

# ASPECTOS DA CLORAÇÃO DO SILÍCIO<sup>(01)</sup>

Emília Satoshi Miyamaru Seo<sup>(02)</sup>  
Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>(03)</sup>  
Roberto José de Carvalho<sup>(03)</sup>  
Marco Andreoli<sup>(04)</sup>  
Edson Pereira Soares<sup>(04)</sup>

## RESUMO

Partículas de silício grau metalúrgico com granulometria -4+14 e -65+200 malhas Tyler foram submetidas a uma atmosfera de cloro gasoso em temperaturas na faixa de 500°C a 700°C. A caracterização destas partículas, após determinados tempos de reação, permitiu observar que as condições operacionais implementadas são responsáveis por comportamentos diferenciados tais como redução uniforme de tamanho ou formação de produtos condensados e aglomeração. Estas constatações estão consistentes com os resultados obtidos durante os estudos relacionados com a cinética da reação de cloração. As partículas de silício foram caracterizadas com o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Palavras - Chaves: cloração, silício, cinética.

- 
- (01) Contribuição Técnica a ser apresentada no 53<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM em Belo Horizonte, Setembro de 1998.
- (02) Engenheira Química, M.Sc., Dr<sup>a</sup>., Pesquisadora do Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP).
- (03) Membros da ABM, Engenheiros Metalúrgicos, M.Sc., Ph.D., Professores do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ).
- (04) Técnicos Cerâmico e Metalurgista do Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP).

## INTRODUÇÃO

Cloretos metálicos tem sido amplamente utilizados como produtos intermediários (precursores) na obtenção de compostos de elevada pureza<sup>(1, 2, 3)</sup>. Devido a alta volatilidade de vários cloretos e as respectivas diferenças nos seus pontos de ebulição, o processo de cloração é bastante usado na separação e recuperação de vários constituintes presentes em diferentes matérias primas<sup>(4, 5, 6)</sup>. Por outro lado, tais compostos podem também ser obtidos a partir da cloração direta de metais.

Estudos sobre a cinética de cloração de germânio, silício, ferro, tungstênio, molibdênio, nióbio e tântalo, em temperaturas de 229 a 517°C, são apresentados por LANDSBERG and BLOCK<sup>(7)</sup>. Recentemente, alguns estudos da cloração de cobre, níquel, ferro e ferroníquel são descritos na literatura<sup>(8, 9, 10)</sup>.

No caso da rota de cloração do silício para temperaturas acima de 500°C, é constatada, na literatura, a escassez de dados relativos ao comportamento e caracterização das partículas cloradas. O conhecimento destas particularidades torna-se uma importante contribuição aos estudos relacionados com a cinética da reação de cloração.

A caracterização das partículas, após determinados tempos de reação, permite observar que as condições operacionais implementadas são responsáveis por comportamentos diferenciados, tais como redução uniforme de tamanho ou formação de produtos condensados e aglomeração.

Com base nestas considerações, foi investigado, no presente trabalho, o comportamento e caracterização das partículas de silício com granulometria -4+14 e -65+200 malhas Tyler, frente a ação do cloro em temperaturas na faixa de 500°C a 700°C. Os resultados obtidos permitiram constatar que as características de cada faixa granulométrica de silício observadas microscopicamente estão consistentes com aqueles obtidos na cinética de cloração. As partículas cloradas foram caracterizadas com o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

## PARTE EXPERIMENTAL

### • MATÉRIAS PRIMAS E REAGENTES

A matéria prima empregada nos ensaios de cloração consistiu de silício grau metalúrgico (Si - GM) proveniente da redução carbotérmica de quartzito, produzido pela empresa Camargo Correia.

Após a britagem e moagem desse material, obteve-se o mesmo em diferentes faixas granulométricas ( -4+14, -14+24, -24+65 e -65+200 malhas Tyler), contendo as principais impurezas como ferro (~2200 ppm), titânio (~1880 ppm), cálcio (~1000 ppm), alumínio (~280 ppm), magnésio (~200 ppm), boro (~150 ppm), carbono (~80 ppm) e enxofre (~38 ppm). Estas impurezas foram determinadas por espectrografia de emissão óptica, fluorescência de raios X e analisador de carbono e enxofre.

Os reagentes utilizados foram soluções de soda cáustica a fim de neutralizar o excesso de gás cloro na saída dos condensadores e os gases usados nos ensaios de cloração foram o gás cloro com pureza igual a 99,999%, procedência Sabará e o gás argônio tipo U, fornecido pela Oxigênio do Brasil.

- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento de cloração adotado consistiu, inicialmente, na pesagem da amostra de Si - GM com uma determinada altura do leito e granulometria especificada. A amostra de Si - GM era introduzida no reator de quartzo que já continha uma atmosfera inerte de argônio. Ao atingir a temperatura de ensaio, o argônio era substituído pelo gás cloro com uma vazão pré - determinada ( 1,80 L/min), pressão (1 atm) e por um tempo pré - fixado (5 a 30 min). No término do ensaio, o fluxo de cloro era interrompido e o gás argônio injetado novamente para o resfriamento da amostra e para a purga da linha de cloração por 10 a 15 minutos. Finalmente, o leito era retirado do forno, resfriado em um dessecador, pesado, analisado quantitativamente e caracterizado fisicamente.

O procedimento analítico adotado para os ensaios foi baseado no método gravimétrico, ou seja, perda de massa de silício, a cada instante, em relação à massa inicial.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do arranjo experimental do processo de cloração de silício.

- CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

Para uma avaliação qualitativa da superfície do Si - GM antes da cloração, utilizou-se a técnica de análise por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias destas superfícies apresentadas nas Figuras 2 e 3 para as amostras de silício com granulometria -4+14, -14+24, -24+65 e -65+200 malhas Tyler, ilustram superfícies fraturadas e sem presença de poros. Tais fraturas são provavelmente advindas das etapas de britagem e moagem de blocos de silício.

Em relação às amostras cloradas, além da análise de microscopia óptica e eletrônica de varredura, foi identificada a fração mássica de silício retida na malha inferior da própria faixa granulométrica ensaiada.

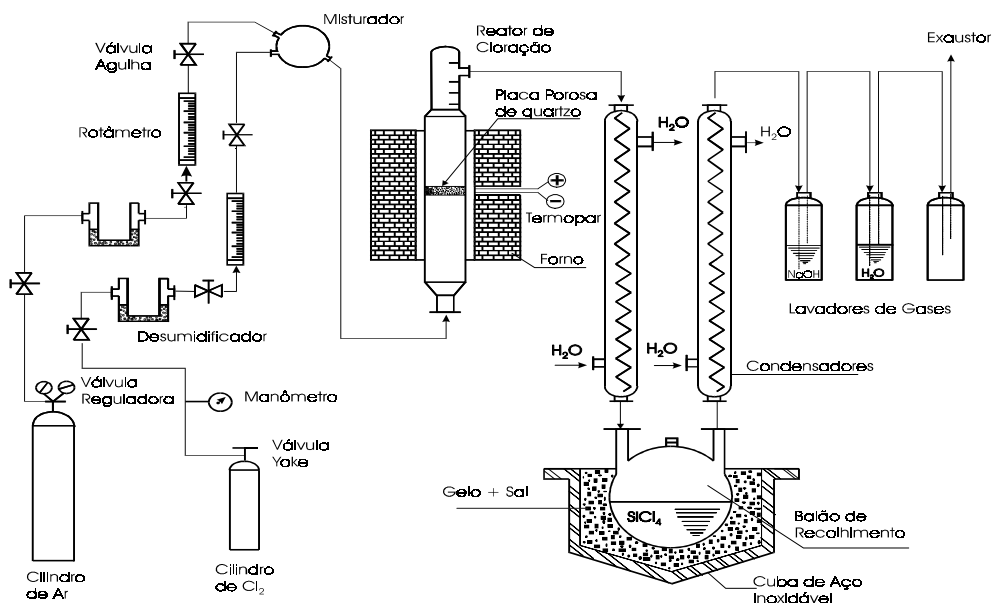
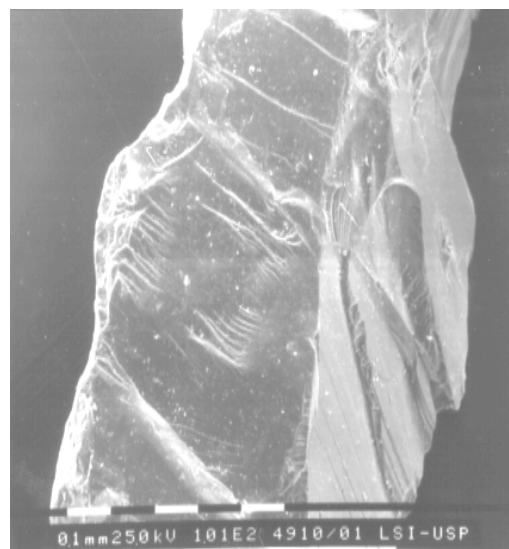
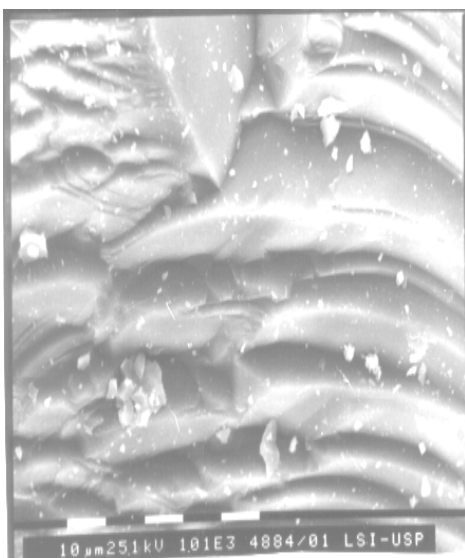


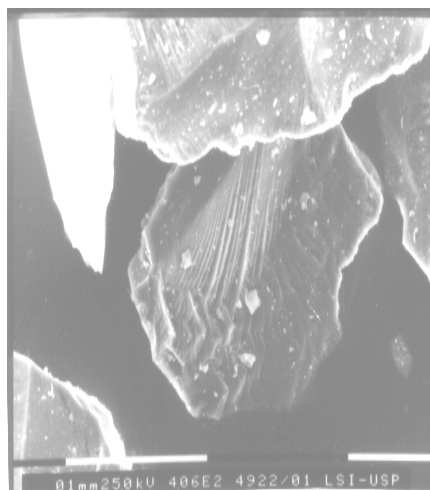
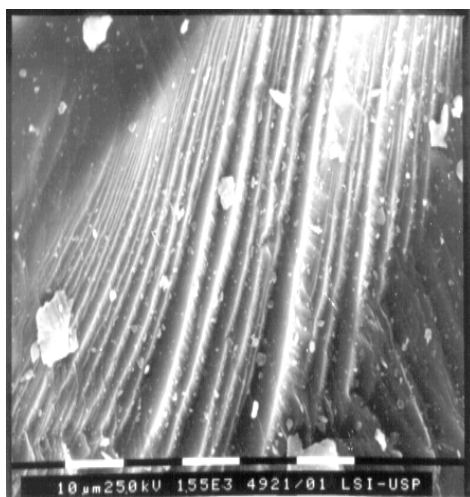
Figura 1 - Representação esquemática do sistema de cloração.



**-4+14 malhas Tyler (aum. 1000x)**

**-14+24 malhas Tyler (aum. 100x)**

Figura 2 - Superfícies de Si - GM antes da cloração



**-24+65 malhas Tyler (aum. 1000x)**

**-65+200 malhas Tyler (aum. 100x)**

Figura 3- Superfícies de Si - GM antes da cloração

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de cloração para faixas granulométricas distintas, temperaturas iguais a 550°C (baixa) e 700°C (alta), pressão e vazão de cloro iguais a 1 atm e 1,80 L/min, respectivamente e alturas do leito iguais a 5 e 10 mm, são apresentadas nas Figuras 4 e 5. Estes resultados mostram que, nas condições operacionais implementadas, menores níveis de conversão de silício ao longo do tempo são obtidos à medida que a granulometria das partículas diminui, embora a superfície específica nominal aumente. Constata-se nestas Figuras que as variações nos resultados obtidos estão associadas com a porosidade do leito, que por sua vez, é função da granulometria das partículas de silício. Segundo estes resultados, para uma temperatura de cloração elevada (700°C), os níveis de conversão de Si são máximos para a altura do leito mais baixa (5 mm) e granulometria de Si grosseira (-4+14 malhas Tyler), devido possivelmente à facilidade de passagem do gás cloro entre os poros do leito, abrangendo homogeneamente praticamente toda a sua altura.

Como mais uma forma de se observar a influência da granulometria do silício no sistema reacional, procurou-se realizar ensaios de cloração para alturas do leito iguais a 2,5 e 10 mm, granulometria fina (-65+200 malhas Tyler), grosseira (-4+14 malhas Tyler) e para as temperaturas variando de 500 a 700°C. As curvas apresentadas nas Figuras 6 e 7 mostram que em todas as condições experimentais empregadas, o aumento da temperatura e diminuição da altura do leito são responsáveis por uma elevação na conversão do silício. Nota-se que para amostras de Si com altura do leito igual a 10 mm e granulometria -65+200 malhas Tyler, as conversões alcançadas nas temperaturas entre 500°C e 700°C são muito próximas. Este comportamento não é observado para as demais condições estabelecidas e constitui-se em uma indicação clara de que, para tais condições o sistema reacional é sensível às condições físicas do leito. Tal fato é também constatado nos resultados obtidos nas Figuras 6 e 7, onde para maior altura do leito (L = 10 mm) e granulometria -4+14 malhas Tyler, assim como para todas as alturas do leito e granulometria -65+200 malhas Tyler, os níveis de conversão máxima (~2000 segundos) atingem os menores valores (70%).

Tais constatações são evidenciadas na Figura 8, a qual ilustra uma aglomeração das partículas de silício quando estas foram utilizadas com granulometria abaixo de 200 malhas Tyler. Tal fato é decorrente da sinterização intrínseca do material ou da formação de produtos condensados nas superfícies das partículas, conforme a ilustração da Figura 9. As características apresentadas nas Figuras 8 e 9 mostram que os leitos constituídos de partículas finas são mais sensíveis à modificações nas condições de transferência de massa. Os resultados apresentados na Tabela I confirmam estas observações, onde a cloração de silício é realizada em diversas faixas granulométricas e conversões totais da ordem de 50%. Os dados da Tabela I estão apresentados como porcentagem de Si retido na peneira de malha inferior das faixas granulométricas ensaiadas e os valores encontrados mostram uma retenção nitidamente crescente com a diminuição da granulometria. Este resultado pode estar associado com a possível aglomeração das partículas finas por sinterização ou pela presença de produtos condensados. Ao mesmo tempo observou-se que na cloração de partículas finas (-65+200 malhas Tyler), o gás cloro não tem a mesma facilidade de passagem pelo interior do leito e consequentemente a reação não ocorre homogeneamente ao longo do leito, conforme as ilustrações da Figura 10. No leito constituído por partículas mais grosseiras, a reação com o gás reagente é responsável pela diminuição uniforme no tamanho das partículas, devido à maior permeabilidade do leito, conforme evidenciadas nas micrografias das Figuras 11 e 12.

Estes resultados reforçam a constatação de que durante a cloração de partículas de Si com granulometria mais fina, tem-se um comportamento diferenciado no que se refere à passagem do gás cloro pelo interior do leito de partículas, uma vez que o fato das partículas

finas se aglomerarem conduz ao aumento da influência da componente difusiva no mecanismo de transporte de massa.

Tabela I - Resultados da cloração de Si em diversas faixas granulométricas para conversões totais da ordem de 50%

Temperatura (°C)	Tempo de reação (s)	Granulometria (malhas Tyler)	% de Si convertido		% Si retido na malha inferior da peneira
			5mm	10mm	
550	900	-4+14	52,72		57,73
	900	-14+24	49,21		64,03
	1320	-24+65	51,99		96,92
	1320	-65+200	50,65		99,45
550	1200	-4+14		51,02	67,46
	1140	-14+24		51,26	69,02
	1260	-24+65		50,17	97,02
	1320	-65+200		51,40	99,58
550	1200	-4+14		49,24	68,32
	1140	-14+24		50,74	70,08
	1260	-24+65		50,74	96,80
	1320	-65+200		50,43	98,46
700	630	-4+14	49,92		66,38
	660	-14+24	50,42		70,15
	690	-24+65	61,85		96,90
	690	-65+200	51,03		99,38
700	600	-4+14		49,09	66,86
	920	-14+24		49,88	72,04
	1320	-24+65		53,01	97,11
	1320	-65+200		51,57	99,51
700	600	-4+14		49,21	68,02
	920	-14+24		49,39	69,58
	1320	-24+65		51,52	96,41
	1320	-65+200		50,71	98,86

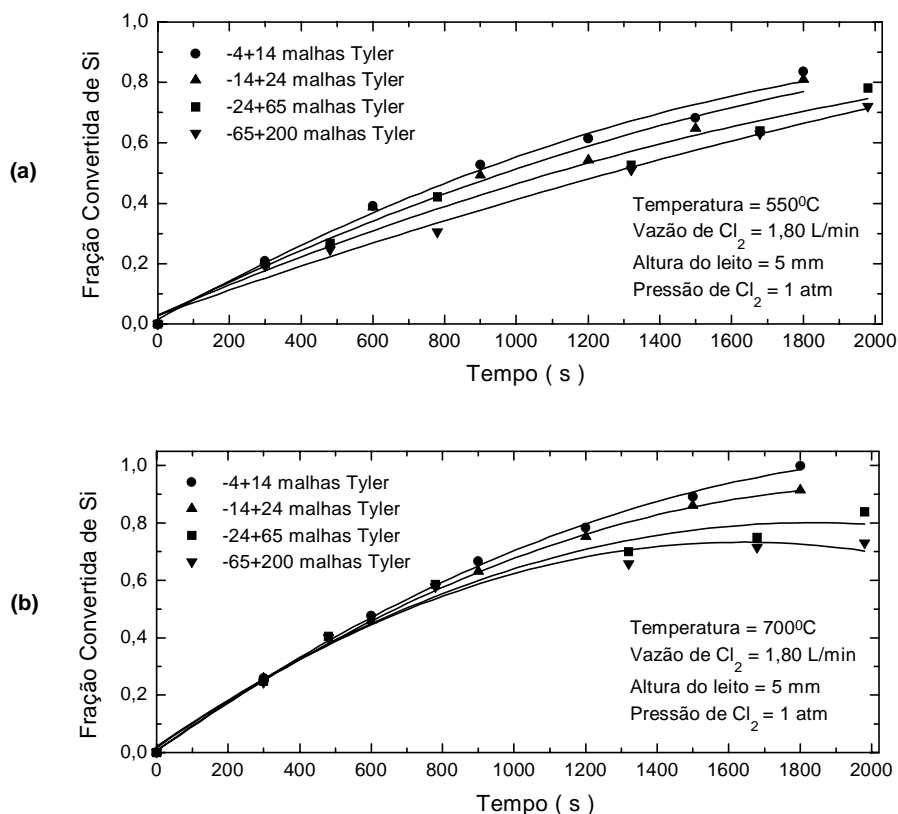


Figura 4 - Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes faixas granulométricas, 5 mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b).

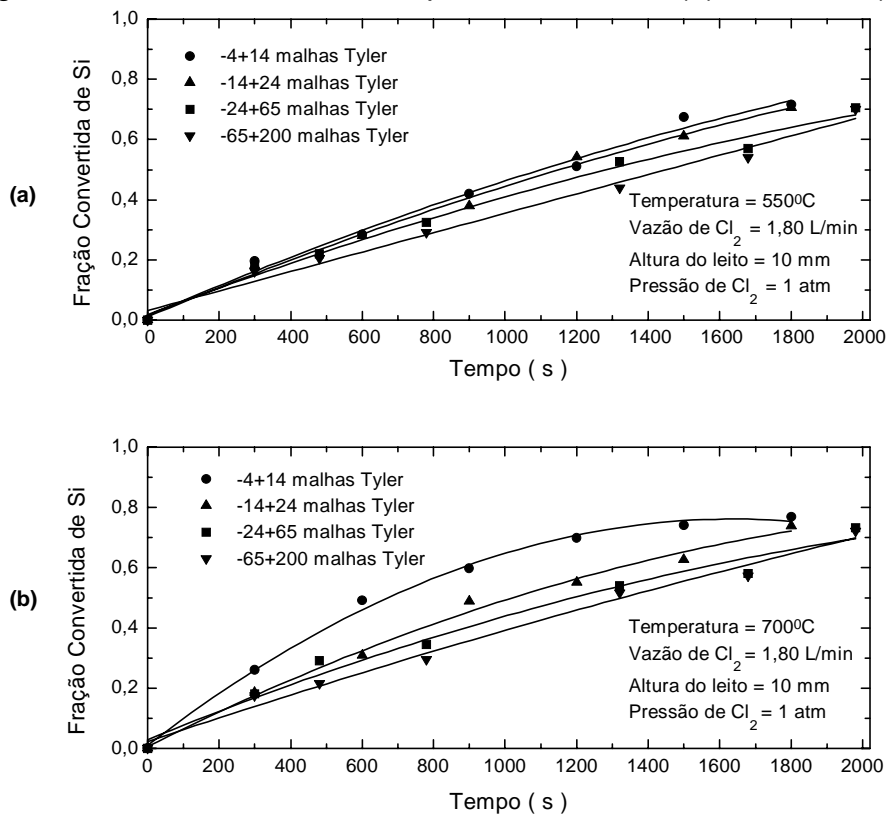


Figura 5 – Curvas cinéticas da cloração do silício para diferentes faixas granulométricas, 10 mm e temperaturas: 550°C (a) e 700°C (b).

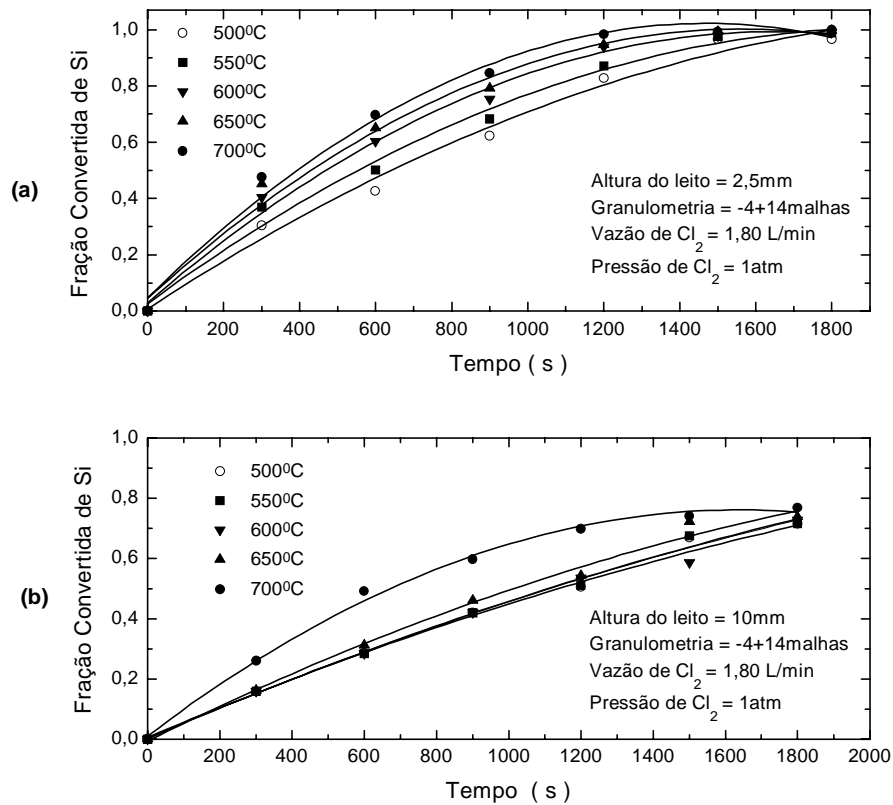


Figura 6 - Efeito da temperatura do leito na cinética de cloração de Si para granulometria -4+14 malhas e alturas do leito: 2,5 mm (a) e 10 mm (b).

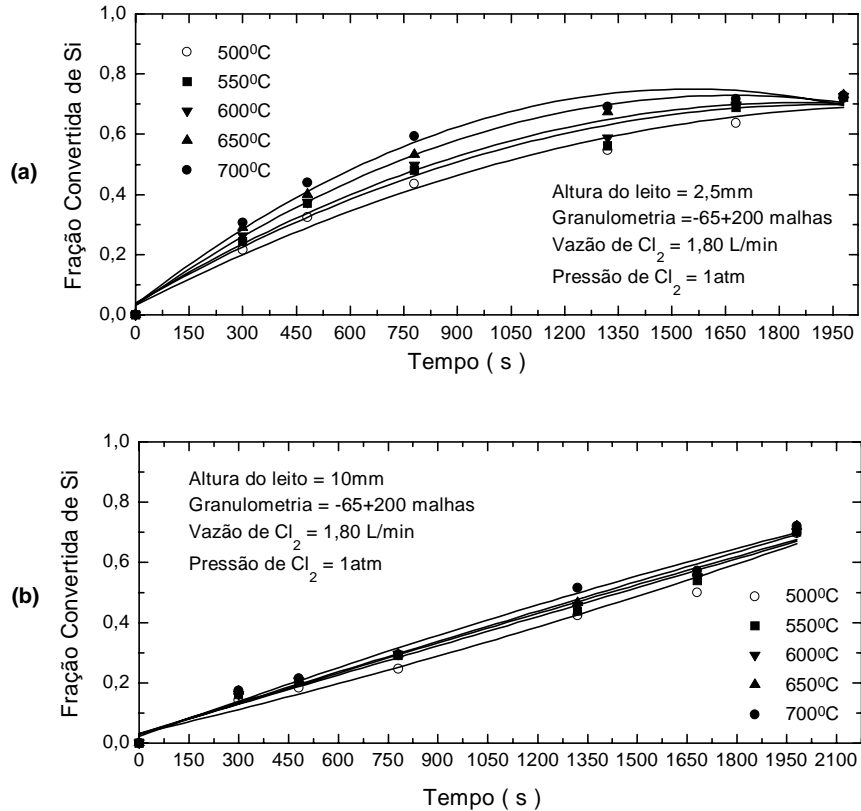


Figura 7 - Efeito da temperatura do leito na cinética de cloração de Si para granulometria -65+200 malhas e alturas do leito: 2,5 mm (a) e 10 mm (b).

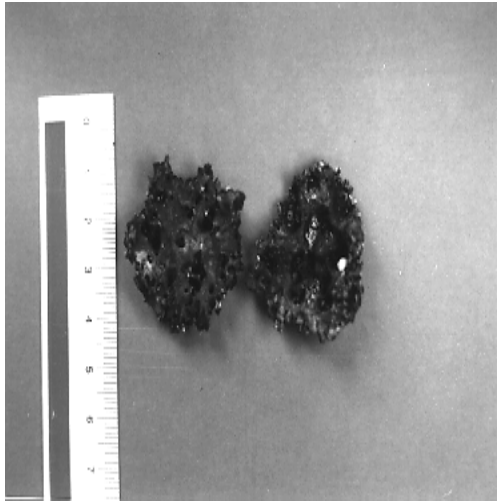
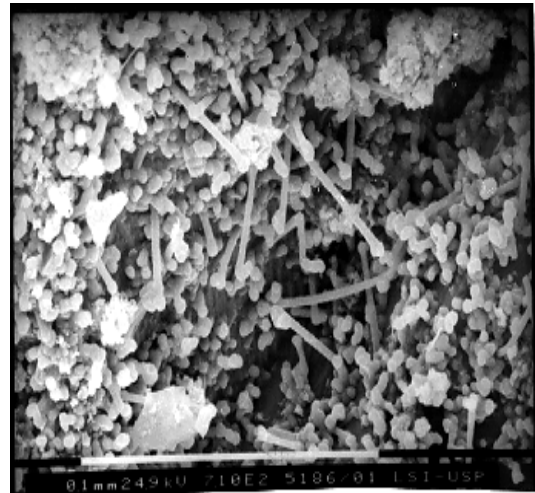
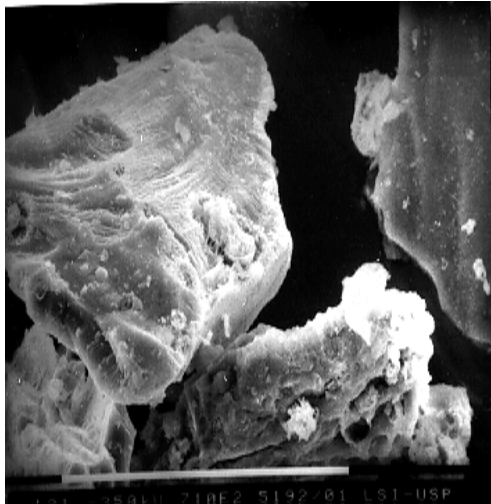


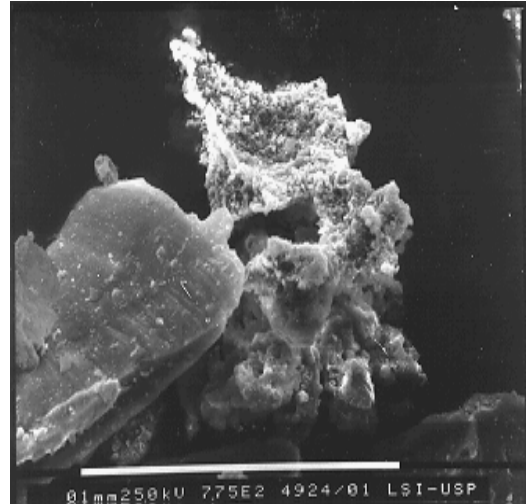
Figura 8 - Aglomerado de partículas de Si com granulometria abaixo de 200 malhas



Si-GM: -65+200 malhas (aum. 700x)  
Figura 9 - Produtos condensados no resíduo da cloração

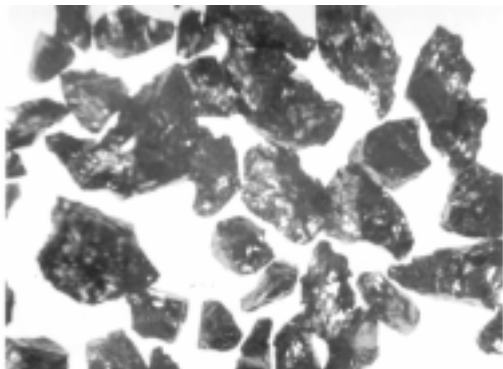


(a)



(b)

Figura 10 - Superfícies de Si - GM após cloração a 550°C (a) e 700°C (b).



Si-Gm: -4+14 malhas Tyler – Microscópio estereoscópio – (aum. 8x)

Figura 11 - Partículas de Si-GM antes da cloração

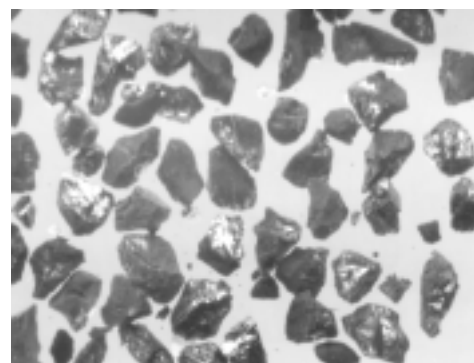


Figura 12 - Partículas de Si-GM após a cloração

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho, permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- i. O sistema reacional é muito sensível à variações na faixa granulométrica do silício, a qual é, conseqüentemente, responsável por mudanças no mecanismo da reação global;
- ii. Para todas as faixas granulométricas, o aumento da temperatura e a diminuição da altura do leito são responsáveis por uma elevação na conversão de silício, embora a sensibilidade à variação da temperatura não seja a mesma para todas as condições ensaiadas;
- iii. Com a diminuição da faixa granulométrica das partículas de -4+14 para -65+200 malhas Tyler, há um decréscimo nas conversões de silício para as temperaturas de reação de 550°C e 700°C e alturas do leito 5 e 10mm, decorrente de alterações nas condições de transferência de massa. Nestes casos, as conversões estão entre 98% e 70%;
- iv. Os resultados de caracterização das partículas cloradas mostram que o sistema reacional constituído de partículas finas é mais sensível aos efeitos de transferência de massa. Nesta condição o efeito da temperatura é menos pronunciado, em particular em sistemas com altura do leito maior;
- v. As partículas mais finas de silício têm maior tendência de se aglomerarem, conduzindo ao aumento da influência difusiva no mecanismo de transporte de massa;
- vi. A permeabilidade do sistema reacional silício/cloro (facilidade de passagem do gás cloro pelo interior do leito) é maior para o leito constituído por partículas mais grosseiras. Esta pode ser responsável pelo aumento nas conversões percentuais de silício.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP - PADCT pelos recursos financeiros concedidos e aos colegas Glauson A.F. Machado, Vera R. Salvador e Celso V. Morais pela realização das análises de caracterização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUNNINGHAM, L.D. Silicon. In: U.S. Bureau of Mines. Annual Report: Washington, U.S. Government of the Interior, 1993.
2. RONG, H.M. Quality criteria for silicon used for organo silicon industry. Metallwissenschaft Technik 42, Jahrgang, Heft 7, 1988, pp. 681-684.

3. SCHEI, A. Metallurgical production of high purity silicon. In: Proceedings of 4<sup>th</sup> INTERNATIONAL FERRO ALLOYS CONGRESS, New Orleans, 1986, pp. 397-489.
4. STILLWELL, W.D. & BOOT, H.S. Trichlosilane. J. Am. Chem. Soc. v. 56, 1934, pp. 1529 - 1530.
5. CANTERSORD, J.H. & COLTON, R. Halides of transition metals. London, John Wiley, 1968, pp. 28 -39, 111 - 125.
6. JENA, P.K.; BROCCHI, E.A.; VILLELA, T.F.; GAMEIRO, D.H. Studies on chlorination of the oxides of zirconium and titanium by carbon tetrachloride. In: XV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, São Lourenço - Belo Horizonte.1992, Parte B, pp. 530-541.
7. LANDSBERG, A. & BLOCK, F. E. A study of the chlorination of germanium, silicon, iron, tungsten, molybdenum, columbium and tantalum. Report of Investigation 6649, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1965.
8. SVETSOV, V. I. & CHESNOKOVA, T. A. Reaction of chlorine with copper at reduced pressure. IZV. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. May 1988, 24(5), pp 848-50.
9. STRAFFORD, K.N. ; DUTTA, P.K. ; FORSTER, G. High temperature chlorination of iron, nickel and Fe-Ni alloys. Corrosion'87 (Proc. Conf.) Brighton, UK, 1987. Institution of Corrosion Science & Technology, Birmingham, UK, pp. 287-306.
10. STRAFFORD, K.N. ; DUTTA, P.K. ; FORSTER, G. High temperature chlorination of binary Fe-Cr alloys at 1000°C. High Temperature Corrosion of Advance Materials and Coating (Proc. Conf.). Les Embiez, France, 1989, pp. 61-68.

## **ASPECTS OF SILICON CHLORINATION**

### **ABSTRACT**

Metallurgical grade particles of silicon with sizes in the rangers -4+14 and -65+200 Mesh Tyler were submitted to an atmosphere of gaseous chlorine and temperatures varying from 500°C to 700°C. The characterization of these particles, at different times of reaction, led to the observation that the implemented operational conditions are responsible for differentiated behaviors such as uniform reduction of size or formation of condensed products and agglomeration. This behavior is consistent with the results obtained during the studies related to the kinetics of the chlorination reaction. Silicon particles were analized using optical microscopy and SEM.

Key - Words: chlorination, silicon, kinetics.