

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO DO GÁS E ALTURA DO LEITO NA USTULAÇÃO CLORETANTE DO SILÍCIO METÁLICO

Emília Satoshi Miyamaru Seo*
Eduardo de Albuquerque Brocchi**
Roberto José de Carvalho**

- * Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C. P. 11049, Pinheiros, CEP 05422 - 970, São Paulo, SP
- ** Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225, CEP 22453-900, Rio de Janeiro, R.J

Resumo

O estudo da influência da vazão do gás e altura do leito na velocidade de reação é importante, em reações gás-sólido num leito de partículas, devido à formação de uma camada limite em torno das partículas. A transferência de massa nesta camada pode ser a etapa limitante da reação. Por outro lado, existe a possibilidade de haver escassez do reagente gasoso no leito. Assim, se a velocidade de reação aumenta com a vazão de gás, à temperatura constante, o transporte de massa afeta a cinética da reação ou (e) existe escassez de gás. Este trabalho investiga estas alternativas através do estudo da influência da vazão de cloro e altura do leito na cinética da ustulação cloretante de silício metálico. Os resultados experimentais da fração convertida de silício em função do tempo, juntamente com a análise teórica da influência do transporte de massa na velocidade da reação, são apresentados. A possibilidade de escassez do cloro também é avaliada. Conclui-se que, para evitar o consumo excessivo ou até mesmo a falta do gás reagente, leitos rasos e altas vazões de cloro devem ser usados nos experimentos, principalmente nas temperaturas mais elevadas.

Abstract

The influence of gas flow rate and bed depth on the reaction rate is important for gas-solid reactions in a bed of particles, owing to the formation of a boundary layer around the particles. Mass transfer in this layer may be the rate controlling step. In addition, there is the possibility of starvation of the gaseous reactant in the bed. Therefore, if the reaction rate increases with the gas flow rate at constant temperature, mass transfer affects the reaction kinetics or (and) there is gas starvation. This work investigates these alternatives through a study of the influence of chlorine flow rate and bed depth on the kinetics of the chloridizing roasting of metallic silicon. The experimental results of fractional conversion of silicon as a function of time and a theoretical analysis of the influence of mass transfer on the reaction rate are presented. The possibility of chlorine starvation is also evaluated. It is concluded that to avoid the excessive consumption or even the absence of the gas, shallow beds and high flow rates must be used in the runs, especially at elevated temperatures.

Palavras chaves: cloração, silício, cinética, transporte de massa.

1. INTRODUÇÃO

Nos processos pirometalúrgicos, os principais sistemas reativos são heterogêneos, isto é, mais de uma fase participa das reações. Dentre estes sistemas, as reações envolvendo sólidos e gases são de grande importância. O estudo cinético destas reações é complicado pelo fato de que, para que ocorram, o reagente gasoso deve ser transportado para a interface de reação enquanto que o produto gasoso deve ser transferido desta interface. Assim, além das variáveis normalmente influentes, variáveis físicas adicionais afetam a velocidade das reações gás-sólido.

As principais variáveis que influenciam a velocidade das reações gás-sólido são: temperatura, porosidade do sólido, área exposta, vazão do gás reagente, porcentagem de agente redutor, pressão parcial do reagente gasoso, granulometria e altura da amostra. Através do efeito destas variáveis é possível analisar o progresso da reação e, eventualmente, identificar a etapa controladora do processo.

Neste contexto e no caso de um leito de partículas, o estudo da influência da vazão do gás e altura do leito na velocidade de reação é de grande importância devido à formação de uma camada gasosa estagnada ao redor dos sólidos. O transporte de massa nesta camada pode constituir-se na etapa controladora da reação. Por outro lado, existe a possibilidade de haver escassez do reagente gasoso no leito. Assim, o aumento da velocidade de reação com a elevação da vazão do gás, à temperatura constante, pode não ser devido à transferência de massa para as partículas e sim causado pela escassez do gás.

Este trabalho analisa as alternativas acima através do estudo da influência da vazão do gás cloro e altura do leito na cinética de ustulação cloretante do silício metálico. São apresentados resultados experimentais da fração convertida de silício em função do tempo de exposição ao cloro, para as vazões variando entre 0,20 e 1,80 l/min e alturas do leito iguais a 5 e 10 mm. É apresentada, também, uma abordagem teórica relacionada à influência do transporte externo de massa na velocidade de reação. A possibilidade de ter havido escassez de cloro é avaliada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se, como matéria-prima, o silício metálico de grau metalúrgico (Si-GM) produzido pela Liasa - Ligas de Alumínio S.A.. Este material foi cominuído, utilizando moedores de martelos e de bolas, de forma a se obter diferentes faixas granulométricas para os ensaios de cloração.

O agente cloretante utilizado foi o gás cloro com pureza de 99,999%.

As impurezas do Si-GM na faixa granulométrica 4×14 malhas "Tyler" foram determinadas por espectrografia de emissão óptica, fluorescência de raios X, analisador de carbono e enxofre e por análise de ativação neutrônica. A Tabela I apresenta a análise química das impurezas do Si-GM na faixa granulométrica 4×14 malhas.

Tabela I - Análise química das impurezas presentes no Si - GM na faixa granulométrica 4 x14 malhas

Elemento	Teor (ppm)	Elemento	Teor (ppm)
Mg	<200	S	6
Al	275	Cr	4,77
P	<50	Sc	0,219
Ti	1880	As (ppb)	126
Mn	94	Zn	3,09
Fe	1892	La	0,98
Co	<10	Ce	1,27
Ni	<10	Nd	1,15
Cu	<10	Sm	0,181
B	120	Eu (ppb)	110
Ca	700	Tb (ppb)	19
Ag	15	Yb (ppb)	76
C	80	Lu (ppb)	7,0

Pelo método de picnometria com gás hélio, determinou-se a massa específica de silício metálico como sendo em torno de $2,29 \pm 0,069 \text{ g/cm}^3$. O tamanho médio das partículas, igual a 2,1mm, foi obtido pelo método de peneiramento.

Os ensaios de cloração foram realizados visando o estudo da influência da vazão do gás cloro e altura do leito na velocidade de reação. A Tabela II apresenta os valores das variáveis usados nestes experimentos.

O sistema experimental utilizado é apresentado esquematicamente na Figura 1.

O sistema consiste basicamente de um tubo de quartzo inserido em um forno tubular, disposto na posição vertical, e uma placa porosa de quartzo, soldada na região do tubo onde o gradiente térmico do forno é elevado.

O sistema de vazão de gases inclui válvulas de gaveta e de agulha, manômetros, rotômetros e desumidificadores contendo sílica gel e peneira molecular.

Parte dos produtos de reação foram condensados em dois condensadores de vidro pyrex, tipo Liebig, e coletados em um balão de vidro pyrex de 3 vias. O restante dos produtos não condensados, juntamente com o excesso de cloro, foram neutralizados em um sistema de lavagem de gases, antes de serem lançados para a atmosfera.

A cada ensaio de cloração, uma amostra de Si-GM com altura igual a 5 ou 10mm era pesada. A amostra de Si-GM era introduzida no reator que já continha uma atmosfera inerte de argônio. Ao se atingir a temperatura de ensaio, o argônio era substituído pelo gás cloro com uma vazão pré-determinada e por um tempo pré-fixado. No término do ensaio, o fluxo de cloro era interrompido e o gás argônio injetado novamente para

resfriamento da amostra e para purga da linha de cloração. Finalmente, o leito era retirado do forno, pesado e analisado quantitativamente.

Tabela II - Valores das variáveis dos experimentos de cloração

Variável	Valores
Granulometria	- 4 + 14 malhas
Temperatura	700°C
Pressão de cloro	1 atm
Altura do leito	5 e 10mm
Vazão de cloro	0,20; 0,50; 1,00 e 1,80 l/min
Tempo de reação	300; 600; 900; 1200; 1500 e 1800 s

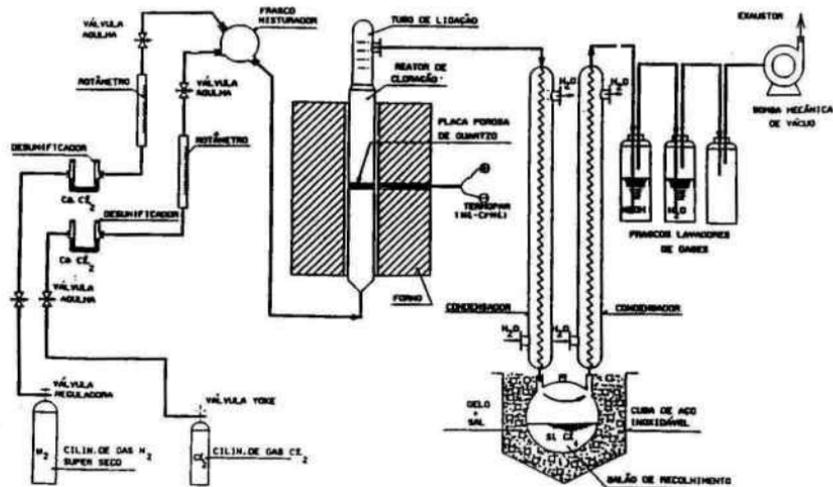


Figura 1 - Sistema experimental da unidade de cloração de Si metálico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As frações convertidas de silício foram obtidas para as amostras cloradas pelo método gravimétrico. De acordo com a Tabela I, a quantidade total das impurezas é da ordem de 5000 ppm, não causando interferência na análise de resultados experimentais por este método. Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 2 e 3.

As Figuras 2 e 3 mostram que a fração convertida de silício aumenta com a elevação da vazão de cloro para ambas as alturas do leito.

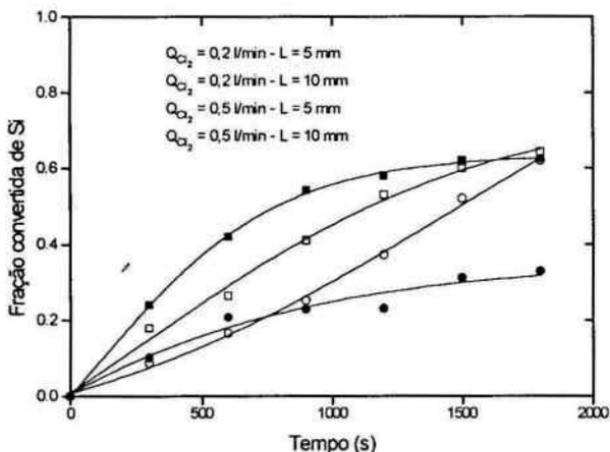


Figura 2 - Variação da fração convertida de silício com o tempo para as vazões de cloro e alturas do leito indicadas.

Quando a velocidade de reação aumenta com o aumento da vazão do gás, à temperatura constante, a transferência de massa somente controla a cinética da reação quando a variação na concentração do gás reagente através do leito é mínima, ou seja, quando o reator opera sob condições diferenciais. Se a concentração do gás reagente na saída do reator difere consideravelmente da concentração na entrada, ou seja, para reatores integrais, o aumento da vazão do gás pode aumentar a velocidade de reação devido à elevação da concentração média do gás reagente, sem qualquer influência de transporte de massa. Desse modo, existe a possibilidade de haver escassez de gás quando baixas vazões e leitos profundos são empregados. Consequentemente, a vazão do gás não pode ser analisada separadamente da altura do leito.

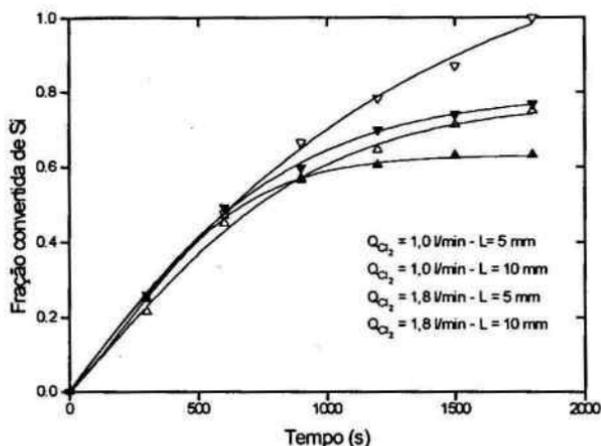


Figura 3 - Variação da fração convertida de silício com o tempo para as vazões de cloro e alturas do leito indicadas.

Um procedimento teórico recomendado para estudar a influência da transferência de massa na cinética da reação é a determinação da velocidade de reação, supondo controle por transferência de massa ou por reação química. Este procedimento é apresentado a seguir :

3.1 - Cálculo da velocidade de reação supondo controle por transferência externa de massa ($\dot{n}_{Cl_2, TM}$).

A seguinte expressão foi utilizada [1,2].

$$\dot{n}_{Cl_2, TM} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_{Cl_2} a (C_{Cl_2}^b - C_{Cl_2}^s) \quad (1)$$

No caso limite de controle por transferência externa de massa, o valor de concentração do gás cloro na superfície das partículas do leito é igual a zero, ou seja, $C_{Cl_2}^s = 0$.

Portanto,

$$\dot{n}_{Cl_2, TM} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_{Cl_2} a C_{Cl_2}^b \quad (2)$$

onde:

k_{Cl_2} = coeficiente de transferência de massa do Cl_2

a = relação entre a área do leito e volume do leito

$C_{Cl_2}^b$ = concentração do gás cloro na corrente gasosa

A correlação de Ranz e Marshall [3] pode ser usada para a determinação do coeficiente de transferência de massa em leitos fixos quando os números de Reynolds de partícula são abaixo de 80 [4] como no caso do presente trabalho.

$$Sh = 2 + 0,60 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3)$$

onde:

$$Sh = \frac{k_{Cl_2} d}{D_{Cl_2}} = \text{número de Sherwood}$$

$$Re = \frac{\rho_{Cl_2} u d}{\mu_{Cl_2}} = \text{número de Reynolds}$$

$$Sc = \frac{\mu_{Cl_2}}{\rho_{Cl_2} D_{Cl_2}} = \text{número de Schmidt}$$

d = diâmetro médio das partículas do leito (consideradas esféricas)

D_{Cl_2} = difusividade do Cl_2 calculada pela equação de Chapman-Enskog [2]

ρ_{Cl_2} = massa específica do Cl_2 calculada pela equação dos gases ideais

u = velocidade superficial do Cl_2

μ_{Cl_2} = viscosidade do Cl_2 calculada pela equação de Chapman-Enskog [2]

A área do leito por unidade de volume do leito é dada pela expressão:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d} \quad (4)$$

ε = porosidade do leito

Supondo que o cloro se comporta como um gás ideal, a concentração do gás cloro na corrente gasosa é dada por:

$$C_{Cl_2}^b = \frac{P_{Cl_2}}{RT} \quad (5)$$

p_{Cl_2} = pressão de cloro
 R = constante dos gases
 T = temperatura

3.2 - Cálculo da velocidade de reação supondo controle por reação química ($n_{Cl_2,RQ}$).

Para a reação $Cl_2(g) + \frac{1}{2} Si(s) = \frac{1}{2} SiCl_4(g)$, a velocidade de reação supondo controle químico é dada por [5]:

$$n_{Cl_2,RQ} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = -2\frac{dC_{Si}}{dt} = ak_s C_{Cl_2}^b \quad (6)$$

Da mesma forma:

$$1 - (1 - \chi_{Si})^{1/3} = Kt \quad (7)$$

sendo:

$$K = \frac{k_s C_{Cl_2}^b}{\sigma_{Si} d} \quad (8)$$

logo:

$$k_s C_{Cl_2}^b = K \sigma_{Si} d \quad (9)$$

A velocidade de reação pode então ser escrita como:

$$n_{Cl_2,RQ} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = aK\sigma_{Si}d \quad (10)$$

onde:

k_s = constante cinética

χ_{Si} = fração convertida de Si

K é obtido pelo coeficiente angular da reta $1 - (1 - \chi_{Si}) = Kt$, usando somente os valores iniciais de χ_{Si} , isto é, considerando a velocidade inicial da reação (velocidade máxima).

t = tempo

$\sigma_{Si} = \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}}$ = massa específica molar do Si

ρ_{Si} = massa específica do Si

M_{Si} = massa atômica do Si

Combinando as equações (2) e (6), a velocidade total da reação é dada pela equação:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_{Cl_2}}} C_{Cl_2}^b \quad (11)$$

As resistências à transferência de massa e à reação química são dadas respectivamente por:

$$R_{TM} = \frac{1}{k_{Cl_2}} \quad (12)$$

e

$$R_{RQ} = \frac{1}{k_s} = \frac{C_{Cl_2}^b}{K \sigma_{Si} d} \quad (13)$$

A variação destas resistências com a vazão de cloro, apresentada na Figura 4, indica que a resistência à reação química é muito maior do que a resistência à transferência de massa, para todas as vazões de cloro. Assim, o aumento da velocidade de reação devido à elevação da vazão do gás não foi ocasionado pela influência da transferência de massa. Contudo, conforme já mencionado, o aumento da vazão de gás pode elevar a velocidade de reação devido ao aumento da concentração média do reagente, sem haver efeito do transporte de massa. Dessa forma, a possibilidade de ter havido escassez de cloro, ou seja, do consumo do gás ter sido maior do que a quantidade alimentada no leito foi verificada através dos cálculos abaixo.

3.3 - Cálculo do número de moles de Cl_2 alimentados por segundo no reator ($\dot{n}_{Cl_2,973}^{a,lim}$).

$$\dot{n}_{Cl_2,973}^{a,lim} = Q_{Cl_2,298}^{a,lim} \frac{1000}{60} \frac{973}{298} \frac{\rho_{Cl_2,973}}{M_{Cl_2}} \quad (\text{mol/s}) \quad (14)$$

3.4 - Cálculo do número de moles de Cl_2 consumidos por segundo no reator ($\dot{n}_{Cl_2,973}^{cons}$).

$$\dot{n}_{Cl_2,973}^{cons} = \dot{n}_{Cl_2,RQ} \pi \frac{D^2}{4} L (1 - \varepsilon) \quad (\text{mol/s}) \quad (15)$$

$Q_{Cl_2, 298}^{alim}$ = vazão de Cl_2 alimentada à 298 K

M_{Cl_2} = massa molecular do Cl_2 .

D_1 = diâmetro do leito

L = altura do leito

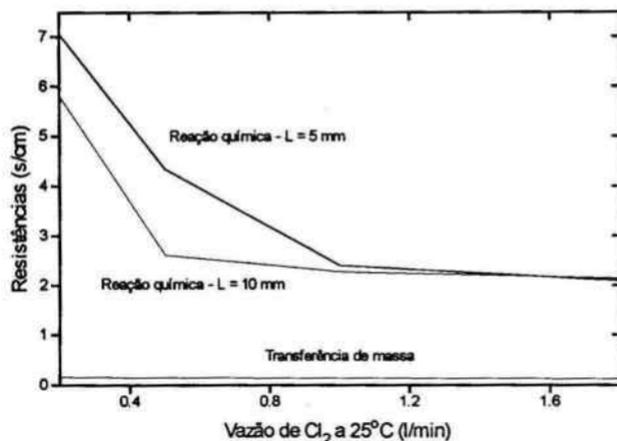


Figura 4 - Variação das resistências à transferência de massa e reação química com a vazão de Cl_2 .

A variação do número de moles de Cl_2 alimentados e consumidos no leito encontra-se na Figura 5. A Figura 6 mostra a razão entre o número de moles de Cl_2 alimentados e o número de moles de Cl_2 consumidos.

Estes resultados indicam que ocorreu a escassez de cloro quando se usou baixas vazões e leito mais profundo. Nos leitos com altura igual a 5 mm, embora não houvesse falta de cloro, a quantidade alimentada é ligeiramente maior do que a quantidade reagida para baixas vazões do gás, ou seja, houve nestas situações um consumo excessivo do gás reagente. Nos leitos com altura igual a 10 mm, isto é verificado mesmo para a maior vazão empregada. A velocidade da reação foi medida em condições adversas nestes casos, conforme atestam as baixas conversões obtidas. Observa-se, através da Figura 3, que a conversão total do leito foi alcançada apenas para 1,80 l/min de Cl_2 e altura igual a 5 mm. Em consequência do estudo realizado, recomenda-se que sejam usados leitos rasos e a maior vazão de cloro possível nos experimentos para determinar a cinética da ustulação cloretante do silício metálico, principalmente nas maiores temperaturas.

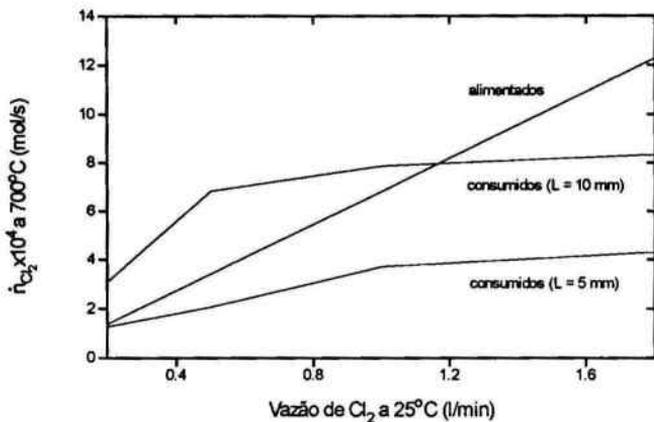


Figura 5 - Variação do número de moles de Cl₂ alimentados e consumidos com a vazão do gás.

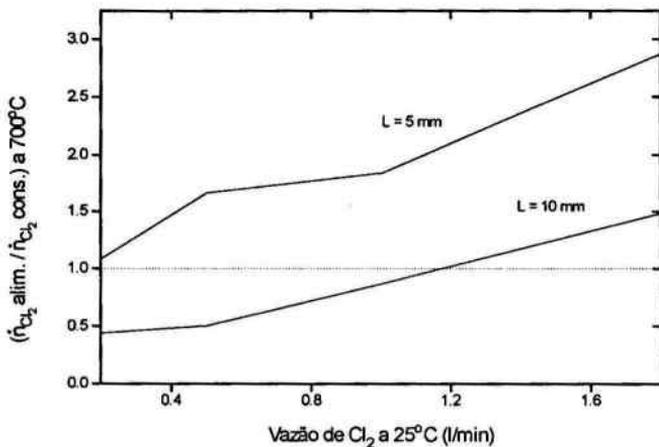


Figura 6 - Variação da razão entre o número de moles de Cl₂ alimentados e o número de moles de Cl₂ consumidos com a vazão do gás.

4. CONCLUSÕES

O estudo da influência da vazão do gás reagente e altura do leito na cinética da ustulação cloretante do silício metálico permitiu destacar as seguintes conclusões:

i - O aumento da velocidade de reação devido à elevação da vazão de cloro não é causado pela resistência ao transporte de massa;

ii - Os cálculos efetuados demonstraram que, para o leito com altura igual a 10 mm houve de fato escassez de cloro para baixas vazões do gás. Nos leitos de 5 mm e baixas vazões e nos leitos de 10 mm em todas as vazões, houve um consumo excessivo de cloro prejudicando a cinética da reação;

iii - Leitos pouco profundos e altas vazões de cloro como, por exemplo 5mm e 1,8 l/min, devem ser usados para se determinar de forma precisa a cinética da reação, principalmente em temperaturas elevadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Szekeley, J., Evans, J. W. e Sohn, H. Y.: Gas - Solid Reactions, Academic Press, New York (1976).
2. Bird, R. B., Stewart, W. E. e Lightfoot, E. N.: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York (1960).
3. Ranz, W. E. e Marshall, W. R., Chem. Eng. Prog., **48**, 141-146, 173-180 (1952).
4. Szekeley, J. e Themelis N. J.: Rate Phenomena in Process Metallurgy, Wiley - Interscience, p.671, New York (1971).
5. Levenspiel, O.: Engenharia das Reações Químicas - Cinética Química Aplicada, Edgard Blücher Ltda., São Paulo (1980).

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos técnicos Maria Teresa P. Acevedo, Marco Andreoli e Édson Pereira Soares pelo auxílio na execução dos experimentos de cloração ; à FINEP/PADCT pelo apoio financeiro.