P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2014 ,(8), (1) :113-116

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

انتاج سبيكة كالسيوم سيليساید من مواد أولية عراقية باستخدام فرن القوس الكهربائي

جاسم حمادي حسن

جامعة الانبار – كلية الصيدلة

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2013/00/00
تاريخ القبول: 2014/5/6
تاريخ النشر: / / 2022

DOI: 10.37652/juaps.2014.122708

الكلمات المفتاحية:

سبيكة كالسيوم سيليساید ،
مواد أولية عراقية،
فرن القوس الكهربائي.

الخلاصة:

يتضمن البحث طريقة تحضير سبيكة كالسيوم–سيليساید من اختزال أوكسيد الكالسيوم وأوكسيد السيليكون بالفحم. هذه المواد متوفرة بكميات كبيرة في العراق وبمواصفات عالية تصلح لانتاج السبيكة بدلا من استيرادها. كذلك يتضمن البحث تصميم وتصنيع منظومة فرن القوس الكهربائي محليا، واستخدام اقطاب الكرافيت التي تطرح كمخلفات صناعية من معامل صهر الحديد. من اهم استخدامات هذه السبيكة هو اختزال الاكاسيد التي تتكون خلال عملية انتاج الفولاذ والحصول على فولاذ ذو نوعية جيدة بواسطة استخدام هذا المركب المختزل.

المقدمة:

يستخدم السليكون في صناعة سبائك تسمى السليسيدات (Silicides)، وهي عبارة عن مركبات لاعضوية، تركيبيا تكون اقرب في تركيبها الى البوريدات (Borides) منها الى الكربيدات (Carbides)، وتأخذ ذرة السليكون في هذه المركبات ترتيبات محتملة كثيرة. تحتوي السيليدات بالاضافة الى عنص السليكون عنصر اخر اكثر كهروموجبية (Electropositive). من السليسيدات المهمة صناعيا سليسيدات الكالسيوم، وكذلك سليسيدات العناصر الاخرى كسبيكة مغنيسيوم–سليكون، صوديوم–سليكون، نيكل– سليكون، تنكستن–سليكون تيتانيوم–سليكون وبلاتين–سليكون وغيرها (1–3).

تستعمل سبيكة الكالسيوم–سليكون (CaSi) في الاختزالات المعقدة للاكاسيد التي تتكون اثناء عمليات الصهر في معامل انتاج الفولاذ ، وتعمل على ازالة الكبريت من الفولاذ (Desulphurisation) (4). حيث يكون الكالسيوم الموجود في السبيكة مع الكبريت الموجود في الفولاذ مادة كبريتيد الكالسيوم (CaS) الغير ذائبة في الفولاذ المصهور وبالتالي يمكن فصلها بسهولة مما يؤدي الى تحسين مواصفات الفولاذ. كذلك تستخدم السبيكة في عملية نزع الاوكسجين (Deoxidation) (5). وعلى الرغم من ان السليكون نفسه عامل ازاة اكسدة قوي الا ان سبيكة كالسيوم–سليكون لها مواصفات اقوى.

ان هذه السبيكة تنتج عالميا بكميات كبيرة وبانواع مختلفة تعتمد على محتوى الكالسيوم فيها والشوائب المرافقة، وعادة تكون نسبة الكالسيوم محصورة مابين (15–31%)، اما الالمنيوم فتتراوح نسبته مابين (1.5–3.5%)، والكبريت والفسفور لا تتجاوز نسبتهما 0.04% و 0.05% على التوالي. اما مجموع مكونات السبيكة من الكالسيوم والسليكون فيكون مابين (85–90%) (6–10).

تحدث عادة في درجات الحرارة العالية تفاعلات مابين اوكسيد الكالسيوم والكاربون ويتكون كاربيد الكالسيوم CaC_2، وتقدر الحرارة اللازمة لتكون هذا الكربيد بحدود 14500 cal ودرجة انصهار الكاربيد هي 2500°C. كذالك يكون السليكون مع الكالسيوم عدة انواع من كالسيوم سيليساید مثل CaSi، $CaSi_2$، Ca_2Si، واكثرها استقرارا هو CaSi والذي يحتوي على نسبة Ca بحدود 58.8% و Si بحدود 14.2%، و كمية الحرارة اللازمة لتكوينه بحدود 36000 cal ودرجة انصهاره 1245°C، وهذه السبيكة تكون اكثر استقرارا من كاربيد الكالسيوم في فرن التفاعل (11–18).

السبيكة لها لون رمادي–ابيض الى اسود، لا تذوب في الماء ولكنها تتحلل بالرطوبة باعثة الهيدروجين وهيدروكسيد الكالسيوم. وبالاضافة الى الاستخدامات الصناعية التي تم ذكرها، فان لها استخدامات اخرى (19).

* Corresponding author at: College of pharmacy , University of Anbar
E-mail address:

الجزء العملي

المواد الاولية المستخدمة لانتاج سبيكة CaSi

أولا: الكلس (Lime)

يحتوي الكلس على 90% من اوكسيد الكالسيوم، ومن اهم مواصفات هذه المادة لتكون صالحة للاستخدام في عملية الانتاج هو ان تكون خالية من الرطوبة لانها تعرقل عملية الاختزال، وان تكون حجوم احجار الكلس بحدود (20–100 mm) وكثافتها $3–4\ g/cm^3$، ودرجة انصهارها 2700°C. كانت عينة الكلس المستخدمة من منطقة ابو صفية.

ثانيا: الكوارتزايت (Quartzite)

يكون الكوارتزايت على شكل صخور تم تكسيرها الى احجام مناسبة، ويجب ان يكون محتوى السليكا فيها لا يقل عن 96%، ونسبة شوائب الالومينا والمغنيسيوم قليل، ومحتوى P_2O_5 لا يزيد عن 0.02% والرطوبة لا تزيد عن 5%، ونسبة الكربون بحدود 0.5–0.7%.

تم تحليل نموذج من الكوارتزايت من منطقة الحسينيات قرب الرطبة في المنطقة الغربية من العراق، باستخدام تقنية (ICP) في شركة الزحف الكبير العراقية، وكانت نتائج تحليل التركيب الكيميائي كمايلي:

C	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
0.5%	0.20%	0.58%	0.7%	1.15%	97%

ثالثاً: الفحم (Coal)

يستخدم الفحم كعامل مختزل في انتاج السبيكة، ومن اهم الشروط الواجب توفرها فيه هو ان يكون محتوى الرماد واطئ، وذو مسامات سطحية كبيرة، وله مقاومة كهربائية عالية، وان يكون قليل المواد المتطايرة، ومتوفر محليا. وقد تم استخدام فحم كوك فيه نسبة كربون أكثر من 86% من منطقة الفحامة في الراشدية.

الاجهزة المستخدمة

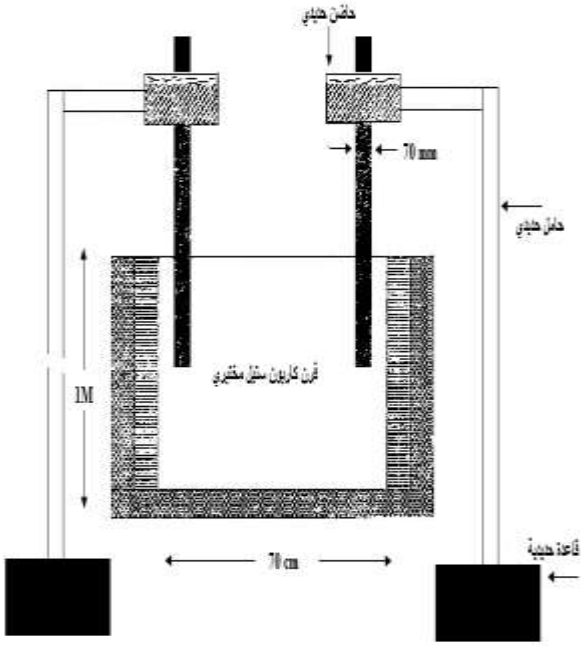
أولا: جهاز تحليل العناصر بواسطة البلازما Inductively Coupled plasma (ICP) نوع Joben Yvon Comp. 1989.

ثانيا: منظومة فرن القوس الكهربائي مصنعة محليا

وصف منظومة فرن القوس الكهربائي

تم استخدام فرن القوس الكهربائي محليا مصنع محليا ويتكون من الأجزاء التالية:

مجهز قدرة رئيسي، محولة كهربائية سعة (5.5 MVA)، محدد التيار (مسيطر كهربائي)، مسيطر كهربائي لحماية المحولة، جسم الفرن بقطر 1Mمن الكربون ستيل مبطت بطابوق السليكا او الالومينا، وملحقاته (ماسكات الاقطاب مع منظومة تبريد الاقطاب مع اقطاب كرافيتية عدد 2 وبقطر (70 mm)، ويجب ان يكون جسم الفرن من النوع المفتوح ، منظومة هيدروليكية لحركة الأقطاب الكرافتية، منظومات متكاملة لسحب الغازات وصب المنتج في بوادق متحركة وعربات تغذية المواد الأولية (شكل 1).



شكل 1 منظومة فرن القوس الكهربائي

طريقة العمل

تم تهيئة المواد الاولية من حيث الحجوم الحبيبية والكميات المطلوبة لوجبة واحدة وهي 2 كغم من الكوارتزايت، 0.9 كغم كربونات الكالسيوم على شكل شكل مسحوق، و 1 كغم من فحم الكوك بحجم حبيبي 10–25 mm.

تخلط المواد جيدا ثم يتم احداث القوس الكهربائي باضافة كمية قليلة من فحم الكوك الى قعر الفرن. بعدها يتم انزال الاقطاب وامرار التيار الكهربائي لغرض تكوين القوس الكهربائي، ثم تضاف مواد الخليط تدريجيا الى الفرن، وبعد انتهاء التفاعل يتم خروج المنصهر من الثقب الموجود في اسفل الفرن على هيئة سبيكة كالسيوم سيليساید.

النتائج والمناقشة

اجريت العديد من التجارب المختبرية لانتاج سبيكة Ca–Si لغرض تحديد أفضل الظروف التشغيلية من درجة حرارة وزمن تفاعل ونسب مكونات السبيكة، حيث يتم مضاعفة كميات المواد الداخلة الى منظومة فرن القوس الكهربائي، وتبين بأنه عندما يكون زمن التفاعل اطول يحدث تجانس جيد لمكونات السبيكة والحصول على نوعية جيدة. كما ان افضل درجة حرارة تكون مناسبة عندما تكون الفولتية المستخدمة بحدود 90 فولت وتيار بحدود 360 امبير. كما ان نسبة الحديد تقل عند استخدام هذه الظروف حيث تصل الى اقل من 0.4%. الجدول 1 يبين نماذج من التجارب المتكررة لانتاج سبيكة كالسيوم–سيليساید وهي مطابقة للنموذج العالمي الذي عادة ما تكون نسب مكوناتها محصورة مابين Ca 13–30%، Si 50–70%. وقد تم تحليل النماذج في مختبرات الطاقة الذرية المنحلة.

ان من اهم التفاعلات التي يمكن ان تحدث في فرن القوس الكهربائي هي اختزال اوكسيد الكالسيوم وأوكسيد السليكون بواسطة الكربون، كذلك تفاعل الكالسيوم الناتج مع الاوكسجين مع انبعاث حرارة عالية.

حيث ان استهلاك الحرارة ضروري جدا لسير تفاعلات الاختزال، حيث تقل استقرارية الكوارتزايت (SiO_2) والكلس (CaO) مع زيادة درجة الحرارة، في حين تزداد استقرارية اول اوكسيد الكربون.

ان عملية اختزال الكلس والكوارتزايت معا ينتج عنه تفاعل اخر هو تكوين سبيكة CaSi.

$$2/3CaO + 2/3SiO_2 + 2C \longrightarrow 2/3CaSi + 2CO$$

هذا التفاعل ربما يحدث عند درجة حرارة 1600°C، حيث وجد ان السليكون يعمل على منع الكالسيوم من التبخر عند اذابته في منصهر السليكون ليكون السبيكة.

جدول 1 يبين النتائج المختبرية لنماذج من سبيكة CaSi

ت	كمية المادة كغم	الكفاءة%	الفولتية V	التيار A	الوقت h	Si%	Ca%	Ca+Si%	Fe%	الناتج كغم
1	A	53	50	200	4.3	77.3	14.88	92.8	2.4	0.80
2	B	75	70	280	3.0	85.6	12.34	97.9	1.9	1.5
3	A	46	65	160	9.1	89.5	3.1	98.6	0.8	0.70
4	C	65	90	360	14.1	84.7	4.4	98.8	0.7	0.65
5	C	65	100	400	13.36	76	8.3	89.3	0.7	0.65
6	A	56	90	360	24.0	54.1	9.0	78.1	0.3	0.85
7	C	55	100	400	24.4	47.3	9.3	71.7	0.75	0.55
8	B	75	80	320	21.8	67.2	5.1	89.0	1.3	1.5
9	B	71	95	380	22.8	74.6	5.4	97.4	0.09	1.42
10	B	78	80	320	22.5	66.9	6.1	89.4	1.2	1.77

A = 3.0 كغم كوارتزيت + 1.41 كغم كاربونات الكالسيوم + 1.8 كغم فحم الكوك

B = 4.0 كغم كوارتزيت + 1.88 كغم كاربونات الكالسيوم + 2.4 كغم فحم الكوك

C = 2.0 كغم كوارتزيت + 0.94 كغم كاربونات الكالسيوم + 1.2 كغم فحم الكوك

ان من اهم التفاعلات التي يمكن ان تحدث في فرن القوس الكهربائي هي اختزال اوكسيد الكالسيوم وأوكسيد السليكون بواسطة الكربون، كذلك تفاعل الكالسيوم الناتج مع الاوكسجين مع انبعاث حرارة عالية.

حيث ان استهلاك الحرارة ضروري جدا لسير تفاعلات الاختزال، حيث تقل استقرارية الكوارتزايت (SiO_2) والكلس (CaO) مع زيادة درجة الحرارة، في حين تزداد استقرارية اول اوكسيد الكربون.

ان عملية اختزال الكلس والكوارتزايت معا ينتج عنه تفاعل اخر هو تكوين سبيكة CaSi.

$2/3CaO + 2/3SiO_2 + 2C \longrightarrow 2/3CaSi + 2CO$

هذا التفاعل ربما يحدث عند درجة حرارة 1600°C، حيث وجد ان السليكون يعمل على منع الكالسيوم من التبخر عند اذابته في منصهر السليكون ليكون السبيكة.

هنالك تفاعلات جانبية غير مرغوبة تحدث ويجب التخلص منها. حيث وجد بالتجربة ان زيادة نسبة CaO الى اكثر من 35% يؤدي الى تكوين خبث عند درجة حرارة منطقة التفاعل في الفرن وهذا الخبث يمنع اختزال الكالسيوم والسليكون، اضافة الى ذلك يهاجم الطبقة الواقية وبطانة الفرن. ولمنع حدوث هذه العملية تضاف زيادة بحدود 30% من الكاربون حيث يحدث تفاعب اخر هو تكوين الكاربيد.

هذه التفاعلات تستهلك حرارة أقل من تفاعل اختزال العناصر النقية. ويمكن التخلص من الكاربيد باضافة زيادة من SiO_2 حيث يعمل على انتاج عناصر Si و Ca. ان مكونات الخبث الناتج تحتوي على اكاسيد وكاربيدات مختلفة، فقد تم تحليل نموذج وتبين انه يحتوي على 54% SiO_2، 15% CaO، 9% SiC، 15% CaC_2، 2.5% Al_2O_3.

المصادر

1- A. Kato, et al., (2009), J Physi. Condens. Matter., 21.
2- Tomczak JM, Haule K, Kotliav G, (2012) Proc Natl Acad Sci USA, 28; 109(9): 3243-6.
3- Tang W, Picraux ST, Huang JY, Gusak AM, Tu KN, Dayeh SA (2013), Nano Lett.
4- Xianbo Jin, Pei Gao, Dihua Wang,(2009), Angewandte Chemic., Vol.116, Issue 6, pp. 751-754.
5- A. L. Kundu, K. M. Gupt, and P. Krishna Rao, (2010), Metallurgical Transaction, Vol. 20, Issue 5, pp. 581-594.
6- F. A. Cotton and Wilkinson, (1999) Advanced Inorganic Chemistry 6th ,Ed. Wiley, John & Sons, New York.
7- Alan G. Sharpe ,Inorganic Chemistry, p-286(1981), Longman London and New York.
8- K. M. Macky and R. A. Mackay, (1981) Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 3rd edition,p-285.
9- Fergusson , J. E, (1981). Inorganic Chemistry and the Earth Chemical Resources, p-400.
10- J. A. Taies (2002) , Production of CaC2 From Iraqi Sand, Iraqi Patent NO-3080.
11- B. M. Saadi (1988), Modern Inorganic Chemistry, part-2, p-178.
12- Thomas S. Jones (2000),U.S. Geological Survey Minerals Yearbook ,p-69.
13- U.S.A Patent NO 4576637, Process for Preparation Silicon and Ferrous Alloys (1979).
14- U.S.A Patent NO 4155753 ,Process for Production Silicon Containing Ferrous Alloy, (1977).
15- Laurel M. Sheppard (1998) ,Annual Minerals Review: Silicon U.S Geological Survey.
16- Laurel M. Sheppard (2000), Mineral Commodity Summaries: Silicon U.S Geological Survey.
17- Laurel M. Sheppard (2000) ,Mineral Industry Surveys, U.S Silicon Geological survey.
18- Hamamatsu, Shizuoka (2011), Journal of Alloy and Compounds, volume 509, p. 4583. Japan.
19- J. Akhavan,(1998), The Chemistry of Explosives, London: The Royl Society of Chemistry.

PRODUCTION OF CALCIUM SILICIDE ALLOY FROM IRAQI RAW MATERIALS USING ELECTRIC-ARC FURNACE

JASIM H HASSEN

ABSTRACT

This work includes a method for production of Calcium Silicide alloy from reduction of calcium oxide and silicon oxide by coal. This raw material is available in Iraq in good quality enough to produce the alloy instead of importing. The work also includes the design and manufacturing of electric-arc furnace locally, and the use of the graphite electrodes that made from graphite scrap. The main use of this alloy is to reduce the oxides that formed during the production of steel, and produce steel of high quality.