

Utilização de matéria-prima aglomerada na produção de carbureto de silício em escala-piloto

Utilization of raw material agglomerated for silicon carbide production on a pilot scale

Tatiana Chaves Fontes Lima

Mestranda da REDEMAT e
Gerente de Pesquisa da Saint-Gobain
tatiana.fontes@saint-gobain.com

Jorge Alberto Soares Tenório

Dr., Professor titular do Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Universidade de São Paulo
jtenorio@usp.br

Resumo

O carbureto de silício (SiC), um material cerâmico amplamente utilizado na indústria de refratários, de fundição e de abrasivos, é produzido, industrialmente, no forno Acheson, através do aquecimento de grãos de carbono (normalmente o coque verde de petróleo) e areia silicosa. O aquecimento ocorre através da passagem da corrente elétrica através de uma resistência de grafite posicionada no centro da mistura, que atinge temperaturas acima de 3000°C. Esse estudo teve por objetivo avaliar o impacto, em escala-piloto, da alteração na configuração (estrutura macroscópica) da matéria-prima para produção de SiC. As matérias-primas (o coque e a areia) tiveram o tamanho reduzido e foram aglomeradas utilizando prensa de rolos. Esses aglomerados foram testados no forno em escala-piloto substituindo a matéria-prima original. Como resultado, percebeu-se que a utilização de matéria-prima aglomerada manteve a homogeneidade química durante o processo da produção do SiC e diminuiu a quantidade de energia necessária para produção de SiC (kWh/kg) em 5%.

Palavras-chave: Produção de SiC, aglomeração, forno Acheson.

Abstract

Silicon carbide (SiC), a widely-used ceramic material, is industrially produced in an Acheson furnace by heating a mixture of carbon grains (usually petroleum coke) and silica sand. Heating occurs by passing an electric current through a graphite resistor placed in the center of the mixture that reaches temperatures above about 3000 °C. This study aimed to evaluate, in pilot scale, the impact of changing the raw material configuration for the production of SiC. The particle size of the raw materials, sand and coke, was reduced and then, agglomerated. These agglomerates were tested in a pilot furnace replacing the original raw material. It was found that utilization of the agglomerated raw material maintained chemical homogeneity during the process of SiC production and decreased the amount of energy needed for production (kWh/kg SiC) by 5%.

Keywords: SiC production, agglomeration, Acheson.

1. Introdução

O Carbureto de Silício (SiC) é um material cerâmico amplamente utilizado nas indústrias de refratários, de fundição e de abrasivos, em diversas aplicações,

devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e químicas exclusivas, como resistência à corrosão, dureza e resistência química a muitos materiais.

A produção mundial, estimada em 750 mil toneladas por ano (EIPPCB 2006), é realizada, principalmente, em um forno elétrico específico, conhecido por “Forno Acheson” - uma referência ao seu inventor Edward Acheson.

Nesse forno, a produção de SiC acontece através da redução carbotérmica da sílica ou quartzo. O agente redutor usual é o coque verde de petróleo, com baixo teor de cinzas (aproximadamente 0,2% do peso) e de enxofre (máximo 7% em peso) (Narciso-Romero, 1999). A

Alguns mecanismos foram propostos, por diferentes autores (Chen, 1997; Lindstad, 2002; Wiik, 1990; Haase, 1986) para explicar a formação do SiC, sendo, em comum, a consideração de

Wiik (1990) propõe um estágio in-

E Chen (1997) propõe um estágio de propagação, onde o monóxido de carbono, produzido na segunda etapa (3), reage com dióxido de silício, produzindo mais monóxido e dióxido de carbono.

A importância do tamanho das partículas das matérias-primas e do contato entre as partículas para formação de SiC também é discutida por diversos autores.

Minemura (1974) afirma que, para a interação entre gás e carbono sólido, em altas temperaturas, as partículas menores devem acelerar a reação. Desta forma, ele utilizou, em seus estudos, sílica e carbono, ambos finamente distribuídos em partículas menores que 1mm. Narciso-Romero e Díez (1999) afirmam que os maiores problemas desse processo são o tamanho das partículas dos reagentes e a necessidade de contato íntimo entre eles. Para Lindstad (2002), além da temperatura, a cinética da reação depende do tamanho dos grãos dos reagentes, da maneira que eles são empacotados e das propriedades individuais dos grãos. Conclui que o tamanho e a área superficial do quartzo são importantes e que a transferência de CO₂ não controla a velocidade da reação. Chen e Lin (1997) demonstram que, prensando a matéria-

corrente elétrica é conduzida através de uma resistência de grafite posicionada no centro do forno, que converte a energia elétrica em energia térmica e transfere o calor para a mistura de matéria-prima ao seu redor.

A eficiência energética é um dos principais parâmetros de eficiência do forno Acheson, representada pelo consumo específico de energia, ou seja, a quantidade de energia necessária para produção de 1 quilo de carbureto de silício. Termodinamicamente, seriam neces-



duas etapas principais: primeiramente a reação entre os sólidos dióxido de silício e carbono leva a formação dos gases monóxido de silício e de carbono; e, então, o carbureto de silício e mais monóxido de



intermediário, onde CO_{2(g)} reage com car-



bono sólido para gerar mais CO_(g).
prima, para formação de pelotas, a área de contato entre as partículas aumenta, o que acelera a etapa inicial da produção de SiC. Porém, ressalta que essa fase não é determinante para a velocidade do ciclo total. Wiik (1990) demonstra, através de experimentos, que o aumento da área superficial da sílica e do carbono a 1500°C aumenta a taxa de formação de SiC. Schei et al. (1998) demonstram que a velocidade de reação entre os sólidos sílica e carbono irá aumentar apenas quando as partículas de sílica forem muito pequenas.

A maior parte desses estudos, demonstrando o impacto do tamanho de partículas da matéria prima para produção de SiC, foi feita em escala de laboratório, com alguns gramas de coque e areia. Entretanto o gradiente de temperatura nos fornos Acheson, as impurezas presentes na matéria-prima, a distribuição do fluxo de gases e dos fluxos de corrente elétrica, etc. tornam o sistema muito complexo, para se preverem os impactos das alterações em escala de produção, tendo apenas como base os resultados de laboratório. Assim, objetivando avaliar o efeito da interação das variáveis em um sistema mais complexo, optou-se por se conduzirem os testes em escala-piloto.

sários 6,5kWh para produzir 1kg de SiC, porém segundo Mehrwald (1992), nas fábricas europeias, o consumo específico varia entre 6,3 e 9,02kWh/kg.

A formação do SiC ocorre em duas fases: i) a 1700°C é formado o β-SiC (com estrutura cristalina cúbica) e gerado monóxido de carbono (CO); ii) a aproximadamente 2100°C o β-SiC é transformado em α-SiC (com predominância de estrutura cristalina hexagonal). A equação geral dessa reação é:

carbono são produzidos através da reação do monóxido de silício com carbono sólido. Essas reações são representadas nas equações (2) e (3):

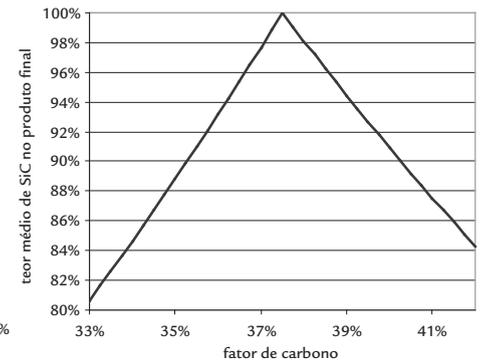
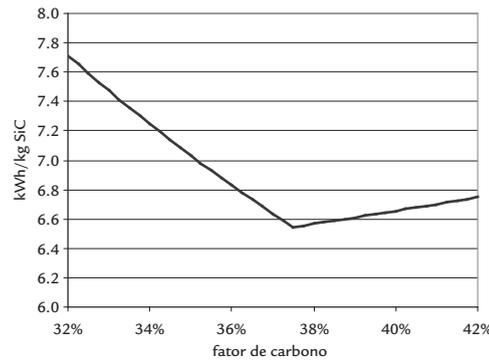
bono sólido para gerar mais CO_(g).

Por essa razão, o primeiro objetivo desse estudo foi avaliar, em escala-piloto, a possibilidade de acelerar a produção de SiC através da redução do tamanho de partículas das matérias-primas e através da sua aglomeração.

Outro aspecto importante, para a qualidade do produto e, também, para a eficiência energética, é a composição da mistura, que deve estar o mais próximo do balanço estequiométrico, e a sua homogeneidade. De acordo com Haase et al. (1986), um desvio de ± 1% na estequiometria reduz, em média, a qualidade do SiC em 3,2% e a produção em 3,5%.

Utilizando-se um modelo termodinâmico desenvolvido por Nagamori et al. (1993), é possível demonstrar que um aumento de 2%, na concentração de carbono, leva a um aumento de 0,5% na energia teórica necessária para a produção de SiC, e que a média do teor de SiC diminui em 2,8%; no sentido contrário, a redução de 2,0%, na concentração de carbono, aumenta a energia requerida em 2,1% e reduz o teor médio de SiC em 3,5%. Essa proposição é apresentada nos gráficos da Figura 1, onde o fator de carbono é a porcentagem da massa de carbono no somatório das massas de carbono e sílica (estequiometricamente seria 37,5%).

Figura 1
Impacto da variação estequiométrica para produção de SiC – tendo como base o modelo desenvolvido por Nagamori et al. (1993).



Fuchs (1974 apud HAASE et al., 1986) e Mehrwald (1967 apud HAASE et al., 1986) sugerem que a qualidade e o rendimento de SiC dependem do tamanho dos grãos, da proporção de cada elemento e da consistência da mis-

tura. Mehrwald (1970 apud HAASE et al., 1986) argumenta que a distribuição uniforme da mistura, em todo o forno, deve prover um melhor resultado.

Assim, espera-se que a utilização da matéria-prima com tamanho reduzi-

do e aglomerada mantenha a distribuição da composição química mais uniforme ao longo do forno, contribuindo, positivamente, para a qualidade e o rendimento de SiC.

2. Materiais e métodos

Nesse estudo foram realizados dez ensaios em um forno Acheson piloto (dimensões: 6 x 4 x 2m, capacidade: 1MVA), alterando-se apenas a matéria-prima colocada ao redor da resistência de grafite: 2 ensaios com a mistura-referência, com partículas não aglomeradas, de tamanho <7mm; 3 ensaios com aglomerado de partículas, com tamanho <2mm; 3 ensaios com aglomerado de partículas, com tamanho <1mm e 3 ensaios com aglomerado de partículas, com tamanho <0,5mm.

Para confecção dos aglomerados, a matéria-prima original foi moída e

peneirada em cada um dos tamanhos mencionados e, então, prensada em uma prensa de rolos, formando aglomerados de 4x5x3cm. A Figura 2 apresenta o forno sendo montado com os aglomerados.

Para cada tipo de matéria-prima foi analisado o fator de carbono na mistura (a quantidade de carbono na mistura dividida pela quantidade de carbono mais a quantidade de sílica) e, também, foi analisada a sua variação (considerando 6 medições). Cerca de 1,5t de matéria-prima foram colocadas ao redor da resistência de grafite e outras 20t de

mistura-referência foram colocadas ao redor da matéria-prima em teste. Para cada ensaio foram fornecidas, aproximadamente, 6000kWh, durante, aproximadamente, 10 horas. Após o ensaio, o carbureto de silício produzido foi separado da mistura não reagida e, então, foi pesado, amostrado e analisado o teor de SiC no produto cristalizado (calculado por diferença com base na análise das impurezas SiO₂, SiC, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO, MgO). Com esses resultados, foi calculado o consumo específico de energia por quilo de SiC produzido.

Figura 2
Montagem do forno utilizando matéria-prima aglomerada.



3. Resultados e discussões

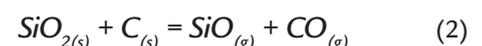
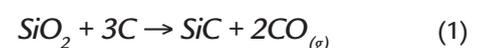
A Figura 3 apresenta a média e a variação do Fator de Carbono para cada tipo de matéria-prima. É possível verificar o impacto da alteração da configuração da matéria-prima na homogeneidade: através da redução do tamanho de partículas e de sua aglomeração, a variação da composição química foi reduzida de 6,8% para valores menores que 2,1%. Isto confirma que a matéria-prima testada é mais homogênea, portanto esperam-se melhores resultados em termos de teor de SiC e consumo específico de energia.

A Figura 4 apresenta a média do consumo de energia por quilograma de

SiC (kWh/kg) dos ensaios realizados para cada tipo de matéria-prima. Comparando-se com a referência, o aglomerado de partículas <2mm levou à redução do consumo de energia por quilograma de SiC em 12% e o aglomerado de partículas <1mm levou a uma redução em torno de 5%.

O aglomerado de partículas <0,5mm levou ao mesmo consumo específico que a mistura-referência, porém os resultados apresentaram um desvio-padrão maior que as demais misturas. É possível que, devido ao reduzido tamanho de partículas e respectivo aumento

da área superficial, a reatividade tenha aumentado excessivamente, acelerando o estágio intermediário proposto por Wiik (1990), equação (B), produzindo CO(g) em excesso. Como observado por Chen e Lin (1997), a saturação da atmosfera com CO pode acelerar a reação reversa da equação (A), reduzindo o rendimento de SiC. Para comprovação dessa hipótese, seria necessário avaliar mais profundamente as etapas de formação do SiC:



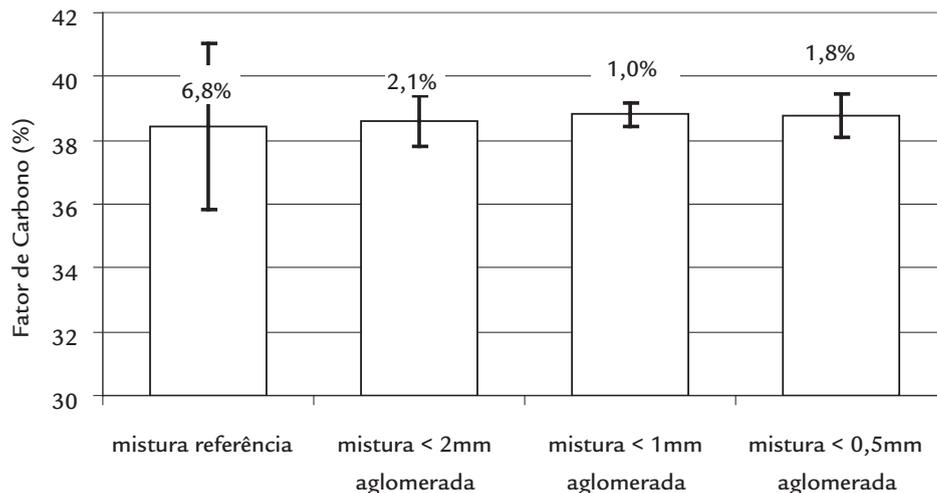


Figura 3
Impacto da aglomeração sobre a homogeneidade da mistura.

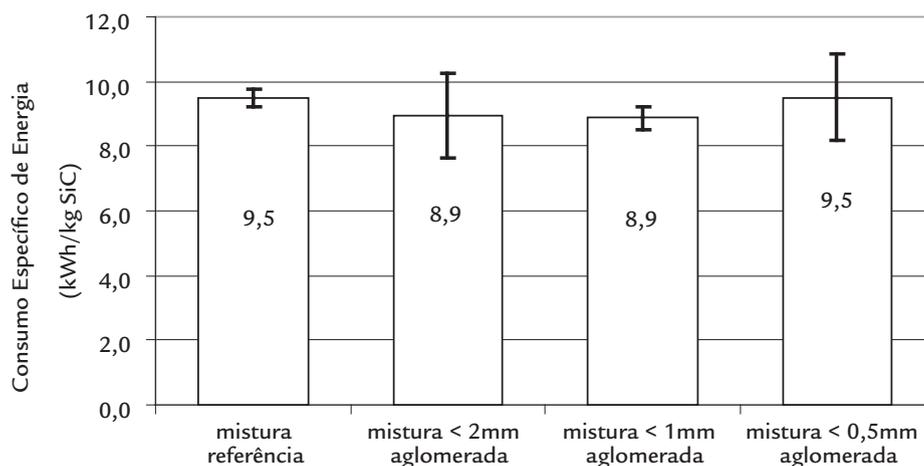


Figura 4
Comparação dos consumos específicos de energia obtidos (kWh/kg).

Esses dois primeiros resultados confirmam, em escala-piloto, a hipótese proposta: a redução do tamanho de partículas e a aglomeração das matérias-primas aumentam a homogeneidade e reduzem o consumo específico de energia.

Por outro lado, apesar do aumento do rendimento, utilizando-se o aglomerado com partículas de tamanho <2mm,

houve uma redução no teor de SiC do produto em 1,9%, isto é, produziu-se um produto mais impuro. Isto pode ocorrer em função do efeito negativo do aumento da velocidade de formação de SiC: o aumento da concentração de SiO(g) acelera a formação de SiC, porém acelera, também, a reação reversa (A), produzindo mais SiO₂. Isto é confirmado através dos

resultados de análise química do cristal de SiC formado: o teor de SiO₂ foi aumentado de 0,4% para 1,1% e o teor de Si foi aumentado de 0,2% para 0,8%.

Os ensaios com aglomerado de partículas <1mm e com aglomerado de partículas <0,5mm produziram o mesmo teor de SiC nos produtos. Os resultados são mostrados na Figura 5.

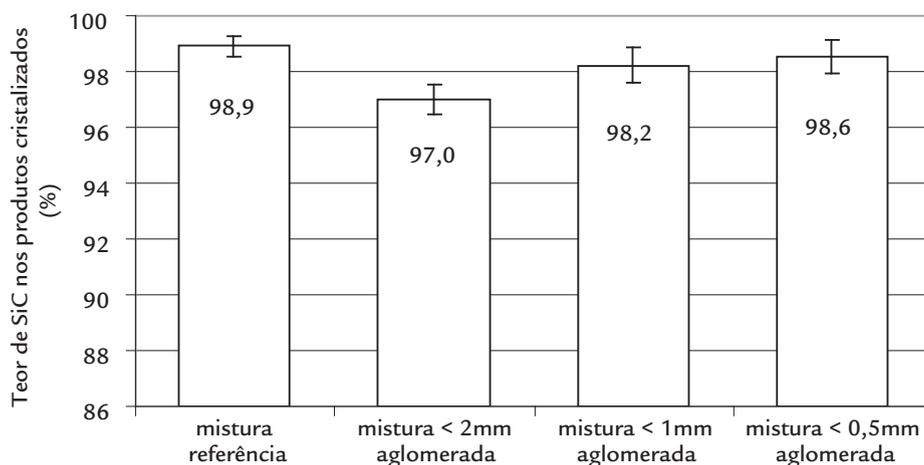


Figura 5
Teor de SiC no cristal de SiC formado.

4. Conclusões

Com base na produção de SiC, em escala-piloto, com a utilização de matéria-prima mais fina e aglomerada, os

resultados desse estudo apontam para as seguintes conclusões:

- A variação do fator de carbono na

- mistura pode ser reduzida de 6,8% para 2,1%, utilizando-se aglomeração.
- Um aumento na eficiência energética

em 12% pode ser obtido com o aglomerado de partículas <2mm, porém acompanhado de um decréscimo no teor de SiC de 1,9%. Esse decréscimo pode estar relacionado ao efeito nega-

tivo do aumento da concentração de SiO(g).

- O aumento da eficiência energética em 5% e a manutenção do teor de SiC podem ser atingidos, utilizando-

se aglomerado de partículas <1mm.

- Não foi possível demonstrar as causas da manutenção da eficiência energética com a utilização de aglomerado com partículas <0,5mm.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar a sua gratidão a Saint-Gobain – Departamento Carbetto de Silício pela oportunidade e decisão de investir neste projeto;

a equipe da Saint-Gobain do Brasil, Divisão Materiais Cerâmicos, que apoiou a operação do forno, as análises, as discussões, etc. Em especial, aos senho-

res Ildeu Cardoso e Jan Olaf Roszinski pela confiança e suporte e, também, ao senhor Abhaya Bakshi pela idealização e discussões.

6. Referências bibliográficas

- CHEN, Sen-huan; LIN, Chun-i. Effect of contact area on synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide. *Jornal Of Materials Science Letters*, Taipei, p. 702-704. 23 jan. 1997.
- FUCHS, Hellfried. SILICIUMCARBID. *Chemie-ingenieur-technik*, [S.I.], p. 139-142. fev. 1974.
- HAASE, Vera et al. (Org.). *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: silicon - supplement*. volume B 3. Berlin: Springer-verlag, 1986. 15 v..
- LINDSTAD, Lars Holger. *Recrystallization of Silicon Carbide*. Ntnu, Trondheim, 2002. 198 f. (Tese de Doutorado).
- MEHRWALD, K.-h. [Silicon Carbide]. *Ber Deut Keram Gesell*. [s.i.], p. 148-155. 1967.
- MEHRWALD, K.-h. History and economic aspects of industrial SiC manufacture. *Cfi Ceramic Forum International*, [s.i.], p. 72-81. Mar. 1992.
- MEHRWALD, K.-h. Trends and developments in the industrial production of SiC: (Entwicklungstendenzen der technischen SiC- Herstellung). *Ber Deut Keram Gesell*, [s.i.], p. 244-249. abr. 1970.
- MINEMURA, YUJI. *Preparation of Silicon Carbide*. AU AU7641274 (A), 18 dez. 1973, 17 jun. 1976.
- NAGAMORI, M., LEBLANK, R., COUTEMANCH, R. Power consumption in the Acheson process for producing SiC. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS OF CERAMICS AND NEW METAL ALLOYS, 1993, Quebec. *Power consumption in the Acheson process for producing SiC*. Montreal: Canadian Institute Of Mining, Metallurgy And Petroleum, 1993. p. 301-312.
- NARCISO-ROMERO, F.J., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., A DÍEZ, M. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide. *Carbon*, [S.I.], p. 1771-1778. 05 fev. 1999.
- SCHEI, Anders et al. *Production of High Silicon Alloys*. Trohdheim: Tapir, 1998. 362 p.
- WIJK, K.. *Kinetics of reactions between silica and carbon*. Nth, Trondheim, 1990. 220 f. (Tese de Doutorado).

Artigo recebido em 25 de fevereiro de 2011. Aprovado em 29 de abril de 2011.