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم.
	الفصل الثاني : عموميات حول المرشحات
25	الشكل II.1: رسم توضيحي لأنظمة المرشحات الغشائية.
26	الشكل II.2: رسم توضيحي لشريحة.
27	الشكل II.3: مخطط يوضح بنية شرائح متجانسة.
27	الشكل II.4: شريحة ذات بنية غير متناظرة.
28	الشكل II.5: مخطط يوضح بنية طبقة مركبة.
29	الشكل II.6: شكل توضيحي لشريحة مستوية.
29	الشكل II.7: شكل توضيحي لشريحة ذات شكل حلزوني.
31	الشكل II.8: رسم توضيحي لمرشح أنبوبي الشكل.
31	الشكل II.9: نموذج لترشيح يتم من السطح الخارجي إلى الداخلي.
34	الشكل II.10: مبدأ الأسموز والأسموز العكسي.
35	الشكل II.11: أ- نموذج توضيحي لنمط الترشيح الجبهي. ب- تغير التدفق و سمك المادة المترسبة على سطح الطبقة.
36	الشكل II.12: أ- نموذج توضيحي لنمط الترشيح العرضي. ب- تغير التدفق و سمك المادة المترسبة على سطح الطبقة.
39	الشكل II.13: تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.
40	الشكل II.14: أهم مراحل و تقنيات تحضير قطعة خزفية.
41	الشكل II.15: أهم مراحل تحضير شريحة.
42	الشكل II.16: أنواع نمط توزيع المسامات.
43	الشكل II.17: تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجزيئات.
	الفصل الثالث: المواد الأولية والطرق التجريبية
46	الشكل III.1: أ- نمط توزيع أبعاد حبيبات المسحوق قبل عملية الكلسنة. ب- نمط توزيع أبعاد حبيبات المسحوق بعد عملية الكلسنة. ج- صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للبنية المرفولوجية للكاولان DD3.

47	الشكل III.2: التركيب الكيميائي لمسحوق الكاولان.
48	الشكل III.3: طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان.
49	الشكل III.4: التحليل الحراري (TGA+DSC) للكاولان DD3.
50	الشكل III.5: أ- نمط توزيع أبعاد حبيبات مسحوق كربونات الكالسيوم $CaCO_3$. ب- صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للبنية المرفولوجية لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.
51	الشكل III.6: طيف انعراج الأشعة السينية $\lambda k\alpha Cu$ لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).
52	الشكل III.7: التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم المستعملة ($CaCO_3$).
54	الشكل III.8: رسم تخطيطي مبسط يوضح التركيبة المستعملة في اختبار النفاذية.
55	الشكل III.9: رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار الثني.
56	الشكل III.10: خلية جهاز قياس الفراغات الرئبيقي.
57	الشكل III.11: رسم تخطيطي مبسط لجهاز ال PH متر.
60	الشكل III.12: مخطط يوضح المراحل المتبعة في عملية تحضير المساند (les supports).
60	الشكل III.13: جهاز استخراج مرشحات أنبوبية.
	الفصل الرابع: دراسة النتائج ومناقشتها
64	الشكل IV.1: يمثل تغير النسبة الحجمية للفراغات وأبعادها بدلالة تغير نسبة إضافة $CaCO_3$ للعينات DD3 الملبدة عند درجة الحرارة $1300^\circ C$ ولمدة ساعتين.
68	الشكل IV.2: نمط توزيع الفراغات للعينات DD3 المختلفة في نسبة إضافة $CaCO_3$ الملبدة عند درجة الحرارة $1200^\circ C$ ولمدة ساعتين.
69	الشكل IV.3: تغير نسبة حجم الرئبق الممتص مع تغير قطر الفراغات من أجل النسب المختلفة من $CaCO_3$ للعينات DD3.
71	الشكل IV.4: يمثل تغير النسبة الحجمية للفراغات وأبعادها بدلالة تغير درجة الحرارة للعينات DD3 ذات نسبة الإضافة 20% من $CaCO_3$.

73	الشكل 5.IV: تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات وأبعادها في عينات الكاولان + 20% من CaCO_3 .
74	الشكل 6.IV: تغير نسبة حجم الرئبق الممتص من قبل العينات المعالجة عند درجات حرارة المختلفة بدلالة قطر الفراغات.
74	الشكل 7.IV: يمثل منظرا عاما لسطح العينات المعالجة عند 1200°C و 1250°C .
75	الشكل 8.IV: يمثل منظر العينة المعالجة عند 1200°C و 1250°C .
76	الشكل 9.IV: تغير مقاومة الشبي مع تغير درجة الحرارة.
77	الشكل 10.IV: يمثل البنية المجهرية للعينة المعالجة عند 1200°C .
77	الشكل 11.IV: يمثل البنية المجهرية للعينة المعالجة عند 1250°C .
78	الشكل 12.IV: انعراج الأشعة السينية لعينات محضرة من الكاولان DD_3 مضافة لها 20% من الكالسيت CaCO_3 لمعالجتها عند درجة حرارة 1200°C .
79	الشكل 13.IV: منحني توزيع الفراغات للحامل (أ) + الشريحة و الحامل.
81	الشكل 14.IV: صور بالمجهر الالكتروني للعينات المحضرة.

المدخل العام

مدخل عام:

يعد الماء أحد أهم الموارد الطبيعية التي لا غنى عنها للحياة على كوكب الأرض، فهو يشكل نسبة كبيرة من سطح الأرض ويدخل في كل جانب من جوانب الحياة، من الشرب والزراعة إلى الصناعة والطاقة، ومع ذلك يواجه هذا المورد الحيوي تهديدات خطيرة نتيجة لظاهرة تلوث الماء، والتي أصبحت واحدة من أكبر التحديات البيئية التي تواجه البشرية في العصر الحديث.

يشير تلوث الماء إلى إدخال مواد ضارة أو ملوثات مثل المواد الكيميائية، أو الفضلات الصناعية، والمبيدات الحشرية والزيوت والمعادن الثقيلة، والبلاستيك إلى مصادر المياه مثل الأنهار والبحيرات، والمحيطات والمياه الجوفية. ينتج هذا التلوث عن الأنشطة البشرية مثل التخلص غير المسؤول من النفايات وتسرب المواد النفطية والاستخدام المفرط للكيمياويات في الزراعة والصناعة.

تعد المياه النظيفة عنصراً أساسياً لاستمرار الحياة، حيث تعتمد عليها جميع الكائنات الحية لتحقيق احتياجاتها الحيوية اليومية. ومع تزايد الضغوط السكانية والتوسع العمراني والصناعي، أصبح من الضروري البحث عن تقنيات فعالة وآمنة لمعالجة المياه الملوثة وتحويلها إلى مصدر صالح للاستخدام، واحدة من أكثر هذه التقنيات شيوعاً واستخداماً هي معالجة المياه باستخدام المرشحات، التي أثبتت كفاءتها العالية في تنقية المياه وإزالة الشوائب والملوثات.

تعتبر معالجة المياه الملوثة من القضايا البيئية الحيوية التي تحظى باهتمام متزايد عالمياً، نظراً لتأثيرها المباشر على صحة الإنسان، البيئة، والتنمية المستدامة. في ظل تزايد معدلات التلوث الناجم عن الأنشطة الصناعية والزراعية أصبح من الضروري البحث عن حلول مبتكرة وفعالة لتنقية المياه، ومن بين هذه الحلول الواعدة تأتي فكرة تحضير مرشحات باستخدام مواد طبيعية مثل الكاولان وكربونات الكالسيوم، الكاولان المعروف بخصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة، هو طين طبيعي غني بمركبات السيليكات، وتتميز بمسامية عالية تجعله مادة مثالية للاستخدام في الترشيح. من جهة أخرى، تعد كربونات الكالسيوم مادة معدنية وفيرة ومتوفرة بأسعار منخفضة، وتتميز بقدرتها على إزالتها الملوثات الكيميائية والعضوية، مما يجعلها شريكاً مثالياً للكاولان في تطوير مرشحات ذات كفاءة عالية.

إن استخدام المرشحات في عملية معالجة المياه الملوثة يعتبر أحد وسائل الوقاية الصحية لمنع انتشار الأمراض بحيث تزيل هذه المصفيات المواد العالقة والروائح الكريهة والكيمياويات العضوية والمبيدات وغيرها من المواد الضارة المنتشرة في مياه الصرف الصحي والمياه السطحية والجوفية والصناعية وتحسين نوعيتها بواسطة الترشيح دون أي إضافات كيميائية أو بقاء مخلفات جديدة.

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مرشحات مبتكرة تجمع بين الكاولان وكربونات الكالسيوم لتحسين فعالية الترشيح وإزالة الملوثات المختلفة من المياه، بما في ذلك الرواسب، والبكتيريا والملوثات الكيميائية، يتوقع أن تكون هذه

المرشحات ذات تكلفة منخفضة وصديقة للبيئة، مما يجعلها خيارا مثاليا للتطبيق في المناطق التي تعاني من شح في الموارد المائية أو تواجه تحديات اقتصادية.

موضوع البحث الذي قمنا به يتمثل في تحضير المرشحات إنطلاقا من الكاولان وكربونات الكالسيوم المتوفرة بكثرة في بلدنا، حيث يتم استخدام الكاولان صنف (DD3) والتي تم الحصول عليها من مدينة قالم، وكربونات الكالسيوم المتوفرة بكثرة من محجرة بونوار قسنطينة.

وتم تقسيم هذه الدراسة إلى أربعة فصول، حيث سنتطرق في الفصل الأول إلى دراسة عموميات حول الخزفيات و أهم الخصائص التي تتميز بها هذه الخزفيات كالخصائص الميكانيكية و الحرارية الكيميائية... والإشارة إلى طرق تحضيرها أما الفصل الثاني فسنعرضه لدراسة عموميات حول المرشحات وتخصيص دراسة الحوامل والأغشية الخزفية، أما الفصل الثالث لدراسة المواد المستعملة في التجربة و الطرق التجريبية المتبعة إضافة إلى الوسائل المستعملة في تحضير مساند الأغشية الخزفية، والفصل الرابع فهو متعلق بتحليل ومناقشة مختلف النتائج المتحصل عليها من هذه الدراسة.

الفصل الأول: عموميات حول

الخزفيات



-يشتمل هذا الفصل على تعريف الخزفيات و أهم خصائصها و بنيتها و طبيعتها.

- كما يتضمن هذا الفصل أيضا دراسة ظاهرة التليد من خلال دراسة القوى المحركة و الآليات المتكئة فيها.

1.1. مقدمة:

الخزف هو أحد أقدم وأهم الفنون والصناعات التي عرفها الإنسان حيث تعود جذوره إلى العصور القديمة عندما بدأ الانسان في تشكيل الطين وحرقة لصناعة الأواني والأدوات المستخدمة في الحياة اليومية. تطورت صناعة الخزف عبر العصور، متأثرة بالعوامل الجغرافية والثقافية، مما أدى إلى ظهور أنماط وأساليب متنوعة تعكس هوية الشعوب وحضاراتها. تصنع الخزفيات من الطين أو المواد السيراميكية الأخرى، وتحرق في أفران خاصة بدرجات حرارة عالية لتعزيز صلابتها ومتانتها. تتنوع أنواع الخزف بين الفخار والخزف الحجري، والخزف الصيني، و كل نوع يتميز بخصائصه الفيزيائية والجمالية. لم تقتصر أهمية الخزف على الجوانب الفنية والجمالية فقط بل امتدت لتشمل مجالات أخرى مثل الهندسة، الطب والالكترونيات، حيث يستخدم الخزف في تصنيع العوازل الكهربائية وأدوات الجراحة. في العصر الحديث شهدت صناعة الخزف تطورات كبيرة بفضل التكنولوجيا حيث أصبحت تستخدم تقنيات متقدمة مثل الطباعة ثلاثية الأبعاد، مما أتاح إمكانيات جديدة للإبداع والتصميم. ومع ذلك، لا يزال الخزف التقليدي يحتفظ بمكانته كتراث ثقافي وفني يعكس تاريخ وحضارة الشعوب.

2.1. تعريف الخزفيات:

هي مواد مصنعة غير معدنية و غير عضوية يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية [1] وأهم ميزة تمتاز بها هي الخاصية البلاستيكية أي أنها قابلة للتشكيل [2]، أما بنية الخزفيات فهي جد متعددة، أبسطها احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي، و أعقدها على شكل مركب مكون من تجاور عدة أطوار غير متلائمة، تتشكل الخزفيات عموما عن طريق المعالجة الحرارية التي تؤدي إلى تحسين بعض خصائصها [2].

3.1. أنواع الخزفيات:

من الناحية الصناعية يمكن تصنيف الخزفيات إلى قسمين:

1.3.1. الخزف التقليدي (traditional ceramics): يتمثل في المنتجات السيراميكية المحتوية

على الأطين (Clays) بحيث تكون نسبة الاطين فيها من 20% الى 100% و يصطلح عليه أحيانا بالمصطلحات التالية:

- ❖ **الفخار:** مصطلح عام لكل الخزفيات المتكونة من الأطين والتي لا تستخدم للأغراض التركيبية والتقنية الحرارية.
- ❖ **الأواني الخزفية:** تشمل القطع الخزفية المزججة (Gaze)، أو غير المزججة (المسامية) المصنعة أساسا من الطين، وتتضمن القطع الفنية أدوات المطبخ أدوات الأفران، أدوات المائدة والبلاط.

- ❖ **الخزف الحجري:** يشمل القطع الخزفية المزججة (Vitreous) أو القريبة من حالة التزجيج (Semivitreous) وتصنع من الطين الناري غير الحراري أو من الطين وبعض المواد المساعدة للصهر (Fluxes) والسيليكات بحيث تصبح المواد المحروقة ذات خصائص تشبه الحالة الأولى. هذا النوع يستعمل في صناعة القطع الفنية والأدوات الكيميائية، لوازم المطبخ، أنابيب الصرف، أدوات المائدة والبلاط.
- ❖ **الخزف الصيني:** يتمثل في القطع الخزفية ذات اللون الأبيض أو العاجي أو الرمادي الفاتح ما بعد الحرق. تشمل المواد الخزفية المتزججة والتي تكون فيها إمتصاصية السوائل بعد الحرق صفراً أو قليلة جداً، ولا تستخدم في تطبيقات السيراميك التقني، لكن تستخدم في القطع الفنية، الأفران، السلع الصحية وأدوات المائدة.
- ❖ **البورسيلين:** هي الخزفيات المزججة، والغير مزججة المتكونة من الطين الصيني ورمل الكوارتز والفلدسبار (Feldspar). يستخدم البورسيلين في أغراض تقنية عديدة مثل صناعة كرات المطحنة ذات الكرات (Ball mill)، وحاوية المطحنة، والعوازل الكهربائية و صناعة القطع المقاومة للمحاليل الكيميائية [3]. بالإضافة إلى التطبيقات التقليدية الأخرى.

2.3.I الخزف الهندسي (Engineering Ceramics):

تعتبر الخزفيات التقليدية هشة بسبب إحتوائها على مسامات (Pores) وشقوق (cracks) وزيادة على هذا عامل مرونتها ضعيف بسبب نسبة الأطوار الزجاجية (Glassy phases)، لكن الخزف الهندسي يختلف عن الخزف التقليدي من ناحية الكثافة التامة مع القليل من الشقوق ومعامل مرونة مرتفع. في بعض الأحيان يطلق مصطلح الخزف (السيراميك المتطور) (advanced ceramics) على المنتجات الخزفية المستخدمة في التطبيقات المهمة مثل الكهربائية، المغناطيسية الضوئية، الكيميائية الحرارية الميكانيكية البيولوجية والنووية [3]. مثل الألماس (C) و كربون التيتان (TiC) و كربون السليسيوم (SiC) والألومين (Al₂O₃) والكوارتز (SiO₂)....

4.I طبيعة الخزفيات:

الخزف والمواد المرتبطة به يشمل نطاق واسع من المعادن، لأن السيراميك أقل تعقيدا من الهياكل المعدنية ولهذا جرت العادة على تحديد السيراميك ووصفه بأنه صلب، إلا أن معظم السيراميك يتألف من اثنين أو أكثر من العناصر. هذا ما يسمى مركب وعلى سبيل المثال الألومينا (Al₂O₃) وهو مركب يتكون من ذرات الألمنيوم والأكسجين.

الروابط الكيميائية الأكثر شيوعا في مواد السيراميك هي الرابطة التساهمية والأيونية. ذات طبيعة مشتركة وهي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة. يوضح الجدول (1-I) طاقة الربط لبعض المركبات، حيث تلعب الروابط دورا كبيرا في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية [4]، مثل الصلابة العالية وقوة الضغط العالي والحمول الكيميائي واللدونة. هذا الترابط القوي يؤثر أيضا على الخواص الكهربائية والحرارية. فمعظم الخزفيات تمتاز بسوء توصيل الكهرباء والحرارة ولهذا تعتبر عازلة كهربائيا (الجدول 2-I). كما تلعب الأكاسيد المكونة للسيراميك دورا أساسيا في ارتفاع درجة انصهارها مثل ألماس وكربيد السيليكون (الجدول 3-I).

الرابطة	C-Si	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (ev)	3.8	2.30	4,60	4.55	3.60

الجدول (1-I): طاقة الربط لبعض المركبات [5].

المركب	ثابت العزل
NaCl	5.9
LiF	9.0
Mica	2.5-7.3
MgO	9.6
ZrO ₂	8.8
ZrO ₂	8.8
الميليت	17-15
الكوردريت	5.4-4.5
البورسلان	6-0

الجدول (2-I) ثابت العزل لبعض المواد الخزفية (عند التردد 1KHz) [6].

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SiO ₂
درجة الانصهار	2070	2640	2625	2950	1700

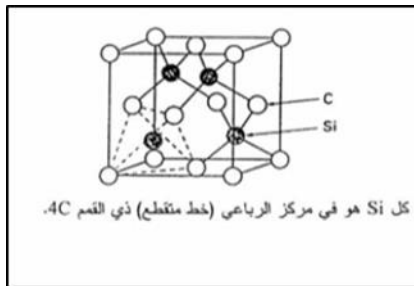
الجدول (I-3): درجة حرارة الانصهار لبعض المواد الخزفية [7].

كما تلعب أيونات المعادن الإنتقالية دورا كبيرا في إعطاء الألوان للخزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من Cr₂O₃ [7].

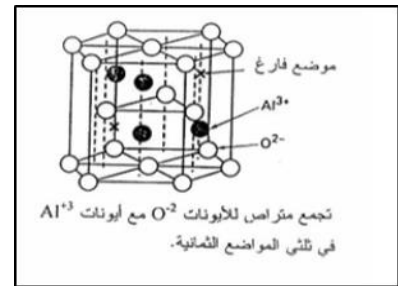
5.I. البنية المجهرية:

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات من تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموما 1/100 من المليمتر وذات اتجاهات مختلفة، ويفصل بين هذه الحبيبات طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [8]. بالإضافة إلى ذلك تكاد لا تخلو معظم الخزفيات من المسامات الموزعة في كامل حجم المادة (الشكل I-2 أ)). تتعلق البنية المجهرية بنقاوة المادة الأولية المستخدمة وبطرق التحضير، إذ أن البعد الحبيبي والبنية البلورية للحدود الحبيبية (في حالة بلورية أو زجاجية) وتركيز الفراغات (الشكل I-2 ب)) لها تأثير كبير في التصرف أو السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد [8].

تتعلق خصائص المواد الخزفية بشكل واضح بتوزيع الأطوار (بلوري، زجاجي، فراغات) في حجم المادة الخزفية وشكلها، حيث أنه على سبيل المثال يكفي أن يكون هناك 10% من حجم الفراغات في مادة خزفية شفافة لتصبح غير شفافة [9].



-ب-

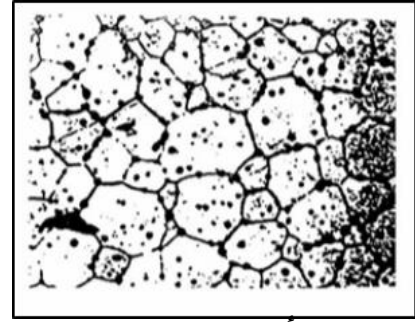
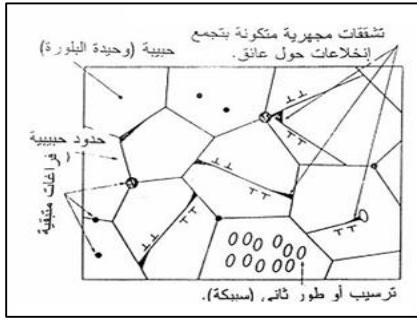


-أ-

الشكل (I-1): تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [4]

أ- البنية البلورية للألومين.

ب- البنية الرباعية لكربيد السيليسيوم.



الشكل (I-2): تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات.

أ- بيان توزيع الفراغات .

ب- تأثير البنية المجهرية: تكوين الثققات المجهرية بتجمع الاخلاعات حول عائق (الحدود الحبيبية).

6.I. تهيئة و تشكيل المواد الخزفية:

يجب معرفة أهم الخصائص التي تميز المواد الخزفية لتتمكن من تهيئتها وتشكيلها، فقد نجدها صلدة غير قابلة للتشكيل أو هشّة سريعة الانكسار أو حرارية لا تنصهر إلا عند درجات حرارة عالية. وبالأخذ بعين الاعتبار كل هذه الخصائص فإن التعامل مع الخزفيات يتم تحت شروط وعبر مراحل جد خاصة. تستعمل معظم الخزفيات على شكل مساحيق وذلك لصعوبة أو استحالة التعامل معها عند درجات حرارة انصهارها العالية مما يعني استبعاد طريقة الصب والتشكيل [8.10].

ونميز طريقتين لتحضير المسحوق [11]:

➤ التحضير الجاف: الكلسنة والسحق الميكانيكي.

➤ التحضير الرطب: عن طريق الترسيب انطلاقاً من محلول أو ذوبان الأملاح أو طريقة Sol-Gel.

ونبين فيما يلي أهم مراحل تحضير الخزفيات بصفة عامة:

1.6.I. تهيئة المسحوق:

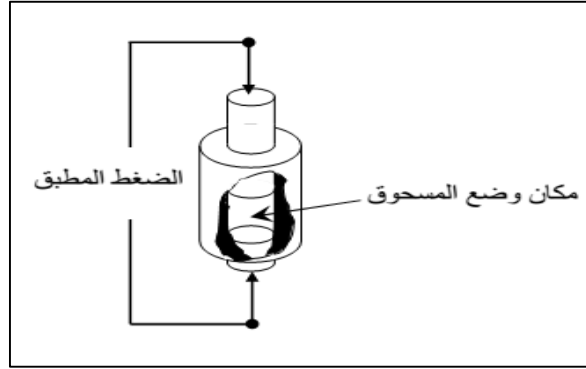
تعتبر تهيئة المسحوق من أهم المراحل لتنشيط التليد، وهذا نظراً لإعتبارها أول مرحلة يتحدد فيها أبعاد وشكل الحبيبات (حبيبات المسحوق) حيث أن صغر حجم الحبيبات يخلق مساحات تلامس كبيرة بين الحبيبات مما يؤدي إلى رفع فعالية التليد و إنخفاض درجة الحرارة [8].

2.6.I. الإضافات العضوية:

يكون من الضروري في بعض الأحيان إضافة مواد عضوية، لأن هناك مواد تساعد على ربط الجزيئات ببعضها البعض وتسمى بالمواد الرابطة، وتوجد أيضا مواد ملدنة تعمل على حماية العينات من التشقق أثناء المعالجة الحرارية [13]. فهذه الإضافات يجب التخلص منها خلال عملية التلييد وذلك قبل انغلاق المسامات لتجنب زيادة ضغط الغازات داخل الفجوات والتي تؤدي إلى حدوث بعض العيوب، كما أن لهذه الإضافات نسب محددة لا يمكن تجاوزها.

3.6.I. التشكيل:

يقصد بالتشكيل إعطاء المواد الأولية شكلا معينا يتناسب والهدف منها، ومن بين طرق التشكيل نذكر: تقنية الكبس المحوري، وفيها يتم تشكيل القطعة الخزفية باستخدام آلة كبس، حيث يطبق على المسحوق الموجود داخل قالب خاص ضغطا مناسباً يسمح بتشكيله (الشكل I-3). إن الإحتكاكات بين الحبيبات الناتجة عن الضغط المطبق تولد إرتفاعا محليا في درجة الحرارة، مما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات حيث نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بنقلها للفرن [12].



الشكل (I-3): قالب مخبري لصنع الأقراص بواسطة الكبس المحوري.

4.6.I. التلييد:

يعتبر التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات حيث تتحول فيها العينات المشكولة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة وصلدة.

➤ التليد الطبيعي: يعتبر التقنية الأكثر استعمالاً، ويتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكّلة وتلعب الإضافات فيه دوراً كبيراً في غالب الأحيان حيث تساعد على تنشيط التليد والحد من النمو المفرط للحبيبات [4].

➤ التليد تحت الضغط: يتم في هذه التقنية التشكيل والتسخين في آن واحد، وتعطي هذه الطريقة في بعض الأحيان تليداً كلياً للقطع الخزفية [4].

➤ التليد التفاعلي: في هذه التقنية تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التليد، ويحدث التفاعل عادة بين مكونات الخليط، أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [14].

5.6.I. التحسين و الاتقان:

تتم هذه العملية بعد التليد بحيث تتحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية، ويصبح من غير الممكن تغيير شكلها لكن يمكن تحسين سطحها مثلاً وهذا باستعمال أدوات مناسبة [14].

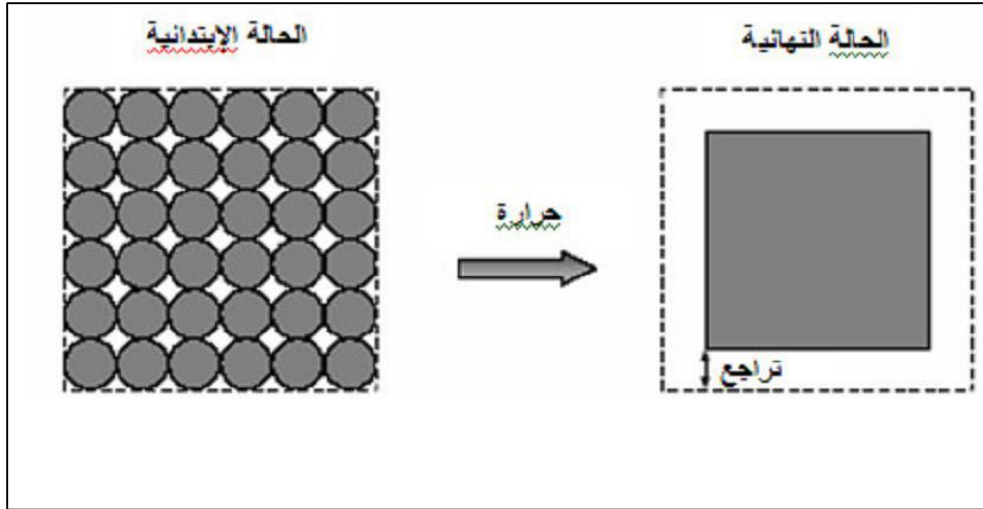
7.I. دراسة نظرية حول حركية التليد:

1.7.I. مفهوم التليد:

إن التليد هو آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، كما أنه ظاهرة معقدة يصعب إيجاد تعريف دقيق لها، ولكن يمكن القول بأن التليد عبارة عن عملية معالجة حرارية تعمل أساساً على إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية وتطوير نظام الحبيبات الفردية إلى حالة تكثيف مثالية. تكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية [16.15].

نأخذ في الحالة البسيطة: نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة مربعة أين التوتر السطحي صلب/ صلب أقل من توتر السطح صلب/غاز.

في الحالة الابتدائية، مساحات الحدود الحبيبية (صلب/ صلب) صغيرة جداً بينما السطوح (صلب/ غاز) فهي معتبرة (الشكل I-4).



الشكل (I-4): نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة مربعة قبل وبعد التلييد.

يمكن للمادة أن تنتقل بفعل الحرارة. حجم الحدود الحبيبية صلب/صلب يرتفع والسطوح صلب/غاز تنخفض. إن النقص في الطاقة الناتج عن انخفاض السطوح صلب/غاز هو أكبر من الزيادة في الطاقة صلب/صلب، أي أن طاقة السطح الكتلية E تنخفض.

نحصل على الحالة النهائية مستقرة عندما تكون طاقة السطوح أصغر ما يمكن (في حجم ثابت) [18,17].

I.2.7. مراحل التلييد:

تمر عملية التلييد عادة عبر ثلاثة مراحل [19,20]. وهي المرحلة الابتدائية، الوسطية، النهائية، وذلك بناء على التحولات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية لمجموع الحبيبات إلى بنية متعددة البلورات ذات كثافة عالية [16].

➤ المرحلة الابتدائية (تشكل العنق):

خلال هذه المرحلة يتم التحام جزئي للحبيبات المتلاصقة، حيث يبدأ تشكل الأعناق ونموها، أما الحبيبات الغير متلامسة فتشكل بينها الحدود الحبيبية، كما أنه خلال هذه المرحلة عندما تتناول الأعناق وتنتشر فوق بعضها البعض وهذا يوافق تقلصا بحوالي 5% من الحجم الكلي.

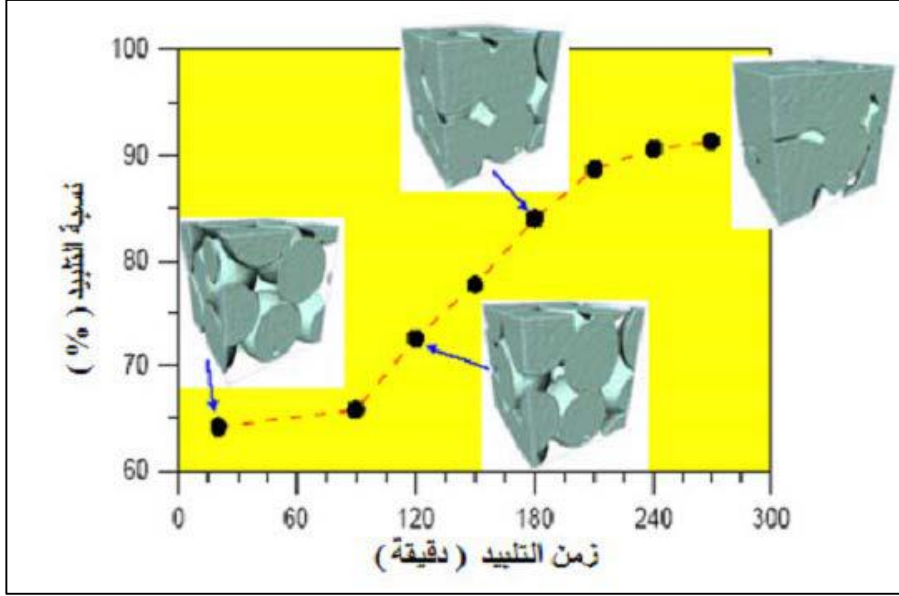
➤ المرحلة الوسطية (التكثيف ونمو الحبيبات):

خلال هذه المرحلة تبدأ الحبيبات في النمو وتتميز أيضا بظهور بنية جديدة مكونة من حبيبات وفراغات مفتوحة تميل لأخذ أشكال أسطوانية.

إن هذه المرحلة ذات أهمية كبرى في مراقبة تطور البنى الدقيقة للخزفيات، حيث أن أعلى نسبة من التكثيف تكون خلال هذه المرحلة.

➤ المرحلة النهائية (تشكل المسامات المغلقة):

تتشكل مسامات مغلقة ذات أشكال كروية تقريبا، حيث أن هذه الفراغات (مسامات) تبقى معزولة داخل الحبيبات وذلك نتيجة للنمو الحبيبي، كما أن التكتيف يتم ببطء، وهنا يمكن القول بأن التليد قد وصل إلى نهايته.



الشكل (I-5): مختلف مراحل التليد.

3.7.I. تنشيط التليد:

نقصد بتنشيط التليد تسريع وزيادة تكتيف المادة الملبدة، وذلك إما بخفض مدته عند درجة حرارته نفسها، ويمكن تحقيق ذلك بطرق عديدة من أهمها [21].

➤ زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات وذلك بواسطة السحق الجيد للمادة وكذا استعمال ضغط كافي مما يسمح بالالتصاق الجيد للعينات.

➤ استعمال الإضافات وذلك لتشكيل طور سائل في درجة حرارة منخفضة لأن وجود هذا الطور يسهل عملية تكتيف المادة. زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات عن طريق تطبيق ضغط خارجي عند درجات الحرارة المرتفعة.

➤ استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي متعدد، أين تقوم الحبيبات الصغيرة بملا الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة والزيادة من مساحة سطوح التلامس.

ويعتبر الشكل الكروي للحبيبات هو الشكل الذي يوافق فعالية أكثر للتليد، فهي تشكل عند بداية التليد مناطق بين الحبيبات شديدة التقعر إضافة إلى إنتظام توزيع الفراغات على كامل العينة.

8.I. دراسة بعض المواد الخزفية:**1.8.I. الكاولان:**

تعتبر المعادن الطينية و من بينها الكاولان (التي تمتاز بخصائصها الكيميائية و الفيزيائية المميزة) من أهم المواد المستعملة في صناعة الخزفيات التقليدية والحديثة نظرا لتطبيقاتها الكثيرة نذكر منها: صناعة الخزفيات وصناعة الورق و العوازل والاسمنت [22]... الخ.

1.1.8.I. تعريف الكاولان:

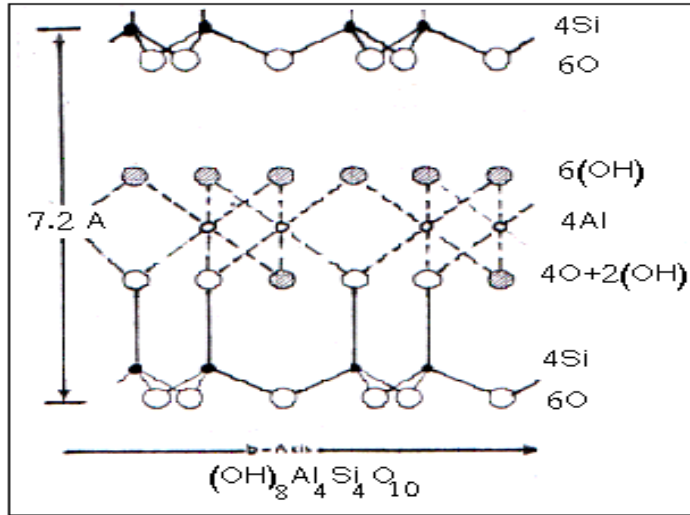
إن أصل كلمة كاولان هو إسم مدينة صينية، أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، وهي أساس الخزف الصيني (البورسلان) [23]. وتعتبر أكثر المواد الأولية إنتشارا في العالم، وتأخذ اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب إحتوائها على شوائب أو مواد عضوية.

الصيغة الكيميائية للكاولان هي كما يلي: $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ [24،25] و هذا بنسب وزنية تقدر بحوالي 39.53% من Al_2O_3 و 46.50% من SiO_2 و 13.95% من H_2O و كتلة مولية تقدر بحوالي 258g كما تقدر كتلتها الحجمية $2.6g/cm^3$.

تختلف هذه النسب باختلاف درجة النقاوة حيث نجد أن الكاولان الجيدة تحتوي على نسبة تقدر بحوالي 45.50% من Al_2O_3 لكنها نادرة الوجود في الطبيعة و ذلك لاحتوائها على شوائب مثل: MnO و K_2O و Na_2O و MgO و Fe_2O_3 بالإضافة إلى المواد العضوية. ومن أهم العناصر التي تنتمي إلى عائلة الكاولان أو تشابهها هي الديكيت والناكرت والميتاهالوزايت والتي لها نفس الصيغة الكيميائية $(Al_2Si_3O_5(OH)_4)$ والهالوزايت الذي صيغته الكيميائية هي $Al_2Si_3O_5(OH)_4H_2O$ [26].

2.1.8.I. بنيتها:

تتكون الكاولان بصفة عامة من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، حيث تتوضع فوق بعضها البعض، أبعادها تتغير ما بين $0.3-10\mu m$ بالنسبة للقطر ومن $0.05-2\mu m$ بالنسبة للسمك [27،28]. تتكون الصفائح عن طريق تجمع طبقات ثمانية الوجوه لعنصر Al الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السيليكون [29]، حيث تحتل رؤوس الثمانيات غير المرتبطة برباعي وجوه السيليكون بأيونات الهيدروكسيد (OH^-)، كما يمكن أن تتبلور الكاولان بصفة عامة في نظام ثلاثي الميل، و الشكل (I-6) يوضح ذلك:



الشكل (6-I): البنية البلورية للكاولينت [26].

3.1.8.I. خصائص الكاولان:

1. الخصائص الكيميائية:

يتكون الكاولان أساسا من الكاولينت المتبلور بصفة جيدة إضافة الى نسبة مهملة من الشوائب من بينها:

➤ الشوائب الكاشطة: بالنسبة للكاولينت الرسوبي، تتمثل هذه الشوائب أساسا في الكوارتز حيث يعمل

على زيادة كشط الكاولان [29].

➤ الشوائب الطينية: وهي نوع المونتموريلونيت والإليت والميكا. وتؤثر هذه الشوائب بصفة سلبية على

الخصائص الريولوجية للمزيج المائي المعلق ذي التركيز العالي من الكاولان [30].

➤ الشوائب الملونة: وتتمثل أساسا في:

أ- أكسيد الحديد:

في العموم، يوجد على الشكل Fe₂O₃ ويلون الكاولان بالأصفر المائل للحمرة. ويتم التخلص منه بطرق

مختلفة، طرق كيميائية، طرق الفصل بالطفو [24،31] أو بطرق فيزيائية (العزل المغناطيسي الرطب).

وهذه الطريقة الأخيرة صالحة عندما يوجد أكسيد الحديد في الكاولان على شكل جزيئات بارامغناطيسية

معزولة، الأمر الذي يتطلب حقلًا مغناطيسيا عالي الشدة يصل الى حدود 2000Gauss [24].

ب-أكسيد التيتان:

وهي عبارة عن مواد حاملة للتيتان (الأناطاز، الروتيل، اللوكوسين، الالمينيت) تلون الكاولان بالرمادي المائل للاصفرار. تكون هذه المواد حرة في الكاولان الشيء الذي يسهل التخلص منها بطرق فيزيائية وكيميائية [24]. يوجد أنواع متعددة من الروابط في الكاولان، تساهمية، مما يميز بخاصية العزل وتتمكن من استعماله في المواد الصلبة العازلة [32،24].

2. الخصائص الفيزيائية:

يوضح الجدول (4-I) الخصائص الفيزيائية للكاولان.

الخاصية	القيمة
الكثافة (g/cm ³)	2-2.26
نسبة امتصاص الماء (%)	10-20
معامل التمدد الحراري °C (20-700)	(5.0-7.0)*10 ⁻⁶
الناقلية الحرارية (cal/cm s °C)	0.0005-0.004
مقاومة الشد (Kg/cm ²)	50-210
مقاومة الانضغاط (Kg/cm ²)	1050-4220
مقاومة الثني (Kg/cm ²)	210-250
مقاومة الصدم من أجل قضيب قطره 1.27CM	2.55-3.75
معامل التمدد (Kg/cm ²)	(0.14-0.35)*10 ⁻⁶
مقاومة الاجهادات الحرارية	جيدة
العزل الكهربائي من أجل عينة سمكها 6.35mm(kv/mm)	16-40
مقاومية عند درجة حرارة الغرفة (Kv/cm ³)	1012-1014
درجة الحرارة التي عندها المقاومة (kv/cm ³) 106	400-700
ثابت العزل	4.5-6,5
معامل الاستطاعة من أجل 1MHz	0.0003-0.010

الجدول (4-I): الخصائص الفيزيائية للكاولان [33].

3- الخصائص الحرارية:

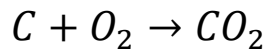
خلال المعالجة الحرارية، تطراً على الكاولان تغيرات في البنية واللون، وهذه التغيرات هي:

✓ فقدان الماء:

في الغالب يحتوي الطين والكاولان على نسب تتراوح ما بين 1 إلى 3% من الماء الزبوليتي الذي يبدأ في التبخر عند التسخين ما بين 100 و 200°C.

✓ الأكسدة:

تتحلل المواد العضوية ما بين 300 و 400°C فيتأكسد الكربون معطياً ثاني أكسيد الكربون

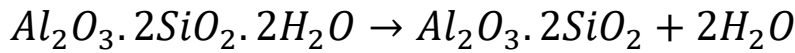


وهو تفاعل ناشر للحرارة. كما تتأكسد الكبريتات ما بين 380 و 800°C مع انبعاث غاز CO₂.

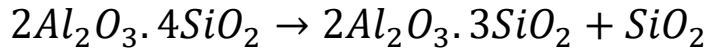
✓ التحلل:

يبدأ تجفيف الطين والكاولان (فقدان الماء الكيميائي و الذي يدخل في التركيب الكيميائي للكاولان)

ما بين 480 و 700°C معطياً الميتاكااولان حسب التفاعل الآتي:



عند 980°C يتحلل الميتاكااولان إلى γAl_2O_3 (السبينال) والسيليس حسب التفاعل التالي:



ما بين 1100 و 1200°C يتحول الكوارتز إلى كريستوباليت و يتفاعل السيليس مع γAl_2O_3 معطياً

الميليت $[35,34,28]3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$.

❖ الهيدرات: تتحلل الهيدرات ما بين 100 و 1000°C معطية H₂O.

❖ الكربونات: تتحلل الكربونات ما بين 400 و 1000°C مع انبعاث CO₂.

❖ الكبريتات: تتحلل الكبريتات ما بين 1000 و 1200°C مع انبعاث غاز SO₂.

-تحول الكوارتز: عند تسخين، يطرأ على السيليس تغيرات متعددة الأشكال [36]:

- تحت 572°C يوجد الطور α .

- بين 573 و 867°C يوجد الطور β .

- بين 867 و 1470°C يوجد التريديميت.

- بين 1470 و 1710°C يوجد الكريستوباليت.

- فوق 1710°C يوجد الطور السائل.

I.1.8.4. مميزات الكاولان الجيد:

- من أجل الاستعمالات في الأدوات الصحية كالمغاسل والحمامات، يعتمد في اختيار كاولان جيد على معايير نموذجية [30] والمميزات التقنية هي:
- ✓ نسبة الكاولينت أكبر من 75%.
 - ✓ نسبة المواد الطينية (الليت، المونتموريلونيت) أقل من 1%.
 - ✓ لا تتجاوز نسبة الكوارتز 4%.
 - ✓ المحتوى من الأكاسيد الملونة ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$) أقل من 1%.
 - ✓ المقاومة الميكانيكية أكبر أو تساوي 8kg/cm^2 .
 - ✓ من أجل تركيز صب ما بين 65% و 70% وزنا من الكاولان الجاف، تقدر اللزوجة الظاهرية ب: $0.5\text{pas}(500\text{cp})$ مع إضافة ما بين 0.5 و 0.55% وزنا من سيليكات الصوديوم.

I.2.8.2. كربونات الكالسيوم:

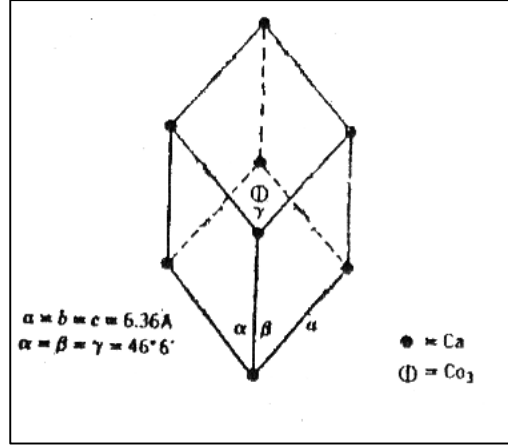
تتواجد كربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم منها الجزائر، وهي تأخذ اللون الأبيض في حالة نقاوتها صيغتها الكيميائية CaCO_3 وكتلتها المولية تقدر بحوالي ($M=1\text{g/mol}$)، كتلتها الحجمية النظرية حوالي 2.71g/cm^3 [37]. إن درجة نقاوة CaCO_3 الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل درجة نقاوة CaCO_3 الطبيعية إلى أكثر من 98%.

أما النسبة المتبقية أي 2% فهي عموما عبارة عن أكسيد مثل Al_2O_3 و Fe_2O_3 و SiO_2 [37،38]. كما يمكن أن تحتوي كذلك على شوائب ككربونات المغنيزيوم (MgCO_3)، حيث أن هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم أو على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [38].

أ- خصائصها الفيزيائية:

يُبين الكشف بواسطة إنعراج الأشعة السينية أن بنية الكلس الحجري CaCO_3 هي سداسي موشوري (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف) [38،15]. حيث تتوزع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح وجزيئات CO_3 بمركزه كما يبينه الشكل (I-7).

كربونات الكالسيوم في وجودها الطبيعي لا تكون كثافتها تساوي إلى الكثافة النظرية، نظرا لتواجد الفراغات بين الحبيبات وداخلها وهذا نتيجة تكوينها الأولي. تختلف نسبة هذه الفراغات باختلاف مناطق تواجدتها وهي عادة لا تتجاوز 20% ولا تقل عن 0,3% من الحجم الكلي [38,37].



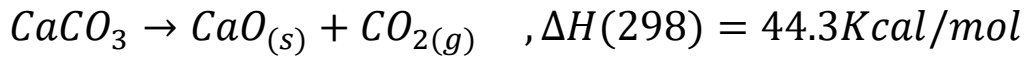
الشكل (7-I): بنية الخلية الأولية لكربونات الكالسيوم [38].

ب- خصائصها الميكانيكية:

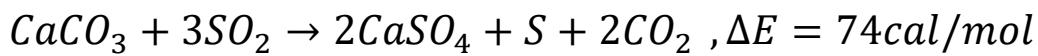
تمتاز كربونات الكالسيوم مركبا بخصائص ميكانيكية جيدة، حيث تقدر صلابتها ما بين 80 و 190 M.N/m² [39] معامل تمددها ضئيل جدا إذ يقدر بحوالي $5.10^{-6} \text{ m}^{\circ} \text{C}$ [39] أما فيما يخص معامل يونغ فيتراوح ما بين $2.2.10^4$ و $8.48.10^4 \text{ N/m}^2$ [40].

ج- خصائصها الكيميائية:

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا، لذا يستعمل المجال الفيزيائي أكثر، من أهم خواصها، تفككها بارتفاع درجة الحرارة، لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [41].



تتفاعل كربونات الكالسيوم بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي غاز ثنائي أكسيد الكربون (CO₂) زائد انتشار حراري ، وتتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا ($T \geq 95^{\circ} \text{C}$) فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس وذلك وفق المعادلة التالية [38].



د-الكلسنة:

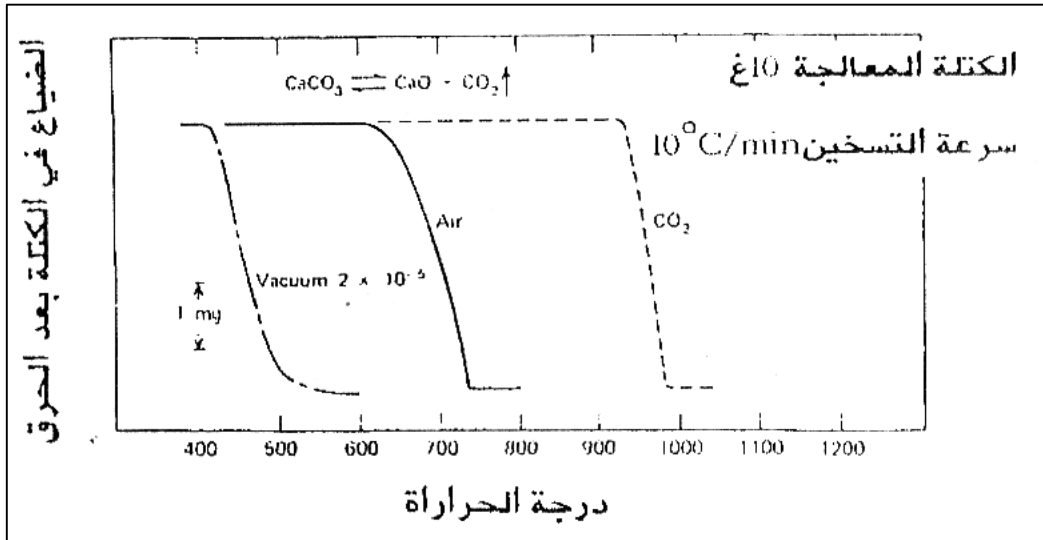
عند تسخين الكلس الحجري (CaCO_3) الى درجات حرارة ملائمة و لزمن كاف يتفكك الى غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 والكلس CaO ، فلكل 1kg من الكربونات نحتاج الى طاقة قدرها 1.7MJ عند درجة الحرارة $T(c)=900^\circ\text{C}$ [42].

ان درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك مرتبط بعدة عوامل، منها خاصة الوسط المحيط بالمادة المعالجة (CaCO_3). حيث أنه كلما قل ضغط CO_2 في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك $T(c)$ اللازمة لذلك أقل. فالوسط الذي يحتوي على 100% من CO_2 و ضغط يساوي إلى الضغط الجوي فإن درجة حرارة التفكك تقدر بحوالي $T(c)=990^\circ\text{C}$ ، و درجة التفكك في الهواء هي

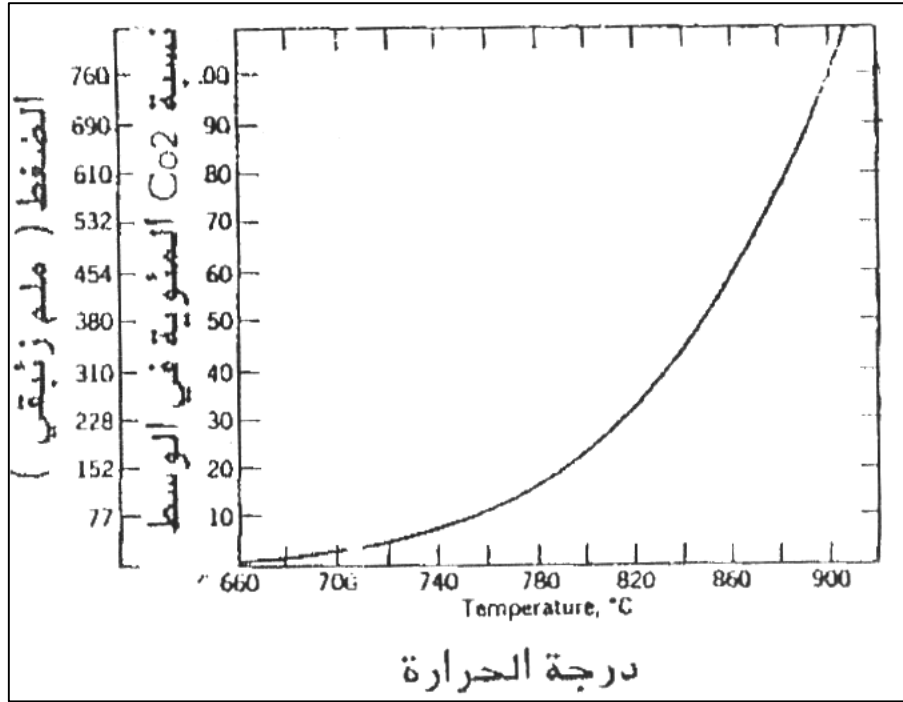
$T(c) = 700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا مثلا عند $P=2.10^{-5}$ فإن درجة حرارة التفكك تنخفض الى $T(c)\leq 500^\circ\text{C}$ [43].

يبين الشكلان (9-I و 8-I) تغير $T(c)$ بدلالة الوسط المحيط بالكربونات وتأثير ضغط غاز CO_2 في درجة حرارة الكلسنة على الترتيب.

يمكن أن نجد من بين العوامل المؤثرة في درجة حرارة الكلسنة، الكثافة الابتدائية لكربونات وأبعاد حبيباتها الأولية، حيث وجد أنه كلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم لتفككها عند درجة حرارة ثابتة.



الشكل (8-I): تأثير نوع الوسط المحيط بالكلس الحجري عند معالجته في درجة حرارة تفككه [44].



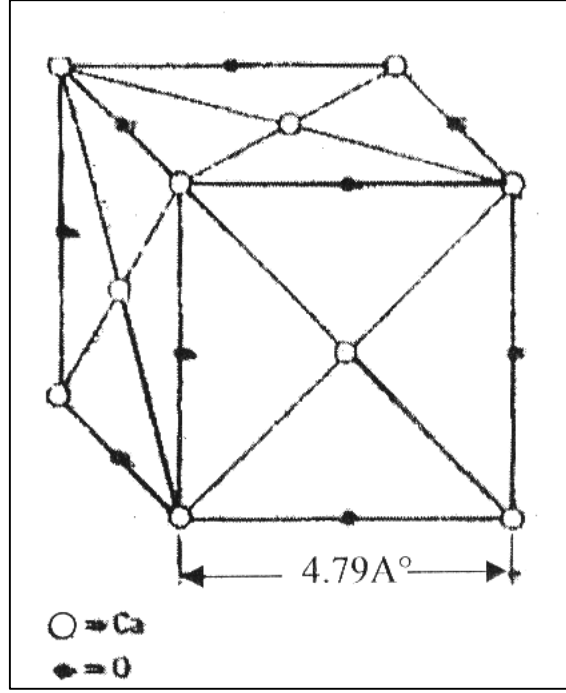
الشكل (9-I): تأثير ضغط وتركيز CO_2 في درجة حرارة تفكك $CaCO_3$ [38].

3.8.I أكسيد الكالسيوم:

هو عبارة عن مسحوق أبيض يستخلص بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). يدخل في صناعة الإسمنت كمادة أساسية [38]. وكذا في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه [46,45] والنحاس والذهب [43]، كما يستعمل أيضا في تصفية الحديد، حيث يضاف إلى خام الحديد المصهور ليتفاعل مع أكسيد السيليسيوم [37]، إضافة إلى أنه مادة حرارية مهمة جدا في كثير من التطبيقات الصناعية [46,45]. يعتبر الكلس (CaO) مادة غير مستقرة كيميائيا، حيث أنه يتفاعل مع الماء بسهولة ليعطي ماءات الكالسيوم، حيث أن هذه الأخيرة تكون أشد بياضا من الكلس [38].

أ- بنيته:

إن بلورة الكلس عبارة عن شبكتين مكعبتين مركزي الوجوه متداخلتين (الشكل I-10)، إحداهما للكالسيوم والأخرى للأكسجين، يضم كل ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC). المسافة بين كل ذرتين من نفس النوع تساوي $a = 4.81 \text{ \AA}$ [38].



الشكل (10-I): بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [47].

ب- خواصه الميكانيكية:

تتراوح قساوته ما بين 2 و3 على سلم موهس، معامل تمدده ضئيل جدا بحيث يقدر بحوالي:

$$1.38 \cdot 10^{-7} \text{m}/^{\circ}\text{C}$$

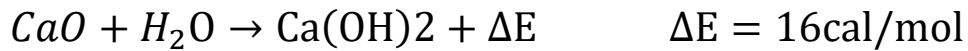
وهذا لدرجات الحرارة المحصورة من $T=0^{\circ}\text{C}$ إلى $T=1700^{\circ}\text{C}$ [41]. درجة انصهارها عالية جدا

$$[47] T(f) = 2625^{\circ}\text{C}$$

ج- خواصه الكيميائية:

إن أهم خاصية يمتاز بها أوكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، فعند إضافة الماء له فإنه يعطي ماءات الكالسيوم

وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة التالية:



يكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة

منه، بنيته سداسية بالإضافة إلى تفاعله مع الأحماض قوية كانت أم ضعيفة.

4.8.I. الأنورثيت:**أ- تعريف:**

هو مركب فلديسباتي مكون من سيليكات الألمنيوم والكالسيوم $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$ [41]. ويمكن أن يتبلور في نظام سداسي أو ثلاثي الميل للجلملة الثلاثية $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$ ، ويكون محددًا بخمس نقاط تحول أو تكتيكي أين تتغير درجة الحرارة ما بين $1170^\circ C$ و $1512^\circ C$.

ب- التركيب الكيميائي والبنية البلورية:

الصيغة الكيميائية للأنورثيت $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ و هذا يوافق النسب الوزنية التالية:

20.16% من CaO و 36.65% من Al_2O_3 و 49.13% من SiO_2 .

ويمكن أن يتبلور في نظام شبه سداسي أو ثلاثي الميل، وتبين وجود نوعان فلديسباتان $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO$ لكل منها ثابت الشبكة c يساوي $14^\circ A$ الأول ذات خلية بسيطة، و الأخر ذو خلية ممركرة الجسم لها نفس الأبعاد تقريبا [48].

$$a=8.177^\circ A$$

$$b=12.877^\circ A$$

$$c=14.167^\circ A$$

$$\alpha = 93.17$$

$$\beta = 115.85$$

$$\gamma = 91.22$$

ج- خصائص الأنورثيت:

تمتاز الأنورثيت بخصائص مماثلة للكوردرت مثل مقاومة الاجهاد الحراري، وثابت عزل كهربائي ضعيف، وتمتاز كذلك بالصلادة العالية، و مقاومة التآكل الكيميائي و معامل تمدد حراري منتظم و ضعيف تتراوح قيمته ما بين $10^{-6} (4.5-6.5)$ [48]. ودرجة حرارة استعمال في حدود $1550^\circ C$ وله كتلة حجمية تقدر بحوالي $2.75g/cm^3$ ، هذه الخصائص تجعله واحدا من بين المركبات المهمة صناعيا.

5.8.I. الميليت:

صيغته الكيميائية كما يلي $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ يذوب بصفة غير متوافقة في حدود $1890^\circ C$ ، كما يملك مقاومة جيدة للتغيرات الحرارية المفاجئة [67].

الفصل الثاني: عموميات حول المرشحات



يشمل هذا الفصل:

- دراسة حول المرشحات بما فيها الأنغشية وحوامل الأنغشية.
- طرق تحضير الأنغشية وحواملها.
- بعض مجالات تطبيق المرشحات.

II. مقدمة:

انتشر استخدام تقنية الأغشية (Membranes technology) في معالجة مياه الصرف الصحي المنزلي بشكل واسع عبر العالم في السنوات العشر الأخيرة مع العلم أن أول استخدام لها بدأ في عام 1960 [70] وتشير الدراسات والتقارير الاقتصادية أن قيمة مشاريع محطات معالجة مياه الصرف الصحي باستخدام الأغشية (MBR) عبر العالم بلغت 10 مليون دولار عام 1955 وتضاعفت إلى 217 مليون دولار عام 2005 إلى 360 مليون دولار عام 2010 [70]، و أحد أهم الأسباب التي أدت إلى انتشارها هو النوعية فائقة الجودة للمياه المعالجة النهائية الناتجة عن محطة المعالجة لإعادة استخدامها بشكل آمن وبحيث ينعكس إيجابيا على الصحة والبيئة المحيطة، بالإضافة إلى أن استخدام الأغشية ضمن نظام المعالجة البيولوجية يؤدي إلى تخفيض المساحة اللازمة لمحطة المعالجة إلى حد كبير مقارنة مع طرق المعالجة البيولوجية كنظام الحمأة المنشطة والتهوية المطولة و فوق هذا كله فهي تتميز بالكلفة المعتدلة وبالقابلية التامة للتأقلم مع أي تغيير أو تشدد بالمواصفات اللازمة للمياه المعالجة في المستقبل القريب والبعيد. وبسبب هذه الميزات فقد اعتبرت تقنية الأغشية ثورة جديدة معاصرة في مجال معالجة مياه الصرف الصحي وإعادة الاستخدام المستدام للمياه المعالجة على نحو أوسع مما كان عليه في المحطات التقليدية وخصوصا " للمناطق التي تعاني شحا " في المصادر المائية. إن استخدام الأغشية ضمن حوض المعالجة البيولوجية لسحب مياه المعالجة بالضغط السالب يلغي الحاجة لأحواض الترسيب الثانوية بالإضافة إلى حجزه الشوائب والكائنات الدقيقة ضمن الحوض البيولوجي مما يعطي مياه معالجة ذات جودة عالية ومناسبة جدا لإعادة الاستخدام على نطاق واسع، وهذا يتطلب أساسيا للمناطق التي تعاني من قلة المياه كما في الدول الجافة وشبه الجافة [70].

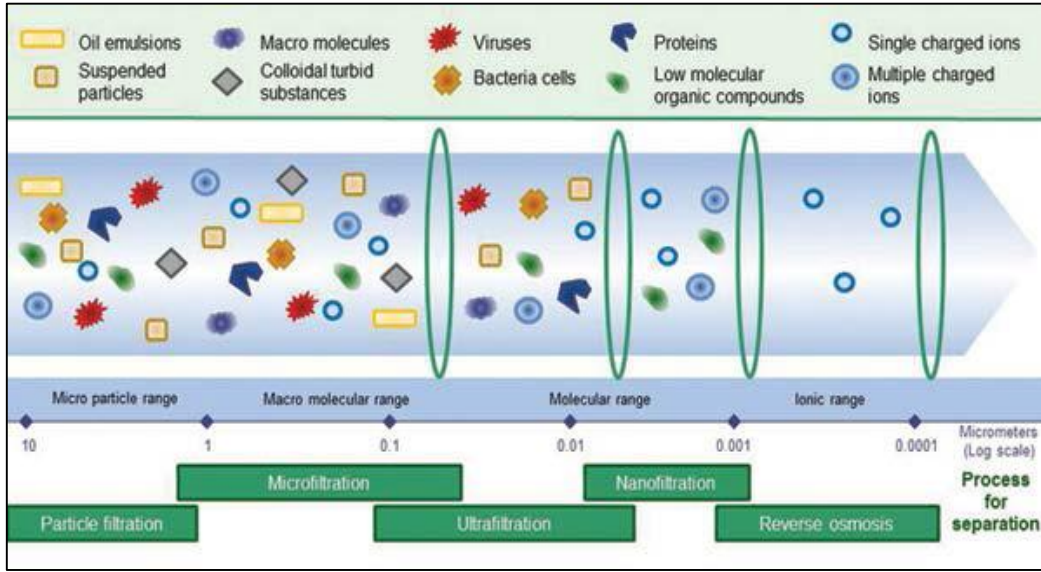
تتضمن تقنية الأغشية استخدام أغشية شبه نفوذة (Semi-permable Membranes) بحيث تعمل على فصل المواد الصلبة والعالقة والمنحلة من المياه. وهناك طريقتان للفصل الغشائي إما الفصل عبر الضغط الهيدروليكي (بالضغط السالب الانفراغي) و إما بواسطة الفصل الكهربائي. وتُعد أنظمة الفصل تحت الضغط هي الأكثر شيوعا حيث تجبر المياه الملوثة بالمرور عبر الأغشية شبه النفوذة مما يؤدي لحجز الملوثات المراد التخلص منها أو تخفيضها ضمن حوض المعالجة والسماح فقط للمياه المعالجة بالخروج، وتتضمن تقنيات الفصل الغشائي بالضغط عدد من أنظمة المرشحات الغشائية وذلك وفقا لأقطار المسامات الموجودة ضمن الغشاء شبه النفوذ وبالتالي المواد القادرة على حجزها وهي تشمل:

- المرشحات الميكرونية (MF) Microfiltration.

- المرشحات الميكروية الدقيقة (UF) Ultrafiltration.

- المرشحات النانومترية (NF) Nanofiltration.

- التناضح العكسي (RO) Reverse Osmosis.



الشكل (1-II) : رسم توضيحي لأنظمة المرشحات الغشائية [71].

1.II. عموميات حول المساند وأغشيتها:

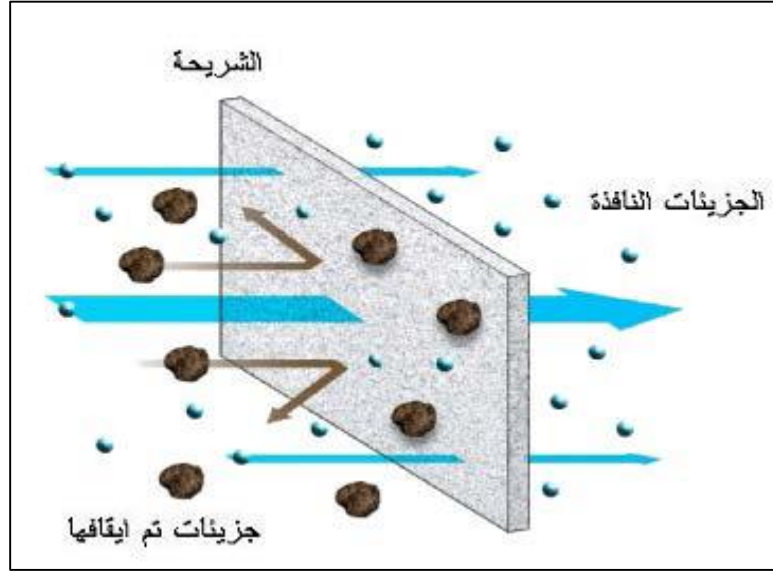
إن ازدياد استعمال الأغشية في معالجة المياه ناتج من عوامل تجارية ومحيطية ذلك أن زيادة الطلب على الماء استبعدت استغلال منابع المياه ذات النوع الرديء، أين تعتمد تقنيات الأغشية على الفصل الفيزيائي التي لا تتطلب إضافات كيميائية وهذا ما يسمى بعملية الترشيح.

2.II. تعريف الترشيح:

الترشيح هو تصفية الجزيئات الصلبة الدقيقة أو المنحلة من السائل بتمريرها من خلال غشاء نفوذ ذات فتحات صغيرة. ويستعمل في عدة تطبيقات صناعية مثل (صناعة الأغذية، الصناعة الكيميائية، معالجة المياه...) حيث تسمح هذه العملية بالحصول على سائل نقي خالي من الشوائب.

3.II. تعريف الشريحة (الغشاء):

الشريحة هي سطح مادي رقيق جدا (ذات سمك ضعيف من رتبة أجزاء المليمتر) يمكن أن تكون عبارة عن طبقة بيولوجية أو عبارة عن طبقة محضرة من مادة عضوية أو غير عضوية (معدنية أو خزفية) تعمل على إيقاف أو تمرير جزيئات منحلّة أو عالقة تحت تأثير قوى فعالة (الشكل 2)، ميزتها أنها تسمح بمرور منتظم للمادة عبرها. نعي بهذا إذا ورد سائل أصناف مختلفة من الجزيئات على سطح الطبقة فإن بعض الجزيئات يتم إيقافها ونوع آخر يسمح له بالمرور [72].



الشكل (II-2): رسم توضيحي لشريحة.

II.4. تعريف المساند:

تستعمل المساند كدعائم للأغشية الخزفية وتكون مسامية تعمل كمرشحات للسوائل تتميز بخصائص ميكانيكية قوية تستطيع تحمل الإجهادات الخارجية.

II.5. تصنيف الشرائح:

يمكن تصنيف الشرائح (الطبقات الرقيقة) المتواجدة حالياً حسب طبيعتها الكيميائية أو طريقة تحضيرها أو حسب آلية الفصل أو بنيتها.

II.1.5. تصنيف الشرائح حسب بنيتها:

من وجهة نظر بنيوية يمكن تصنيف الطبقات الرقيقة إلى ثلاثة أصناف:

1- الشرائح المتناظرة (المتجانسة).

2- الشرائح الغير متناظرة.

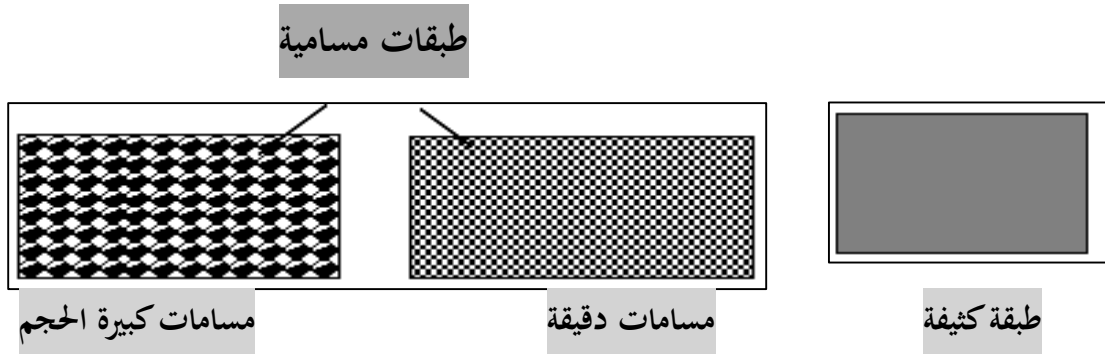
3- الشرائح المركبة.

4- الشرائح الليفية المجوفة.

II.1.1.5. الشرائح المتناظرة (المتجانسة):

تتكون من طبقة واحدة، وفي غالبيتها هي طبقات عضوية وتستخدم خاصة في التنقية الميكرونية [53]

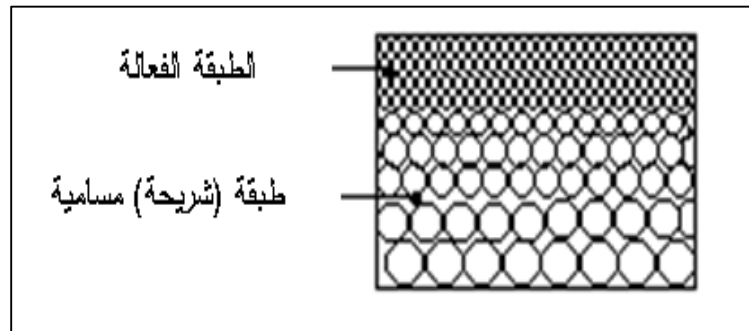
(الشكل (II-3)).



الشكل (II-3): مخطط يوضح بنية شرائح متجانسة .

II.1.5.2. الشرائح غير المتناظرة:

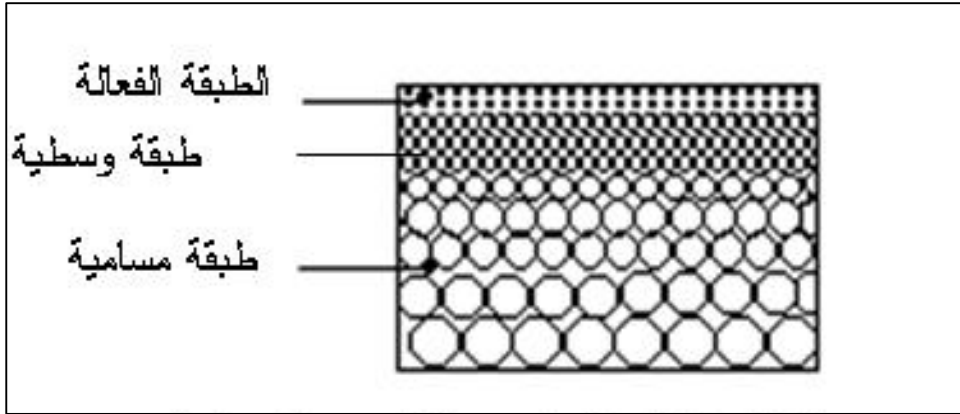
تم اكتشافها في حدود الستينات وتتكون من طبقتين على الأقل موضوعتين فوق بعضهما البعض، الطبقة العلوية أو الطبقة الفعالة على شكل قشرة رقيقة سمكها من ($0.1\mu\text{m}$ إلى $10\mu\text{m}$) تمتلك الخصائص اللازمة للترشيح، وتكون في حالة تماس مباشر مع السائل المراد ترشيحه، و الطبقة الأخرى مساميتها عالية وسمكها أكبر ($100\mu\text{m}$ إلى $200\mu\text{m}$) الشكل (II-4) [53]، خصائص الترشيح في هذا النوع من الطبقات (النفاذية، الانتقائية... الخ) تتحكم فيه الطبقة الفعالة.



الشكل (II-4): شريحة ذات بنية غير متناظرة.

II.3.1.5. الشرائح المركبة (محصرة من مواد مختلفة):

وهي طبقات غير متجانسة تتكون من طبقتان على الأقل، تم اكتشافها بهدف الرفع من قيمة النفاذية مقارنة مع الطبقات غير المتناظرة، وهي تتكون من غشاء رقيق جدا نصف نفوذ موضوع على مسند (حامل) ذو مسامية و نفاذية عاليتين الشكل (II-5) [54] الحامل والغشاء مشكلان من مادتين مختلفتين.



الشكل (II-5): مخطط يوضح بنية طبقة مركبة.

II.4.1.5. الأغشية الليفية المجوفة:

تكون على شكل أنبوب قطره الخارجي يتراوح بين (50 μm إلى 1000 μm) والداخلي بين 25 و 800 μm [55]. وتحضر بنفس الطريقة التي تحضر بها الألياف الصناعية. وفي غالبيتها هي طبقات غير متناظرة حيث توضع الطبقة الفعالة على السطح الداخلي أو الخارجي للأنبوب حسب الحاجة.

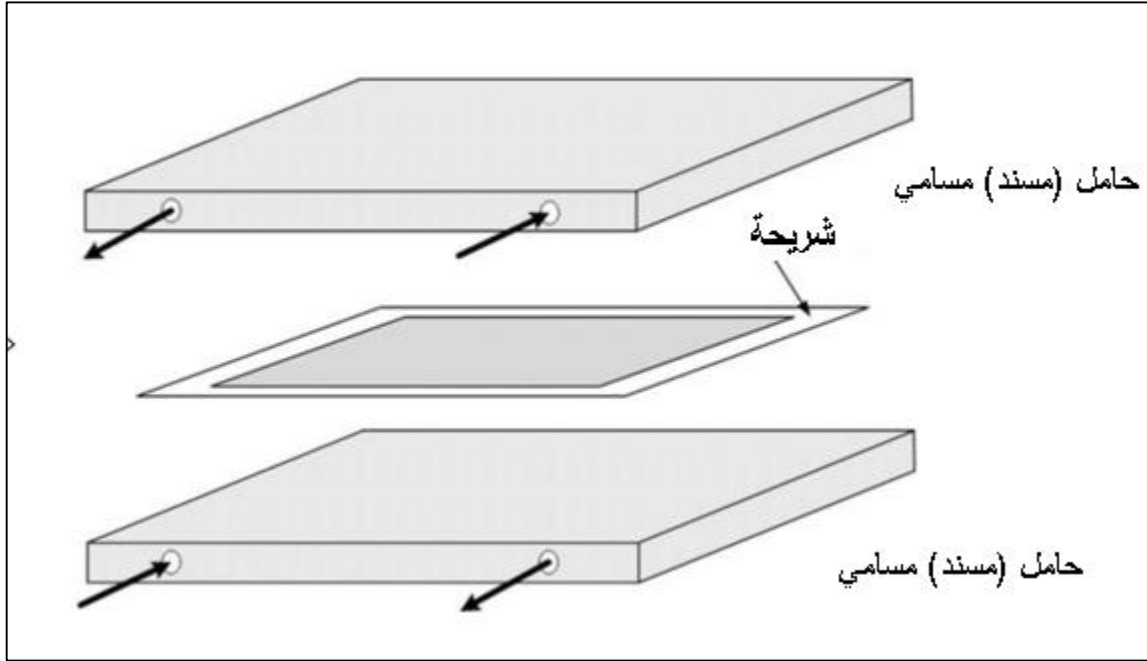
II.2.5. تصنيف الشرائح حسب الشكل:

يمكن تصنيف الشرائح حسب الشكل الذي صنعت عليه إلى:

- 1- شرائح مستوية.
- 2- شرائح حلزونية.
- 3- شرائح أنبوبية الشكل.

II.1.2.5. الأغشية المستوية:

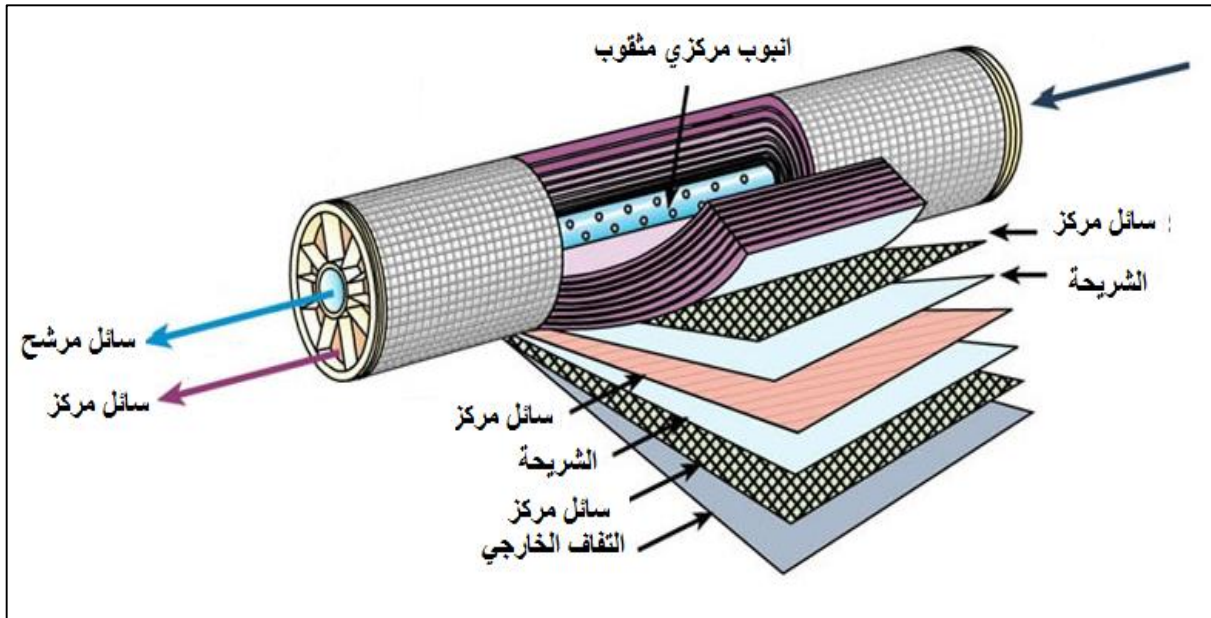
هذا النوع من الطبقات (الشكل (II-6)) يعد أبسط الأشكال وأقدمها، وتجده على شكل صفائح أحادية أو على شكل علبة مكونة من عدة صفائح.



الشكل (II-6): شكل توضيحي لشريحة مستوية [56].

II.2.2.5. الشكل الحلزوني:

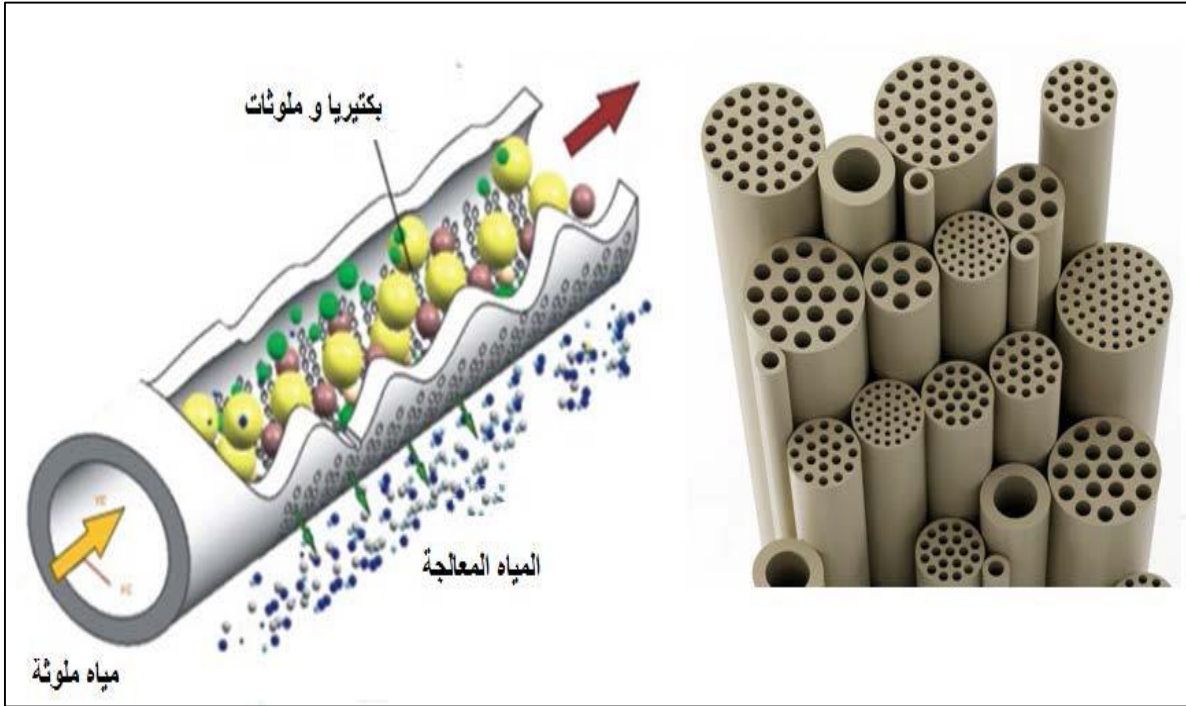
هذا الشكل في حقيقة الأمر هو عبارة عن مجموعة من الطبقات الرقيقة المستوية التي يتم لفها حول أنبوب يحتوي سطحه على فتحات تسمح بفاذ المادة المرشحة الشكل (II-7)، [57] توضع بين كل طبقتين شبكة مرنة تعمل على خلق اضطراب في جريان المائع.



الشكل (II-7): شكل توضيحي لشريحة ذات شكل حلزوني.

II.3.2.5. الشكل الأنبوبي:

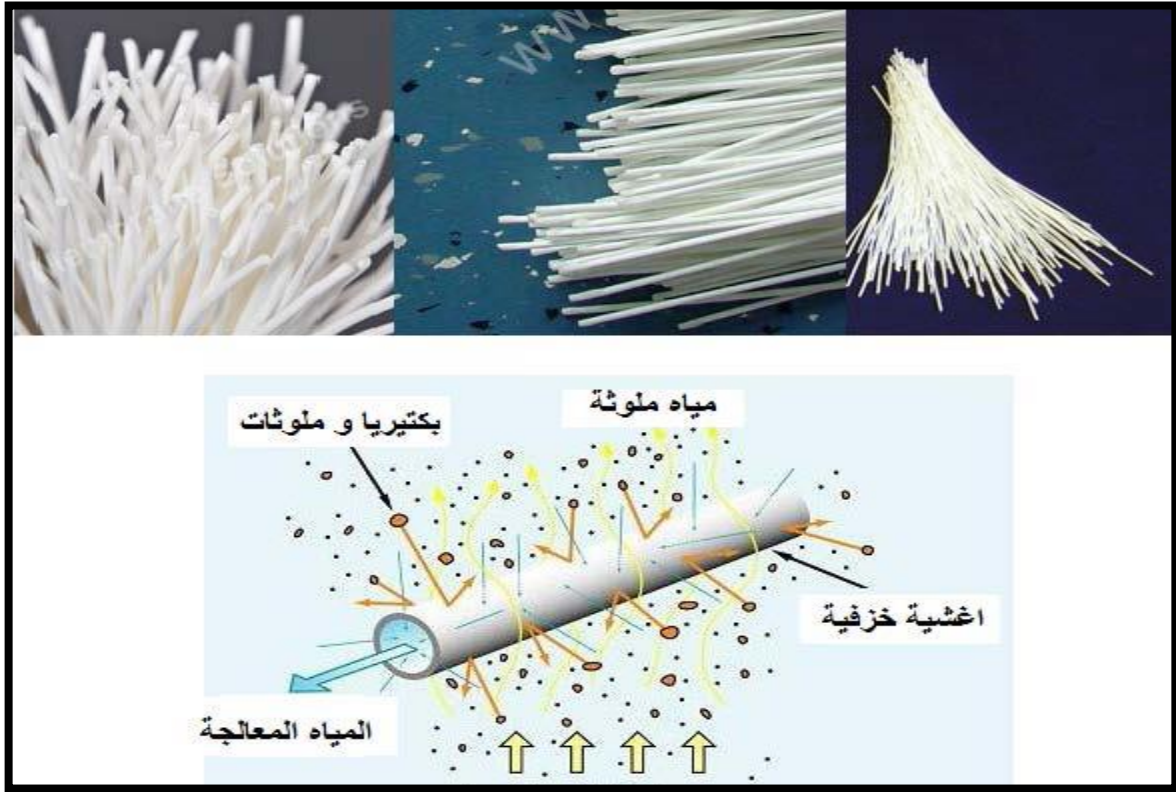
يتكون هذا النوع من أنبوب له مسامية ونفاذية عاليتين (الحامل) توضع عليه طبقة أو عدة طبقات نصف نفوذة. أبعاد الأنبوب (الطول ونصف القطر) يتم اختيارها حسب الحاجة والكلفة، وإن كان في الغالب صغير نصف القطر يقلل من استهلاك الطاقة وكذا الكلفة الانتاجية. قد يكون المسند الأنبوبي أحادي القناة أو متعدد القنوات [55-57] كما هو مبين في الشكل (II-8):



الشكل (II-8): رسم توضيحي لمرشح أنبوبي الشكل.

II.4.2.5. نموذج الألياف المجوفة:

هذا النموذج في الواقع مشابه للنموذج السابق، الألياف المجوفة عبارة عن مجموعة من الأنابيب لها قطر صغير يتراوح بين بضعة أعشار الميكرونات وبضع مليمترات [55]، يختلف هذا النموذج عن سابقه في التركيب، فالشكل الأنبوبي يتكون من حامل + شريحة، أما هذا الأخير فالألياف تلعب دور الحامل والشريحة في نفس الوقت حسب الشكل (II-9).



الشكل (II-9): نموذج لترشيح يتم من السطح الخارجي إلى الداخلي .

لكل نوع من أنواع المرشحات الخزفية مميزات ومساوئ يلخص بعضها في الجدول التالي:

الشكل	المحاسن	المساوئ
مستوية	- سهولة الصنع و التركيب.	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة كبيرة .
انبوبية	- سهولة التنظيف. - سهولة استبدال أحد الأنابيب .	- حجم ميت كبير. - ثمنها مرتفع.
حلزونية	- ثمنها منخفض. - تشغل حيزا صغيرا.	- احتمال انسداد فراغاتها بسرعة . - عملية التفكيك غير ممكنة .
ليفية	- حجم ميت ضعيف.	- صعوبة التنظيف. - ثمن مرتفع. - استبدال التركيب بأكمله في حالة عطل جزء منه.

الجدول (II-1): مقارنة بسيطة بين مختلف أشكال المرشحات [55].

II.3.5. تصنيف الشرائح حسب آلية الفصل:

آلية الفصل في الشرائح (الأغشية) معقدة وغير معروفة بشكل جيد لحد الآن ومن بين العوامل المؤثرة في عملية الترشيح باستخدام الشرائح نذكر تصادم الجزيئات مع جدران مسامات الشريحة، الانتشار داخل مادة الشريحة أو مسامات الشريحة، القوى السطحية الجاذبة أو الدافعة خاصة قوى التدافع الكهربائي... الخ [49]. وهي أنواع من بينها:

II.1.3.5. الشرائح المسامية:

هي عبارة عن غشاء مسامي، يعمل على توقيف وتمير جسيمات ذات كتل وأحجام مختلفة وذلك تحت تأثير فرق في الضغط بين الوسطين أو تدرج في التركيز أو الجهد... الخ. وتصنف أنماط الترشيح بواسطة الشرائح المسامية حسب قطر هذه المسامات ومن بين الأنظمة نذكر ما يلي:

II.1.1.3.5. الترشيح الميكروني (Microfiltration):

هي عبارة عن معالجة فيزيائية تخضع لبعض القيود، فالمياه الممتلئة بالجسيمات العالقة أو المواد العضوية يمكن أن تسد الأغشية، لذلك قد تحتاج بعض المياه ولاسيما المياه السطحية إلى معالجة مسبقة قبل مرورها في نظام الأغشية. تعد الأغشية الميكرونية أكبر اتساع فيما يخص المسامات. حيث يتراوح متوسط قطر مسامات الشرائح الميكرونية عادة بين 0.1 و 10 ميكرون. ويبلغ الوزن الجزيئي للمواد التي يمكن إيقافها بواسطة الشرائح الميكرونية 100000 دالتون أو أكثر. وهي تستخدم غالبا في إزالة الرمل والطيني، الصلصال والطحالب والبكتيريا بالمقارنة مع أنواع أخرى من تكنولوجيات الأغشية، فإن الترشيح الدقيق أقل استخداما بصورة شائعة في الوقت الحاضر [50].

II.2.1.3.5. الترشيح الفائق (Ultrafiltration):

في هذا النوع من التقنية تستخدم أغشية تتراوح أبعاد مساماتها بين 1 و 100nm، مثل هذه الأغشية تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل الماء والأملاح و توقف الجزيئات العملاقة التي لها كتلة مولية عالية مثل البوليمرات، البروتينات، الغرويات... الخ. من بين استخدامات هذا النوع من التقنية على سبيل المثال تحضير ماء عالي النقاوة للاستعمال الطبي أو الصناعة الإلكترونية، فصل البروتينات، معالجة مياه المجاري، إزالة التصبغات والتخلص من الفيروسات [51-52].

الفرق بين التنقية الميكرونية والميكرونية الدقيقة واضح جدا، فالتنقية الميكرونية الدقيقة تتعامل مع طور سائل متجانس أما الأولى تعمل على فصل السائل عن الصلب، هذا من الناحية النظرية أما من وجهة نظر تكنولوجية فالطريقتين يمكن أن تتراكبان وتكملان بعضهما البعض. كما أن طبقات التنقية الميكرونية مع مرور زمن اشتغالها يمكن أن تصبح عملها كعمل شرائح التنقية الميكرونية الدقيقة وهذا بفعل تشكل طبقة رقيقة جدا سطحها مسامات دقيقة.

II.3.1.3.5. الترشيح النانو متري (Nano-filtration):

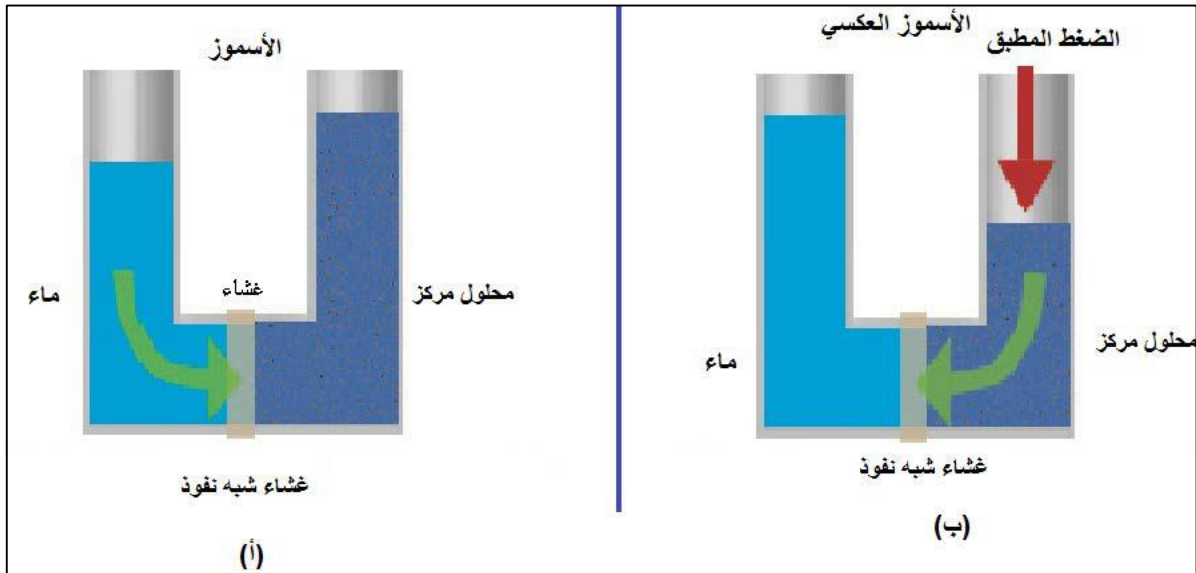
استعمل هذا المصطلح لوصف تقنية جديدة للترشيح باستعمال الأغشية وهي تقع بين التنقية الميكرونية الدقيقة (UF) والأسموز العكسي، كما يدل عليه اسم التنقية فهي تسمح بفصل مركبات أبعادها من رتبة 1nm. أغشية الترشيح النانومتري لا يمكنها إيقاف الأملاح الأيونية أحادية التكافؤ و المركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية في حدود 300g /mol ، على العكس من ذلك فهي توقف بفعالية الأملاح المؤينة متعددة التكافؤ مثل الكالسيوم، المغنيزيوم، الحديد... (Ca^{2+} . Mg^{2+} . Fe^{2+} . Mn^{2+}) والمركبات العضوية غير المؤينة التي لها كتلة مولية تفوق 300 g /mol ، كما تزيل الألوان من الماء. تطبيقات هذه التقنية عديدة نذكر منها إزالة العناصر المعدنية من الماء، الرفع من تركيز المركبات العضوية ذات الكتلة المولية الضعيفة مثل المضادات الحيوية، إزالة اللون من الماء... الخ [51-52].

II.2.3.5. الشرائح المنعدمة المسامية (التناضح العكسي Osmose inverse):

هي شرائح مسامية منعدمة ما عدا فراغات البنية البلورية (شبه نافذة). استعمال هذه الأغشية يتطلب استخدام ضغط عالي وهي تمتاز بدرجة انتقاء عالية لكن نفاذيتها ضعيفة وتحضر في الغالب من مواد عضوية (الشكل 10)، بينما آلية الفصل فيها تعتمد على ظاهرة الانتشار [52]، كما يصنف بعض الباحثين شرائح الأسموز العكسي ضمن قسم الشرائح المسامية، لذلك فإن هذا التصنيف يختلف من مرجع لآخر. ويمكن تلخيص بعض خصائص أنظمة الترشيح السابق الذكر في جدول (II-2).

المؤشرات	نوع النظام الغشائي			
	MF	UF	NF	RO
أبعاد المسامات μm	2 – 0.08	0.2 – 0.05	0.01 – 0.001	0.001 – 0.0001
المواد المحتجزة	- المواد الصلبة المعلقة الصغيرة جدا، بعض المواد الغروانية ، أغلب أنواع البكتيريا .	-المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي أكبر من 1000 . -الفيروسات الغروانيات ، البكتيريا.	-مواد عضوية ذات وزن جزيئي أكبر من 300 - بعض المواد الصلبة المنحلة ، مواد أخرى..	-المواد العضوية ذات وزن جزيئي أكبر من 100 . -الشوارد.
ضغط التشغيل psi	1 – 15	10 – 100	80 – 125	125 – 1000

جدول(II-2): بعض خصائص أنظمة الترشيح [70].



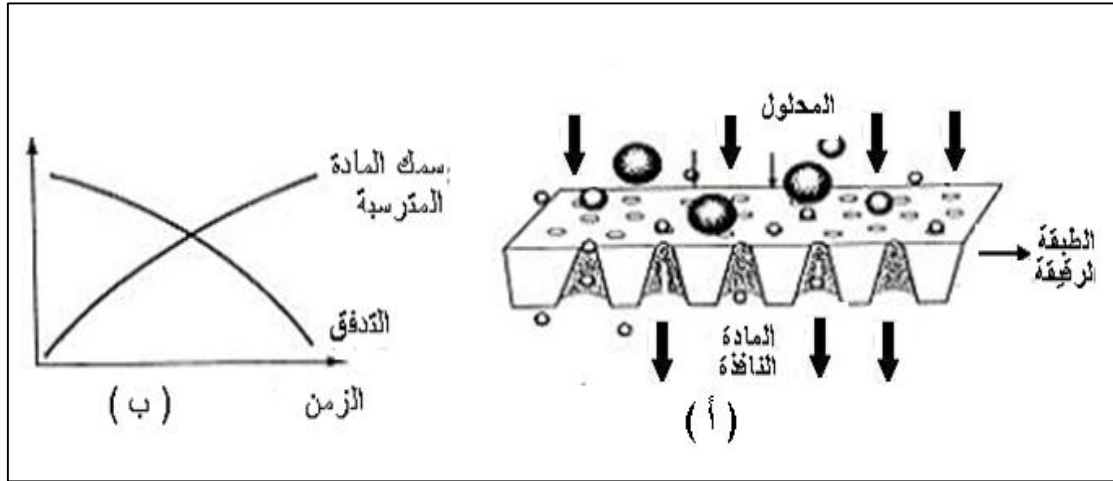
الشكل(II-10): مبدأ الأسموز والأسموز العكسي.

II.6. أنماط الترشيح:

لفهم ظاهرة انسداد الفراغات يجب التطرق إلى الكيفية التي تتم بها عملية الترشيح حيث نميز طريقتين رئيسيتين للاستعمال: الترشيح الجبهي (المباشر) أو الترشيح المماسي (العرضي).

II.6.1. الترشيح الجبهي (Filtration frontale):

يعرف بالترشيح التقليدي ويتميز ببساطته، حيث يرد المائع (المحلول) عموديا على سطح الطبقة الرقيقة (الشريحة) ليمر عبر المرشح في نفس الاتجاه تحت تأثير الضغط المطبق فيحدث تراكم للجزيئات التي أوقفها المرشح على سطحه مشكلة طبقة أخرى غير مرغوب فيها لأنها تعيق مرور السائل وتخفض من نسبة النفاذية. هذا النوع من الترشيح يعاني من مشكل انسداد مسامات الأغشية بسرعة وخاصة في حالة مياه الصرف الصحي وكذلك يستخدم كثيرا على مستوى المخابر وهذا راجع لبساطة التركيبة المستعملة بحيث لا توجد هناك ضرورة تستدعي إعادة تدوير السائل المراد ترشيحه وبالتالي لا داعي لاستخدام مضخة إذ يكفي وجود مصدر ضغط هيدروستاتيكي لتوفير القوة المحركة اللازمة لعملية الترشيح.

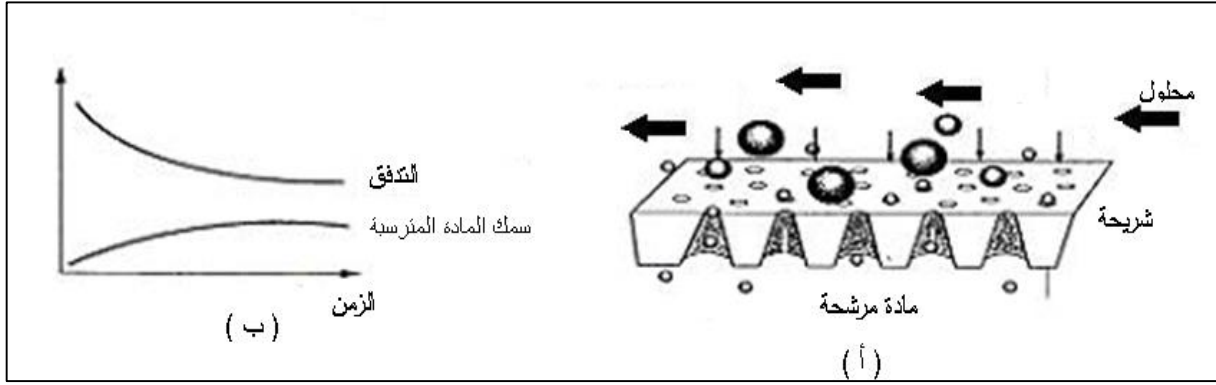


الشكل (II-11): أ- نموذج توضيحي لنمط الترشيح الجبهي.

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [58].

II.6.2. الترشيح العرضي (Filtration tangentielle):

في هذا النمط من الترشيح يجري المائع على سطح الطبقة الرقيقة (الشريحة) بالتوازي، وبفعل الضغط المطبق يعبر جزء من المائع الطبقة الرقيقة. يستخدم هذا النوع من الترشيح كثيرا في التقنية الميكرونية الدقيقة (UF) والتقنية النانومترية (NF) و التناضح العكسي (RO). والشيء الإيجابي في هذا النمط من الترشيح مقارنة مع النمط الأول هو أن الجريان المماسي للسائل يحد من تراكم الجزيئات على سطح الشريحة ويقلل من خطر انسداد مساماتها (الشكل II-12) [58].



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

ب- تغير التدفق وسمك المادة المترسبة على سطح الطبقة [58].

7.II. الأغشية الخزفية:

نظرا للتقدم السريع في مجال الصناعة خلال العقدين الماضيين ازداد طلب الماء الصالح للشرب بكميات هائلة من حيث النوعية و الكمية [59]، فتوجهت الأبحاث نحو استعمال الترشيح الدقيق (Microfiltration) والترشيح النانومتري (Ultrafiltration)، والترشيح النانومتري (Nano filtration) [60-61] عن طريق الأغشية التي تمتاز بالاستقرار الكيميائي و الحراري والميكانيكي، وتعد الأغشية الخزفية أحسن الأغشية الحالية ومن أهمها ZrO_2 , Zirconia , TiO_2 , Titania و الجدول (3-II) التالي يبين لنا مميزات هذه الأغشية [62]. ويعتبر أندرسن و زملاؤه الرواد في صناعة الأغشية الخزفية TiO_2 الخزفي [63-64].

نوع التقنية	المواد	متوسط قطر الفراغات	النسبة المسامية
التقنية الميكرونية Microfiltration	TiO_2 ZrO_2	800 nm 250 nm 100 nm 110nm	50% - 40%
التقنية الميكرونية الدقيقة Ultrafiltration	TiO_2 ZrO_2	30 nm 5 nm 3 nm	50% - 30%
التقنية النانومترية Nanofiltration	TiO_2	1.0 nm 0.9 nm	40% - 30%

الجدول (II-3): يبين مميزات هذه الأغشية [62].

II.8. تطبيقات الترشيح بواسطة الشرائح :

يمكن تلخيص مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الشرائح الرقيقة في الجدول (II-4):

الأسموز العكسي	النانومترية	الميكرونية الدقيقة	الميكرونية	مجال التطبيق	القطاع الصناعي
X	X	X	X	معالجة مياه المجاري والمدابغ	حماية البيئة
X	X			إزالة اللون من الماء	
		X		إزالة الصبغيات	
	X	X	X	فصل الغرويات	
X		X	X	تركيز عصير الفواكه	التغذية
			X	استخلاص الخمائر	
			X	تركيز بعض منتجات الحليب	
		X	X	التخلص من الليبيدات	
			X	فصل الزيوت	
	X	X	X	فصل وزيادة تركيز البروتينات	
X				تركيز السكريات	
X				تحلية مياه البحر	
			X	التخلص من البكتيريا	الطب والصيدلة
			X	تعقيم الماء	
X	X			الرفع من تركيز المضادات الحيوية	
		X	X	التخلص من الفيروسات	
X		X		فصل السوائل العضوية	
		X		ماء عالي النقاوة المستخدم في الإلكترونيك	الإلكترونيك
				الإلكترونيك الدقيقة	
X	X			فصل المعادن السامة	المعادن
X				الأيونات المعدنية	
		X		فصل الماء عن المواد النفطية	النفط

الجدول (II-4): مجالات تطبيق الترشيح بواسطة الشرائح الرقيقة.

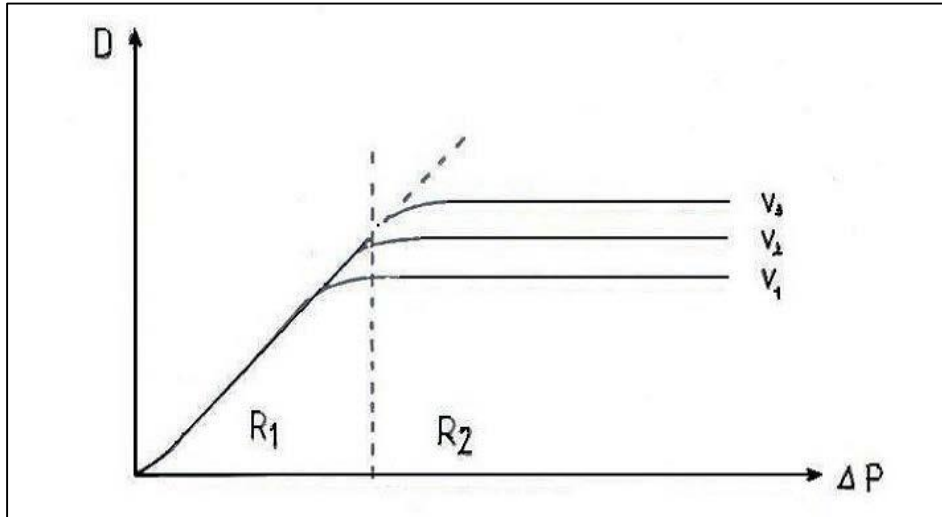
II.9. محاسن و مساوى تقنية الأغشية في الاستخدام المستدام للمياه المعالجة:

II.9.1. المحاسن:

- عدم الحاجة لعدد من مراحل المعالجة التقليدية مثل مرحلة الترسيب الأولي والثانوي والتكثيف الثقالي للحماة بالإضافة لعدم الحاجة إلى أحواض الفلتر الرملية، وكذلك عدم الحاجة للتطهير (تخفيضها إلى أدنى حد).
- إن وجود وحدة الأغشية (MF/UF) ضمن محطة المعالجة يؤمن إعطاء المياه عند نهاية المعالجة جودة عالية مناسبة لكافة تطبيقات إعادة استخدام المياه المعالجة.
- القدرة على تطهير المياه من بعض العوامل المرضية المقاوم من الجيارديا.
- لا تنتشر الروائح والضجيج لصغر حجمها. يمكن أن توضع ضمن مبنى واحد وبالتالي فلا داعي لنقل المحطة بعيدا عن المجمعات السكنية و عليه عدم الحاجة لإنشاء شبكات صرف تجميعية طويلة و مكلفة.

II.9.2. المساوى:

- تشكل ظاهرة الإستقطابية عائق كبير أثناء عملية الترشيح وهي ناتجة عن تراكم الجزيئات الكبيرة والجزيئات الغروية المحجوزة بواسطة مسامات الشريحة حيث تزداد نسبتها مع مرور الوقت مما يؤدي إلى تشكيل طبقة تتسبب في انسداد الفراغات مما يقلل من نفاذية الشريحة.
- يوضح لنا الشكل (II-13) مدى تأثير ظاهرة الاستقطابية على فعالية الشرائح حيث يمكن تقسيمها إلى قسمين:
- **القسم 1:** يتناسب فيه التدفق طرديا مع الضغط المطبق، وهو عبارة عن مستقيم يمر من المبدأ، ميل هذا المستقيم بطبيعة ونفاذية كل شريحة.
 - **القسم 2:** عند زيادة الضغط إلى قيم كبيرة يصبح تركيز الجزيئات العالقة كبير، مما يؤدي إلى تشكيل طبقة من الترسبات تسمى طبقة الإستقطاب، مما يعيق نفاذ المحلول من خلال الشريحة حيث يستقر التدفق عند قيم حدية تتعلق بالضغط المطبق، طبيعة وشكل الشريحة، سرعة جريان المحلول في الشريحة، طبيعة المحلول المعالج ودرجة الحرارة.



الشكل (II-13): تغير التدفق بدلالة الضغط المطبق.

10.II. بعض طرق تحضير الأغشية ودراساتها:

لقد عرفت الأغشية الخزفية التجارية تطورا سريعا خلال العشريتين الأخيرتين حيث أنها أصبحت تستخدم بكثرة في ميادين شتى خاصة منها معالجة المياه [65]. في استخدام الأغشية الخزفية له فوائد كثيرة منها الاستقرار الحراري والكيميائي ومقاومة الضغط ومدة حياة طويلة وكذا خصائصها المتغيرة ذاتيا [66]. كما أن هذه الأغشية والتي هي عبارة عن طبقات رقيقة لا يمكنها تحمل فرق الضغط المطبق عليها خلال عملية الترشيح فهي توضع على حامل يوفر لها القوة الميكانيكية [67]. تتكون الأغشية الخزفية أساسا من حامل مسامي وشريحة أو حامل ومجموعة من الشرائح. يمكن تحضير هذه الأغشية بعدة طرق [68]. يلخص الشكل (II-14) أهم مراحل وتقنيات تحضير العينات.

الطريقة الأكثر استعمالا لتحضير حوامل أنبوبية الشكل هي طريقة الاستخراج (البثق)، لكن هناك طريقة أخرى وتمثل في طريقة الطرد المركزي.

1.10.II. طريقة الاستخراج (البثق):

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في عدة ميادين صناعية وهذا راجع لبعض ميزاتها والتي نذكر منها ما يلي:

- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات كثافة منتظمة وعالية.
- إمكانية الحصول على قطع خزفية ذات مقطع منتظم ولها شكل هندسي معقد.
- قدرة إنتاجية كبيرة و كلفة منخفضة [68].

II.10.2. طريقة الطرد المركزي:

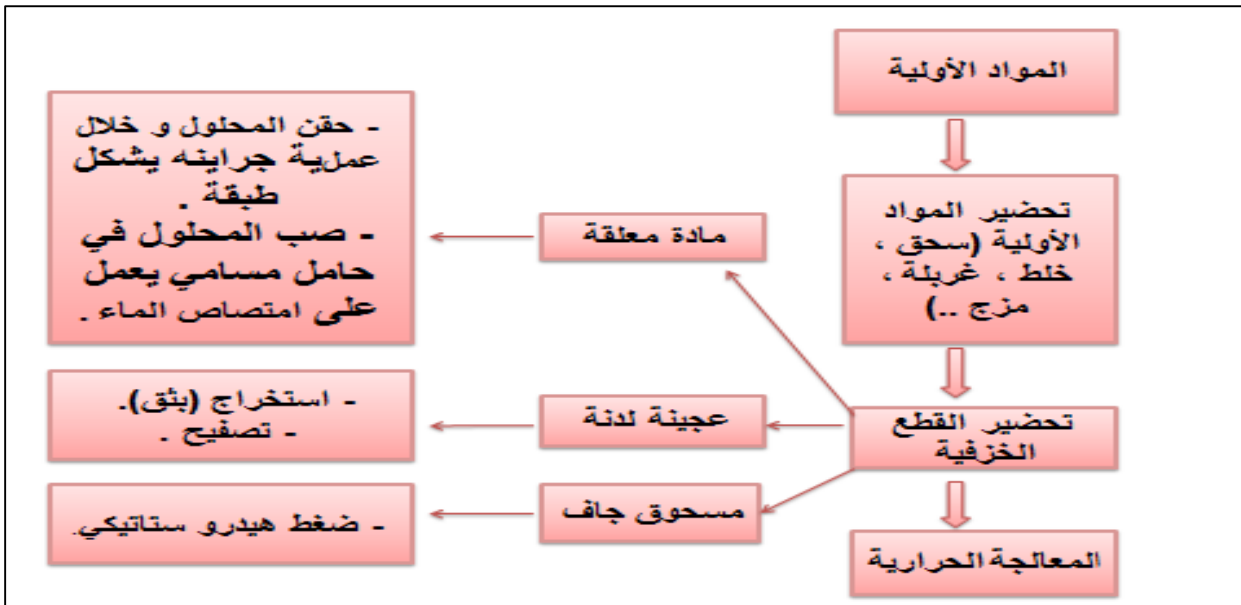
في طريقة الطرد المركزي يتم التعامل مع مسحوق المادة الأولية بتشتيته في الماء وتحت فعل قوة الطرد المركزي يتم فصل المادة الصلبة عن السائل وترسيبها على جدار الأسطوانة مكونة بذلك شكلا أنبوبيا [68].

تتميز هذه الطريقة عن سابقتها بنوعية العينات المحضرة حيث نجد:

- سطح الحامل يكون أملسا وناعما جدا [68].

- مجال توزيع الفراغات ضيق جدا [69].

هاتان الخاصيتان مهمتان جدا، فنوعية سطح الحامل هي التي تتحكم في سمك الشريحة والسمك كما هو معروف له علاقة مباشرة بالنفذية فكلما قل السمك ازدادت النفذية وبالتالي زاد مردود الشريحة وكلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقا سمح ذلك بتحديد الجسيمات التي يمكن فصلها [68].



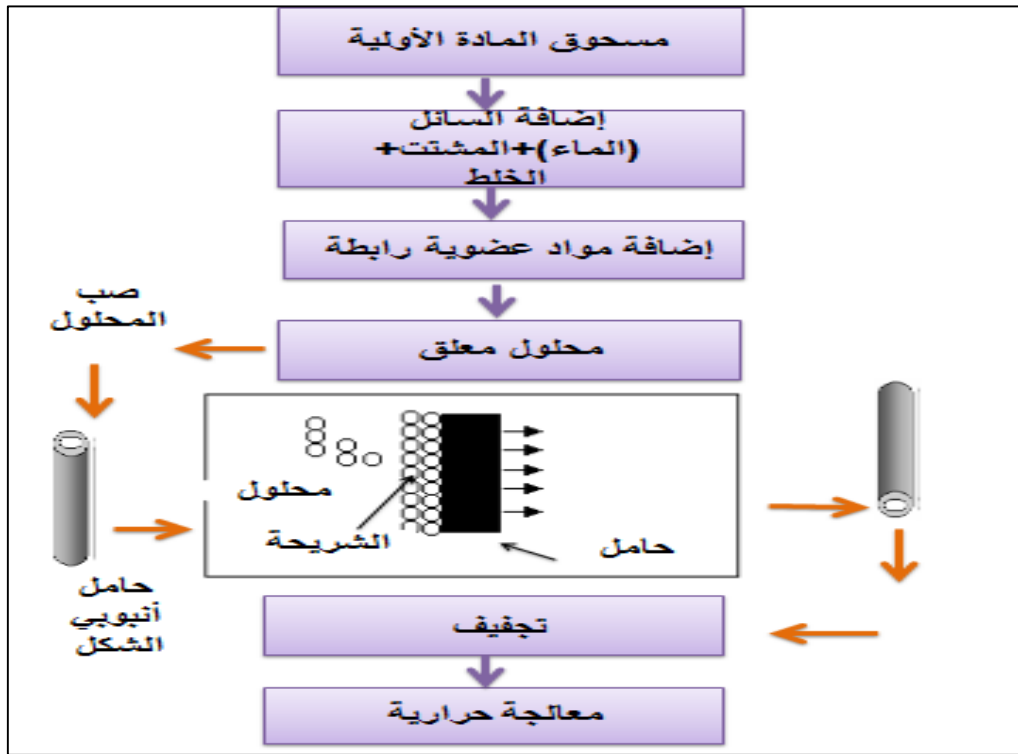
الشكل (II-14): أهم مراحل و تقنيات تحضير قطعة خزفية [60].

II.10.3. تحضير الأغشية باستخدام طريقة الصب:

تستخدم تقنية الصب لتحضير قطع خزفية معقدة الشكل، فهي معروفة منذ القدم في مجال الصناعة الخزفية. أما في ميدان صناعة الأغشية فقد تم استخدام هذه التقنية لوضع غشاء أو عدة أغشية (بضع ميكرونات) على سطح حامل مسامي [69]. يبين لنا الشكل (15) أهم مراحل هذه التقنية والتي نلخصها فيما يلي:

- تحضير محلول معلق. في هذه العملية يتم تشتيت المادة الأولية في الماء ثم إضافة مواد عضوية (مادة رابطة، مادة ملدنة).

- صب المحلول في حامل مسامي، هذا الأخير يعمل على امتصاص الماء بفعل القوى الشعرية، وهذا يؤدي إلى توضع المادة الصلبة على سطح الحامل وتشكيل الغشاء.
- عند الحصول على السمك المناسب للغشاء (هذا السمك يزداد مع زيادة الزمن) يتم إخلاء الحامل من المحلول.
- وضع المرشح (الحامل + الشريحة) في درجة حرارة عادية (درجة حرارة الغرفة مثلا) ليجف ببطء ثم يعالج حراريا [69].



الشكل (II-15): أهم مراحل تحضير شريحة [69].

11.11. بعض الخصائص الأساسية و المميزة للمرشحات:

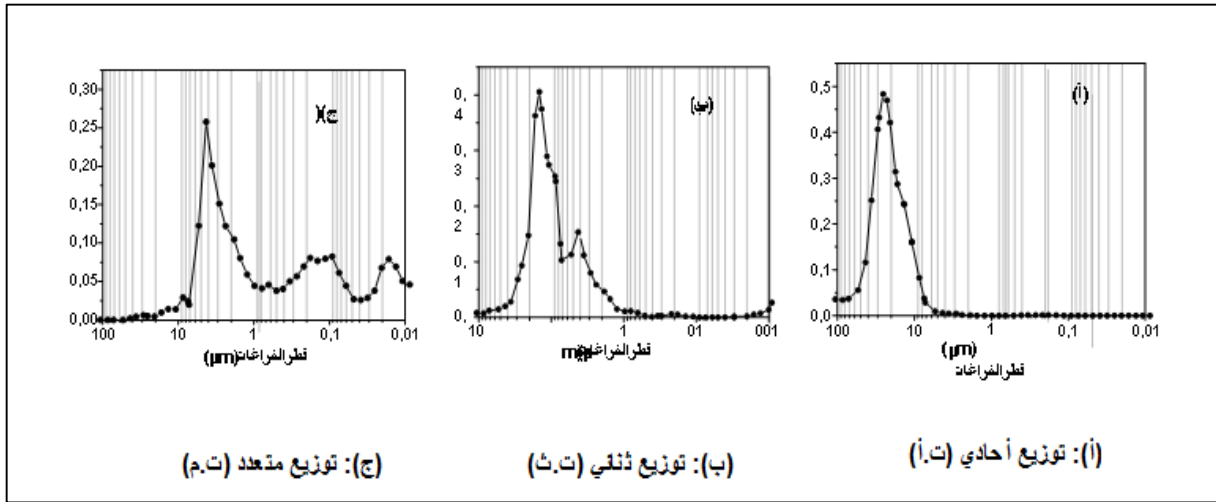
11.11.1. نمط توزيع المسامات:

يمكن تصنيف نمط توزيع المسامات في الحالة العامة إلى ثلاثة أصناف، توزيع أحادي (ت.أ) أو توزيع ثنائي (ت.ث) أو توزيع متعدد (ت.م) [69]. ويكون التمثيل البياني لهذا التوزيع عبارة عن منحني غوسي، وكلما قل عرض المنحنى أي كلما كان مجال توزيع الفراغات ضيقا كان التوزيع أحسن [69]. فالمجال الضيق يعني أن المسامات لها أبعاد متقاربة أي هناك تجانس في التوزيع ومثل هذا التوزيع مهم جدا و مرغوب فيه سواء في الأغشية أو في المساند (الشكل II-16 -أ) وأهميته تكون أكبر في الشريحة الفعالة لأنها هي التي تتحكم في عملية الفصل

ودرجة الإنتقائية، فطبقة رقيقة بفراغات متجانسة تكون لها عتبة قص دقيقة ومستوى فصل محدد. فعلى سبيل المثال، إذا كان لدينا محلول به عدة أصناف من الجزيئات ذات أحجام مختلفة وأردنا تمرير نوع معين من الجزيئات وفصل الباقي فمجال توزيع الفراغات والذي يتحكم في درجة الفصل فإذا كان المجال واسعا كان مجال التمرير واسعا أيضا أي أن المحلول الذي تم ترشيحه به عدة أصناف من الجزيئات بنسب متغيرة وإذا كان المجال ضيقا عدد الأصناف المرشحة ينخفض ونسبتها في المحلول المرشح تزداد.

الصنف الثاني من التوزيع هو التوزيع الثنائي (ت.ث) وتمثيله البياني عبارة عن زوج لمنحنى غوص (وجود قمتين) مثل هذا التوزيع يدل على وجود قسمين من المسامات، قسم أبعاد فراغاته تتوزع في مجال معين له قيمة متوسطة معينة وقسم ثاني أبعاد فراغاته تتوزع في مجال ثاني له قيمة متوسطة أخرى (الشكل II-16-ب-) ومثل هذا التوزيع للمسامات غير مرغوب فيه في المساند وفي الأغشية .

الصنف الثالث من التوزيع هو التوزيع المتعدد (ت.م) وتمثيله البياني يكون على شكل مجموعة من المنحنيات الغوصية المتتابة (الشكل II-16-ج-) أو المتداخل فيما بينها وهذا التوزيع يدل على وجود عدة أقسام من المسامات وهو غير مرغوب فيه على الإطلاق.

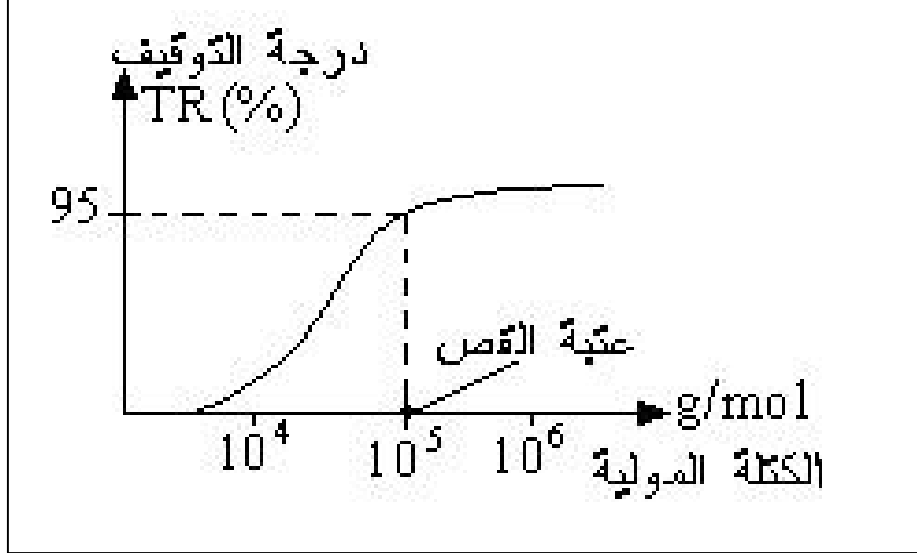


الشكل (II-16): أنواع نمط توزيع المسامات.

II.2.11. عتبة القص:

تمثل الوزن المولي لأصغر الجزيئات التي أوقفتها الشريحة بنسبة لا تقل عن 95% (الشكل II-16)، هذا المفهوم يخص شرائح التقنية الميكرونية الدقيقة (UF) ويميزها عن باقي الأغشية ويعبر عن إحدى خواصها ولا يعني شيئاً بالنسبة لأغشية الأسموز العكسي وتقاس عتبة القص بوحدة الدالتون (1Da = 1g/mole).

عتبة القص لها علاقة مباشرة بأبعاد مسامات الشريحة لكن هناك عوامل أخرى مؤثرة منها: أبعاد وشكل وشحنة الجزيئات وكذلك ضغط الترشيح... الخ [69]. لذلك فعتبة القص تعد معيارا نسبيا لكنه مهم ويستعمل كثيرا في التطبيق وهذا للتمييز بين الشرائح.



الشكل (II-17): تغير نسبة التوقيف بدلالة الكتلة المولية لبعض الجزيئات [69].

II.3.11. مقاومة الشريحة:

المقاومة الهيدروليكية لشريحة (R_m) تعرف على أنها المقاومة التي تبديها الشريحة لجريان السائل المرشح عبرها وهي مقلوب النفاذية [69].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P}{Q}$$

إذا اعتبرنا مسامات الشريحة أسطوانية الشكل ومستقيمة فإن قانون Poiseuille يسمح لنا بالتعبير عن المقاومة الهيدروليكية للشريحة بالعلاقة:

$$R_m = \frac{8\delta}{n.\pi.r^4} \text{ حيث:}$$

δ : يمثل سمك الشريحة .

n : عدد الفراغات في وحدة السطح .

r : قطر الفراغات .

بأخذ مقلوب العلاقة السابقة نحصل على النفاذية [58] .

$$A = \frac{n.\pi.r^4}{8\delta}$$

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

الفصل الثالث: المواد الأولية والطرق التجريبية

نتناول في هذا الفصل ما يلي:

- طرق التحليل و القياس المستعملة في تحديد بعض العناصر كالتحليل بأشعة X...

- الوصف والتعريف بأهم الأجهزة والمواد المستعملة.

- التطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة لتحضير المسازد.

III. مقدمة:

نتطرق في هذا الفصل لدراسة المواد الأولية المستخدمة في تحضير المساند الخزفية، حيث سنتناول مجموع التحاليل التي تم إجراؤها على العينات والمتمثلة أساسا في: التحليل الكيميائي والتحليل بواسطة الأشعة السينية والتحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي لمعرفة مختلف الظواهر الحادثة والأطوار الناتجة أثناء المعالجة الحرارية، كما سنتطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينات بنوع من التفصيل، وفي الأخير نعرض على بعض الأجهزة المستعملة ومبدأ عملها. في بحثنا هذا تم تحضير الحوامل انطلاقا من مادتي الكاولان والكالسيت اللتان تم الحصول عليهما من ولايتي قالمة وقسنطينة على الترتيب.

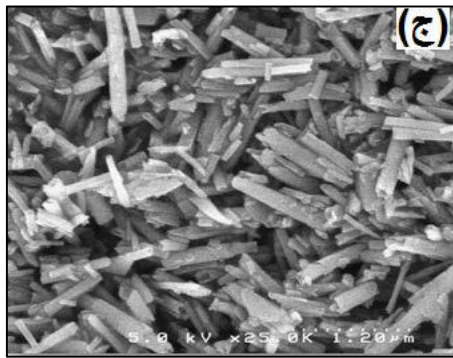
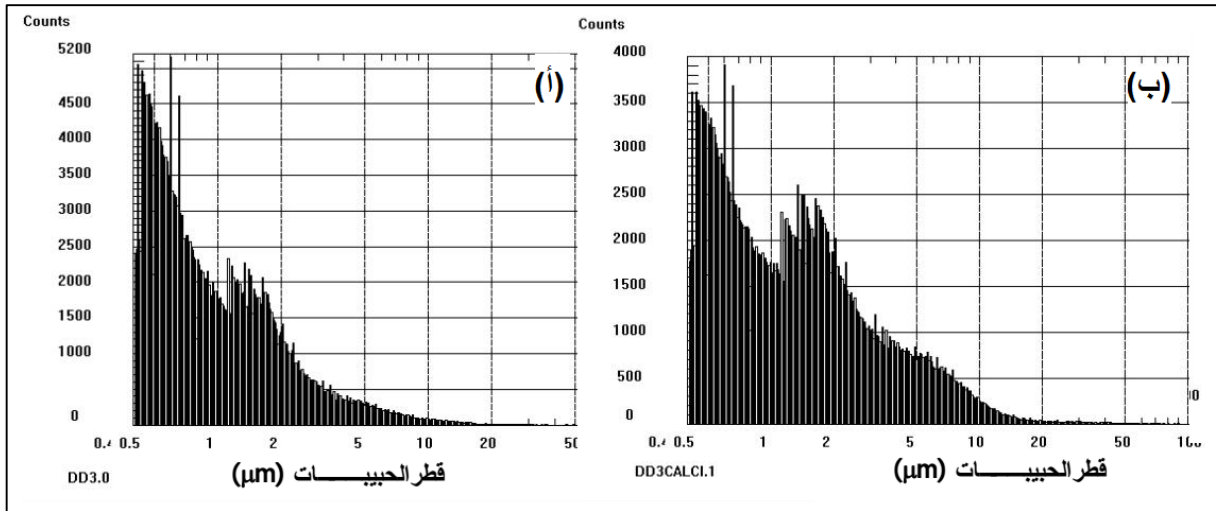
III.1. دراسة المواد الأولية:

III.1.1. الكاولان (DD₃):

يعتبر الكاولان في بحثنا هذا المادة الأولية الأساسية لتحضير المساند، تم الحصول عليها من جبل دباغ (ضواحي مدينة قالمة)، تمتاز بلونها الرمادي وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي 2.6 g/cm^3 . تكتسي عملية تحضير مسحوق الكاولان أهمية كبيرة لما لها من تأثير على جودة المساند، ولهذا الغرض تم إعطاء عناية كبيرة للمسحوق.

III.1.1.1. دراسة مسحوق الكاولان:

- يوضح لنا الشكل (III-1) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للبنية المورفولوجية للكاولان وكذلك نمط توزيع حبيبات المسحوق الذي تم الحصول عليه باستخدام جهاز من نوع: (Particle Sizing System, Inc. Santa Barbara, Cali, USA. Model 770 Accusizer)
- نلاحظ من الشكل (أ) أن متوسط قطر حبيبات الكاولان (دون الكلجنة) يقدر بحوالي $0.8 \mu\text{m}$ ، أما متوسط حبيبات الكاولان المكلجنة فقد يقدر بحوالي $1.21 \mu\text{m}$ الشكل (ب).
- سبب هذه الزيادة الطفيفة في متوسط قطر حبيبات الكاولان بعد الكلجنة يمكن إرجاعه إلى ما يلي: إن أول مرحلة في سلاسل التحولات الكاولان هو التفاعل الماص للحرارة الواقع في المجال (400°C – 600°C) والذي يعود إلى خروج الماء الداخول في تركيب الكاولان واحتراق المواد العضوية، ولا تبقى سوى حبيبات المادة الأولية لمركب الحديد ميتاكااولان.
- عند عملية الكلجنة تزداد مساحة التلامس بين الحبيبات التي تلتصق ببعضها فتتمو وعليه يزداد قطرها.
- يوضح الشكل (ج) البنية المورفولوجية لحبيبات مسحوق الكاولان ذات الشكل العضوي [73].



الشكل (III-1): (أ) نمط توزيع أبعاد حبيبات المسحوق قبل عملية الكلسنة.

(ب) نمط توزيع أبعاد الحبيبات مسحوق بعد عملية الكلسنة.

(ج) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للبنية المورفولوجية للكاولان DD₃.

III.2.1.1. التحليل الكيميائي للكاولان (DD₃):

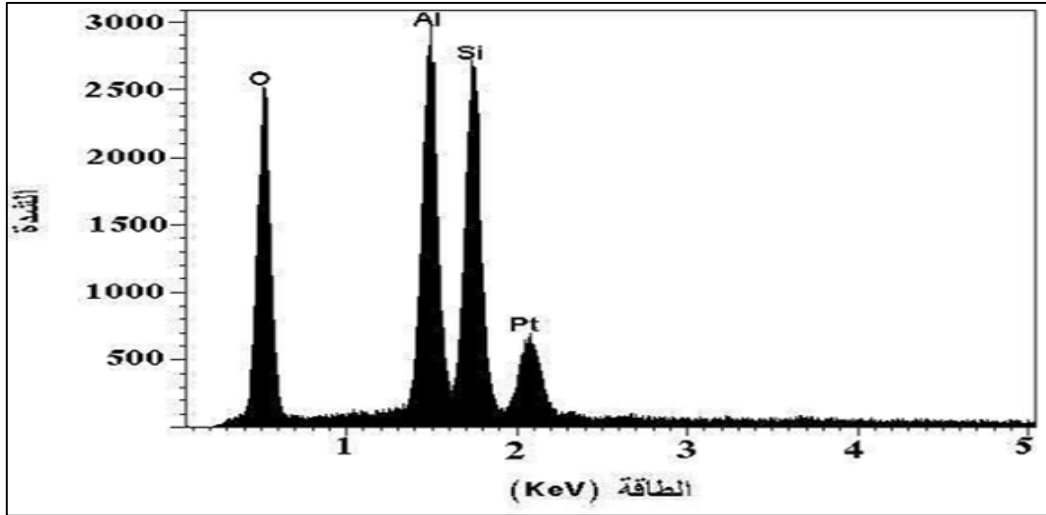
لقد استخدمت الأشعة السينية لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث وقد أعطى التحليل الكيميائي للكاولان DD₃ النتائج المبينة في الجدول (III-1).

الأوكسيد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	I.L
النسبة	45.90	37.49	0.44	0.40	0.41	0.07	0.41	0.01	1.52	16.5
الوزنية %										

الجدول (III-1) : التركيب الكيميائي للكاولان DD₃ [73].

من خلال هذه النتائج تظهر أن الكاولان مكونة أساسا من الألومين (Al_2O_3) بنسبة 37.49% والسيليس (SiO_2) بنسبة 45.90% مع وجود بعض الشوائب Fe_2O_3 ، MnO و CaO .

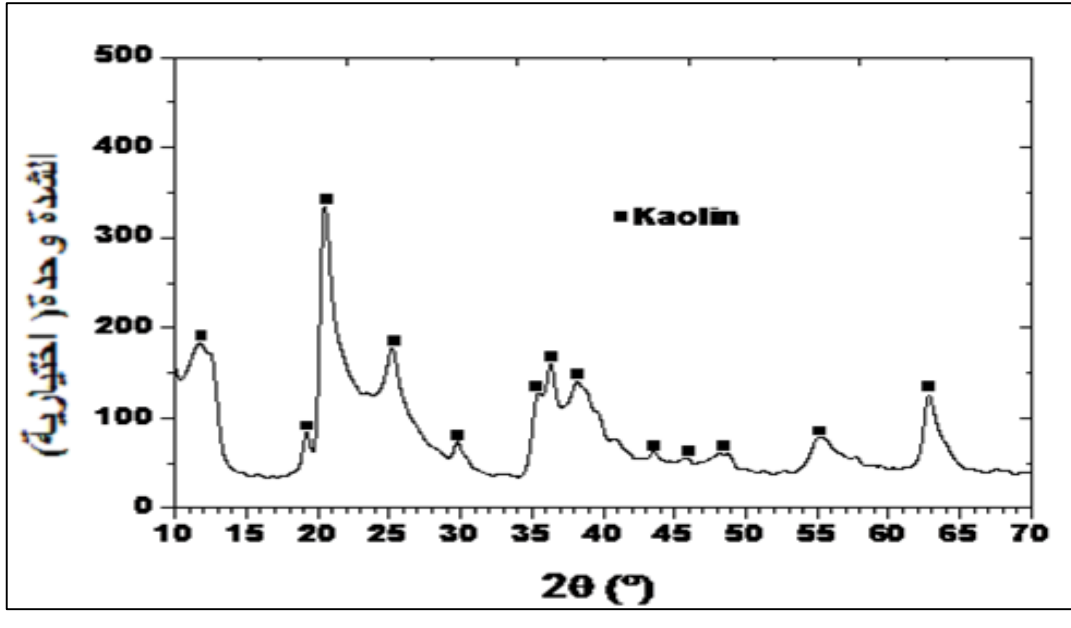
كما تبين نتائج التحليل الكيميائي للعناصر الموضحة على الشكل (III-2) أن الكاولان تتكون من ثلاثة عناصر أساسية و هي السيليسيوم (Si) و الألمنيوم (Al) و الأكسجين (O) ، ونشير الى أن الخط المرافق للبلاتين راجع إلى استخدام هذا الأخير لتكسية سطح العينة.



الشكل (III-2): التركيب الكيميائي لمسحوق الكاولان.

III.1.1.3. تحليل الكاولان بواسطة انعراج الأشعة السينية:

يبين الشكل (III-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمادة الكاولان، وكما هو موضح في الشكل فمعظم خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان (DD_3) [73].



الشكل (III-3): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان.

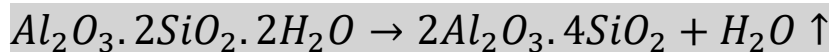
III.1.1.4. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA):

لمعرفة التحولات الحاصلة للكاولان أثناء المعالجة الحرارية، قمنا بإجراء التحليل الحراري الكالومتري (DSC) والكتلي (TGA). يبين الشكل (III-4) منحنى التحليل الحراري للكاولان، وقد تم استخدام سرعة تسخين تقدر بـ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

ب نلاحظ أن نسبة الضياع الكتلي للكاولان من درجة حرارة الغرفة وإلى غاية 1200°C وتقدر بـ 27.80% وعملية فقدان الوزن تمت على ثلاثة مراحل:

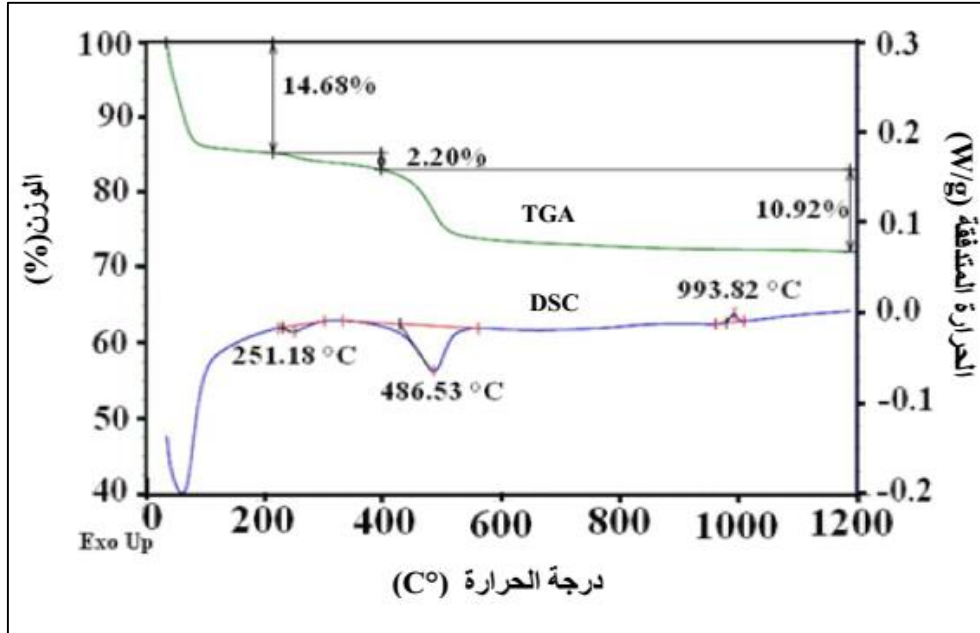
- ❖ المرحلة الأولى: تفاعل ماص للحرارة عند درجة الحرارة 60°C . يرجع إلى خروج ماء الرطوبة.
- ❖ المرحلة الثانية: تفاعل ماص للحرارة عند درجة الحرارة 231°C . يرجع إلى احتراق المواد العضوية.
- ❖ المرحلة الثالثة: تفاعل ماص للحرارة قمته تقع عند درجة الحرارة 486°C . يعود فقدان الكتلة إلى خروج الماء $2\text{H}_2\text{O}$ الداخلة في التركيب الكيميائي للكاولان نفسها وفق المعادلة المنمذجة لهذا التحول:

التسخين



(ميثاكاولان)(كاولينت)

كما يوضح منحني (DSC) حدوث أربعة تفاعلات، ثلاثة ماصة للحرارة (سابقة الذكر) وتفاعل آخر ناشر للحرارة الذي يظهر عند درجة الحرارة 993.82°C ، و هو نقطة خلاف للعديد من الباحثين ويعود حسب بعضهم إلى بداية تشكل الميليت وحسب البعض الآخر إلى تشكل السبينال [73،72،74].



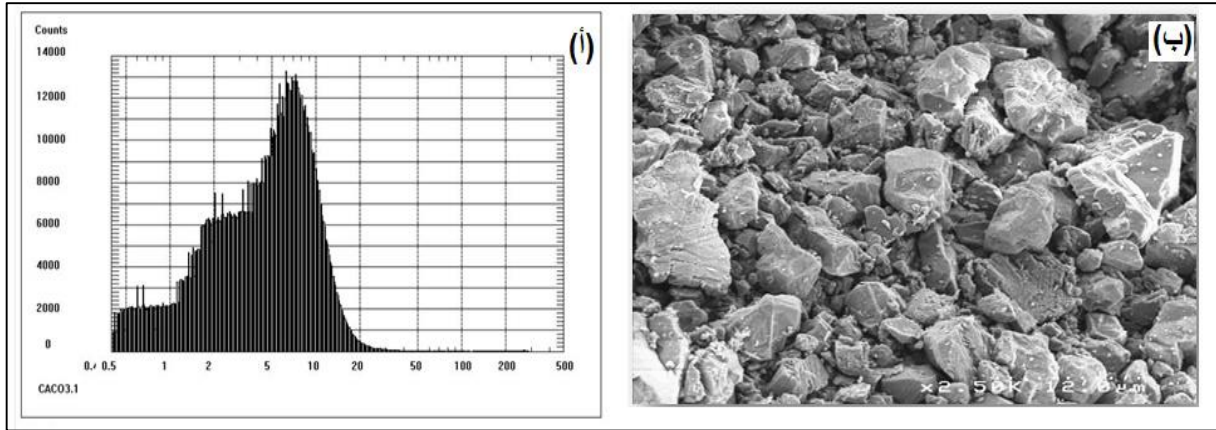
الشكل (III-4): التحليل الحراري (TGA+DSC) للكاولان DD3.

III.2.1. كربونات الكالسيوم CaCO_3 :

تم الحصول عليها من محجرة بونوارة بضواحي مدينة قسنطينة، حيث تلعب كربونات الكالسيوم في هذا البحث دورا أساسيا في تحضير المساند الخزفية، لأنها تساعد على الحصول على حوامل مسامية بعد المعالجة الحرارية و هي عبارة عن مسحوق ذو لون أبيض ناصع، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي 2.68g/cm^3 وهذا ما يعادل 98.90% من الكثافة النظرية.

III.2.1.1. دراسة مسحوق الكالسييت:

يوضح الشكل (III-5) البنية المورفولوجية لحبيبات مادة كربونات الكالسيوم (CaCO_3) وكذا نمط توزيع أبعاد حبيباتها والتي يقدر متوسط قطرها بحوالي $4.81\mu\text{m}$.



الشكل (III-5): (أ) نمط توزيع أبعاد حبيبات المسحوق لكاربونات الكالسيوم (CaCO_3).

(ب) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح توضح البنية المورفولوجية لكاربونات الكالسيوم (CaCO_3).

III.2.2.1. التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم (CaCO_3):

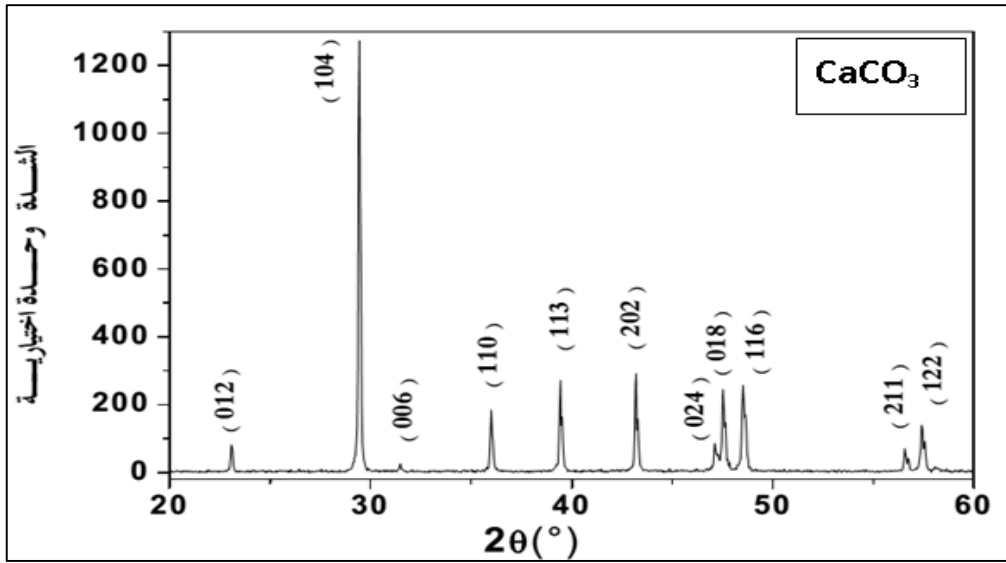
لقد أعطى التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم (CaCO_3) النتائج المبينة في الجدول III.2.

SO ₂	Cl	SrO	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₅	P ₂ O ₅	الأكسيد
0.011	0.037	0.013	99.692	0.007	0.145	0.088	0.006	النسبة الوزنية (%)

الجدول (III-2): التركيب الكيميائي لكاربونات الكالسيوم المستعملة (CaCO_3).

III.3.2.1. إنعراج الأشعة السينية:

بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل (III-6) بعد تحليلها بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أن كل خطوط الإنعراج تابعة لكاربونات الكالسيوم، كما أنه يوجد تطابق تام مع طيف إنعراج الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم المخبرية والتي تصل درجة نقاوتها إلى 99.89%، وهذا يدل على نقاوتها [77،76،73].

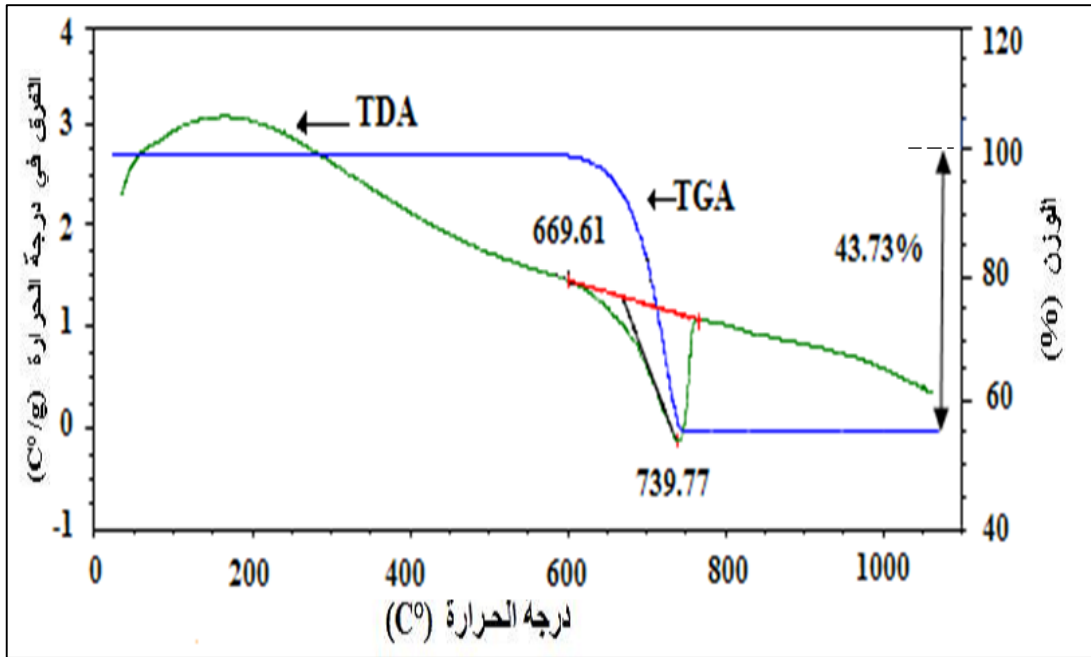


الشكل (III-6): طيف انعراج الأشعة السينية $\lambda k\alpha Cu$ لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

III. 4.2.1 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم:

يبين الشكل (III-7) منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم. نسبة الضياع الكتلي بعد المعالجة الحرارية تقدر ب 44% وهي نسبة معتبرة، سبب هذا النقصان يعود الى خروج غاز CO_2 ، وهذا ما يثبتته التفاعل الماص للحرارة الذي يقع في حدود $740^\circ C$ و الذي يعبر عن تفكك كربونات الكالسيوم و تحرر غاز CO_2 وفق المعادلة الممنذجة لهذا التحول [73].





الشكل (III-7): التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و الكتلي (TGA) لكربونات الكالسيوم المستعملة (CaCO₃).

III.1.3. الإضافات:

لغرض تحسين خواص المرونة وقابلية التشكيل للعجينة الخزفية تم إضافة بعض المواد العضوية وتتمثل في كل من Améjel و Méthocel.

III.2. الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة:

III.1.2. الأشعة السينية (RX):

توجد طريقتان أساسيتان، الأولى تعرف بطريقة ديبيي شرر و يتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس أما الطريقة الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها بالاستعانة بعدد خاص.

حيث يوصل هذا الأخير بجهاز رسم يقوم برسم مخطط الانعراج، تسمح هذه

التقنية بتأشير خطوط الانعراج الحادثة، معرفة الفاصلة (d_{hkl}) حسب قانون براغ:

$$2d \sin\theta = \lambda$$

وعليه انطلاقاً من بطاقات (A.S.T.M) يمكن معرفة المركب الموافقة للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل طور أو

عنصر [78].

جهاز الأشعة السينية المستخدم من نوع Bruker-Siemans D8-Advanced والطول الموجي هو $\lambda_{cuk\alpha}$.

III.2.2. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والكتلي (TGA) :

يقوم مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كشف أو قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية [79]، حيث أن أي تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو ثاني أكسيد الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة، وعندها يتم تسجيل الفرق في درجة الحرارة بين العينة المدروسة وعينة أخرى خاملة تستخدم كشاهد، ومن هذا المنطلق فإن المعالجة الحرارية لبعض الخزفيات تؤدي إلى نقصان في كتلتها، وهذا النقصان يعود إلى احتراق مواد عضوية أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخلة في تركيب هذه المواد الخزفية. من جهة أخرى فإن التحليل الحراري الكتلي يسمح بتحديد الكتلة الضائعة (نقصان كتلة العينة) خلال المعالجة الحرارية، وتشكل قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري والكتلي، في الغالب يكون من الأحسن رسم مشتق المنحنى كون المعلومات التي يمكن إستخلاصها تكون أكثر فائدة لكون هذا الأخير يمثل سرعة فقدان الكتلة بدلالة درجة الحرارة وهنا يسمح بتحديد المناطق الحساسة والتي يجب أخذ بعض الاحتياطات بشأنها خلال المعالجة الحرارية للعينة [79،88].

III.3.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري (FTIR) :

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، فهي تمكننا من التعرف على بنية المواد المدروسة من دون التأثير على خصائصها، تعتمد على دراسة الأطياف الممتصة من طرف العينة، وينحصر مجالها بين $0.7 \mu\text{m}$ و $300 \mu\text{m}$ ، المجال الغني بالمعطيات في الميدان التطبيقي هو المجال المتوسط ($0.7 \mu\text{m}$ و $50 \mu\text{m}$).

تتكون المادة من جزيئات والتي بدورها تتشكل من ذرات ترتبط فيما بينها بروابط كيميائية ذات اهتزازات مركزية لذا يمكن تشبيه الجزيئات بمجموعة هزازات توافقية، هذه الهزازات تملك تردد رنين ناتج عن الاضطراب بجوار حالة الاستقرار، مطيافية الأشعة تحت الحمراء تسمح بمعرفة و دراسة هذا النوع من الاهتزازات.

إذا خضعت العينة لطيف كهرومغناطيسي يشمل مجال الأشعة تحت الحمراء و كان تردد الحقل الكهرومغناطيسي المحتوى في الطيف يساوي طيف الاهتزاز لجزيئات المادة يحدث امتصاص الطاقة، ما يجعلها تنتقل من مستوى طاقة الإستقرار إلى مستوى طاقي آخر [80] .

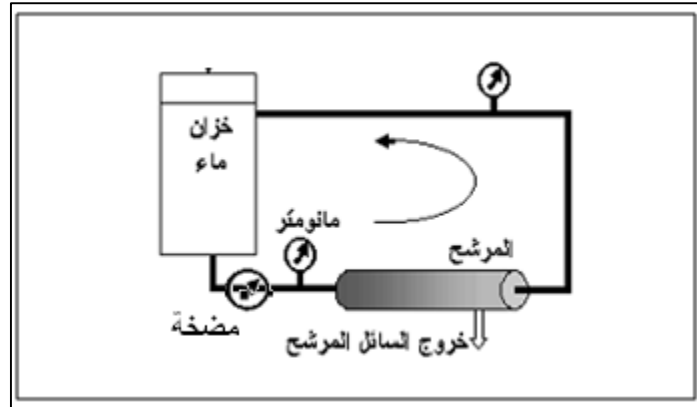
تحليل طيف الأشعة النافذة تسمح بمعرفة عصابات الامتصاص الحادثة عند أطوال موجية معينة .
جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء المستخدم هو من نوع (shimadzu 8400s) .

III.4.2. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

للتعرف على البنية المورفولوجية للعينات قمنا باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، و الذي يقوم مبدأه على إرسال حزمة إلكترونات على العينة، تسمح لنا بالحصول على صورة مفصلة لسطح العينة المدروسة [78]، و بما أن العينات المدروسة عازلة كهربائياً يتم كسوتها بطبقة رقيقة من البلاتين لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول على الصور المطلوبة .

III.5.2. اختبار النفاذية :

التركيبية المستعملة في اختبار النفاذية موضحة في الشكل التالي :

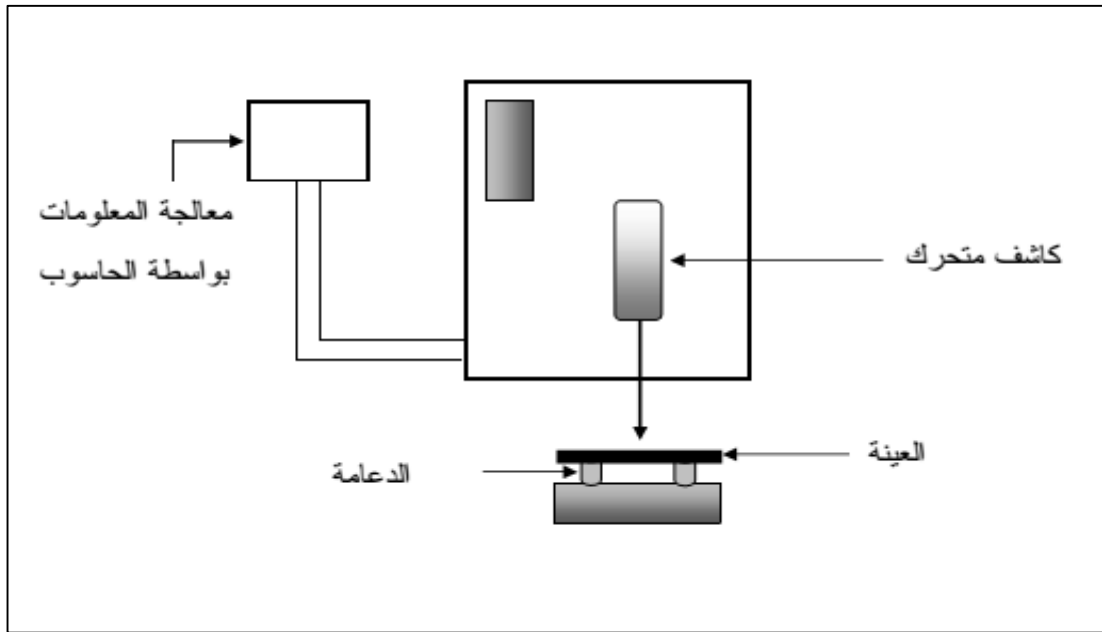


الشكل (III-8): رسم تخطيطي مبسط يوضح التركيبية المستعملة في اختبار النفاذية.

III.6.2. اختبار الشني ذو الثلاثة نقاط :

تملك الخزفيات في درجة الحرارة المنخفضة معامل مرونة مرتفع و أما مجال اللدونة عند هذه المواد غائب، يمكن القول أن سلوكها خطي حتى الانكسار، وهذا بسبب قوة رابقتها الكيميائية، حيث هذه الاخيرة لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك الخزفيات بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه في العينة أقل من القوة اللازمة لكسرها [74]).

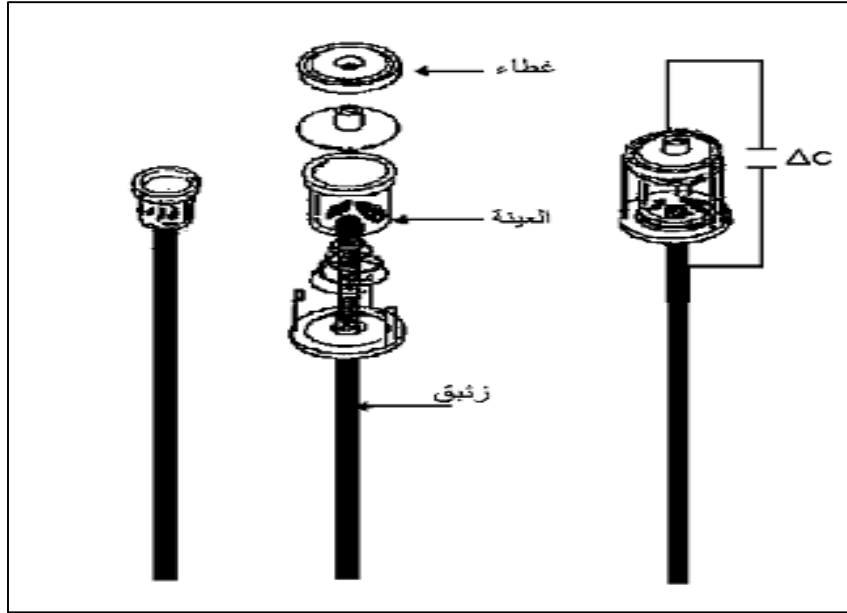
يقوم مبدأ اختبار الثني ذو الثلاثة نقاط على قياس الشنائية قوة/تشوه، حيث يتم تطبيق قوة على لعينة عن طريق كشف يتم تسجيل قيمة التشوه الناتج ويوضح الشكل (9.III) رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار الثني.



الشكل (III - 9) : رسم تخطيطي مبسط لجهاز اختبار الثني.

III.7.2. حساب المسامية :

بالإضافة للخواص السابقة الذكر هناك معلومات أساسية أخرى يجب معرفتها وهي مسامية ومتوسط قطر المسامات في العينة، فالخاصية الأولى لها تأثير مباشر على النفاذية أما الثانية فهي التي تتحكم وتحدد أبعاد الجزئيات التي يمكن فصلها بواسطة هذا المرشح. هذين الخاصيتين أو الميزتين تتم دراستها بواسطة جهاز أعد خصيصا لهذا العمل و هو جهاز قياس الفراغات الزئبقي. الجهاز المستعمل في هذا البحث من نوع (porosimètre à mercure (Microsoft Autopore II 9220). و يوضح الشكل (III-10) خلية جهاز قياس الفراغات الزئبقي.



الشكل (III- 10) : خلية جهاز قياس الفراغات الزئبقي.

III.8.2. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

تستعمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقياس الامتصاصية أو الكثافة الضوئية لمادة كيميائية معينة وعادة المادة المدروسة هي عبارة عن محلول. علاوة على ذلك، عندما يكون تركيز هذا النوع عالي فإن هذا الأخير يمتص الضوء الذي حدده قانون بير لامبرت.

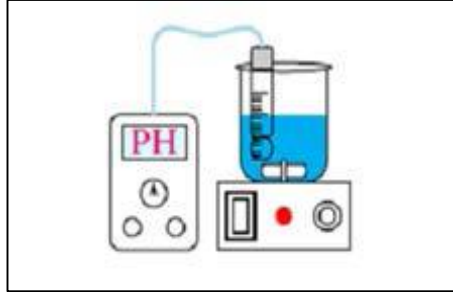
نمط الانعكاس المنتشر (mode réflexion diffuse) تسمى أيضا طريقة kubelka –munk تمتص هذه النظرية على أن العمق المتزن هي أصغر الطبقات للعينة، حيث يتم الحصول على ترابط بين الانعكاسية المطلقة و R_{∞} معامل الامتصاص k لطبقة عند طول موجة معين، حسب علاقة kubelka-munk [45].

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{\epsilon c}{s}$$

حيث يمثل c معامل الانتشار (يتعلق بالحجم و اشكال الجزيئات) ، ϵ هو معامل extinction الانقراض المولي و c هو التركيز المولي. نوع الجهاز المستعمل من نوع JASCO ILN -725-V-676 .

III.2.9. جهاز ال PH متر :

أداة الكترونية لقياس الأس الهيدروجيني (درجة الحموضة أو القاعدية) لسائل معين.



الشكل (III- 11) : رسم تخطيطي مبسط لجهاز ال PH متر.

III.3. الطرق المتبعة في تحضير المساند :

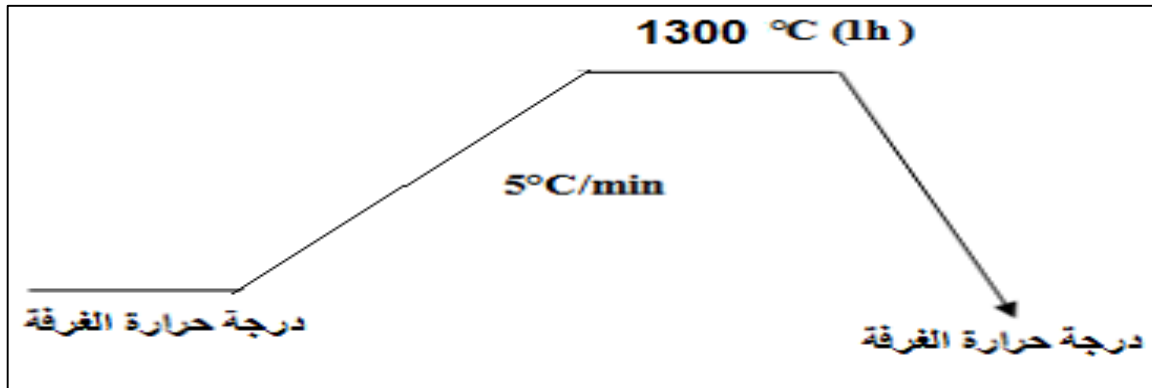
نظرا لهشاشة بنية الشريحة، و عجزها عن مقاومة الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح يتطلب الأمر وضعها أو تركيبها على مساند يوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة لمقاومة الإجهادات الخارجية [81،82]، ولكي تتم عملية الترشيح بشكل جيد يجب أن يكون لهذا المسند نفاذية أعلى من نفاذية الشريحة التي توضع عليه حتى لا يعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الشريحة، كما أن هناك بعض الخواص التي يجب أخذها بعين الاعتبار، كسمك المساند ونسبة الفراغات بها، حيث كلما كان السمك ضعيف كان التدفق أفضل، السمك المثالي يتراوح بين 1 و 2mm [83]، أما فيما يخص نسبة المسامات في الحامل فكلما كانت كبيرة كلما كانت أحسن أما أبعادها فيجب أن تكون مناسبة حتى لا تطرح المشاكل خلال عملية وضع الشريحة كما يجب أن تكون للمساند خواص كيميائية و حرارية مناسبة كذلك .

المساند الخزفية المتداولة حاليا تحضر من مواد مثل الألومين (Al_2O_3) و كريد السيليسيوم (SiC) و الكوردريت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) و السيليس (SiO_2) و الميليت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [75،84]... الخ وهي مواد مكلفة [85،86]. لذلك اتجهت الأبحاث حاليا نحو استغلال مواد ذات وفرة و كلفة إنتاجية منخفضة، و نذكر من بينها الكاولان [86،87] .

سنتناول في هذا العمل عملية تحضير المساند وكذلك دراسة بعض خواصها انطلاقا من المواد الخزفية الأولية المستخدمة وهي كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) والكاولان (DD_3). الطرق مستعملة لتحضير العينات هي الضغط الهيدروستاتيكي وطريقة الاستخراج. الطريقة الأولى تسمح بالحصول على مساند مستوية، أما الثانية فتستخدم لتحضير مساند أنبوبية الشكل.

III.3.1. تحضير مساند على شكل أقراص (les pastilles) :

يوضح الشكل (III-12) أهم المراحل المتبعة خلال عملية التحضير. حيث يتم سحق مادة الكاولان سحقاً جيداً، بعد ذلك نقوم بعملية الكلسنة عند 600°C لمدة نصف ساعة، تليها عملية الغريلة باستخدام غربال فتحاته $200\mu\text{m}$. بعد ذلك تضاف إليها كمية من كربونات الكالسيوم، ثم نقوم بمزج الخليط جيداً و ذلك بوجود كمية من الماء باستعمال جهاز لسحق الرطب لمدة 15 دقيقة بهدف الحصول على مسحوق متجانس ثم يجفف، و في الأخير نحصل على المسحوق الذي نستخدمه لتشكيل العينات مستوية الشكل، وذلك بتطبيق ضغط باستعمال جهاز كبس محوري تصل قيمة لضغط القصوى فيه إلى حوالي 200 GPa ، بعد تحضير العينات تم معالجتها حرارياً باتباع البرنامج التالي :

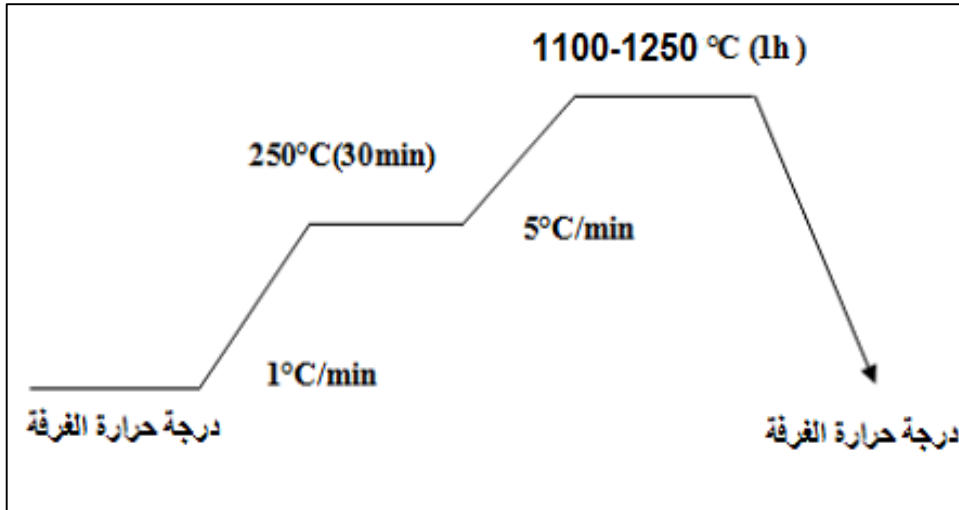


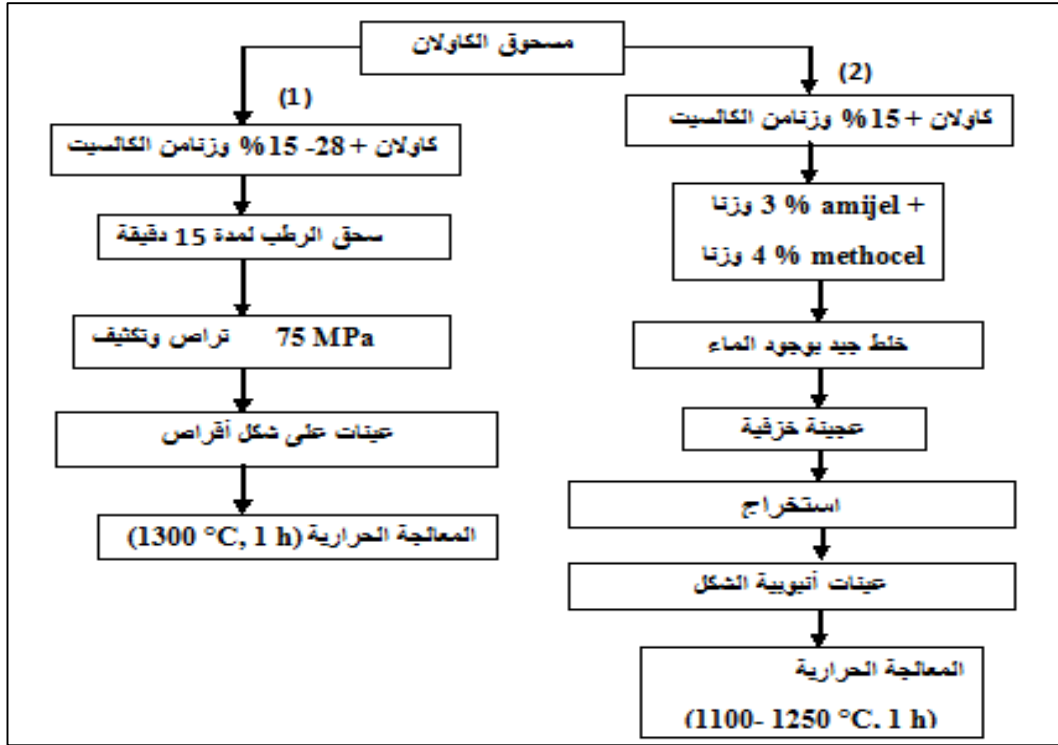
III.3.2. تحضير مساند على شكل أنابيب :

يوضح الشكل (III-12) الخطوات المتبعة في عملية تحضير المساند الانبوية الشكل، هذه المراحل أو الخطوات نلخصها فيما يلي :

- المعالجة الحرارية لمسحوق الكاولان عند 600°C لمدة نصف ساعة للحصول على ميتاكاوالان تسمى هذه العملية كلسنة والهدف منها التخلص من الماء المشكل للكاوالان واحتراق المواد العضوية.
- إضافة كربونات الكالسيوم (CaCO_3) بنسبة 15% وزناً.
- إضافة نسب محددة من المواد العضوية التي تساعد على تحسين خواص المرونة للعجينة وتجعلها قابلة للتشكل. تتمثل هذه المواد في كل من Améjel و Méthocel والتي تقدر نسبة كل منها ب 33% وزناً.

- مزج المواد السابقة الذكر بوجود الماء والحصول على عجينة لها خواص مرونة جيدة وقابلة للتشكيل، ثم وضعها في كيس بلاستيكي وتغلق جيدا (حتى لا تجف العجينة)، وتترك لمدة 12 ساعة أو أكثر لينتشر الماء في العجينة بشكل جيد.
- تشكيل العينات على شكل أنابيب عن طريق الاستخراج، باستخدام جهاز الاستخراج ذو ضاغط عمودي (الشكل (III-13)) حيث توضع العجينة داخل القالب الذي يملك فتحة خروج في الأسفل، هذا الأخير (فتحة) هي التي تحدد أبعاد وشكل الأنبوب المستخرج.
- تخفيف الأنابيب بوضعها فوق الجهاز الذي يحتوي على أسطوانات تتحرك حركة دائرية ما يسمح للأنابيب بأن تجفف بشكل متجانس وتحافظ على شكلها لمدة 24 ساعة.
- المعالجة الحرارية بوضع الأنابيب في الفرن حيث يستحسن إتباع البرنامج التالي:

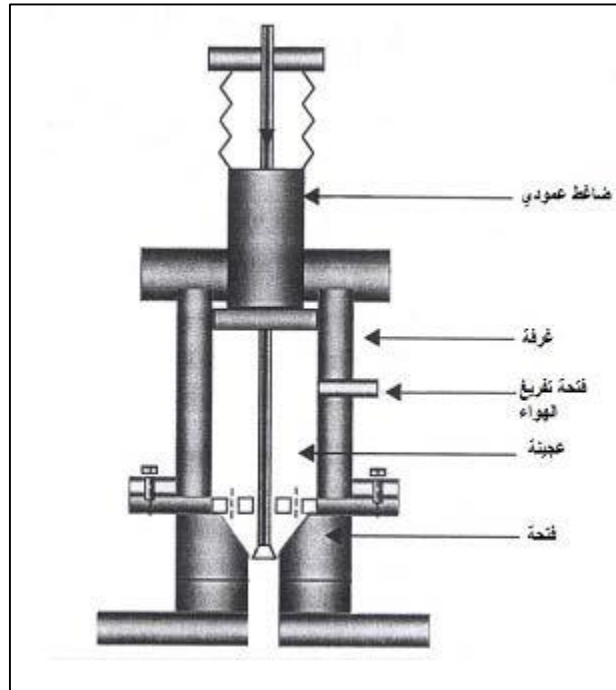




الشكل (III - 12) : مخطط يوضح المراحل المتبعة في عملية تحضير المساند (les supports).

1- تحضير العينات على شكل أقراص.

2- تحضير العينات على شكل أنابيب.



الشكل (III - 13): جهاز استخراج مرشحات أنبوبية.

الفصل الرابع:

دراسة النتائج ومناقشتها

IV. مقدمة:

من أجل استخدام نسب ضئيلة من المواد الأولية و تحضير حوامل ذات خصائص ميكانيكية جيدة، تم العمل على تحديد أفضل نسبة لكاربونات الكالسيوم المضافة إلى الكاولان، وذلك لتحسين خصائص المساند سواء على شكل أقراص (les pastilles) أو شرائح، هذه المساند يجب أن تتوفر فيها الخصائص الأساسية التي تمكنها من تحمل الضغط أو الإجهاد الخارجي دون أن تتعرض للتشقق أو الكسر خلال عمليات الترشيح. كما ينبغي أن تكون لها نفاذية مناسبة للسماح بمرور المادة المرشحة دون إعاقة. بناء على دراسة خصائص هذه الحوامل المحضرة، سيتم اختيار التراكيب المثلى لتحضير عينات بشكل أنبوبي أو شريحي لاستخدامها في بعض التطبيقات العملية، مع التركيز على الخصائص الميكانيكية ودراسة تأثير نسب المواد المضافة في تحسين الأداء.

1.IV. النتائج التجريبية:

لا تتحمل الأغشية الخاصة بالتقنية الميكرونية (MF Microfiltration) المحضرة من مادة ZrO_2 لوحدها فرق الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح لأنها رقيقة جداً، فالهدف الأول من هذا البحث هو دراسة و تحضير الحوامل الخزفية التي توضع عليها الأغشية. حيث هذه الأخيرة تمتاز بقدرتها على تحمل الإجهادات ونفاذيتها أعلى من نفاذية الطبقة الرقيقة (أغشية). وقد استعملنا في البحث مواد أولية متواجدة بكثرة في الطبيعة هما الكاولان (DD3) و الكالسييت ($CaCO_3$) لتحضير المساند الخزفية، وبتكلفة اقتصادية منخفضة، ثم دراسة أهم الخواص الفيزيائية ونسبة الفراغات والنفاذية للعينات المحضرة.

2.IV. دراسة تأثير إضافة $CaCO_3$ بنسب مختلفة في خصائص عينات**الكاولان (DD3):**

نقوم بتغيير نسبة الإضافة من $CaCO_3$ إلى الكاولان DD3 بنسب مختلفة ويتم تشكيل العينات باستعمال الكبس، وتلييدها بعد ذلك عند درجة الحرارة $1300^\circ C$ لمدة ساعتين، ثم ندرس تأثير $CaCO_3$ في خصائص هذه العينات.

نمط توزيع الفراغات	متوسط قطر الفراغات (D(μm)	نسبة الفراغات % (Vp)	نسبة وزنا % CaCO ₃
ت.أ	2.60	51.0	10
ت.أ	4.30	52.3	15
ت.أ	4.33	55.0	20
ت.أ	4.52	50.0	25
ت.أ	8.60	52.3	28

الجدول (1-IV): نتائج تأثير نسبة إضافة (CaCO₃) لعينات الكاولان DD3.

3.IV. دراسة خصائص الفراغات:

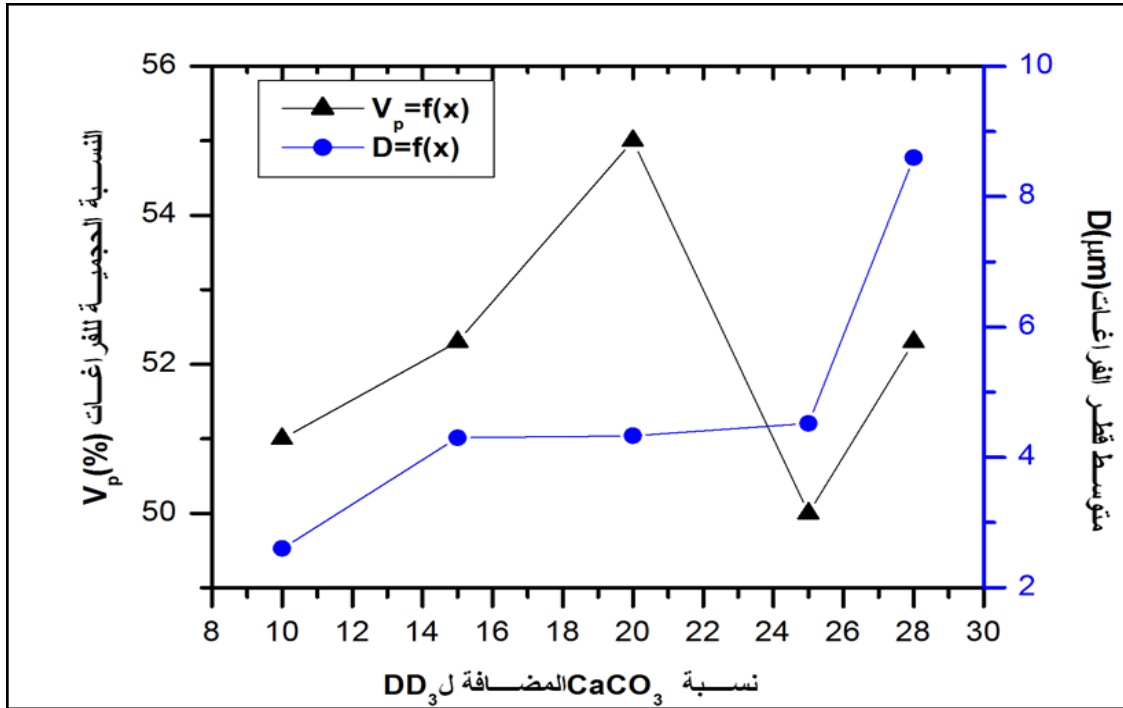
1.3.IV. نسبها وأبعادها:

يوضح لنا الشكل (1-IV) تغير قيمة متوسط قطر الفراغات ونسبتها الحجمية مع تغير نسبة التركيز من كربونات الكالسيوم CaCO₃ المضافة للكاولان DD3. يبين لنا المنحنى أنه هناك تغير في النسبة الحجمية للفراغات ولكن بنسب متقاربة نوعاً ما على الرغم من الزيادة المستمرة في النسبة CaCO₃، فالجال من 10 إلى 20% وزنا من CaCO₃، نجد أن النسبة الحجمية للفراغات تزداد بزيادة نسبة CaCO₃ وبنسب متقاربة أو متساوية نوعاً ما، حيث تتراوح هذه الزيادة ما بين 50% إلى 55%، وأما الجال من 20 إلى 25% من CaCO₃ نجد تغير في النسبة الحجمية ولكن بالنقصان على الرغم من استمرارية زيادة CaCO₃، وفي الجال الموالي أي من 25 إلى 28% نجد أن النسبة الحجمية ترتفع مرة ثانية مع زيادة نسبة CaCO₃ كما في الجال الأول من 20 إلى 25% وزنا من CaCO₃ وزنا، ومن التغيرات التي حدثت في المجالات من زيادة أو نقصان إلا أن نسبة الفراغات تبقى في نفس المستوي المتراوح بين 50 إلى 55%، وعليه نستنتج أن العينات التي قمنا بدراستها صالحة لتكون مساند للشرائح الرقيقة لأن نسبتها تفوق 50%.

أما بيان تغير قيمة متوسط قطر الفراغات مع تغير نسبة الإضافة CaCO₃ يوضح لنا أن متوسط قطر الفراغات يزداد مع الزيادة المستمرة في التركيز الوزني CaCO₃، ويمكن أن نقسم البيان إلى ثلاث مجالات فالجال من 10 إلى 15% وزنا من CaCO₃ نلاحظ ارتفاع متوسط قطر الفراغات D مع زيادة التركيز الوزني CaCO₃. أما

عند 15 و 25% وزنا من $CaCO_3$ نلاحظ شبه استقرار أو يمكن القول ثبوت في قيمة متوسط قطر الفراغات على الرغم من الزيادة المستمرة في التركيز $CaCO_3$ ، أما المجال الأخير الذي يمتد من 25 إلى 28% من وزن نلاحظ ارتفاع في قيمة D خلال المعالجة الحرارية للعينات و نقصد بها عمليات التليد التي تحدث فيها إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية و تطوير نظام الحبيبات الفردية إلى حالة تكثيف مثالية، فعند الوصول إلى درجة $700^\circ C$ فإن كربونات الكالسيوم تتفكك إلى أكسيد الكالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون CO_2 الذي يتحرر في شكل غاز، فيتترك مكانه خاليا أي بمعنى فارغا فتنشأ الفجوات (الفراغات) فتحول هذه الأخيرة ذات الشكل العشوائي إلى اكتساب شكل كروي تقريبا، وذلك عن طريق التحام الفراغات الصغيرة المتجاورة ببعضها البعض فيؤدي إلى ارتفاع قطر الفراغات، وتبقى معزولة داخل الحبيبات نتيجة للنمو الحبيبي. أما الفجوات ذات الحجم الصغير تزول بهجرتها إلى السطح عبر حدود الحبيبات.

فمن خلال المقارنة مع نتائج فرحات بوزرارة [69] الذي قام بدراسة الكاولان لوحدها فوجد أن النسبة الحجمية لا تتعدى 46%، و أن متوسط القطر D يصل إلى $1.52 \mu m$ ، وعليه نستنتج أن إضافة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ساهمت في تحسين النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط قطرها بصفة جيدة.



الشكل (1-IV): يمثل تغير النسبة الحجمية للفراغات وأبعادها بدلالة تغير نسبة إضافة $CaCO_3$ للعينات DD_3 الملبدة عند درجة الحرارة $1300^\circ C$ ولمدة ساعتين.

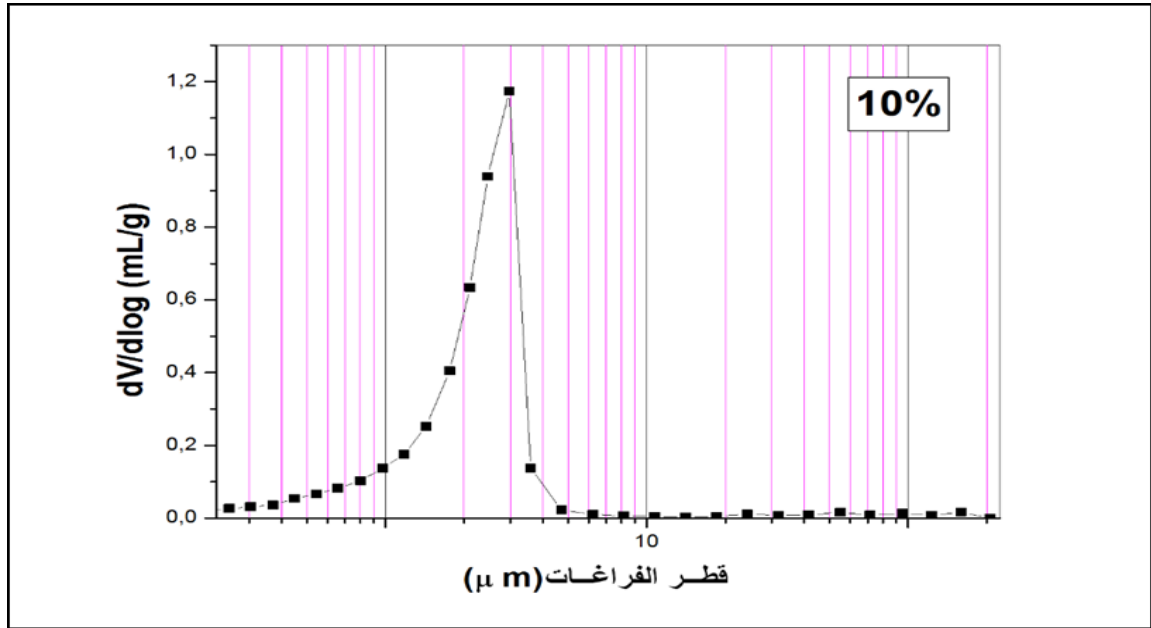
IV.2.3. نمط توزيع الفراغات:

نلاحظ من خلال المنحنيات المتحصل عليها أن نمط توزيع الفراغات هو نمط توزيع أحادي (ت أ) بالرغم من تغير نسبة تركيز CaCO_3 .

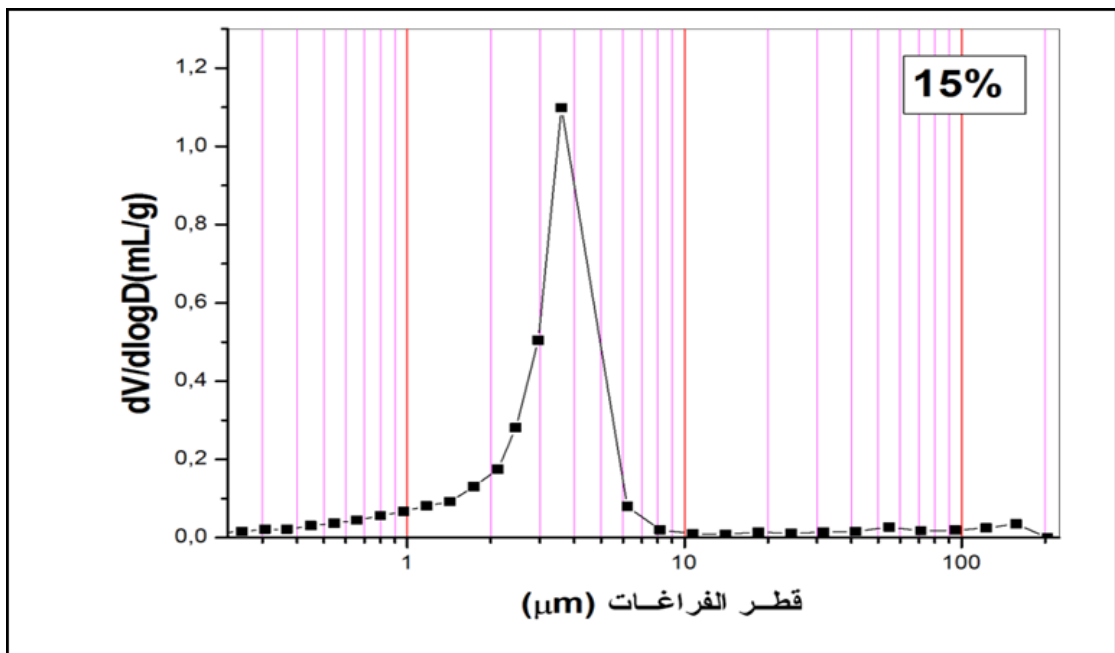
فيوضح الشكل - أ- الذي يمثل العينة ذات التركيز % 10 من CaCO_3 ، أن مجال الفراغات المتوسطة يمتد من 1 إلى $4\mu\text{m}$ ، وعرض المجال يقدر بحوالي $3\mu\text{m}$ ، و متوسط القطر الفراغ ب $2.6\mu\text{m}$. والشكل -ب- الذي يمثل العينة ذات التركيز % 15 من CaCO_3 ، أن مجال الفراغات المتوسطة الحجم يمتد من 1 إلى $6\mu\text{m}$ و عرض المجال $D\Delta=5\mu\text{m}$ و تمتاز بمتوسط القطر $D=4.3\mu\text{m}$. الشكل -ج- الذي يمثل العينة ذات التركيز % 20 من CaCO_3 . نلاحظ انزياح مجال الفراغات متوسطة الحجم نحو اليسار بنسبة ضئيلة جدا فيمتد مجالها من 2 إلى $8\mu\text{m}$ ، ويقدر عرض المجال بحوالي $6\mu\text{m}$ بمتوسط القطر $4.3\mu\text{m}$.

أما الشكل - د- يمثل العينة ذات التركيز % 25 من CaCO_3 ، يمتد مجال الفراغات المتوسطة الحجم من 2 إلى $6\mu\text{m}$ ، حيث يقدر عرض المجال $4\mu\text{m}$ و متوسط القطر $4.521\mu\text{m}$. والشكل -هـ- يمثل العينة ذات التركيز % 28 من CaCO_3 ، و يمتد مجال الفراغات المتوسطة من 2 إلى $10\mu\text{m}$ ، وعرض المجال $8\mu\text{m}$ ، و متوسط القطر بحوالي $8.553\mu\text{m}$ ، ففي هذه الحالة تكون أبعاد الفراغات كبيرة نوعا ما.

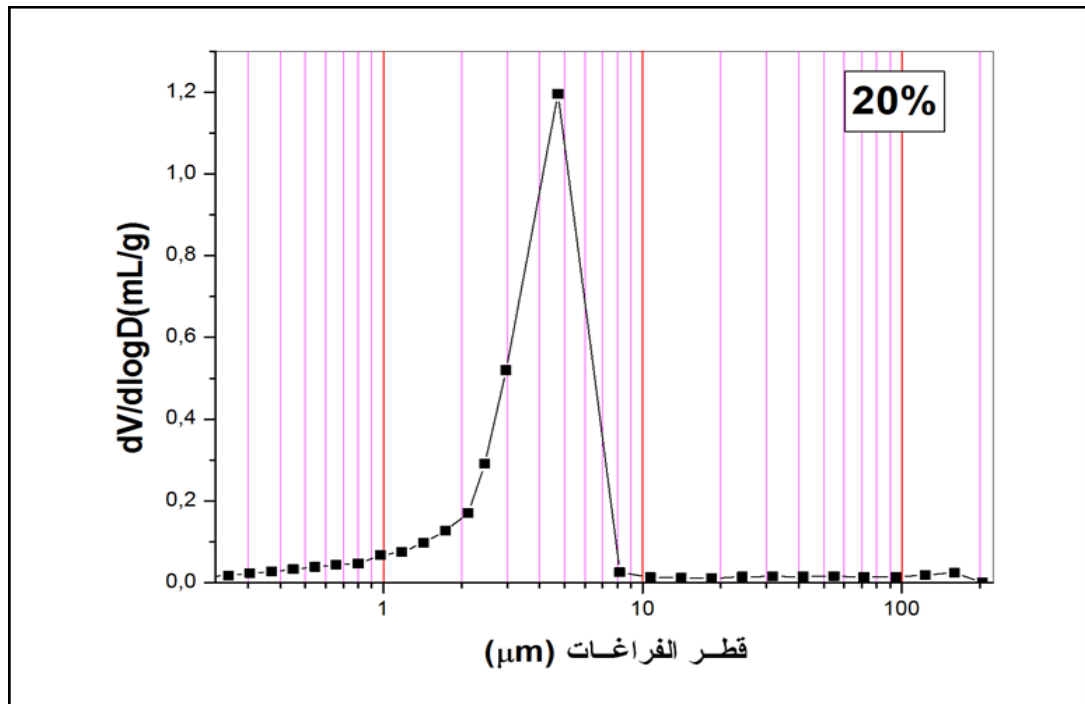
من خلال النتائج المتحصل عليها تبين أن كل العينات لها نمط توزيع أحادي (ت أ) مما يدل على أن الفراغات لها أبعاد متقاربة ومتجانسة في التوزيع وهذا النوع من التوزيع مستحب في المساند [67]، فمثلا إذا كان لدينا محلول به عدة أصناف من الجزيئات ذات أحجام مختلفة وأردنا تمرير نوع معين من الجزيئات وفصل الباقي، فمجال توزيع الفراغات هو الذي يتحكم في درجة الفصل، فإذا كان المجال واسعا كان مجال التمرير واسعا أيضا، أي أن المحلول الذي تم ترشيحه به عدة أصناف من الجزيئات بنسب متغيرة وإذا كان المجال ضيقا فعدد الأصناف المرشحة ينخفض ونسبتها في المحلول المرشح تزداد، و متوسط قطر الفراغات لكل العينات التي درست جيدة لأنها لا تطرح إشكالات عند وضع الغشاء عليها، لأن قطر المسامات في الأغشية التي تستخدم في التنقية الميكرونية يتراوح فيها ما بين 0.1 إلى $10\mu\text{m}$. لأن الفراغات ذات أبعاد كبيرة تتوغل داخل فراغات الحوامل فتسد وهذا الأمر غير مرغوب فيه [69].



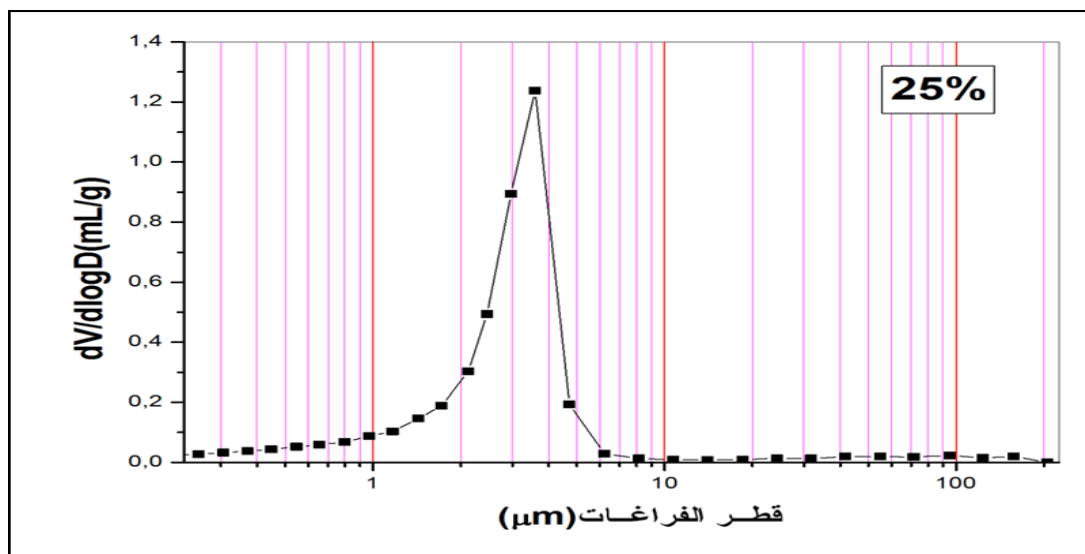
الشكل -أ-



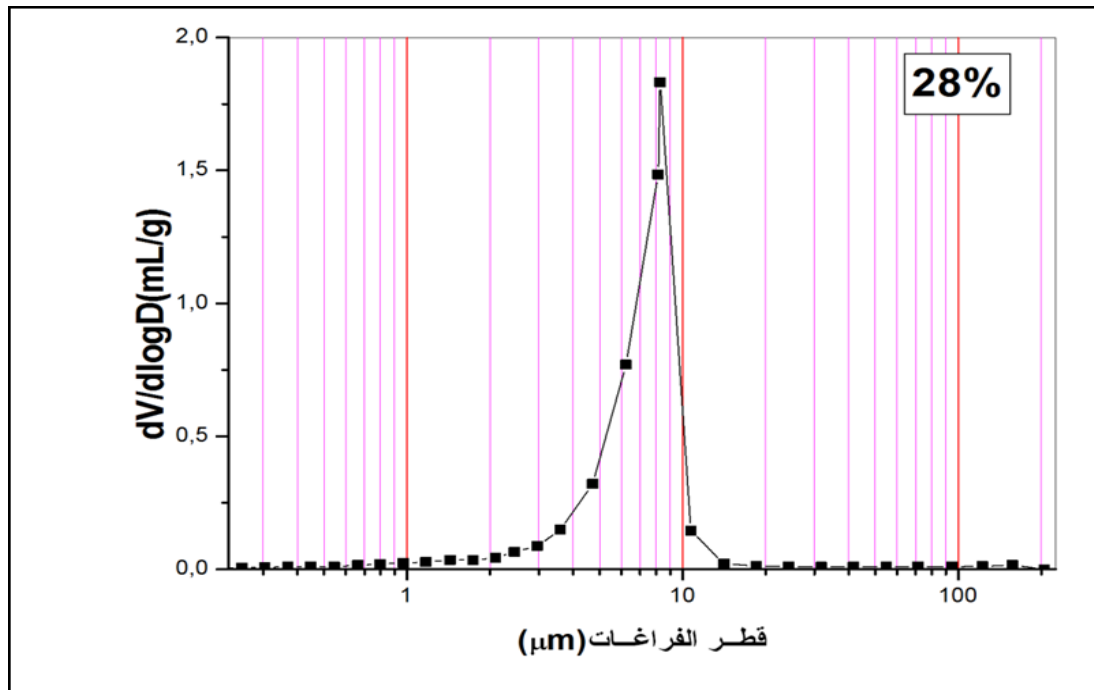
الشكل -ب-



الشكل -ج-



الشكل -د-

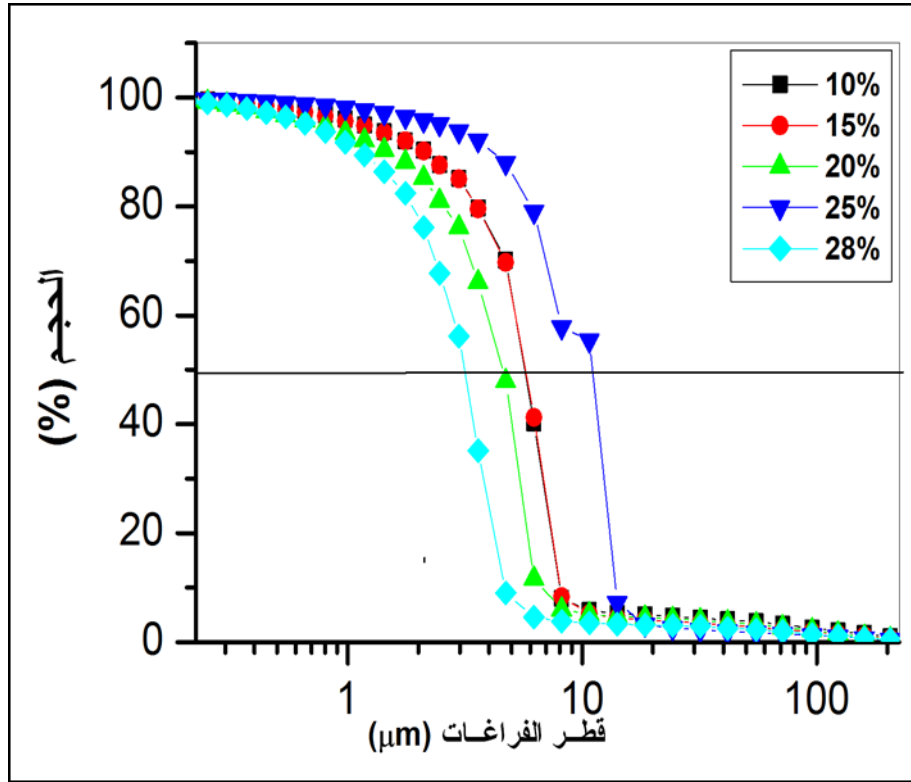


الشكل هـ-

الشكل (IV-2): نمط توزيع الفراغات للعينات DD₃ المختلفة في نسبة إضافة CaCO₃ الملبدة عند درجة الحرارة 1200C° ولمدة ساعتين.

3.3.IV. حساب متوسط القطر بيانياً :

بما أن نمط توزيع العينات أحادي يمكن استنتاج قيمة متوسط القطر، من خلال تمثيل الحجم مع تغير القطر عند نسب مختلفة من CaCO₃، و هذا ما يوضحه لنا الشكل (IV-3) من هذه المنحنيات يمكن استنتاج قيمة متوسط القطر بدقة فهي تمثل فاصلة نقطة تقاطع الخط المستقيم الأفقي الموافق ل V=50%.



الشكل (3-IV): تغير نسبة حجم الزئبق الممتص مع تغير قطر الفراغات من أجل النسب المختلفة من $CaCO_3$ للعينات DD₃.

من خلال النتائج التي تحصلنا عليها، نستخلص أن إضافة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ للكاولان DD₃ ساهمت في تحسين النسبة الحجمية للفراغات ومتوسط القطر للعينات بصورة جيدة، كذلك ساهمت $CaCO_3$ على تجانس توزيع الفراغات والنمط السائد (ت أ). وبناء على النتائج فقد اخترنا نسبة 20% من $CaCO_3$ لدراسة الخصائص الأخرى للعينات.

4.IV. دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على خواص العينات DD₃ ذات شكل أقراص Les pastilles:

من النتائج السابقة تم اختيار 20% من $CaCO_3$ النسبة المضافة ل DD₃ بهدف المقارنة وتغير درجة حرارة التليد في كل عينة، و قد تم حساب النسبة الحجمية للفراغات (Vp) وأبعادها (D) باستخدام جهاز (mercureporosimètre) والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجداول التالية:

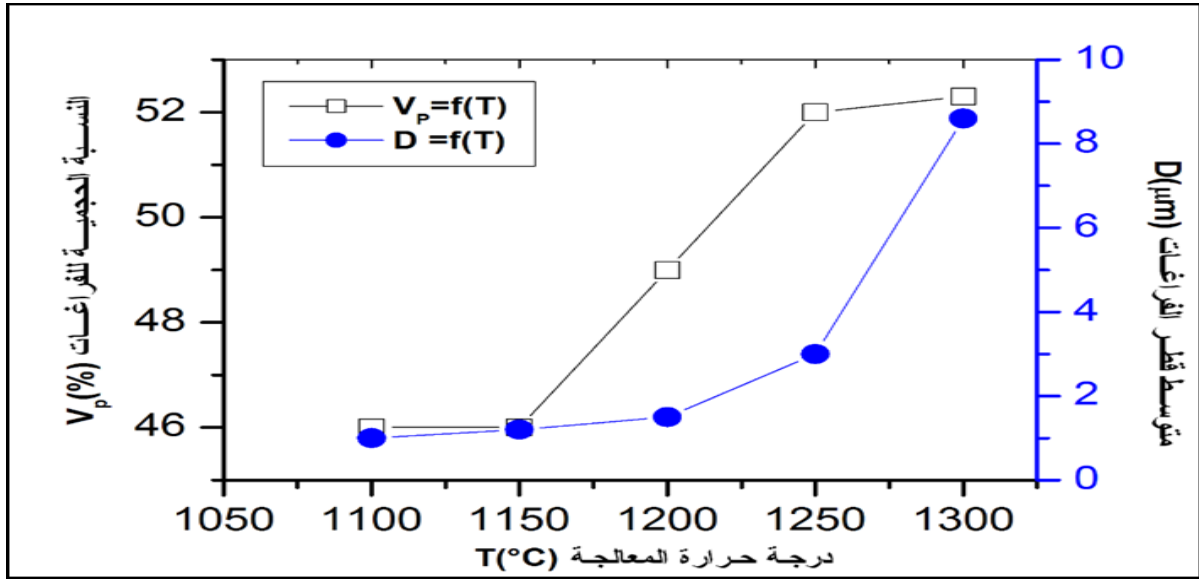
درجة الحرارة (°C) T	نسبة الفراغات Vp (%)	متوسط قطر الفراغات D (μm)	نمط توزيع الفراغات
1100	46.0	1.00	ت . أ
1150	46.0	1.20	ت . أ
1200	49.0	1.50	ت . أ
1250	52.0	3.00	ت . أ
1300	52.3	8.60	ت.أ

الجدول (2-IV): نتائج تأثير درجة الحرارة في خصائص العينات DD₃.

1.4.IV. دراسة خصائص الفراغات:

1.1.4.IV. نسبها وأبعادها:

من خلال المنحنى البياني نلاحظ أنه يوجد تباين طفيف في التغير الذي طرأ على النسبة الحجمية للفراغات نتيجة زيادة درجة الحرارة، لكن رغم الارتفاع المتزايد في درجة الحرارة خاصة في المجالين (1200-1250°C) و(1250°C-1300) فإن النسبة الحجمية للفراغات لم ترتفع أو لم تزداد كثيراً حيث بقيت النسبة الحجمية للفراغات تقريبا في نفس المستوى و التي تتراوح ما بين 46% و 53%. أما بالنسبة لمتوسط القطر نلاحظ وجود علاقة طردية بين T و D كلما ارتفعت درجة الحرارة ارتفع متوسط القطر حيث يصل إلى 8 μm .

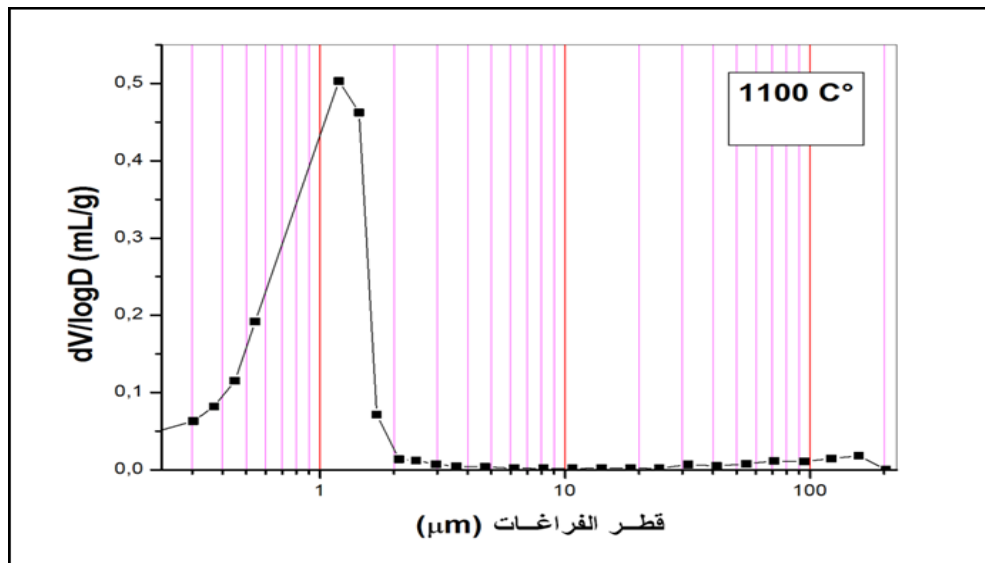


الشكل (IV-4): يمثل تغير النسبة الحجمية للفراغات وأبعادها بدلالة تغير درجة الحرارة للعينات DD₃ ذات نسبة الإضافة 20% من CaCO₃.

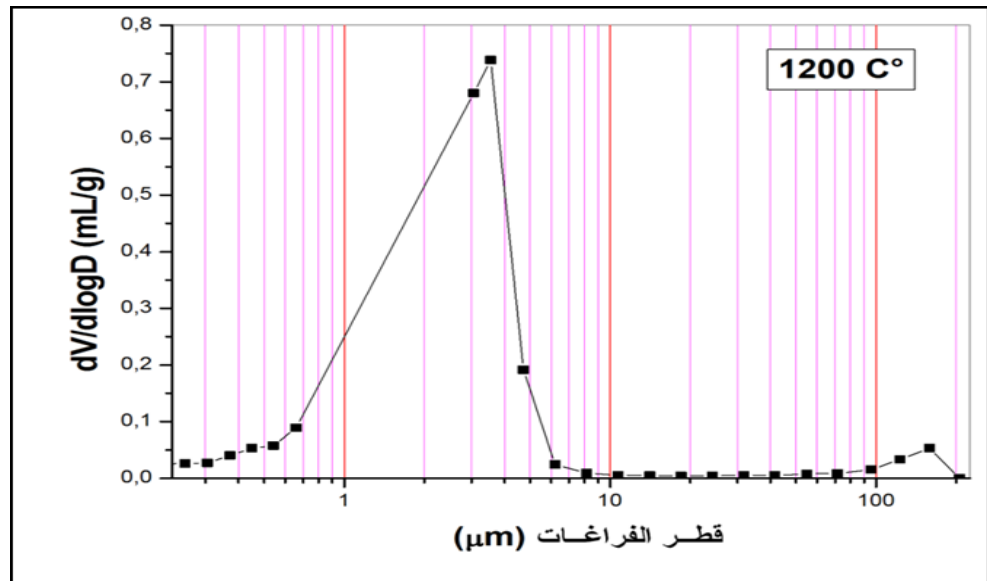
تليد المادة يتم في البداية على حساب الفجوات صغيرة الحجم التي تزول بمرورها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية أو تلتحم مع فجوات أخرى لتعطي فراغات ذات أبعاد أكبر و هذا ما يفسر لنا زيادة أبعادها مع ارتفاع درجة الحرارة. انخفاض نسبة الفراغات مع ارتفاع درجة الحرارة يرجع إلى توفر الطاقة اللازمة و الكافية لتجميع حبيبات المادة وتكتيفها، و أول المناطق التي تخضع لتأثير درجة الحرارة هي مساحات التلامس بين الحبيبات و تمثل مناطق التفاعل. فتبدأ مراكز الحبيبات في الاقتراب مع بعضها البعض بارتفاع درجة الحرارة لتزداد بذلك مساحات التلامس بينها و تصبح العينة أكثر كثافة و تنقص بذلك نسبة الفراغات.

IV.2.1.4. نمط توزيع الفراغات:

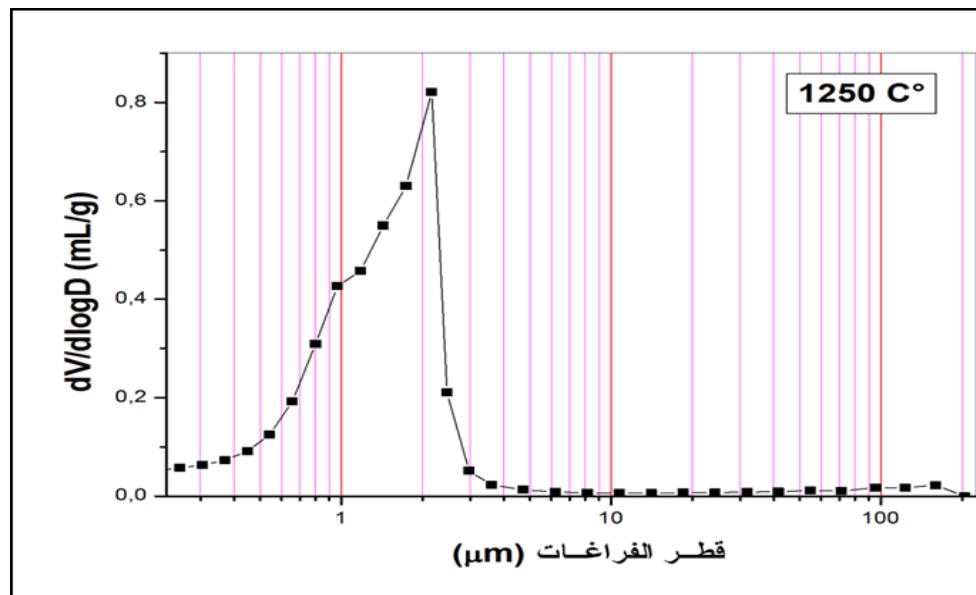
الشكل-1-



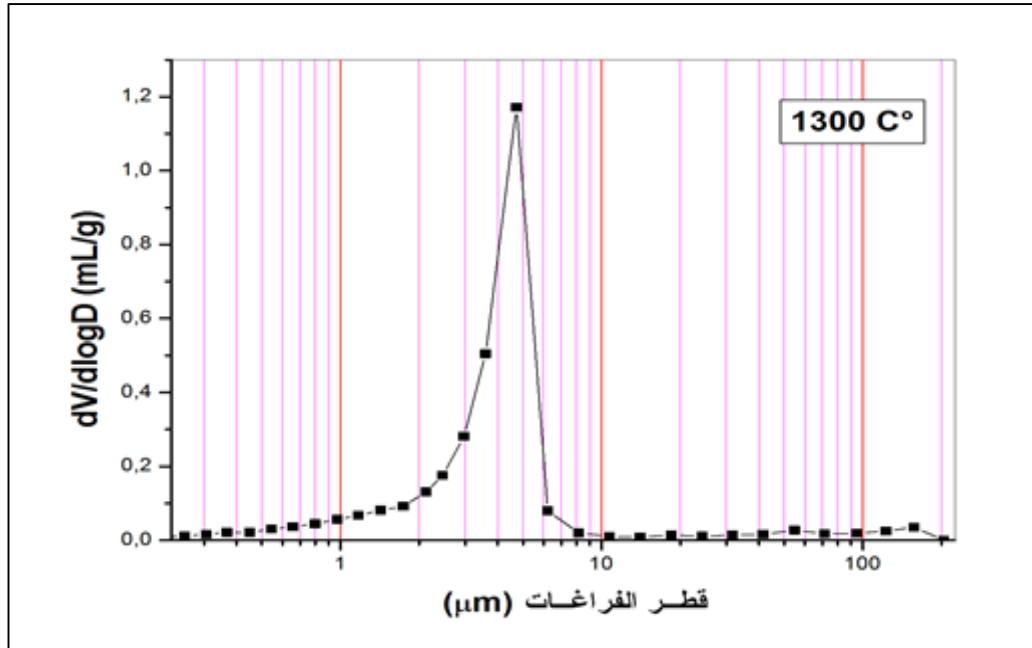
الشكل-2-



الشكل-3-



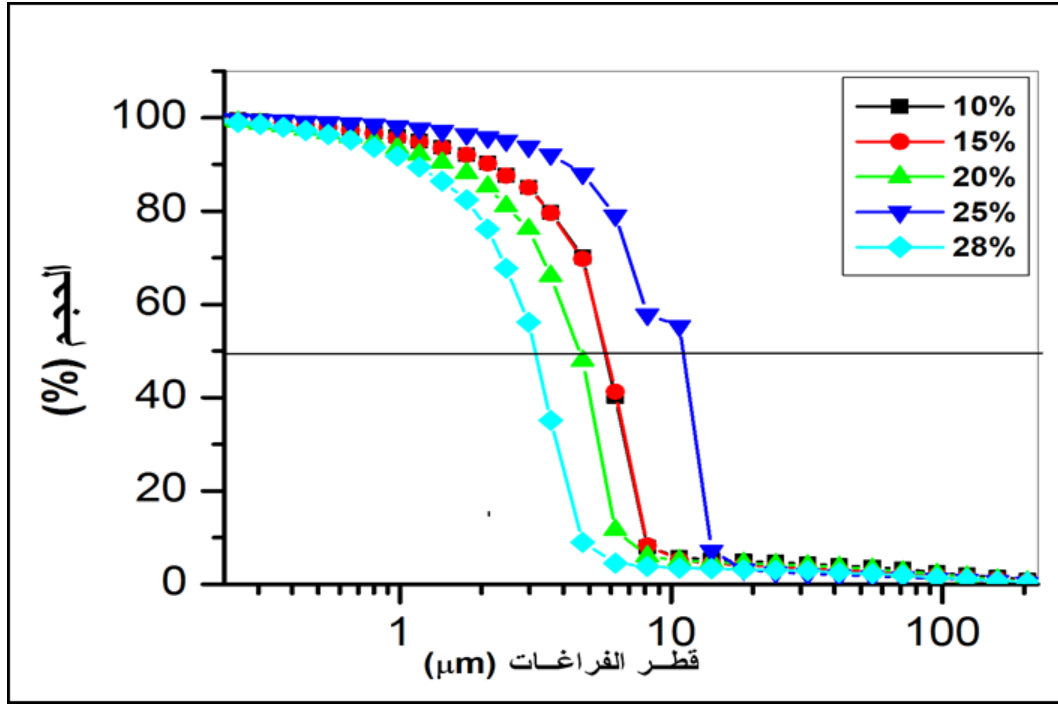
الشكل-4-



الشكل (IV-5): تأثير درجة الحرارة في نسبة الفراغات وأبعادها في عينات الكاولان + 20% من CaCO_3 .

يبين لنا الشكل كيفية نمط توزيع الفراغات مع تغير درجة الحرارة في العينات، حيث نلاحظ أن نمط توزيع الفراغات هو نمط (ت.أ) بالرغم من تغير درجة الحرارة.

يمثل الشكل-1- نمط توزيع الفراغات للعينات المعالجة عند 1100°C ، حيث مجال الفراغات المتوسطة يمتد من 0.2 إلى $2\mu\text{m}$ ، وعرض المجال يقدر بحوالي $1.8\mu\text{m}$ ، ومتوسط القطر الفراغ $1.00\mu\text{m}$ ، الشكل-2- يمثل نمط توزيع الفراغات للعينات المعالجة عند 1200°C فمجال الفراغات المتوسطة الحجم يمتد من 0.4 إلى $7\mu\text{m}$ وعرض المجال ΔD بحوالي $6.6\mu\text{m}$ تمتاز بمتوسط القطر $1.50\mu\text{m}$. أما عند درجة الحرارة 1250°C فمجال الفراغات يمتد من 0.5 إلى $4\mu\text{m}$ ، ومتوسط القطر يقدر $3\mu\text{m}$ في الشكل-3-. الشكل-4- يوضح نمط توزيع العينات المعالجة عند 1300°C ، يلاحظ انزياح مجال الفراغات متوسطة الحجم نحو اليسار بنسبة ضئيلة جدا فيمتد مجالها من 2 إلى $6\mu\text{m}$ ، ويقدر عرض المجال بحوالي $4\mu\text{m}$ تمتاز بمتوسط القطر $0.8\mu\text{m}$. مع ارتفاع درجة الحرارة نلاحظ أن حدود هذا المجال تنزاح نحو قيم أكبر للقطر هذا الانزياح يعني استمرارية زوال الفراغات صغيرة الحجم (تكثيف المادة) واتحاد بعضها لبعض لتعطي فراغات ذات حجم كبير، كما نلاحظ في نفس الوقت يتناقص عرض مجال التوزيع و يختلف مع ارتفاع درجة الحرارة الذي يرجع كذلك إلى زوال الفراغات صغيرة الحجم وكلما قل عرض المنحنى كان مجال توزيع الفراغات ضيقا، وهذا يعني أن الفراغات لها أبعاد متقاربة [67].

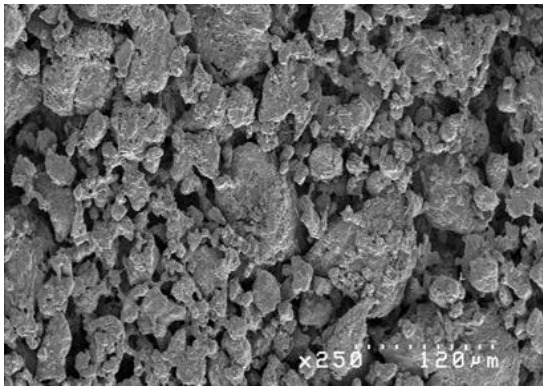


الشكل (6-IV): تغير نسبة حجم الزيت الممتص من قبل العينات المعالجة عند درجات حرارة المختلفة بدلالة قطر الفراغات.

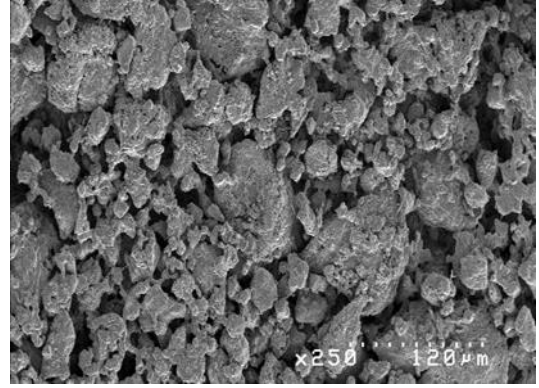
5.IV. البنية المجهرية للعينات:

إن الدراسة المجهرية للعينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. تؤكد لنا النتائج السابقة المتحصل عليها من حيث أبعاد الفراغات وكيفية توزيعها، ويتجلى ذلك من خلال الصور:

1200°C

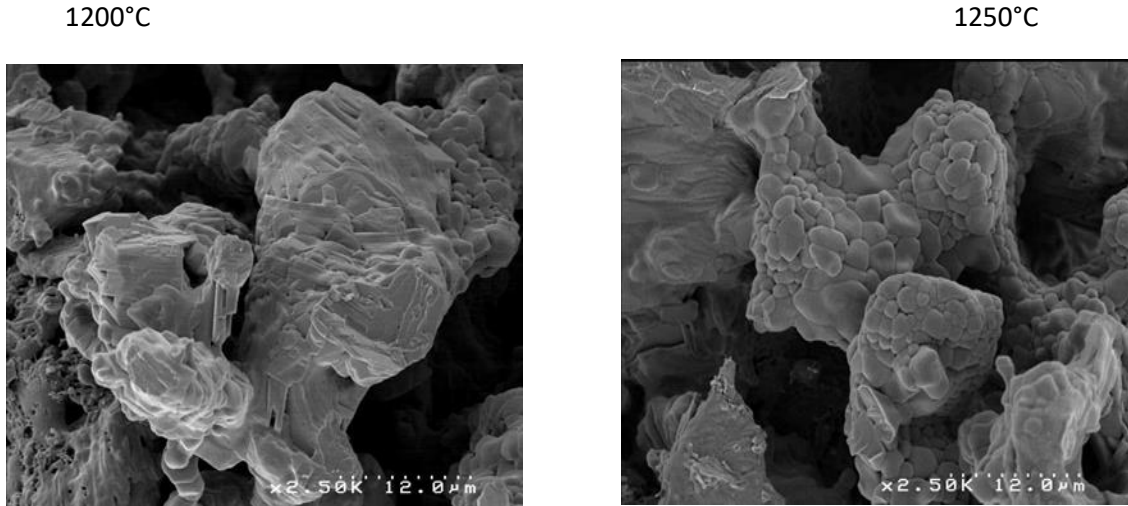


1250°C



الشكل (7-IV): يمثل منظرا عاما لسطح العينات المعالجة عند 1200 °C و 1250°C

يبين لنا مقطعاً لنفس العينات السابقة. مما يزيد تأكيداً للنتائج المتحصل عليها من حيث توزيع الفراغات المتجانسة، وتقارب الأبعاد داخل حجم العينات، ومن خلال هذه الصورة يمكن القول أن النسبة الحجمية للفراغات كبيرة.



الشكل (8-IV): يمثل منظر العينة المعالجة عند 1200°C و 1250°C.

أما الشكل (8-IV) الذي يبين لنا بدقة أن أبعاد الفراغات متقاربة، (أي أن نمط توزيع الفراغات أحادي) وأن العينات تخلو من العيوب المجهرية وتتوزع الفراغات على كل حجم العينة وهو الشيء الإيجابي لأنه يتحكم في سمك وتجانس (الشريحة). كما نلاحظ أيضا وجود بعض الفراغات الكبيرة في العينة 1250°C هذا دليل على التحام الفراغات المتجاورة مع ارتفاع درجة الحرارة.

IV.6. الخصائص الميكانيكية:

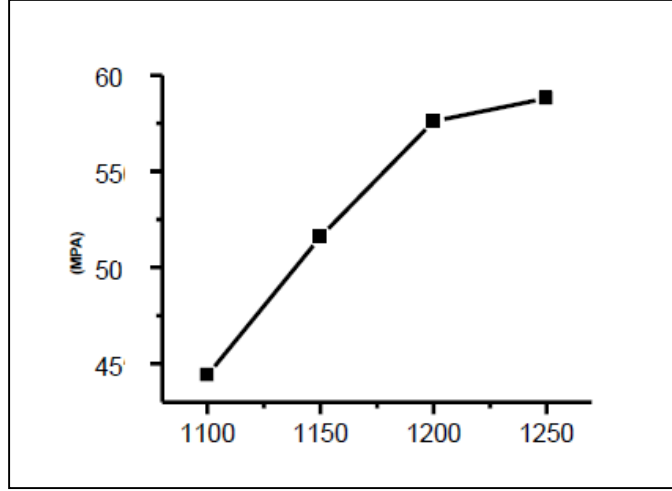
تمت دراسة الخصائص الميكانيكية بإجراء اختبار الثني ذو ثلاثة نقاط، حيث استخدمت لهذا الغرض عينات لها شكل متوازي المستطيلات. إن قياس مقاومة الثني والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (3-IV) التالي :

درجة الحرارة (°C) T	1100	1150	1200	1250
إجهاد الثني (MPa) σ	44,4	51.6	57.6	58.8

الجدول (3-IV): نتائج درجة الحرارة على الخصائص الميكانيكية.

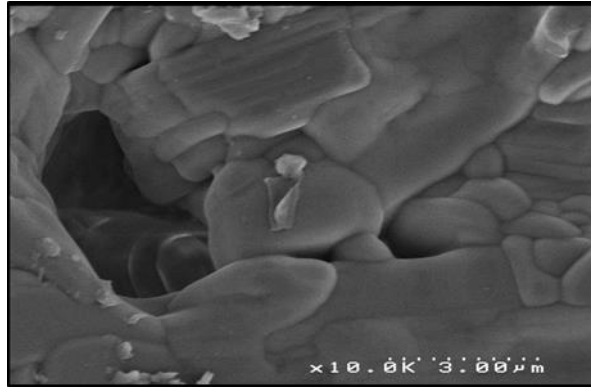
حيث نسجل تزايد مستمر في قيم إجهاد الثني مع ازدياد درجة الحرارة، وهذا ما يدل على تحسن الخصائص الميكانيكية للعينات، من خلال ارتفاع متوسط القطر الفراغات مع تزايد درجة الحرارة، هذا يدل على حدوث إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية وتطوير نظام الحبيبات الفردية إلى حالة تكثيف مثالية، مما ينجم عليها نقص في

الأبعاد الأولية للعينة نتيجة خروج بعض مكونات المادة مثل CO_2 و زيادة في عدد روابط الحبيبات و كذا شدة التماسك بينها. لكن عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$ مما يكسبها خصائص ميكانيكية جيدة [69].

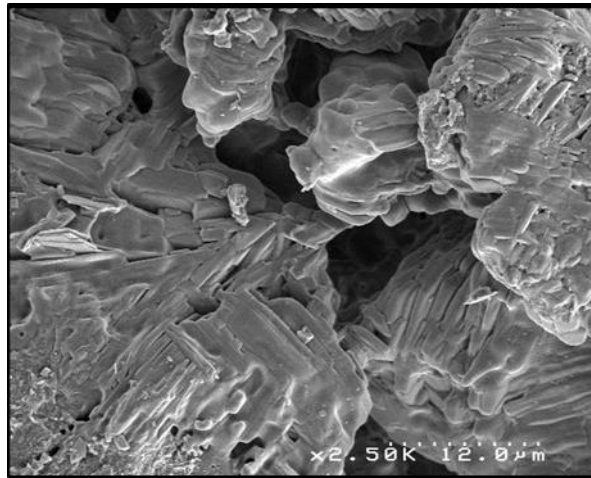


الشكل (IV-9): تغير مقاومة الثني مع تغير درجة الحرارة.

البنية المجهرية للعينات مختلفة درجة الحرارة ، توضح لنا بأكثر دقة أن التليد لهذه العينات كان جيد. نلاحظ التحام للحبيبات ونموها و تشكيل الفراغات المغلقة ذات أشكال كروية تقريبا، حيث أن هذه الفراغات تبقى معزولة داخل الحبيبات وذلك نتيجة للنمو الحبيبي، مما يؤدي إلى تغير حجم العينة الذي يظهر على شكل تقلص في أبعادها وهو ناتج عن عدة عوامل نذكر منها إعادة الترتيب البلوري، وزيادة مساحات التلامس بين الحبيبات وارتفاع أبعاد الفراغات وكذا زوالها نتيجة احتراق المواد العضوية وتبخير الماء الممتص و الداخل في التركيب خلال المئات الأولى لدرجات الحرارة فلا تبقى سوى حبيبات المادة الأولية، لتصل الكثافة إلى أعظم قيمة لها. نلاحظ نمو الحبيبات الكبيرة على حساب الحبيبات الصغيرة و يستمر هذا النمو إلى أن تلتقي الحدود الحبيبية لتشكيل فيما بينها فراغات.



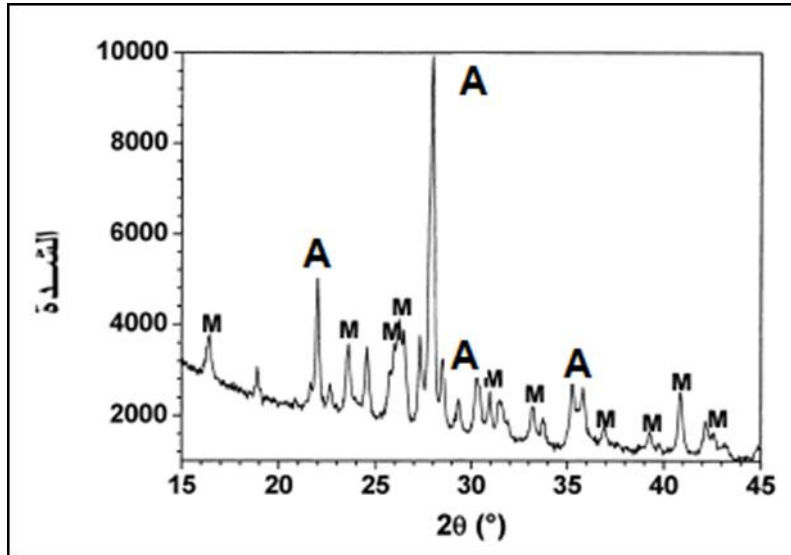
الشكل (IV-10): يمثل البنية المجهرية للعينة المعالجة عند 1200°C .



الشكل (IV-11): يمثل البنية المجهرية للعينة معالجة عند 1250°C .

7.IV. التحليل بواسطة الأشعة السينية:

يمثل الشكل (IV-12) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات محضرة من الكاولان DD_3 مضافة لها 20 % من الكالسييت CaCO_3 والتي تمت معالجتها عند درجة حرارة 1200°C . يتبين لنا أن الطور المتشكل هو الأنورثيت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) من خلال المقارنة مع جداول (stem).
 يمتاز الأنورثيت بخصائص مقاومة الإجهاد الحراري، و تمتاز كذلك بالصلادة العالية، و مقاومة التآكل الكيميائي و معامل التمدد الحراري منتظم و ضعيف تتراوح قيمته ما بين $(4.5-6.5 \cdot 10^{-6})$ [67]، و له كتلة حجمية تقدر بحوالي 2.75g/cm^3 ، هذه الخصائص تجعله واحدا من بين المركبات المهمة صناعيا.



M	A
الميليت	الأنورثيت

الشكل (IV-12): انعراج الأشعة السينية لعينات محضرة من الكاولان DD₃ مضافة لها 20% من الكالسييت CaCO₃ لمعالجتها عند درجة حرارة 1200° C.

8.IV. دراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية (microfiltration):

نتطرق في هذا الجزء لدراسة الشرائح الخاصة بالتنقية الميكرونية المحضرة من مادة ZrO₂. والتي تم وضعها على مساند محضرة من المادتين (DD₃+CaCO₃). العينات المحضرة يمكن اعتبارها كمرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية. شرائح ZrO₂ تم تحضيرها حسب الطريقة الموصوفة في الفصل الثالث، وهذا باستخدام تقنية الامتزاز حيث تعد قوى الامتزاز السطحي هي القوى المؤثرة في عملية وضع المادة على سطح الحامل. سمك الشريحة يتوقف على عدة عوامل نذكر منها نسبة و أبعاد الفراغات بالحامل و نفاذيته وكذلك نسبة ZrO₂ في المحلول المعلق لزوجته ومدة عملية وضع الشريحة... الخ.

1.8.IV. اختيار الحامل:

لا تتحمل الشرائح لوحدها فرق الضغط المطبق عليها خلال عمليات الترشيح لذلك يتم وضعها على حوامل أو مساند أو دعائم لتوفر لها القوة الميكانيكية اللازمة وتساعد على تحمل الإجهاد الخارجي. هذه الحوامل يجب أن تمتاز بعدة خصائص و بالإضافة إلى قدرتها على تحمل الإجهاد يجب أن تكون نفاذيتها أعلى من نفاذية الطبقة

التي توضع عليها حتى لا تعيق جريان المادة المرشحة التي نفذت من خلال الطبقة الرقيقة. وهذا يتوقف على خواص أخرى للحامل منها سمكه و أبعاده ونسبة الفراغات به. فبالنسبة للسمك كلما كان ضعيفا كان أحسن بشرط أن لا يؤثر ذلك على الخواص الميكانيكية ويتراوح السمك المثالي في أحسن الأحوال ما بين 1 و 2mm. أما فيما يخص نسبة الفراغات في الحامل فكلما كانت كبيرة كلما كانت أحسن، أما أبعادها فيجب أن تكون مناسبة حتى لا تطرح مشاكل خلال عملية وضع الطبقة الرقيقة. بالإضافة للخواص السابقة يجب أن تكون للمساند خواص كيميائية وحرارية مناسبة، على هذا الأساس فقد وقع اختيارنا على الحامل المذكور في الجدول (4-IV) أدناه و المحضر بطريقة الاستخراج (حامل ذو شكل أنبوبي).

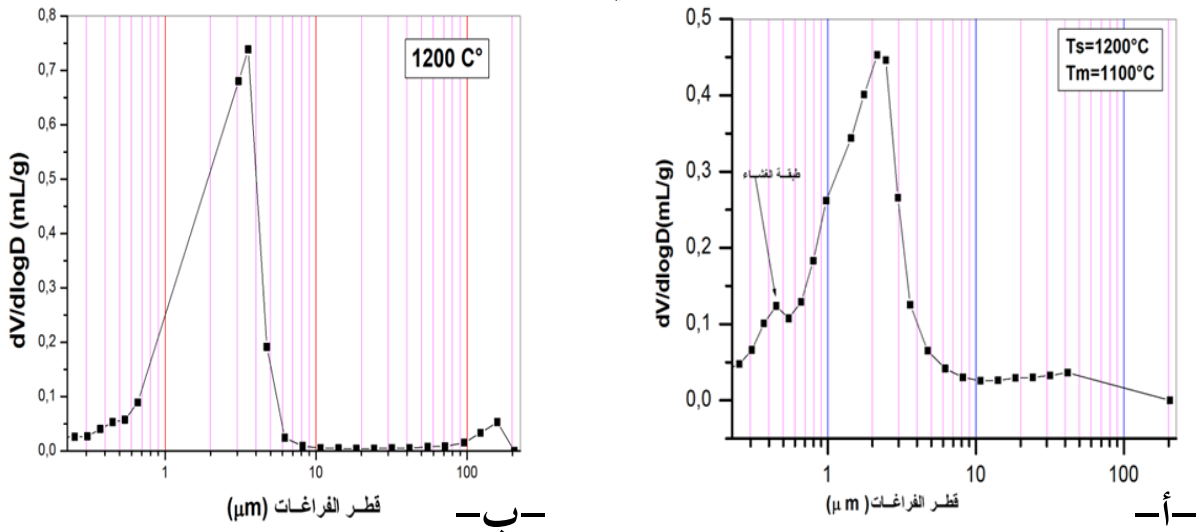
درجة الحرارة المعالجة C°	نسبة الفراغات (Vp)	متوسط الفراغات D(μm)	نمط توزيع
1200	49.0	1.50	ت . أ

الجدول (4.IV): حامل ذو شكل أنبوبي محضر بطريقة الاستخراج.

2.8.IV. تقدير متوسط قطر الفراغات في الشريحة:

بعد تحضير الشريحة و معالجتها حراريا تم حساب النسبة الحجمية للفراغات (V_p) ومتوسط قطرها (D) في كل عينة وهذا باستخدام جهاز حساب الفراغات الزئبق (Porosimètre à mercure)

يوضح الشكل -أ- منحنى توزيع الفراغات للحامل بعد ما وضعت عليه الشريحة وتمت معالجتها عند الدرجة 1100°C ، و الشكل -ب- منحنى توزيع الفراغات لحامل محضر بطريقة الاستخراج و معالج عند الدرجة 1200°C ويقدر متوسط قطر الفراغات الشريحة بحوالي $0.45\mu\text{m}$.

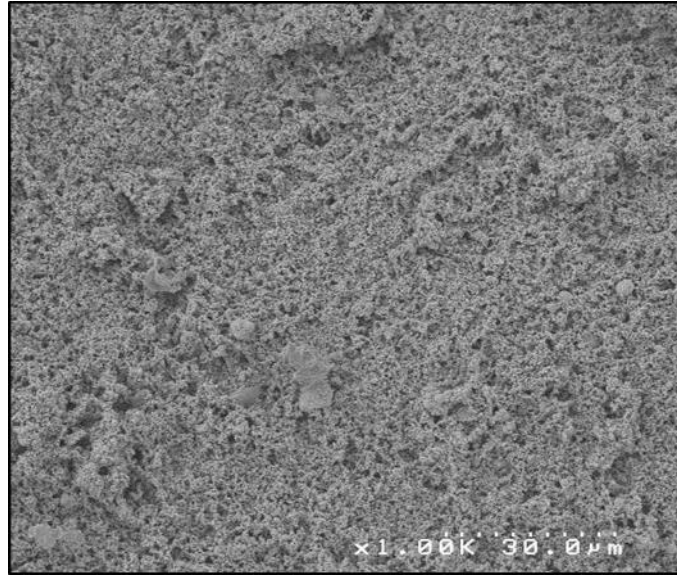


الشكل (IV-13): منحنى توزيع الفراغات للحامل (أ) + الشريحة والحامل.

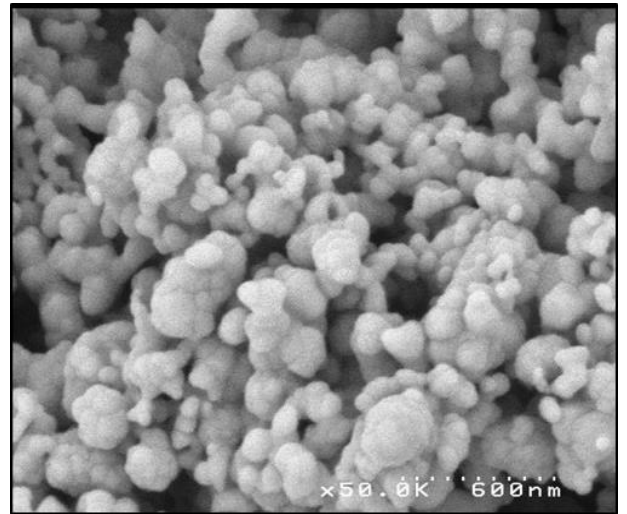
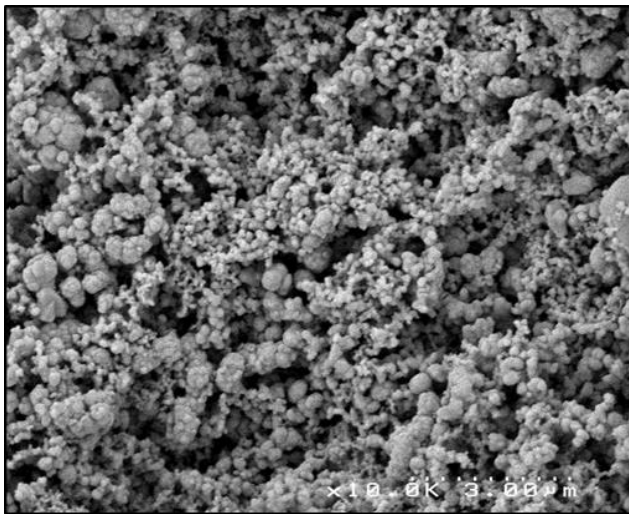
IV.3.8. البنية المجهرية:

بعد تحضير الشرائح تمت ملاحظتها تحت المجهر، يوضح الشكل (IV-14) مظهر عام لسطح الشرائح ومقاطع في الشريحة وحاملها معصور المجهر الالكتروني التي تعطينا فكرة عن التجانس الكبير في سطح العينات وخلوها من العيوب. حيث يخلو السطح من الفراغات ذات الأبعاد الكبيرة و العيوب المجهرية. مقاطع العينات تظهر لنا كذلك وجود تجانس بينها كما تعطينا فكرة عن سمك الشرائح المحضرة الذي قدر بحوالي $24.1\mu\text{m}$.

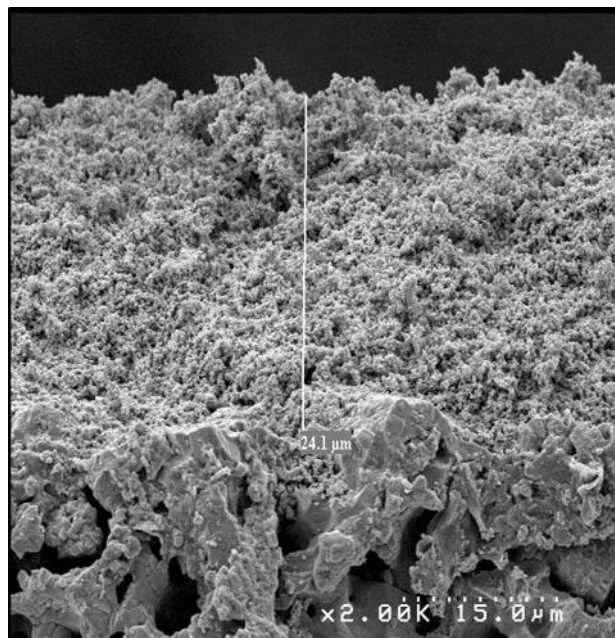
سطح الشريحة



مقطع في الحامل و الشريحة



تكبير المقطع للحامل و الشريحة



الشكل (IV-14): صور بالمجهر الالكتروني للعينات المحضرة.

ملخص:

تحضير ودراسة الأغشية وحواملها انطلاقا من الكاولان (DD3) والكالسيت (CaCO_3)

تمكنا من هذا البحث من تحضير مرشحات خاصة بالتنقية الميكرونية للمياه و هذا انطلاقا من مواد خزفية محلية ذات شكل أنبوبي التي تم تحضيرها من مواد محلية كاولان (DD3) و كالسيت (CaCO_3) وذلك باستخدام تقنية الاستخراج. ليتم بعد ذلك معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة أين تمكنا من الحصول على خصائص جيدة للحوامل و كذا نسبتها المسامية للفراغات تصل إلى 55%، وتمتاز بنمط توزيع أحادي أي متجانسة في أبعاد الفراغات تقريبا (كل الحوامل التي تم تحضيرها يمكن اختيارها لأن تكون مساند لطبقات الأغشية الخاصة بالتنقية الميكرونية)، وضعت عليها شريحة من مادة أكسيد الزركونيوم ZrO_2 باستخدام طريقة الصب، حيث تتميز هذه الأغشية (الشريحة) بمتوسط قطر فراغاتها $0.45\mu\text{m}$ و تمت معالجتها حراريا عند 1100°C و لها سمك $24.2\mu\text{m}$.

كما توصلنا من خلال هذا البحث إلى نتائج هامة تفتح آفاقا جديدة لمعالجة مياه الصرف الصحي و تنقيتها و إزالة الألوان.

الكلمات المفتاحية: كاولان (DD3)، كالسيت (CaCO_3)، حوامل، أغشية، تنقية ميكرونية (MF)، تنقية ميكرونية دقيقة (UF).

Resumé

Preparation et étude des membranes et de leurs propriétés à partir du kaolin (DD3) et de la calcite (CaCO₃).

Nous avons réussi dans cette recherche à préparer des filtres spécifiques pour la microfiltration de l'eau à partir de matériaux céramiques naturels de forme tubulaire élaborer à partir des matières premières comme le kaolin (DD3) et la calcite CaCO₃ en utilisant la technique d'extraction. Ces matériaux ont ensuite été traités thermiquement à différentes températures afin de contrôler et d'obtenir de bonnes propriétés pour l'analyse. Le taux de porosité des cavités à dépassé 55% avec une distribution homogène des dimensions des pores. Le matériau obtenu également été préparer comme support géoporeux, car il a servi de base pour l'élaboration des membranes de microfiltration.

Une couche active a été déposée sur ce support à base d'oxyde de zirconium (ZrO₂) par la méthode de trempage (dip-coating). Ces membranes (brutes) ont un diamètres de pores de $0.45\mu m$ et ont été traitées thermiquement a $1100^{\circ}C$, ce qui a réduit la taille des pores à environ $24.2\mu m$.

cette recherche à conduit à des résultats importants, ouvrant de nouvelles perspectives pour le traitement de l'eau potable, des eaux usées sanitaires, leur filtration et leur purification.

Mot-clés

Kaolin(DD3), Calcite(CaCO₃), Membranes de microfiltration(MF), Ultrafiltration(UF).

Summary

Preparation and study of Membranes and their properties from Kaolin (DD3) and Calcite(CaCO₃).

In this research, we successfully prepared specific filters for water microfiltration from natural ceramic materials with a tubular shape, made from raw materials with a tubular shape, made from raw materials such as kaolin (DD3) and Calcite(CaCO₃), using the extraction technique. These materials were then heat-treated at different temperatures to control and obtain good properties for analysis.

The porosity of the cavities exceeded 55%, with a uniform (homogeneous) distribution of pore sizes. The resulting material was also prepared as a geoporous support, as it served as a base for the fabrication of microfiltration membranes.

An active layer was deposited on this support using zirconium oxide (ZrO₂) through the dip-coating method. These (raw) membranes had a pore diameter of 0.45 μm and were thermally treated at 1100°C, reducing their pore size to approximately 24.2 μm .

Through this study, we obtained important results that open new opportunities for the treatment of drinking water and sanitary wastewater, as well as for its filtration and purification.

Keywords

Kaolin(DD3), Calcite(CaCO₃), Membranes, Microfiltration membranes(MF), Ultrafiltration(UF).

خلاصة عامة:

يعتبر تلوث الماء من أوائل الموضوعات التي اهتم بها العلماء والمختصون بمجال التلوث والمقصود بتلوث الماء هو تدنس مجاري الماء والآبار والأنهار والبحار والمياه الجوفية... مما يجعل ماءها غير صالح للإنسان والحيوان والنباتات وحتى الصناعات، ويتلوث الماء بطرق متعددة من بينها المخلفات الإنسانية والنباتية والحيوانية والصناعية التي تلقى فيه أو تصب في فروعه، ولأهمية هذه الثروة واستغلالها في شتى الميادين الحياة اتجهت الأبحاث في هذا الميدان نحو عملية تطهير المياه باستخدام مرشحات الخزفية التي تضع عليها الشرائح لتستعمل في التنقية الميكرونية وهي أحد الطرق الحديثة المستعملة حاليا في تنقية المياه لكن ظاهرة انسداد المسامات حد من استعمالها، وقد تم تحضير في هذا البحث مساند ذات أشكال أنبوبية خزفية انطلاقا من مواد أولية محلية الكالسييت و الكاولان DD3 باستخدام تقنية الاستخراج، و وضعنا بداخلها شرائح محضرة من أكسيد الزركونيوم باستخدام طريقة الصب

وهي خاصة بالتنقية الميكرونية، وتتميز هذه الشرائح بسبك ومتوسط قطر الفراغات

ودراسة خصائص أساسية لها. توجد صناعات تستخدم الماء بشكل مباشر ومن بينها

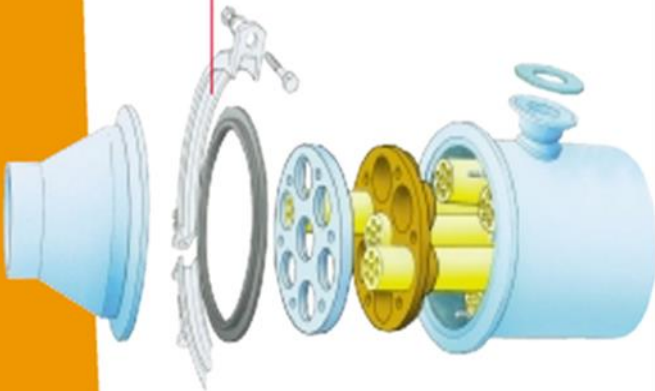
الصناعات الصيدلانية والكيميائية... لأنها تحتاج إلى ماء معالج ونقي أو حتى عالي النقاوة،

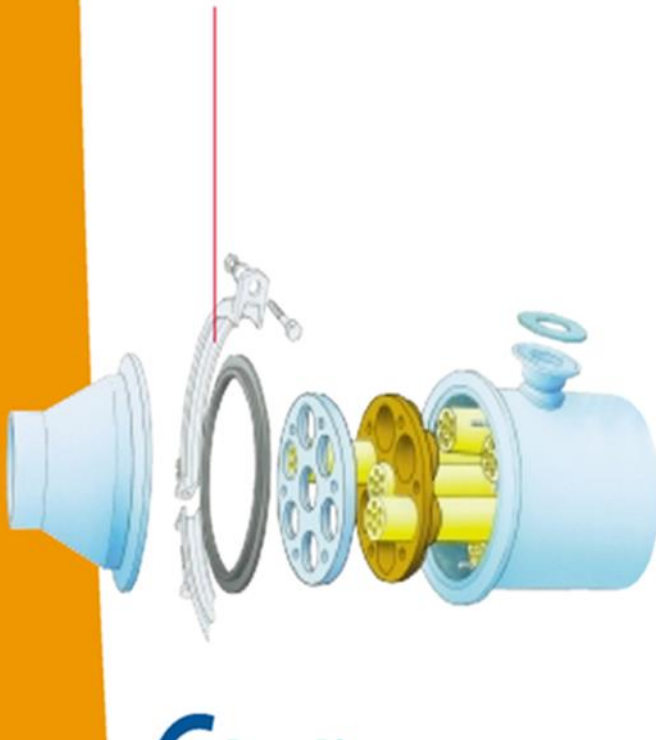
كذلك تأتي فائدة استعمال ماء النقي في رفع جودة الإنتاج ويزيد من ثقة المستهلك بالمنتج

واستخدام الماء غير النقي يقصر من العمر التشغيلي للتجهيزات التي ستحتاج إلى صيانات

واستبدال لقطع الغيار بشكل مستمر.

- نماذج لبعض صناعات تستعمل طريقة الترشيح .





[1]	J.L.Chermant, " Les Céramiques Thermomécanique " Presse de CRNS ,pp 20-40 ,(1989)
[2]	S. ZAOUE, Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2005).
[3]	V. Rajendran Materiels science.
[4]	M.Chaupi " Technique de L'ingénieur" , A.2010 ,P.1-9(1996).
[5]	J.Philbet, " Recueil de communication " Deuxième Séminaire Des Science Des Matériaux , Université de Constantine , pp. 2-16,(1985).
[6]	D.W.Richerson , " Modern Ceramic Engineering " ,Ed by Marcel Dekker , Inc. New York , (1992)
[7]	F.Bouzerara, "Porous céramic supports membranes prepared from Kaolin and mixtures " Thèse doctorat en science , Université de Constantine, Algérie, pp1-171.(2005)
[8]	Asma Harabi, "Etude des propriétés physiques et la bioactivité de droxyapatite naturelle" Thèse de Magister, Université, de Constantine, Algérie (2009).
[9]	W.D. Kingrey , H. K. Bowen and D. D.Ruhlman, "Introduction to Ceramics" , and 2 nd .Ed.John Wiley and sons, New York , p414-560 (1975).
[10]	G .Aliprandi, "Matériaux réfractaire et Céramiques Thenique " , Ed.Septima, Paris (1996).
[11]	C.Janot et B. Ilschner, Traité de Matériaux, N°19 : Matériaux émergents, Edition.Presses Poly techniques et Universitaires Romandes ,2001.
[12]	A.Guechi, "Thèse doctorat, Université, de Constantine, Algérie (2012).

[13]	H.Abdizadeh, " Elaboration et caractérisation de composites duplex " , Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon , France , (1997).
[14]	A.Vatain , " Manuel et Sédimentologie " , Edi.Technip,(1967).
[15]	Sous la Direction de Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minéral, 27 ,(1966).
[16]	A. Paul and A. Youssefi, J .mater.Sci 13, pp 97 , (1978).
[17]	R. M. German, Sintering Theory and practice, Wiley-interscience publication, ed. John Wiley and Sons, New york 1996.
[18]	Bernache-Assollant, Les mécanismes de densification en phase solide, in chimie physique du frittage, Hermés, Paris, 1993 p165-222.
[19]	J.Frenkel, Viscous flow of Crystalline bodies Under the action of Surface Tension J. Appl. Phy., 1945 9(5) p385-391.
[20]	R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II Experimental test of Diffusion models in powder compacts, J. Appl. Phys, 1961 32(5): p793-99.
[21]	J.Peyssou, le frittage, Institut de Ceramique Francaise, France, 1968 57.
[22]	Murray H., Applied clay science .5 178-184,(2000).
[23]	Palanivel. R, Velraj.G, FTIR and FT-Raman sposcopic studies of fired clay.
[24]	Baudet. G et Morio "Méthodes de valorisation des kaolins", (1974).
[25]	Matériaux . "Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques"-D274.
[26]	R. Arthar et V . Hippel, "Les Diélectriques et leurs Application", Ed.Dunot, Paris, pp232-234, (1961).

[27]	A. Jourdain, et F. Benot-Cation," La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires" ,Paris pp 20-40, (1993).
[28]	I.seraj, Thèse de magister ,Université de Constantine, Algérie, (2013).
[29]	J. A. Pask and A .P. Tomosia ,J. AM. Ceram. SOC., 74(10),pp 2367-73,(1991).
[30]	Haidouk B., "Etude qualitative du kaolin Tamazart et son integration dans la fabrication des produits céramiques entre autre" , P.4,7,8,17,(2001).
[31]	Aliprondi Matériaux réfractaires et céramiques techniques ;Edition septima ;Paris (1979).
[32]	Messif A., Thèse de Magister , Université de Constantine, Algerie, (1996).
[33]	Jouenne C.A, "Traité de céramiques et matériaux céramique minéraux" , Ed. SEPTIMA, Paris(1990).
[34]	G. Balakrishnan ,F. C.Reid, D.Bruhn and L.Kohlstedt J. Am. Ceram. Soc., 84, p2617-24(2001).
[35]	Y. Kobayshi, K. Sumi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc. Jpn, 105, p 723-27(1997).
[36]	Remmey B., Jr,"firing Ceramics", Ed. World Scientific Publishing Co PteLtd. P.92-120,(1996).
[37]	Y . G. Shi and G.L Messing, J. Am. Ceram. Soc. Pp 67-109, (1984).
[38]	R. S. Bouynton,"chemistry and Technology of Lime and Limestone", 1 (1966).
[39]	D. Kessler amd W .Sligh, U.S.Bull of Stond , Tech PaPer, 497(1927).
[40]	S. Windes,"Physicalproperties of minrock", U.S. Bull.Mines,pp 4469, (1950).

[41]	W.D. Kingrey, H.K, Bowen and D.D. Ruhlman, "Introduction to ceramics", and 2 nd .Ed. Johey and Sons, New York, pp414-560,(195).
[42]	A.P. Watkionson and J.K. Brimacombe, "Metllurgical transaction" p138-369,(1982).
[43]	W.W. wedlandt, " Thermol Methodsof analysis", John Wiley and Sons, pp16,(1974).
[44]	R.S. Foster, " Research Report to the nater lime", (1946).
[45]	T. Kokoubo and S.S. Sakka, J. mater. Sci,21,pp 536,(1986).
[46]	K.A. Gutshic, Am. Ceram. Sos. Bull. 70, pp873,(1991).
[47]	P. Wilams, M. Sunderland amd G. Briggs. Ironmaking and, Stelmaking, 9,pp150,(1983).
[48]	L.L. Wong and R.C. Bradt, Am. Ceram. Sos.Bull, 69,pp1184, (1990).
[49]	Jean-Pierre BRUN." Procedés de séparation par membranes.(Transport Techniques membranaires application)" MASSON, Paris Milan Barcelone Mexico,1-241(1989).
[50]	Jean Louis branlt. "Memento Technique de l'eau", Edition du Cinquanteaire,P 176-220(1989).
[51]	Joelle Bertrand et all." Génie Des Procédés".TEC.DOC,(p 137-200),Paris (1992).
[52]	Tamas Adrian Paul, " Etude comparée de colmatage en nano filtration et en ultrafiltration d'eau de surface " Thèse docorat, Faculté Des Sciences et de Génie, Maitrise en génie civil, université Laval, France(2004).
[53]	S.Rakib, Thèse de doctorat d'état , Faculté des sciences, Univ Sidi Mohamrd ben Abdeallah, Maroc(2000).
[54]	A.Larbot." Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology" Elsevier, pp 119-139 (1996).

[55]	Alain maurel, " Osmose inverse et ultrafiltration, II Technologie et application ", Technique de l'ingénieur . J 2796,P 1-16.
[56]	Lucy Mar Camacho , Ludovic Dumée, Jianhua Zhang, Jun-de Li,Mikel Duke,Juan Gomez and Stephen Gray . Advances in membranes Distillation For Water Desalination and Purification Applications .Water 2013,5, 94-196.
[57]	B.Ghouil Thèse de Magister,Université,de Batna,Algérie (2010)
[58]	Alain morel, "Technique séparatives a membranes, Considérations Théoriques",Technique de l'ingénieur J 2790,P 1-24.
[59]	Jinhong Li Xiaoying Shi, Lijuan Wang,Fei Liu c Synthesis of imorphological mesoporous TiO ₂ templated by mimickingbamboo membrane in supercritical CO ₂ China University of Geosciences, Beijing 100083 (22 June 2007).
[60]	S.Bandini,D. Vezzani, Nanofiltration modelling : the role of dielectric exclusion in membrane characterization, Chem.Eng.Sci.58 (2003) 3303.
[61]	A.Lastra,D.Gomez,J.Romero,J.L, Francisco,S.Luque,J.R.Alvarez,Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF mill: technicaland economic feasibility ,J.Membr.Sci. 242 (2004) 97.
[62]	B.Voigtsberger.R.Metzler Membranes céramiques pour la micro,Ultra et nanofiltration ceramic membranes for micro-,ultra-and nanofiltration(2006).
[63]	J-Shon,G.Amy,J.Cho,Y.Yoon,Disinfectant decay and disinfection by-products formation model developement:chlorination and ozonation by-products, water Res. 38(2004) 2461.
[64]	Tim Van Gestel,Doris Sebold, Wilhelm A.Meulenberg,Martin Bram, Hans-peter Buchkremer Manufacturing of new nano-strucured ceramic-metallic

	composite microporous membranes consisting of ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 and stainless steel materials Synthesis and Processing ,Leo-Brandt-strasse ,D-52425 Julich,Germany (February2008).
[65]	IBMEM-laséparation membrenaire germany (2006).
[66]	P.M.Biesheuvel,V.Breedveld,A.P.Higler and H.Vewelij.Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension.Chemical Engineering Science,56, 3517-3525 (2001).
[67]	F.Zenikheri Thèse de Mgister,Université,de constantine,Algérie(2008).
[68]	Valery Biryukov.The theory of the centrifugal mechanism of feeding-in in bent crystals.Physics Letters,A 205,343-348 (1995).
[69]	F.Bouzerara Thèse de doctorat,Université,de Constantine,Algerie(2008).
[70]	Abdulrzzak Alturkmani, "Membranes Bioreactor Sewage Treatmentfor Sustainable Effluents Reused" MBR WWTRS,2011.
[71]	Paul Manison,Sustainble Ceramic Membranes For Wastewater Applications, Morgan Technical CeramicsApril 18, 2013
[72]	C.Prieur,Industrie Céramiques,N°693,(1976).
[73]	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 $CaCO_3$, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 1329-1340
[74]	DeFriend KA, Wiesner MR, Barron AR. Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles. J Membr Sci 2003.224.11-28
[75]	G. E.Romanos, Th.A. Steriotis, E. S.Kikkinides, N.K.kanellopoulos, V.Kasseelouri et al., Innovative methods for preparation and testing of Al_2O_3 supported

	silicalite-1 membranes. J. Eur. Ceram.soc., 21, 119-126 (2001).
[76]	Boudaira B, Harabi A, Bouzerara F, Condom S. Preparation and characterization of microfiltration membranes and their supports using kaolin (DD3) and CaCO ₃ . Desal Water Treat 2009.9.142-8
[77]	Reimann W. Influence of organic matter from waste water on the permeability of membranes. Desalination 1997.109.51-5.
[78]	J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy , Ed Wiley (1974).
[79]	K.TRAORE, Thèse de Doctorat, “ Frittage a’ base température d’un argile kaolinitiques de Borkina Faso“, Université de Limoges, France (2003).
[80]	B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Willey (2004).
[81]	Biesheuvel, P .M., A. Nijmeijer and H. Verweij, “Theory of batchwise centrifugal casting” . AICHE J., 44, 1914-22 (1998)
[82]	P. Maarten Biesheuvel and Henk Verweij; Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. J. of membrane Science ., 1999, 156, 141-152
[83]	A.Larbot., “ Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis, Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology “ . Edited by L.cot , Elsevier, P 119-139 (1996)
[84]	Maria M. Cortalezzi., Jerome Rose., Andrew R. Barron ., and Mark R. Wiesner, Characteristics of ultrafiltration ceramic membranes derived from alumoxane nanoparticles. J. of Membrane Science., 205, 33-43 (2002).
[85]	S. Rakib, M. Sghyar, M. Rafiq, D.Cot, A. Larbot, and L.Cot., Elaboration et caractérisation d’une céramique macroporeuse à base d’arène granitique. Ann. Chim. Sci. Mat., 25,567-576 (2000).

[86]	F. Bouzerara , A. Harabi , S. Achoura, A. Larbot ., Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures., Journal of the European Ceramic Society (2005).
[87]	Mohammadi, T. and Pak A., Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes. Sep. Purif. Technol., 30,241-249 (2003).
[88]	G. Balakrishnan , F. C.Reid, D.Bruhn and L.Kohlstedt J. Am. Ceram. Soc., 84, p2617-24 (2001).