

APLICAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE SCHYTILL E DE GELDART À  
CLORAÇÃO REDUTORA DA SÍLICA

E. S. M. Seo<sup>1</sup>, D. H. Gameiro<sup>2</sup>, E. A. Brocchi<sup>3</sup>

A fluidodinâmica da cloração redutora da sílica é estudada com base nos "Diagramas de Schytill e de Geldart" para o sistema cloro-sílica-grafita.

De posse do diagrama de Schytill é possível estabelecer um "paralelograma operacional" - definido a partir do diâmetro das partículas e da velocidade superficial do gás - que garanta a fluidização do leito.

Tendo em vista que o diagrama de Schytill não fornece qualquer informação a respeito do comportamento das partículas durante a fluidização, ou seja, o tipo de fluidização, procurou-se determiná-lo através da montagem do diagrama proposto por Geldart.

APPLICATION OF THE SCHYTILL AND GELDART DIAGRAMS TO CHLORINATION  
OF SILICA IN A REDUCING ATMOSPHERE

The fluidodynamics of chlorination of silica in a reducing atmosphere based on the Schytill and Geldart diagrams has been studied chlorine-silica-graphite system.

The Schytill diagram can be used to establish an "operational parallelogram" that defined from the particle size and surface velocity of the gas which gaurentee fluidization of the bed.

As the Schytill diagram does not provide information about particle behavior during fluidization, i.e., type of fluidization, attempts have been made through construction of Geldart's diagram.

<sup>1</sup>Eng<sup>o</sup> Químico, M.Sc., Pesquisadora do Departamento de Metalurgia do IPEN-CNEN/SP, Travessa R, 400 - São Paulo/SP, CEP.05508

<sup>2</sup>Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Professor Assistente do Departamento de Metalurgia da UFOP/MG em doutoramento no PEMM/COPPE/UF RJ, Rua Marques de São Vicente, 225, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP. 22452

<sup>3</sup>Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Ph.D, Professor Assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ, Rua Marques de São Vicente, 225, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP.22452

## INTRODUÇÃO

O silício metálico e os compostos à base de silício representam insumos de fundamental importância econômica e estratégica em diversos segmentos, principalmente, nas indústrias eletrônica, química, telecomunicações e cerâmicas avançadas. Dentre estes, destacam-se o tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ), carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ), nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), silano ( $\text{SiH}_4$ ) e triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ).

Em particular, o tetracloreto de silício é reconhecido como matéria prima básica de grande importância para obtenção de pós cerâmicos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sialons, fibras ópticas e silício metálico grau eletrônico.

O interesse crescente pelo tetracloreto de silício em diversas áreas das indústrias é devido, principalmente, a facilidade de purificação deste composto, chegando a atingir a pureza química da ordem de ppb.

As cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocupam uma importante posição na classe de materiais de alto desempenho, utilizadas para fabricação de ferramentas de corte, válvulas, rolamentos de alta velocidade, rotores turbo compressores, componentes de motores a combustão interna, turbinas a gás, etc.

Já na forma de tetracloreto de silício grau comercial, tem sido utilizado principalmente na indústria química para produção de silicones, silicato de etila, sílica coloidal e outros componentes silícicos e organo-silícicos.

Na indústria de telecomunicações, as fibras ópticas à base de silício tem sido um substituto vantajoso do fio de cobre.

O silício metálico grau eletrônico representa a base de toda a produção e manutenção dos sistemas e equipamentos eletrônicos, ótico-eletrônicos, destinados aos mais variados campos de aplicação. Na tecnologia de componentes e dispositivos eletrônicos destacam-se circuitos integrados, transistores, retificadores, células solares, diodos, tiristores, detetores, entre outras aplicações.

O silício constitui 26% da crosta terrestre e este nunca ocorre livre na natureza, combina-se com o oxigênio e outros elementos para formar óxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e silicatos. Os polimorfos de sílica encontrados na natureza são, o quartzo, a tridimita, a cristobalita, a coesita e a escovita. Dentre os polimorfos de sílica, o quartzo é o mais comum, conhecido desde os tempos antigos pelos seus cristais grandes, transparentes e perfeitamente formados (1).

Dentre as rotas para obtenção de cloretos metálicos, a técnica de cloração em leito fluidizado é apontada como a mais indicada sob o ponto de vista de eficiência e qualidade do produto.

Neste contexto, os objetivos deste trabalho estão voltados para fluidodinâmica da cloração redutora da sílica na presença de grafita como agente redutor. Foram construídos os diagramas de Schytill e de Geldart, objetivando o estabelecimento das condições em que os regimes de leito fluidizado, leito fixo e transporte pneumático são obtidos a temperaturas de 800°C e 1000°C, e também, determinação do tipo de fluidização para o sistema cloro-sílica-grafita.

## DIAGRAMAS DE SCHYTILL E DE GELDART

### Diagrama de Schytill

Para a compreensão das condições em que os regimes de leito fixo, leito fluidizado e transporte pneumático são estabelecidos, importam fundamentalmente as variáveis "diâmetro das partículas" e "velocidade superficial do gás".

Estes regimes, a nível industrial, podem ser relacionados aos dimensionais, o número de Froude e o número de Reynolds(2).

O diagrama pode ser montado a partir da equação de Ergun(3), reguladora do escoamento de fluídos em meios porosos, que permite estabelecer as equações que definem as fronteiras entre as regiões de regime de leito fixo / leito fluidizado e de leito fluidizado / transporte pneumático.

A equação da fronteira entre os domínios do leito fixo e do leito fluidizado é dada por:

$$Fr = \frac{\epsilon^3 (\rho_s - \rho)}{\rho \psi (Re, \epsilon)} \quad [1]$$

onde  $\rho_s$  e  $\rho$  são respectivamente as massas específicas do sólido e do fluido  $\epsilon$ ,

$$\psi (Re, \epsilon) = \frac{150 (1 - \epsilon)}{Re} + 1,75, \quad [2]$$

denominado fator de fricção de FANNING modificado, e  $\epsilon$  a porosidade de fluidização atingindo o valor mínimo de 0,45 exatamente na fronteira.

A equação que define a fronteira entre os domínios de leito fluidizado e transporte pneumático é estabelecida a partir da expressão do número de Froude para a queda, com interferência, de partículas em meios fluídos:

$$Fr = \frac{4}{3} \epsilon^{4,65} \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho Cd_{(Re)}} \quad [3]$$

onde  $Cd_{(Re)}$  é o coeficiente de arraste apresentado em gráficos e/ou tabelas (3) ou determinado experimentalmente.

Para que o diagrama de Schytill seja considerado um "diagrama operacional", são superpostos a ele as variáveis operacionais "diâmetro da partícula e velocidade superficial do gás", as quais permitem estabelecer um "paralelograma operacional" que garanta a fluidização do leito.

#### Diagrama de Geldart

Uma vez que o "diagrama de Schytill" não fornece qualquer informação com relação ao comportamento das partículas durante a fluidização (tipo de fluidização), procurou-se determiná-lo através da montagem do diagrama proposto por Geldart (4). Este

classificou as partículas em quatro grupos (A, B, C e D) que apresentam diferentes comportamentos de fluidização, onde as partículas são classificadas em cada grupo em função do seu tamanho e massa específica, assim como das propriedades do gás fluidizante.

Para estabelecer a equação da fronteira entre os grupos A (aerada) e B (borbulhante) parte-se da igualdade entre as velocidades mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) e de borbulhamento ( $U_{mb}$ ) (5):

$$U_{mf} = \frac{0,00075(\rho_s - \rho)g(\bar{d}_s)^2}{\mu} \quad [4]$$

$$U_{mb} = 33 \bar{d}_s \frac{\mu}{\rho} \quad [5]$$

$$\bar{d}_s = 44000 \frac{\rho^{0,1} \mu^{0,9}}{g(\rho_s - \rho)} \quad [6]$$

onde  $\bar{d}_s$  é o diâmetro médio das partículas.

É importante salientar que o diagrama apresenta uma limitação uma vez que a velocidade mínima de fluidização só pode ser calculada, pela expressão supracitada, se a seguinte desigualdade for atendida (5):

$$\frac{\rho(\rho_s - \rho)g(\bar{d}_s)^3}{\mu^2} < 1000; \quad [7]$$

logo ficam limitados os diâmetros máximos das partículas para as quais é válido o equacionamento proposto.

A fronteira entre os grupos A e C (coesivo) não é bem definida, dependendo, provalvemente, do teor de umidade do gás e das propriedades elétricas das partículas, uma vez que no grupo C encontram-se partículas muito finas que apresentam dificuldades para fluidizar em decorrência dos efeitos eletrostáticos e interações entre eles.

No grupo D (jorro) encontram-se as partículas grosseiras (>1mm) onde ocorre borbulhamento e a mistura dos sólidos é relativamente deficiente. Para a fronteira entre os grupos B e D foi estabelecida, por Geldart (4), a seguinte equação:

$$(\rho_s - \rho) \bar{d}_s^2 = 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1} \quad [8]$$

#### CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS PARA O SISTEMA EM ESTUDO

##### Sílica

- Composição química (5):

Composto	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Teor (%)	99,0	0,25	<0,01	0,45	0,06	0,0002	0,0005	0,002

- faixa granulométrica: -400 #

- massa específica (7):  $\rho_s = 2,650 \text{ g/cm}^3$

##### Grafita

- Composição química (8):

Constituintes	Carbono fixo	matéria volátil	Cinzas
Teor (%)	94,70	5,18	0,12

- faixa granulométrica: -325 #

- massa específica (9):  $\rho_s = 2,25 \text{ g/cm}^3$

##### Cloro (gás fluidizante)

- Pureza = 99,999%

Propriedades	800°C	1000°C
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	$8,06 \times 10^{-4}$	$6,79 \times 10^{-4}$
*Viscosidade (g/cm seg)	$4,185 \times 10^{-4}$	$4,770 \times 10^{-4}$

\* calculadas pela expressão de Chapman-Enskog (3).

## ANÁLISE DOS DIAGRAMAS

As figuras 01 e 02 representam os diagramas de Schytilt para a cloração da sílica em presença da grafita às temperaturas de 800 e 1000°C.

## DIAGRAMA DE SCHYTILL

### Sistema Cloro-Silica-Grafita

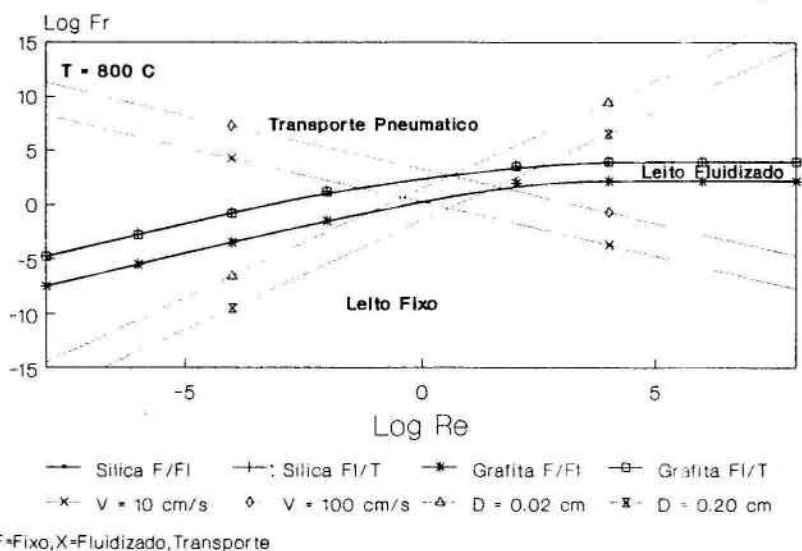
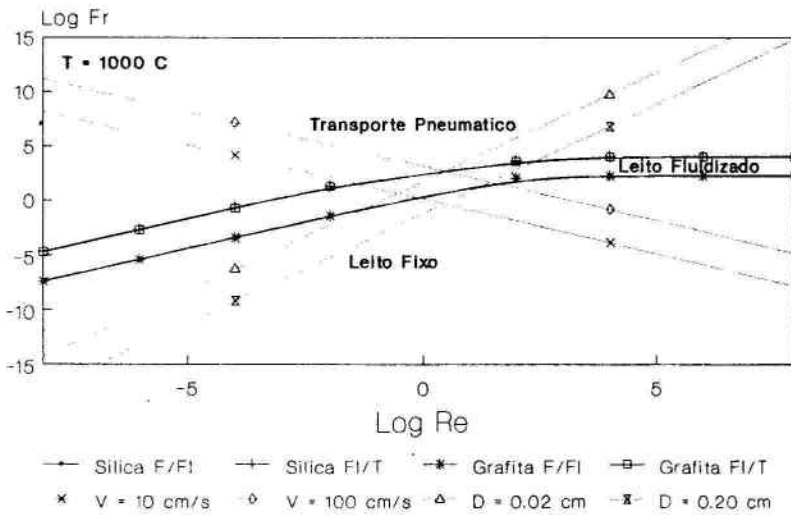


FIGURA 01 - Diagrama de Schytilt da cloração da sílica em presença da grafita a 800°C.

## DIAGRAMA DE SCHYTILL

### Sistema Cloro-Silica-Grafita



F/X,F=Fixo,X=Fluidizado,Transporte

FIGURA 2 - Diagrama de Schytil da Cloração da Sílica em presença da grafita a 1000°C.



Os diagramas permitiram determinar os valores correspondentes às velocidades mínima e limite para a fluidização dos diversos materiais sólidos (sílica e grafita), bem como os diâmetros máximos e mínimos (faixa granulométrica) para as velocidades superficiais do gás fluidizante (cloro) de 10 e 100  $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ , às temperaturas de 800 e 1000°C, que permitam a fluidização do leito. Tais valores podem ser observadas nas Tabelas I e II.

TABELA I - Valores de Velocidade Mínima e Limite de Fluidização para Materiais Sólidos com  $d = 0,10\text{cm}$  a 800 e 1000°C

TEMPERATURA (°C)	MATERIAIS SÓLIDOS	VELOC. MÍN. ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	VELOC. LIMITE ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
800	Sílica	18,5738	565,0471
	Grafita	18,5738	565,0471
1000	Sílica	19,0246	578,7637
	Grafita	19,0246	578,7637

Os valores apresentados nesta tabela mostram que as velocidades mínima e de limite da sílica são as mesmas que às do agente redutor (grafita), para quaisquer valores de número de Reynolds devido às suas densidades serem bastante próximas. Isto, verifica-se também pelas figuras 01 e 02, pois as curvas da sílica e da grafita se coincidem em duas fronteiras.

A Tabela II permite verificar que existe uma flexibilidade operacional, com relação aos diâmetros das partículas (distribuição granulométrica), que cresce com o aumento da velocidade do gás fluidizante.

Também a partir dos diagramas de Schytill pode-se observar que a variação de temperatura, de 800 para 1000°C, não apresenta qualquer influência sobre a fluidodinâmica do sistema em estudo, pois a grafita e a sílica têm o mesmo comportamento fluidodinâmico, para quaisquer valores de número de Reynolds.

TABELA II - Valores de Diâmetro Mínimo e Máximo para Velocidades de Fluidização de 10 e 100  $\text{cm.s}^{-1}$  a 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$

TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ )	MATERIAIS SÓLIDOS	VELOCIDADE = 10 $\text{cm.s}^{-1}$	
		Diâm. mín. $10^{-2}\text{cm}$	Diâm. máx. $10^{-2}\text{cm}$
800	sílica	0,19	3,80
	grafita	0,19	3,80
1000	sílica	0,15	3,42
	grafita	0,15	3,42
		VELOCIDADE = 100 $\text{cm.s}^{-1}$	
		Diâm. mín. $10^{-2}\text{cm}$	Diâm. máx. $10^{-2}\text{cm}$
800	sílica	1,03	12,97
	grafita	1,03	12,97
1000	sílica	1,36	14,70
	grafita	1,36	14,70

A figura 3 apresenta o diagrama de Geldart para o sistema cloro-sílica-grafita às temperaturas de 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ , levando-se em consideração as características dos materiais em questão. Entretanto é fundamental destacar que para o seu levantamento e, conseqüentemente, para a sua utilização, torna-se necessário observar os diâmetros máximos das partículas, para os quais é válido o equacionamento proposto. Assim:

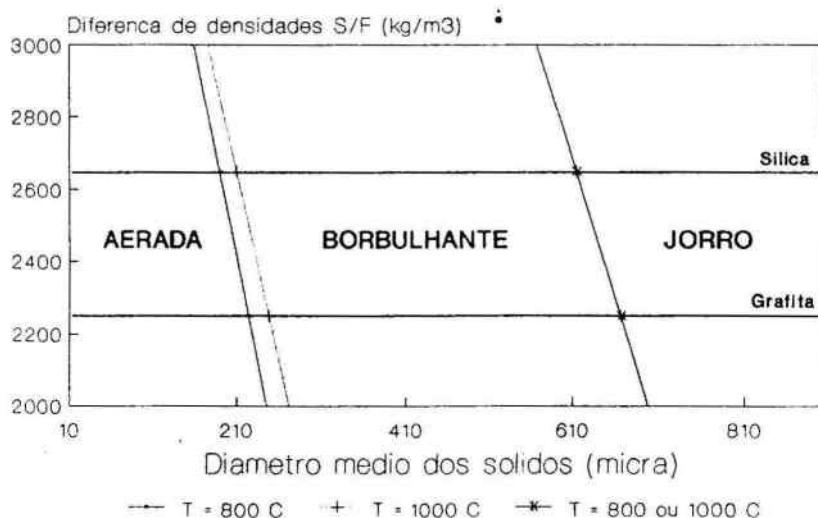
- sílica:  $\bar{d}_s < 438\mu\text{m}$  (800 $^{\circ}\text{C}$ ) e  $506\mu\text{m}$  (1000 $^{\circ}\text{C}$ )
- grafita:  $\bar{d}_s < 465\mu\text{m}$  (800 $^{\circ}\text{C}$ ) e  $534\mu\text{m}$  (1000 $^{\circ}\text{C}$ )

Pode-se observar na figura 3 que uma elevação da temperatura, de 800 para 1000 $^{\circ}\text{C}$ , desloca ligeiramente a fronteira aerada/borbulhante para a direita, o que implica em um aumento da zona aerada e, conseqüentemente, um estreitamento da zona borbulhan-

te, uma vez que a fronteira borbulhante/jorro é independente da temperatura (5). Sabe-se que para se obter uma maior eficiência na fluidização deve-se trabalhar próximo à fronteira aerada/borbulhante onde ocorrerá uma mistura mais efetiva entre os sólidos reagentes e o gás fluidizante o que, conseqüentemente, implicará em uma melhor transferência de calor e massa. Este diagrama permite estabelecer as faixas granulométricas mais adequadas para a fluidização borbulhante.

## DIAGRAMA DE GELDART

### Sistema Cloro-Silica-Grafita



S/F = Solido-Fluido

FIGURA 3 - Diagrama de Geldart da cloração da sílica em presença da grafita a 800°C e 1000°C.

## CONCLUSÕES

A partir da construção dos diagramas Schytill e Geldart para o sistema cloro-sílica-grafita tem-se as seguintes conclusões:

- \* No que se refere ao diagrama de Schytill verifica-se que:
  - i. a sílica e a grafita por apresentarem densidades próximas entre si definem, de forma similar, os limites operacionais para as vazões do gás cloro;
  - ii. a variação da temperatura de 800°C para 1000°C não apresenta influência sobre a fluidodinâmica do sistema em estudo.
- Quanto ao diagrama de Geldart tem-se que:
  - iii. a elevação da temperatura, de 800°C para 1000°C, provoca um ligeiro aumento da zona aerada e conseqüentemente um estreitamento da zona borbulhante;
  - iv. para fluidização borbulhante dos sólidos, as faixas adequadas de granulometria são:
    - . sílica: 160-260 $\mu$ m (800°C) e 190-290 $\mu$ m (1000°C)
    - . grafita: 200-300 $\mu$ m (800°C) e 220-320 $\mu$ m (1000°C)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Murphy, G. F. and Brown, R. E., Silicon, In: U.S. Bureau of Mines. Mineral facts and problems. Washington U. S. Government; 1985 (Bulletin 675).
- (2) Kunü, D. and Levenspiel, O., Fluidization Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1969.
- (3) Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- (4) Geldart, D., Types of Gas Fluidization, Powder Technology, 1973, vol.7, p.285.
- (5) Carvalho, R. J., D'Abreu, J. C., Lopes, C. R., Aplicação do Diagrama de Geldart à Fluidização de Carvões e Coque, Anais do 44º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1989, vol.2, p.459.
- (6) Céramus, Catálogos.
- (7) Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., Introduction of Ceramics, 2ª ed., New York, John Willey, 1976.
- (8) Gracil Grafite, Catálogos.
- (9) Perry, R. H. and Chilton, C. H., Chemical Engineers' Hand Book, 5ª ed., Tokyo, Mc Graw-Hill International Book Company, 1973.