

**ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

TRABALHO DE FORMATURA

**Tema : Efeito da viscosidade da escória na remoção de
Ca e Al do silício**

Aluno : Renato Alessandri Alves de Oliveira

Orientador : Prof. Dr. Eduardo Camargo de Oliveira Pinto

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004209

AGRADECIMENTOS

Agradeço a ajuda recebida do professor orientador Dr. Eduardo Camargo de Oliveira Pinto. Agradeço também ao Eng. João Batista que acompanhou o desenvolvimento do trabalho em todas suas etapas, e finalmente agradeço à toda equipe do IPT que me ajudou a realizar este trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivo	4
1.1. Introdução	4
1.2. Objetivo	5
2. Fundamentos Teóricos	6
3. Modelo de Refino	12
3.1. Objetivos	12
3.2. Funcionamento do modelo	13
3.3. Exemplo de aplicação do modelo	15
4. Aplicação do modelo	19
4.1. Descrição dos Ensaios	19
4.2. Ensaios Realizados	22
5. Resultados e Discussão	25
5.1. Resultados dos ensaios	25
5.1.1. Ensaios MAI	25
5.1.2. Ensaio BAI	26
5.1.3. Ensaio AAI	27
5.2. Análise dos Resultados	27
5.2.1. Ensaios MAI	27
5.2.2. Ensaio BAI	34
5.2.3. Ensaio AAI	35
5.3. Testes em Escala Industrial	36
6. Conclusões	39
7. Bibliografia	40

RESUMO

O presente trabalho estuda a remoção de Ca e Al do silício grau metalúrgico através do refino com escória sintética, a fim de atender as exigências do silício grau químico, silício este usado pela indústria química para a produção de silicones.

A escória sintética usada no refino pertence ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A viscosidade inicial desta escória tem muita importância na cinética de remoção de Ca e Al, principalmente do Al, portanto foi dada ênfase no seu controle.

Para o controle do processo, foi usado um modelo teórico de refino desenvolvido em planilha eletrônica. Este modelo, calcula a escória a ser adicionada em um processo de refino de silício para determinadas condições (temperatura de refino, composição inicial e final desejada do silício, viscosidade inicial desejada para a escória).

A análise dos resultados dos ensaios de refino com escória sintética calculada pelo modelo de refino, mostrou que este modelo é eficiente no controle do refino de silício, apresentando uma boa reprodutibilidade nos ensaios realizados.

Foi comprovada a importância da viscosidade inicial da escória de refino, visto que o ensaio realizado com escória sólida (sem controle de viscosidade) apresentou uma cinética mais lenta do que os ensaios realizados com escórias de viscosidades controladas.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1. Introdução

De acordo com o teor de impurezas, o silício pode ser classificado em quatro categorias: eletrônico (SiGE), solar (SiGS), químico (SiGQ) e metalúrgico (SiGM). Em 1990 o Brasil era um dos quatro maiores produtores mundiais de silício com uma produção próxima de 131000 t⁽⁸⁾, sendo que a maior parte destinada ao mercado externo.

Aproximadamente 60% da produção mundial de silício é destinada para a fabricação de ligas de alumínio, portanto consumido sobre a forma de grau metalúrgico (SiGM). A taxa de crescimento anual de consumo de silício para a indústria alumínio é de 2.7%⁽⁸⁾.

O SiGE, empregado na produção de circuitos integrados e o SiGS destinado a produção de células solares são produzidos normalmente a partir do SiGM refinado por meio de processos químicos.

O SiGQ é obtido a partir do SiGM e é matéria prima para a produção de silanos, de onde deriva a família dos silicones. Este consumo de silício para a indústria química tem apresentado um crescimento anual de 4.4%⁽¹⁰⁾. Tem sido levantada na literatura uma certa preocupação com relação à qualidade do silício destinada à indústria química, qualidade esta que afeta o controle da operação do reator de leito fluidizado utilizado como reator primário na produção de silicones.

Na realidade o efeito das impurezas no desempenho destes reatores não é bem entendido. Sabe-se porém que um silício de elevada pureza e com maior grau de limpeza (menor concentração de inclusões não metálicas, como escória e carvão de silício), além da constância de características num determinado lote fornecido (principalmente composição química e grau de limpeza), conduzem a melhores resultados destes reatores.

Para atender tais exigências é necessário pleno domínio das técnicas de refino de silício, fato que depende diretamente do modelamento termodinâmico do processo de refino como um todo e de cada impureza isoladamente. Foi então, desenvolvido um modelo teórico de refino em planilhas matemáticas no software Quattro Pro. Este modelo foi baseado em variáveis termodinâmicas que determinam o equilíbrio entre o silício e a escória de refino, sendo que muitas destas variáveis, como por exemplo os γ^0 do Ca e do Al, foram determinadas recentemente^(1,6).

1.2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar o refino de silício, visando atender as exigências para o silício grau químico, principalmente em termos do controle sobre o processo de forma a se obter uma reprodutibilidade de composição química. Para tanto, o modelo de refino desenvolvido será empregado tanto para o planejamento dos ensaios, como para análise de seus resultados.

Como, a partir de trabalhos anteriores realizados no IPT^(8,9), verificou-se a importância da viscosidade da escória no controle do processo de refino, o presente trabalho procurará estudar o efeito desta variável.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

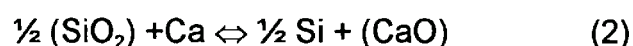
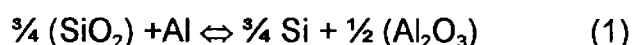
As principais impurezas encontradas no silício grau metalúrgico são cálcio, alumínio, ferro e titânio. Apenas cálcio e alumínio são passíveis de remoção por refino oxidante.

O refino oxidante do silício pode ocorrer basicamente de três maneiras :

1. introdução de um gás oxidante (O_2 , ar, CO_2 , etc.) ;
2. introdução de um reagente oxidante : SiO_2 e/ou escórias sintéticas ;
3. emprego simultâneo dos dois métodos acima.

As escórias geradas e/ou empregadas no refino oxidante do silício pertencem ao sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$. Pode-se também fazer-se uso de fluxantes para diminuir a viscosidade da escória. Podem ser usados como fluxantes o MgO e o CaF_2 .

As reações básicas de oxidação das impurezas cálcio e alumínio dissolvidas no silício são as seguintes :



Consequentemente, os teores de equilíbrio de Ca e Al contidos no silício são calculados pelas seguintes expressões :

$$X_{Al} = \frac{(a_{Si})^{3/4} \times (a_{Al_2O_3})^{1/2}}{\gamma_{Al}^0 \times Keq_1 \times (a_{SiO_2})^{3/4}} \quad (3)$$

$$X_{Ca} = \frac{(a_{Si})^{1/2} \times (a_{CaO})}{\gamma_{Ca}^0 \times Keq_2 \times (a_{SiO_2})^{1/2}} \quad (4)$$

As atividades de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 necessárias para o cálculo do teor de equilíbrio de Ca e Al no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram propostas por Chipman⁽²⁾ nas temperaturas de 1550 e 1650°C. As figuras de 2.1 a 2.4 apresentam os diagramas ternários propostos por Chipman.

Figura 2.1 - Diagrama ternário de isoatividades CaO e Al_2O_3 (1550°C)

est. ref. : CaO e Al_2O_3 sólidos obs: $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (a_{\text{AlO}_{1.5}})^2$

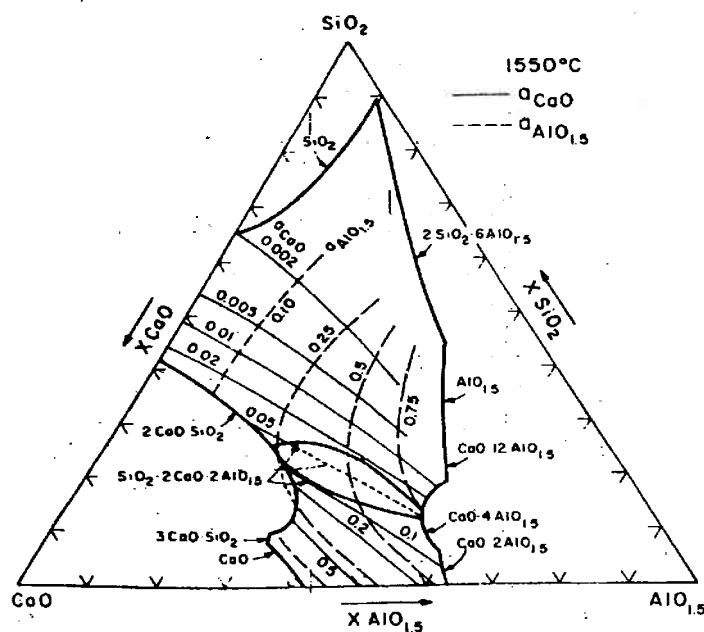


Figura 2.2 - Diagrama ternário de isoatividades CaO e Al_2O_3 (1600 °C)

est. ref. : CaO e Al_2O_3 sólidos

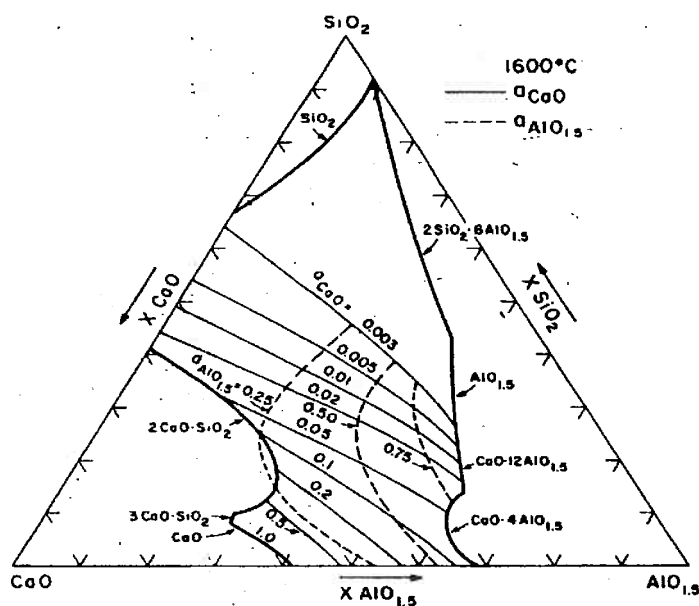


Figura 2.3 - Diagrama ternário de isoatividades SiO_2 (1550°C)

est. ref. : SiO_2 sólida cristobalita

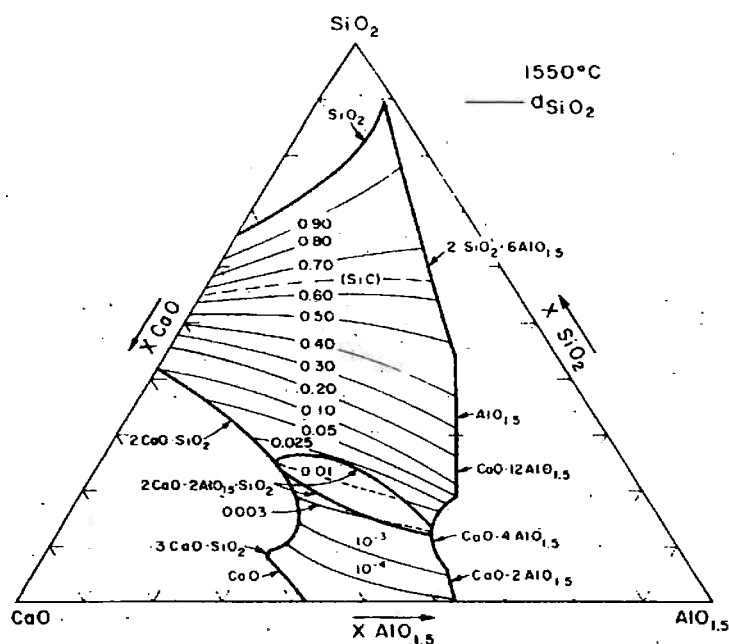
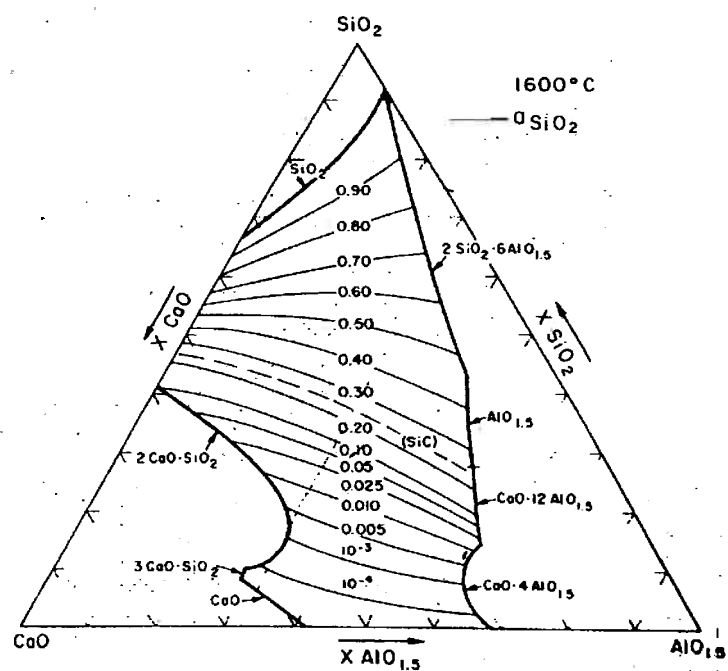


Figura 2.4 - Diagrama ternário de isoatividades de SiO_2 (1600°C)

est. ref. : SiO_2 sólida cristobalita



. A tabela abaixo apresenta os valores dos γ^0 para o Ca e Al^(1,6):

Tabela 2.1 - Valores dos γ^0 para o Ca e Al

	1550°C	1600°C
γ^0 Ca	0.000590	0.000910
γ^0 Al	0.4250	0.4300

Os valores das constantes de equilíbrio das reações 1 e 2 foram calculados a partir dos ΔG^0 das reações de formação da SiO_2 , Al_2O_3 e CaO das fontes JANAF/Chipman^(2,5) e são apresentados na tabela abaixo :

Tabela 2.2 - Constantes de equilíbrio

	1550°C	1600°C
Keq Ca	16257.1	12089.2
Keq Al	1125.8	893.8

Além dos aspectos termodinâmicos do refino de silício é muito importante considerar a densidade e a viscosidade da escória, que possuem papel fundamental na eficiência do processo de refino.

A densidade da escória sintética é importante cineticamente, uma vez que se define a interface entre silício e escória e, talvez mais importante a facilidade de separação das duas fases ao final do refino.

Reduzidas viscosidades da escória permitem o transporte das espécies químicas com maior facilidade, contribuindo para uma mais rápida redução dos teores de impurezas. Pela figura 5 e 6⁽³⁾ pode-se observar que as linhas de isoviscosidade são afetadas praticamente apenas pela relação CaO/SiO_2 , assim quanto mais rica a

escória em SiO_2 , maior a sua viscosidade. Todavia, para o refino de silício deseja-se escórias de elevadas concentrações de SiO_2 e reduzidas concentrações de CaO . Portanto deve-se encontrar uma faixa ótima de viscosidade da escória ou adotar o uso de agentes fluidificantes.

Figura 2.5 - Diagrama ternário de isoviscosidades da escória a 1450°C

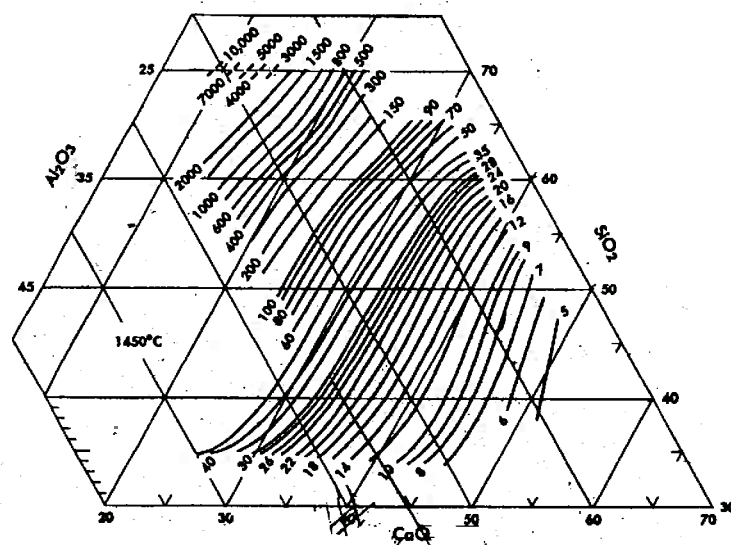
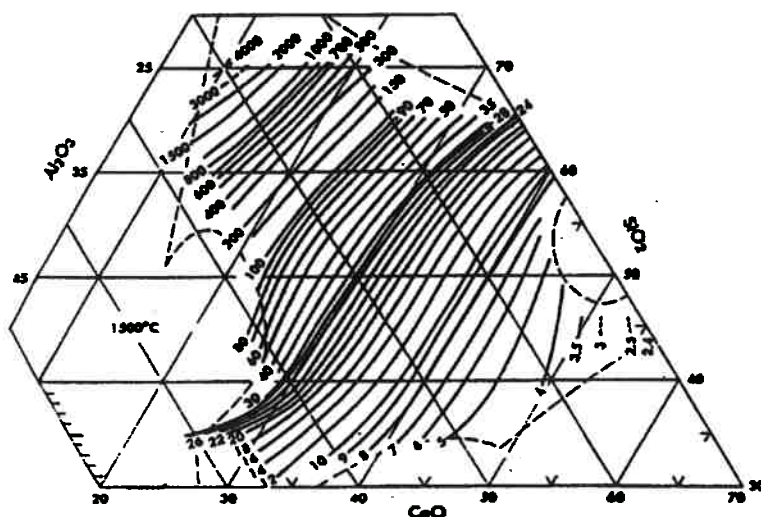


Figura 2.6 - Diagrama ternário de isoviscosidades da escória a 1500°C



Quanto a dependência da viscosidade com a temperatura a expressão mais usada para demonstrar esta variação é a equação de Arrhenius, que é apresentada a seguir:

$$\mu = A \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

onde:

- ⇒ μ é a viscosidade da escória;
- ⇒ A é simplesmente conhecido como fator pré exponencial;
- ⇒ E é a energia de ativação, constante para cada composição da escória;
- ⇒ R é a constante universal dos gases;
- ⇒ T é a temperatura correspondente em Kelvin.

No caso de uso de MgO como fluidificante da escória deve-se ter o cuidado de que o silício refinado não tenha teores residuais de magnésio superiores a 100 ppm , pois este é o teor máximo exigido para este elemento para o silício grau químico.

Schwerdtfeger⁽⁷⁾ estudou o equilíbrio do teor final de magnésio no silício com escórias do sistema CaO-SiO₂-MgO, na temperatura de 1500°C. Partindo de uma escória com 60% de SiO₂ e variando o teor de MgO de 10 a 30%, ele chegou a seguinte correlação:

$$[ppmMg] = K'_{Mg} \times a_{MgO} \quad (6)$$

onde $K'_{Mg} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ (valor calculado por Schwerdtfeger), para a faixa de composição de escória citada acima.

3. MODELO DE REFINO

3.1. Objetivos

O modelo de refino tem como objetivo fornecer todos os dados necessários para uma operação de refino de silício de maneira que esta possa ser feita de maneira controlada e reprodutível.

O modelo visa auxiliar no controle sobre o processo de refino, pois o refino como normalmente é conduzido atualmente, é realizado através de uma super-oxidação do silício (elevadas perdas de silício) com remoções excessivas de Al e Ca para posteriormente proceder-se a correção dos mesmos, principalmente Al. Desta forma, elevadas viscosidades são obtidas devido a super-oxidação, o que afeta o grau de limpeza do produto e a reprodutibilidade de resultados, tendo como consequência alterações na qualidade do produto obtido.

Para que o programa possa fornecer os dados necessários é preciso entrar com os seguintes dados :

- ⇒ temperatura de refino;
- ⇒ teores iniciais de Ca e Al do silício a ser refinado;
- ⇒ teores finais desejados de Ca e Al;
- ⇒ massa de silício a ser refinado;
- ⇒ viscosidade desejada para a escória;
- ⇒ viscosidade desejada para a escória com o uso de MgO;
- ⇒ teor desejado de MgO na escória no caso de se usar fluxante.

O programa permite então a obtenção dos seguintes dados :

- ⇒ composição da escória de equilíbrio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) e sua viscosidade;
- ⇒ composição e massa da escória estequiométrica a ser adicionada para obter a composição final desejada para o silício, sem controle de viscosidade;
- ⇒ composição e massa da escória a ser adicionada para obter a composição final desejada para o silício, com controle de viscosidade
- ⇒ composição e massa da escória a ser adicionada com introdução de fluxantes, com controle de viscosidade;
- ⇒ substituição de parte da escória por refino com oxigênio para controle da temperatura do banho.

obs: estas duas últimas etapas estão em desenvolvimento no IPT.

3.2. Funcionamento do modelo

- **cálculo da escória de equilíbrio**

Para o cálculo dos teores de equilíbrio de Ca e Al no silício, foram primeiramente colocados sob a forma de planilhas diagramas ternários do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de isoatividades de CaO , Al_2O_3 e SiO_2 . Estes diagramas estão apresentados nas figuras de 2.1 a 2.4.

Com estas planilhas tornou-se possível encontrar as atividades dos óxidos dada uma composição de escória. Utilizando-se os dados termodinâmicos apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2 pode-se calcular os teores de cálcio e alumínio de equilíbrio para uma determinada composição de escória e para uma certa temperatura.

Para calcular os teores de equilíbrio de Ca e Al a qualquer temperatura foi empregada a seguinte equação que relaciona a variação dos γ^0 do Ca, Al, SiO_2 , CaO e Al_2O_3 , com a temperatura:

$$\ln \gamma_{T1} - \ln \gamma_{T2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right) \quad (7)$$

Finalmente, através de rotinas de cálculos o programa calcula a escória de equilíbrio com determinados teores de cálcio e alumínio (existe um único ponto de cruzamento no diagrama ternário).

- **cálculo da escória estequiométrica**

A escória de equilíbrio permite o cálculo da escória estequiométrica. A escória estequiométrica não é calculada com controle de viscosidade e é composta ou de SiO_2 e CaO, ou de SiO_2 e Al_2O_3 . Sua massa é a menor possível de modo que ao final do refino seja atingido o equilíbrio desejado.

O cálculo é feito através de um balanço de massas de forma que o SiO_2 mais (CaO ou Al_2O_3) adicionado, removam Ca e Al formando uma escória do sistema CaO- SiO_2 - Al_2O_3 , que estaria em equilíbrio com o silício desejado.

- **cálculo da escória com controle de viscosidade**

Para o cálculo de escórias com controle de viscosidade foi necessária a conversão em planilhas de diagramas ternários de isoviscosidade do sistema CaO- Al_2O_3 - SiO_2 , nas temperaturas de 1450 e 1500°C, (figuras 5 e 6), da mesma forma que foi feito para os diagramas de isoatividades. Através destas planilhas o programa calcula a viscosidade da escória para uma determinada composição nas temperaturas de 1450 e 1500°C. Para o cálculo da variação da viscosidade com a temperatura foi usada a equação (6).

Para calcular a composição e massa da escória para uma determinada viscosidade o programa utiliza para o cálculo a escória estequiométrica e a escória de equilíbrio. O programa vai somando partes (em massa) iguais da escória de equilíbrio à escória estequiométrica até que a viscosidade desejada seja atingida, com isto o equilíbrio final é garantido.

- **cálculo da escória c/ controle de viscosidade e uso de fluxantes**

Para o cálculo da escória c/MgO parte-se da escória de equilíbrio e da escória estequiométrica. Então criou-se uma planilha que através de um modelo proposto por Turkdogan⁽¹¹⁾ que determina a variação da viscosidade da escória no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

- **cálculo da escória com injeção de O_2**

Qualquer uma das escórias acima descritas pode ser calculada com injeção de O_2 para o controle da temperatura do banho. Para isto foi feito um balanço térmico, que se acusar calor insuficiente para as condições determinadas para um ensaio, substitui parte da SiO_2 da escória por O_2 , obtendo portanto uma nova massa e composição de escória.

3.3. Exemplo de aplicação do modelo

Para exemplificar a aplicação do modelo foram extraídos da planilha eletrônica (modelo de refino) as seguintes tabelas e gráficos:

Tabela 3.1 - Dados de entrada do modelo (simulação para uma dada condição)

	A	B
1	MSI (kg)	1000
2		
3	%Ca INICIAL	1.2
4	%Al INICIAL	0.6
5	%Ca DESEJADA (1)	0.04
6	%Al DESEJADA (1)	0.2
7	T(°C) inicial do refino(1)	1470
8	T(°C) final do refino desejada(1)	1520
9	viscosidade da esc inicial desejada (poise) (2)	600
10	viscosidade desej. c/ Mgo (poise) (3)	600
11	% MgO desejada (3)	2
12	Vazão de O2 injetada (NM3/h)	25

Tabela 3.2 - Dados de saída obtidos a partir dos dados de entrada da tabela 3.1.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	RESULTADOS OBTIDOS							
2		EQ	Esteq	B Visc	B Visc c/ MgO	Esteq c/ O2	B Visc c/ O2	B Visc c/MgO e O2
3	%CaO	26.50	-0.00	16.72	13.83	0.00	18.25	16.30
4	%SiO2	47.00	87.09	61.79	64.42	86.29	58.31	58.44
5	%Al2O3	26.50	12.91	21.49	19.75	13.71	23.45	23.27
6	% MgO	-	-	-	2.00	-	-	2.00
7	Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
8	Mesc(kg)	-	52.63	142.63	114.93	49.57	130.71	95.60
9	Visc(poise)	48.63	solido	600.00	600.00			
10	Visc (poise) real	-	-	567.13	584.01			
11				t sopra (min)	2.75		10.68	15.26
12				Vol: O2 (NM3)	1.14		4.45	6.36

Na tabela 3.2 obtém-se respectivamente:

- i) a viscosidade e a composição da escória de equilíbrio com a composição química do silício desejada na temperatura desejada;
- ii) a massa e composição de escória mínima necessária para obtenção da composição desejada, e sua viscosidade;
- iii) para uma dada viscosidade desejada a composição e a quantidade de escória do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que deveria ser adicionada para obtenção da composição química do silício objetivada;
- iv) a mesma condição do item anterior porém com a adição de MgO como fluxante;
- v) a mesma condição do item (ii) porém substituindo parcialmente a sílica da escória por oxigênio visando o equilíbrio térmico;
- vi) a mesma condição do item (iii) porém substituindo parcialmente a sílica da escória por oxigênio visando o equilíbrio térmico;
- vii) a mesma condição do item (iv) porém substituindo parcialmente a sílica da escória por oxigênio visando o equilíbrio térmico.

Na figura 3.1 apresenta-se os dados da tabela anterior representados no diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

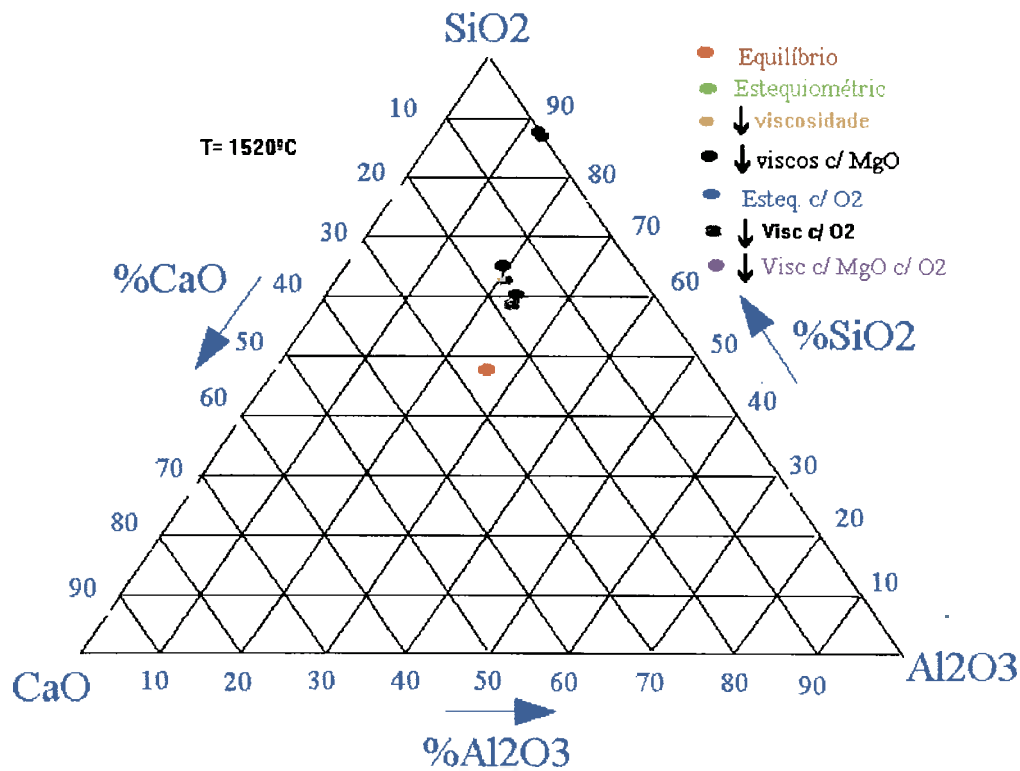


Figura 3.1 - Representação dos dados obtidos na tabela 3.2 no diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃

4.APLICAÇÃO DO MODELO

4.1. Descrição dos Ensaios

O material de partida para as operações de refino foi o silício grau metalúrgico fornecido pelas empresas Camargo Corrêa Metais e Eletrosilex S/A que é refinado para atingir o chamado grau químico.

Os teores iniciais de Ca e Al do silício destas duas empresas são apresentados a na tabela abaixo :

Tabela 4.1- Teores iniciais de Si (Camargo Corrêa e Eletrosilex)

	% Ca	%Al
Si CCM	0.055	0.22
Si Eletrosilex	0.29	0.20

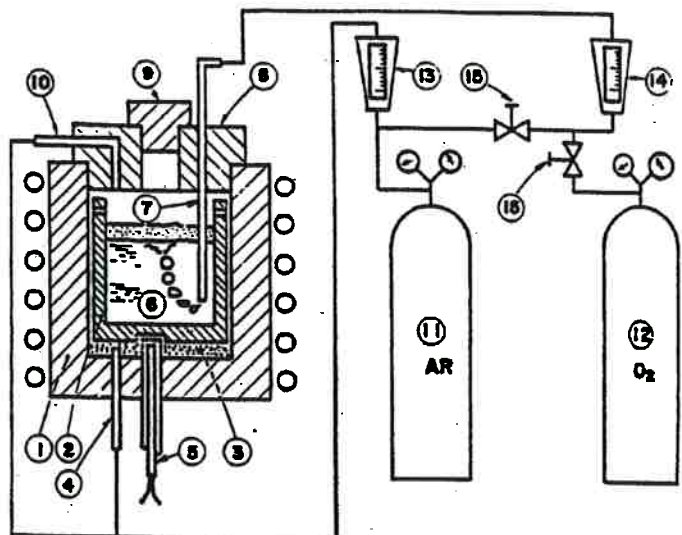
O aparato experimental consiste num forno de indução de 15kw de potência (figura 4.1) contendo um cadinho de grafita com capacidade para 1kg de silício. O refratário usado na bobina é de alumina. Por cima da bobina é colocada uma tampa refratária por onde são feitas adições de escória e injeção de argônio e oxigênio. O argônio também é injetado por um furo no fundo da bobina. O esquema deste aparato experimental é ilustrado na figura 4.2.

Figura 4.1 - Forno de Indução Stokes



Figura 4.2 - Esquema do aparato experimental utilizado

Esquema do aparato experimental para ensaios realizados em cadinho de grafita. (1) refratário de alumina (2) cadinho de grafita, (3) grafite granulado, (4) e (10) entradas de argônio, (5) termopar, (6) banho de Si + escória, (7) lança de grafita, (8) e (9) tampas refratárias, (11) argônio, (12) oxigênio, (13) e (14) rotâmetros, (15) válvula de controle



A seguir será descrito de que forma foram realizados os ensaios de refino para um maior entendimento do processo :

1. Primeiramente o silício que vai ser refinado é colocado dentro do cadinho de grafita conforme o aparato experimental mostrado na figura 4.2. Este silício é então fundido sobre uma atmosfera de argônio. Após todo o silício ser fundido controla-se a temperatura para aproximadamente 1550°C.
2. Quando esta temperatura é atingida, retira-se uma amostra do silício e em seguida adiciona-se a escória calculada pelo modelo teórico de refino. O ensaio continua sobre proteção de argônio.
3. A partir daí, são retiradas amostras em intervalos regulares depois da adição de escória. Após a última amostragem o silício pode ser vazado. O silício vazado não é aproveitado.

O esquema de amostragem é baseado numa pêra de borracha conectada a um tubo de aço. Por sua vez, o tubo de aço é conectado a um pequeno tubo de quartzo de aproximadamente 60 mm de comprimento. Para retirar a amostra mergulha-se apenas o quartzo no banho líquido e por sucção a amostra é retirada. A amostra fica retida apenas no tubo de quartzo. Este esquema é melhor ilustrado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Amostrador



Todas as amostras são então enviadas para o laboratório químico do IPT para serem analisados os teores de cálcio, alumínio e ferro. Com os resultados obtidos são feitas diversas análises. O ferro, apesar de não ser refinado neste processo deve ser analisado, pois é importante que seu teor não ultrapasse o valor especificado para o silício grau químico.

Quanto aos teores de cálcio e alumínio, inicialmente compara-se os teores analisados com os teores previstos pelo modelo de refino. Verifica-se também a cinética de refino de cada corrida. Para isto são feitos gráficos de variação dos teores de Ca e Al com o tempo, onde verifica-se também a tendência destas impurezas alcançarem o equilíbrio previsto.

Adicionalmente, é feito um estudo da variação da composição da escória com o tempo. Esta variação de composição é calculada através de um balanço de massa levando-se em conta a variação dos teores de Ca e Al entre cada amostragem. Com a composição da escória é possível então, através do modelo de refino, calcular a viscosidade da escória e os teores de equilíbrio de Ca e Al que estariam em equilíbrio com as respectivas escórias nos tempos das amostras.

4.2. Ensaios Realizados

Com o procedimento descrito acima foram realizados para este trabalho 6 ensaios de refino.

Estes ensaios visavam obter teores finais de cálcio e alumínio relacionados em três grupos :

Tabela 4.2 - Teores finais desejados no silício

	%Ca	%Al
Baixo Alumínio (BAI)	0.04	0.10
Médio Alumínio (MAI)	0.04	0.20
Alto Alumínio (AAI)	0.04	0.35

As tabelas abaixo apresentam os ensaios realizados com suas variáveis :

Tabela 4.3 - Ensaios de refino realizados

	Si (Fonte)	%Cai	%Ali	Si visado
Ensaio 1	CCM	1.15	0.58	MAI
Ensaio 3	CCM	0.96	0.35	MAI
Ensaio 5	Silex	0.29	0.20	MAI
Ensaio 8	CCM	0.47	0.43	AAI
Ensaio11	CCM	0.47	0.43	MAI
Ensaio 12	CCM	0.15	0.30	BAI

Tabela 4.4 - Escórias de refino dos ensaios

	mesc (gr.)	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	visc (poise)
Ensaio 1	43.51	79.4	0	20.6	sólida
Ensaio 3	150.0	52.7	18.6	28.7	200
Ensaio 5	100.0	55.4	16.1	28.5	400
Ensaio 8	44.08	51.2	29.4	19.4	400
Ensaio11	36.35	63.6	13.8	22.6	800
Ensaio 12	17.0	70.6	19.4	10.0	400

Como os teores de Ca e Al do Si CCM (tabela 4.1) são bastante próximos do equilíbrio desejado, foi necessário preparar este silício através de operações de concentração de Ca e Al, antes da realização dos ensaios de refino. Isto justifica a presença de diferentes teores iniciais de Ca e Al (tabela 4.3) verificada nos ensaios que partem de Si da Camargo Córrea, pois foram obtidos de diferentes operações de concentração visando variar a composição inicial do silício.

No ensaio 12, na verdade, foi usado o mesmo silício preparado para os ensaios 8 e 11. Entretanto, pode-se observar que os teores iniciais de Ca e Al do ensaio 12 diferem dos teores iniciais dos ensaios 8 e 11 (tabela 4.3). Isto acontece porque foram adotados como teores iniciais de Ca e Al no ensaio 12 os valores aproximados destes teores na primeira amostra dos ensaios 8 e 11. Este procedimento foi adotado para que a escória calculada pelo modelo levasse em conta a real composição inicial de silício antes da adição de escória.

A viscosidade apresentada na tabela 4.4 é a viscosidade da escória de refino dos respectivos ensaios.

As escórias adicionadas foram calculadas pelo modelo de refino, todas para corridas de 700 gr. de silício a ser refinado, para uma temperatura de 1550°C, para as composições iniciais do silício apresentadas na tabela 4.3 e para as viscosidades apresentadas na tabela 4.4.

Verifica-se também que quatro ensaios foram realizados objetivando os mesmos teores finais de Ca e Al (MAI), mas variando a viscosidade inicial da escória de refino, conforme apresentado na tabela acima. Outros dois ensaios objetivavam diferentes teores finais de Ca e Al, ou seja, obter AAI e BAI.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados dos Ensaio

5.1.1. Ensaio MAI

Os resultados das análises químicas das amostras retiradas durante os ensaios que objetivaram MAI são apresentados a seguir :

Tabela 5.1 -Variação dos teores de Ca e Al com o tempo dos ensaios MAI

	t (min)	%Ca	%Al
Ensaio 1 (sólido)	0	0.86	0.49
	20	0.67	0.36
	46	0.47	0.40
	57	0.29	0.39
	77	0.087	0.35
	107	0.063	0.28
Ensaio 3 (200 poise)	0	0.96	0.21
	16	0.24	0.22
	26	0.1	0.19
	46	0.074	0.16
	76	0.045	0.12
Ensaio 5 (400 poise)	0	0.22	0.1
	13	0.14	0.24
	31	0.072	0.23
	42	0.56	0.2
	63	0.057	0.23
	123	0.045	0.18
	183	0.039	0.21

Ensaio 11 (800 poise)	0	0.16	0.33
	10	0.091	0.27
	20	0.05	0.25
	40	0.042	0.25
	60	0.024	0.23
	120	0.018	0.19
	178	0.01	0.17

Os teores correspondentes ao tempo 0 são das amostras retiradas imediatamente antes da adição da escória. Pode-se observar que as amostras analisadas no tempo 0 não correspondem àqueles teores iniciais apresentados na tabela 4.3. Este fato mostra a ocorrência de oxidação pelo ar atmosférico do silício durante sua fusão, mostrando que a proteção do silício pelo argônio não foi suficiente para prevenir este evento.

5.1.2. Ensaio BAI

Na tabela abaixo são apresentados os resultados do ensaio cujos teores desejados finais pertenciam ao grupo BAI.

Tabela 5.2 - Variação dos teores de Ca e Al com o tempo do ensaio Bai

	t (min)	%Ca	%Al
Ensaio 12 (400 poise)	0	0.14	0.28
	10	0.091	0.23
	20	0.062	0.19
	60	0.036	0.15
	120	0.027	0.1
	160	0.021	0.078
	180	0.023	0.078

Pode-se observar que os teores de Ca e Al no tempo 0 estão muito próximos dos teores indicados na tabela 4.2 em decorrência do procedimento descrito anteriormente (ver no subitem 4.2).

5.1.3. Ensaio AAI

Na tabela abaixo é apresentado os resultados do ensaio que objetivou atingir AAI:

Tabela 5.3 - Variação dos teores de Ca e Al com o tempo do ensaio AAI

	t (min)	%Ca	%Al
Ensaio 8 (400 poise)	0	0.16	0.3
	10	0.069	0.28
	20	0.042	0.21
	40	0.029	0.19
	60	0.029	0.22
	120	0.026	0.21
	178	0.022	0.19

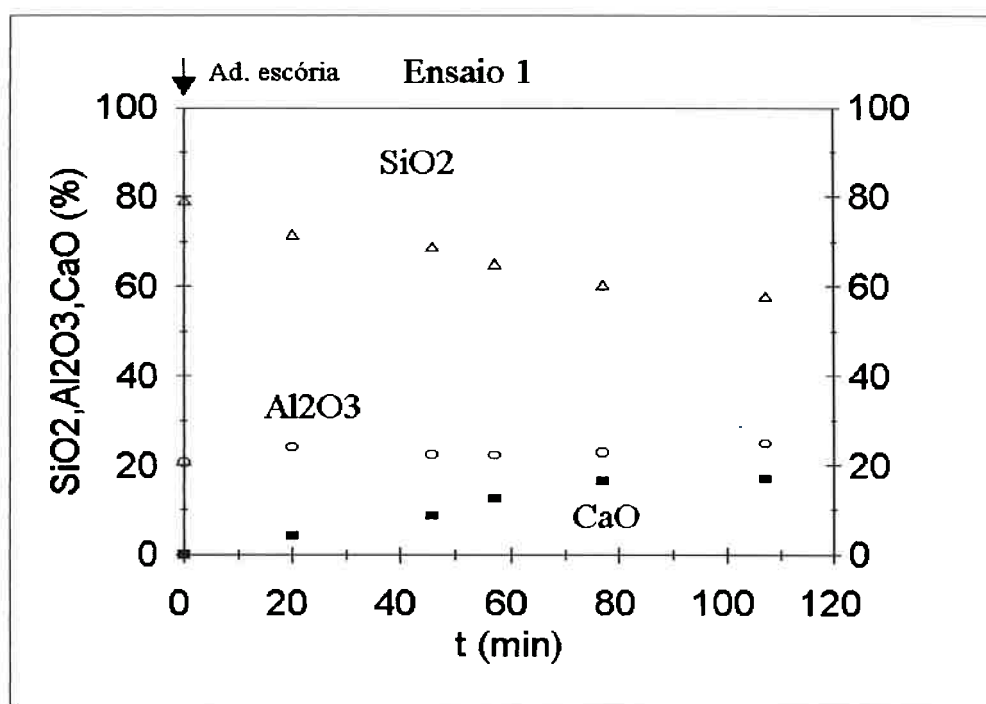
5.2. Análise dos Resultados

5.2.1. Ensaios MAI

Para verificar a tendência ao equilíbrio das impurezas Ca e Al foram feitos gráficos comparando os teores de Ca e Al analisados com os teores de Ca e Al de equilíbrio calculados. Os cálculos dos teores de Ca e Al de equilíbrio são realizados através de um estudo da variação da composição da escória com o decorrer do ensaio.

Esta variação de composição da escória é calculada através de um balanço de massa levando-se em conta a composição da escória inicial e a variação dos teores de Ca e Al entre cada amostragem. A figura 5.1, mostra como exemplo o gráfico da variação da composição da escória com o tempo para o ensaio 1. Com a composição da escória calculada é possível então, através do modelo de refino, calcular os teores de equilíbrio de Ca e Al com as respectivas escórias nos tempos das amostras.

Figura 5.1 - Variação da composição da escória com o tempo para o ensaio 1



Deste modo será apresentado a seguir os gráficos comparando os teores de Ca e Al analisados com os teores de Ca e Al de equilíbrio calculados para cada um dos ensaios MAI.

Figura 5.2 - Teores de Ca e Al para o Ensaio 1

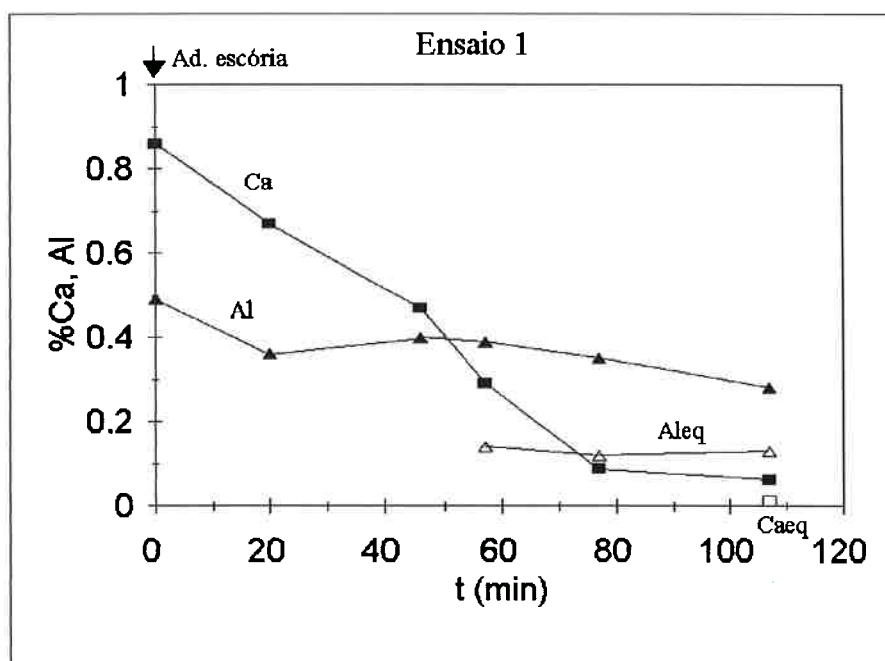


Figura 5.3 - Teores de Ca e Al para o Ensaio 3

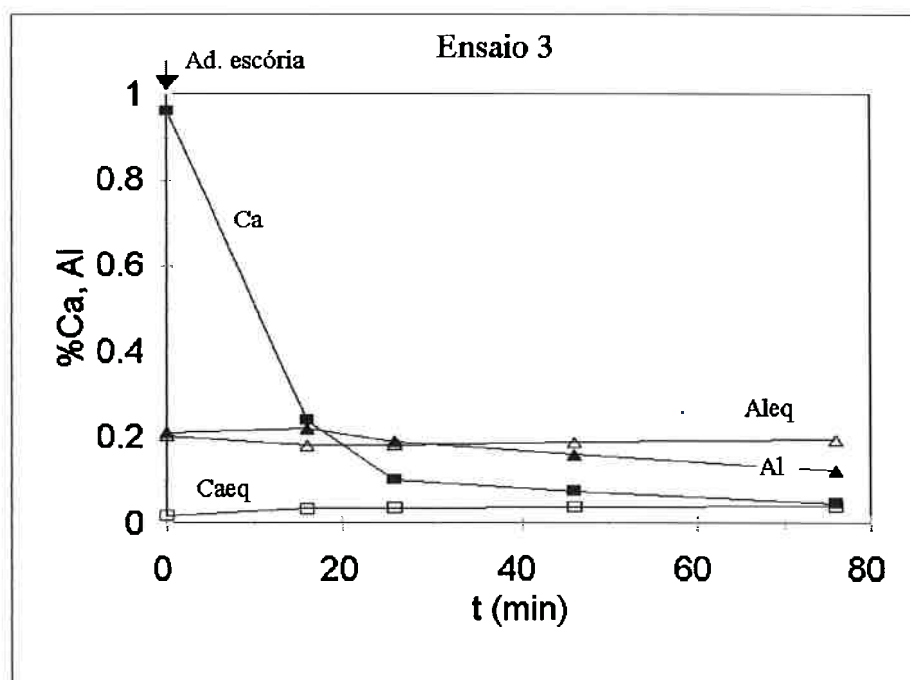


Figura 5.4 - Teores de Ca e Al para o Ensaio 5

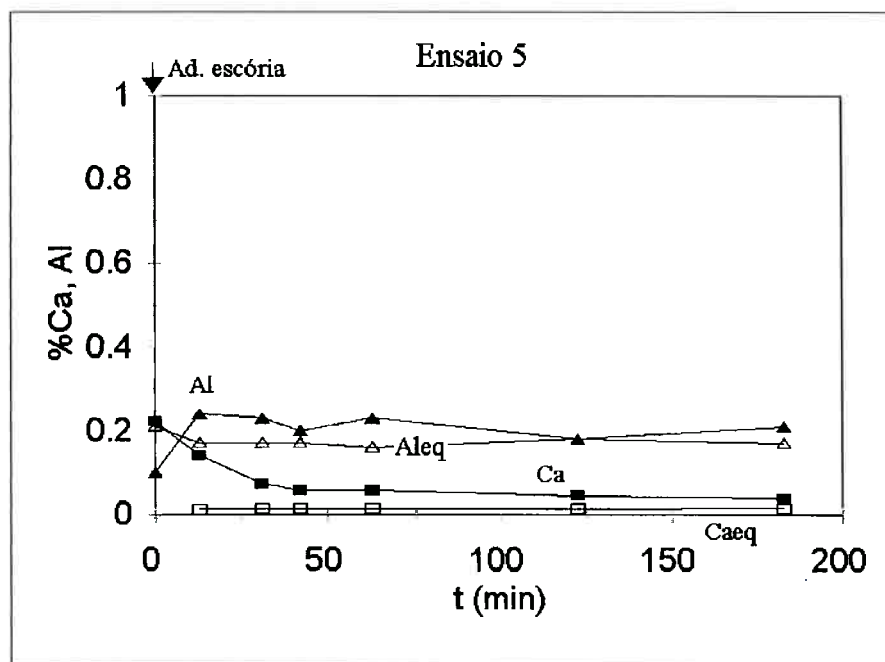
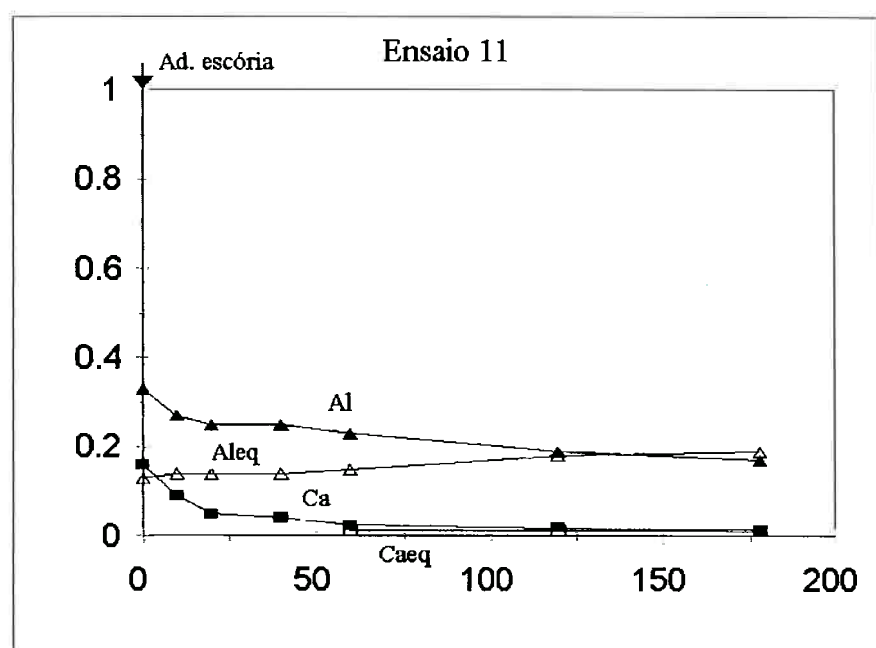


Figura 5.5 - Teores de Ca e Al para o Ensaio 11



Analisando os gráficos pode-se observar que os teores de Ca e Al de equilíbrio muitas vezes não pôde ser calculado, o que pode ser observado principalmente no ensaio 1. Isto acontece porque a composição da escória calculada através do balanço de massa encontra-se fora do campo de atividades dos óxidos no diagrama ternário.

No ensaio 1 foi adicionada escória estequiométrica sólida (tabela 4.4) rica em SiO_2 . Verifica-se no gráfico 5.2 que os teores de Al analisados e de equilíbrio estão bastante distantes. No caso do Ca não é possível verificar este fato por falta de pontos de equilíbrio, no entanto o valor final obtido está próximo do único valor que foi possível calcular.

Parece claro que o tempo do ensaio não foi suficiente para que os elementos atingissem o equilíbrio. Observa-se também que os teores de Ca decrescem rapidamente para valores muito baixos (próximos do equilíbrio) enquanto os teores de Al começam a ter uma queda ligeiramente maior depois dos 50 min de ensaio, quando a escória passa a ser menos viscosa (menos rica em SiO_2).

Portanto, a viscosidade da escória tem muito mais influência na remoção do Al do que na remoção do Ca. Este fato pode ser explicado pelo coeficiente de difusão do Ca e Al em escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim, para uma mesma composição de escória, o coeficiente de difusão do Ca é aproximadamente dez vezes maior que o do Al. Desta forma o Ca possui uma maior mobilidade na escória do que o Al. O coeficiente de difusão do Al só é diminuído quando a viscosidade da escória é rebaixada.

Por exemplo, partindo-se de uma escória com uma composição de 43%CaO, 10% Al_2O_3 , 47% SiO_2 à 1450°C, o coeficiente do Al aumenta de $1.32 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{seg}$ para $7.9 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{seg}$ quando a viscosidade da escória passa de 14 para 8 poise⁽⁸⁾. Também para exemplificar⁽⁸⁾, numa escória de composição 39%CaO, 20% Al_2O_3 , 41% SiO_2 à 1450°C o coeficiente de difusão do Ca ($1.3 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{seg}$) é aproximadamente 10 vezes maior que o do Al ($1.32 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{seg}$).

No ensaio 3 foi adicionada uma escória de 200 poise e pode-se observar que o teor de Ca e Al cai rapidamente, enquanto que como o teor de Al inicial é próximo do desejado ou de equilíbrio, não existe uma variação acentuada deste teor. Verifica-se que os teores de Ca analisados e de equilíbrio estão muito próximos. Para o Al, os teores analisados estão ligeiramente abaixo dos teores de equilíbrio, o que levou primeiramente a hipótese de que o γ^0 do Al poderia estar errado. Outros ensaios revelaram que esta hipótese não era válida e que a provável causa desta disparidade seria uma super-oxidação de silício pelo ar durante o ensaio, devido a insuficiente proteção do banho com argônio, saturando a escória em SiO_2 e diminuindo excessivamente a atividade de Al_2O_3 .

O ensaio 5 obteve teores finais de Ca e Al muito próximos dos teores objetivados para o ensaio (MAI). Os teores de equilíbrio também estão muito próximos dos teores analisados. Quanto a cinética de refino verifica-se que os teores de Ca e Al atingiram o equilíbrio rapidamente e aos 40 minutos o ensaio já estava muito próximo do equilíbrio. Desta forma não seria necessário o prolongamento do ensaio até os 180 minutos.

O ensaio 11 também obteve teores finais muito próximos dos teores desejados para o Ca e Al. Verifica-se também que os teores de equilíbrio praticamente coincidem com os teores analisados ao final do ensaio.

Comparando a cinética de refino deste ensaio com o ensaio 5 observa-se que no ensaio 11 somente aos 120 minutos foram atingidos os teores finais próximos dos desejados, enquanto que para o ensaio 5 a primeira amostra retirada após a adição de escória já indicava um teor próximo ao valor desejado (0.24%). Tal fato ocorreu provavelmente devido a menor viscosidade inicial da escória adicionada no ensaio 5. Sob este ponto de vista, não é possível analisar o ensaio 3 já que o teor inicial era muito próximo do teor desejado.

Nas figuras 5.6 e 5.7 observa-se com mais clareza o efeito de se trabalhar com e sem controle de viscosidade da escória:

Figura 5.6 - Gráfico comparativo dos teores de Ca nos ensaios MAI.

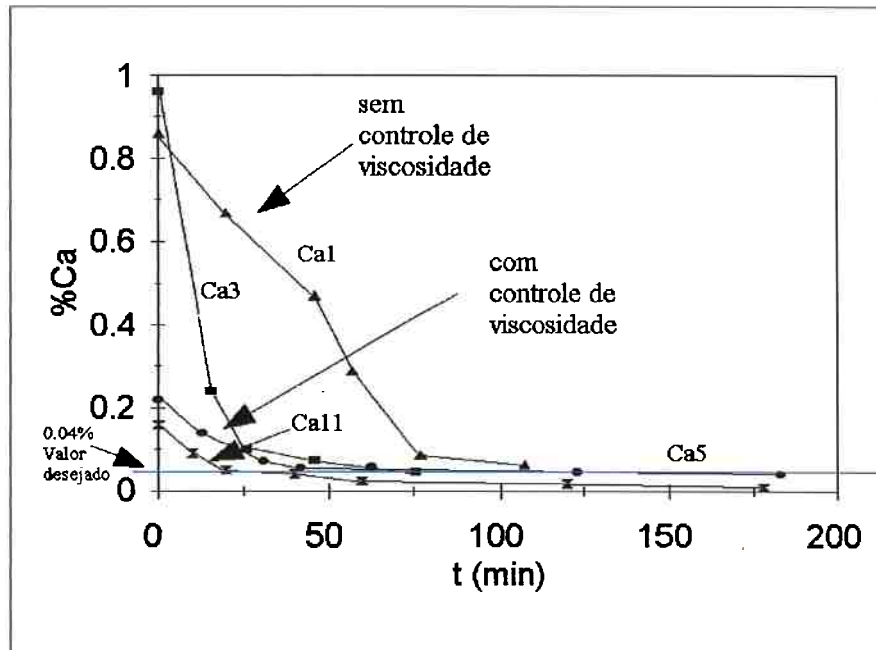
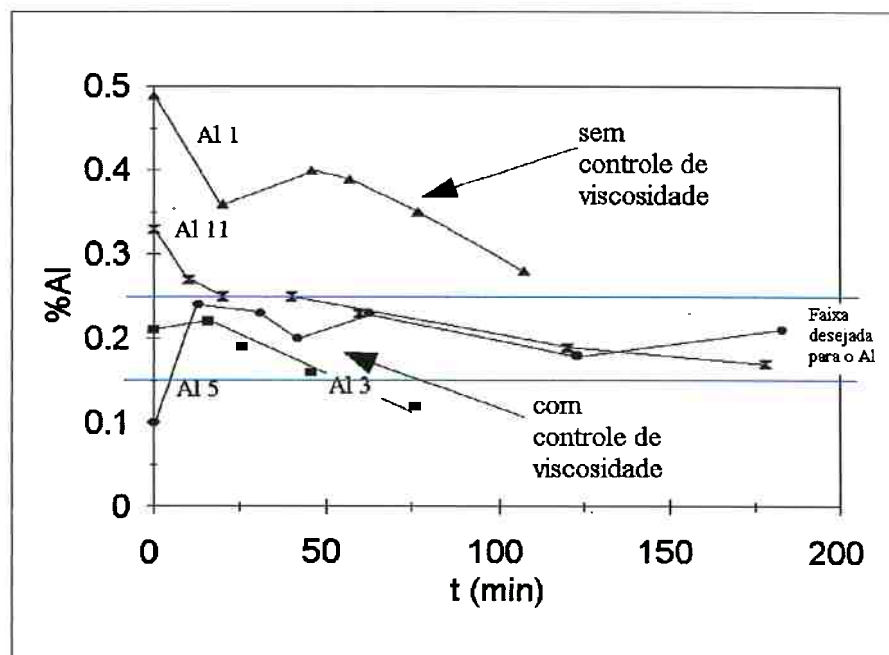


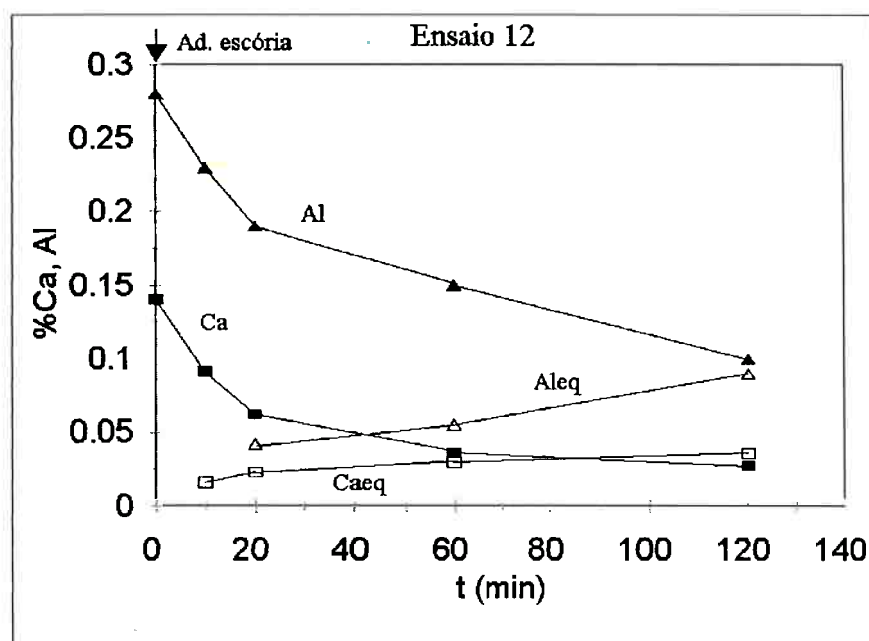
Figura 5.7- Gráfico comparativo dos teores de Al nos ensaios MAI.



5.2.2. Ensaio BAI

Da mesma forma que foram calculados os teores de equilíbrio para o Ca e Al nos ensaios MAI calculou-se para o ensaio 12, e o gráfico a seguir mostra os teores de equilíbrio e os teores analisados de Ca e Al neste ensaio:

Figura 5.8 - Teores de Ca e Al para o Ensaio 12

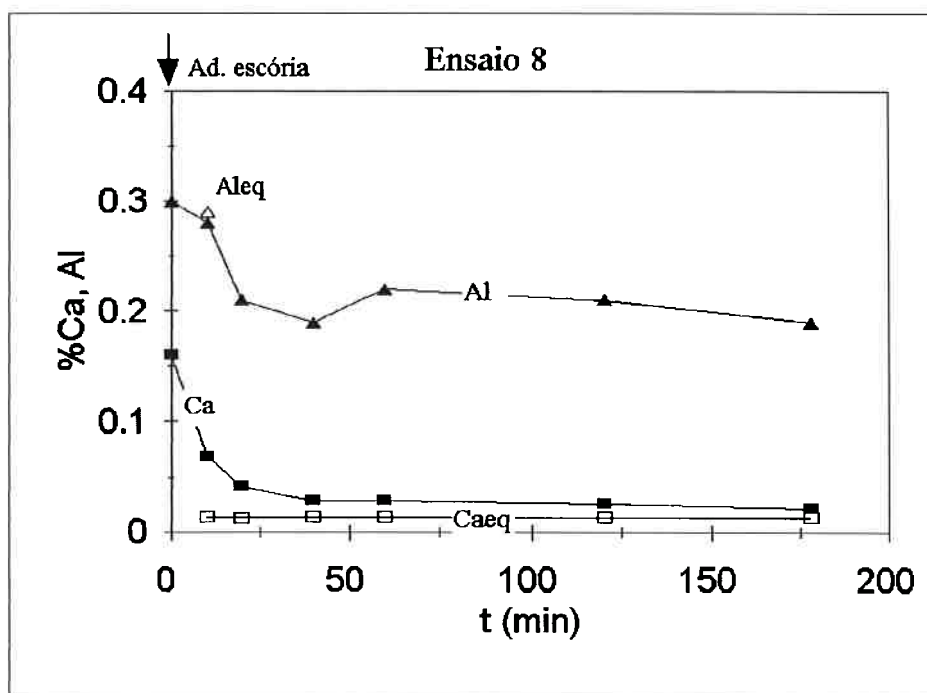


Observando o gráfico pode-se verificar que o objetivo do ensaio foi atingido, ou seja, obter BAI. Este objetivo foi atingido aproximadamente aos 120 minutos. Observa-se também que os teores de equilíbrio estão muito próximos dos teores analisados.

5.2.3. Ensaio AAI

Com o mesmo procedimento dos ensaios anteriores foi construído o gráfico a seguir :

Figura 5.9 - Teores de Ca e Al para o ensaio 8.



Este ensaio não obteve resultados satisfatórios quanto ao teor final de Al. Desejava-se obter um teor final de Al de 0.35% (AAI) que ficou muito longe do teor final obtido (0.19%).

Não foi possível também neste ensaio comparar os teores analisados de Al com os de equilíbrio pela falta de pontos de equilíbrio para o Al. No entanto, um estudo da variação da composição da escória com o tempo, sugere que os teores de equilíbrio de Al com esta escória tenderiam a subir para um patamar próximo de 0.30%.

A possível explicação para este resultado adverso seria uma super oxidação de silício, saturando a escória em sílica e reduzindo a atividade da alumina, e conseqüentemente os teores finais de Al.

Quanto ao Ca seus teores analisados ficaram bem próximos dos teores analisados.

É importante ressaltar que o fato de se trabalhar com forno de indução com alta agitação do banho e, uma elevada interface metal/atmosfera em relação ao volume tratado favoreceu que reações de oxidação durante a fusão do Si ocorressem previamente à adição de escória. Tal fato impediu a adição da composição química correta da escória na maioria dos casos, não prejudicando entretanto a análise dos mesmos. Pode-se esperar que tal comportamento seja minimizado quando grandes quantidades de metal forem tratadas.

5.3 - Testes em Escala Industrial

A empresa Eletrosilex S/A, demonstrou interesse no uso de escórias sintéticas para o refino de silício a fim de obter um maior controle sobre o mesmo. A empresa vem então, desenvolvendo em parceria com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), diversos testes em escala industrial (~1 tonelada) de refino de silício com o uso de escórias sintéticas calculadas pelo modelo teórico de refino, conjuntamente à injeção de oxigênio.

Como exemplo, as tabelas abaixo mostram as condições iniciais e o resultado de dois destes ensaios visando os teores abaixo:

Tabela 5.4 - Condições do ensaio Eletrosilex

Composição Si	%Ca	%Al	
inicial	0.5	0.2	
desejada	0.02	0.03	Ensaio1
desejada	0.04	0.15	Ensaio2

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios 1 e 2 Eletrosilex

	Ensaio1		Ensaio2	
tempo (min)	%Ca	%Al	%Ca	%Al
0	0.34	0.24	0.445	0.260
10	0.18	0.14	0.071	0.120
20	0.1	0.097	0.091	0.135
30	0.065	0.085	0.106	0.155
40	0.083	0.086	0.072	0.14
50	0.074	0.084	0.1120	0.185
60	0.099	0.083	0.098	0.170
70	0.027	0.058	0.052	0.140
75	0.01	0.042		

A escória adicionada nestes ensaios eram de baixa viscosidade e levavam em conta a injeção de O_2 para que a escória final fosse a escória de equilíbrio com os teores de Ca e Al desejados. Não é possível a realização de ensaios somente com escória sintética devido ao equilíbrio térmico do forno.

Quanto aos resultados obtidos nestes ensaios pode-se observar que os teores finais obtidos estão muito próximos dos teores desejados ao final dos ensaios, tanto para o ensaio que visava BAl quanto para o ensaio que visava MAI comprovando a eficiência do refino de silício com escória sintética calculada pelo modelo de refino.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos ensaios realizados e de sua análise chegou-se às seguintes conclusões:

1. O refino realizado com escórias sintéticas do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ provou-se eficiente em atingir os teores finais desejados nos ensaios MAI e BAI. Há necessidade de realização de mais ensaios objetivando AAI a fim de se realizar uma análise mais confiável sobre este ensaio.
2. O modelo teórico de refino mostrou-se eficiente no cálculo de escórias sintéticas para o refino controlado do silício.
3. A viscosidade da escória de refino influi na cinética de remoção de Al do silício.
4. Para o Ca a viscosidade da escória não tem um acentuado efeito.
5. A diferença observada entre o comportamento de Al e do Ca pode ser creditada ao fato que o coeficiente de difusão do Al é aproximadamente 10 vezes menor que o do Ca em escórias de mesma composição do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
6. O coeficiente de difusão destes elementos diminui com o aumento da viscosidade da escória. Com isso, maiores viscosidades implicam em menores velocidades de remoção de Al e Ca, principalmente para o Al, pelo motivo explicado acima.
7. Ensaios realizados em escala industrial (Eletrosilex) comprovaram a eficiência do refino de silício com escória sintética calculada pelo modelo de refino.

7.BIBLIOGRAFIA

1. Ferreira Neto, J.B.; *Estudo do comportamento das impurezas de alumínio e cálcio contidas no silício em contato com escórias do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* - Dissertação (Mestrado em Engenharia) apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Dez. 1991, São Paulo - Brasil.
2. Chipman, J. and Rein, R.H. ; *Activities in the liquid solution $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ at 1600°C*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 223:415-425, feb. 1965.
3. Elliot, J.F. ; *Thermochemistry for steelmaking*, Vol. II, Reading: Addisonwesley Publishing Company Inc., 1963. p. 652/667.
4. Tuset, J.Kr.; *Principles of Silicon Refining* - International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-Alloys, August 26-28, 1985 - Trondheim, Norway - P. 1-4.
5. Janaf Thermochemical Tables - NSRDS- NBS 37 June 1971 with Supplements up to 1978.
6. Pinto, E.C.O. ; Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
7. Schwerdtfeger, K. and Weiss, T. , *Chemical Equilibria between Silicon and Slag Melts* - Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 25 B , 497-504, Agosto 1994.
8. Ferreira Neto, J. B., Valls Tosseti, J.P.; *Refino de silício grau metalúrgico - 1ªParte*; Anais do 48º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro- R.J.; 25-28 de julho de 1993. Revista Metalurgia & Materiais, Vol 50, nº433, Setembro 1994.

9. Ferreira Neto, J. B., Valls Tosseti, J.P.; *Refino de silício grau metalúrgico - 2ªParte*; Revista Metalurgia & Materiais, Vol 51, nº439, Março 1995
10. Boardwine, C. E. ; *The State of the Silicon Metal Industry* - International Seminar on Silicon for Chemical Industry - Geiranger, Norway, 16-18 June 1992.
11. Turkdogan, E.T., Bills, P.M. - *A Critical Review of Viscosity of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Melts* - American Society Ceramic Bulletin, `Vol 39, nº11, 682-687 - 1960.