

Ю.М. Гришин<sup>1</sup>, Е.Н. Гулин<sup>2</sup>, Н.П. Козлов<sup>1</sup>, М.В. Кутырев<sup>1</sup>

Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский институт энергетического машиностроения Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана Минобразования России», Москва, Россия (1)  
Федеральное государственное унитарное предприятие «Центрқварц», Москва, Россия (2)

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАТИМОСТИ ЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО КВАРЦА В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА

### АННОТАЦИЯ

Сообщается о результатах теоретического моделирования динамики нагрева и экспериментальных исследований модификации состава примесей частиц природного кварца в дисперсных плазменных потоках. Представлены результаты исследований эффективности вывода (обогащенности) примесей из частиц природного кварца при их взаимодействии с аргоновой плазменной струей стационарного электродугового плазматрона. Показано, что обогащенность кварцевых частиц наблюдается при их динамическом нагреве ( $\sim 5 \cdot 10^5$  К/с) до температур, превышающих определенный (пороговый) уровень  $T_{mп} = 700 \dots 800$  К. При оптимальном тепловом режиме ( $T_{mopt} = 1000 \dots 1400$  К) полный коэффициент плазмохимической обогащенности кварца имеет значение  $\sim 3$ , индивидуальные коэффициенты обогащенности по Са, Al, Fe достигают величин 5...10 и более.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время резко возросла потребность промышленности в кварце повышенной чистоты (с концентрацией примесей  $< 20$  ppm) для нужд электроники и производства монокристаллического кремния. Природный кварц большинства российских месторождений характеризуется наличием в нем значительного количества различных минеральных примесей и газообразных включений (ГЖВ). Существующие технологии обогащенности, т.е. вывода вредных примесных соединений и ГЖВ, и получения чистого кварцевого концентрата многоступенчаты (включают крупное дробление кварцевого сырья, измельчения кварца до фракций 0.1...0.4 мм, и далее полиградиентную магнитную сепарацию, химическую и ультразвуковую обработку, электромагнитную сепарацию и др.) и позволяют получить кварцевый концентрат с суммарной долей элементов примесей 30...100 ppm, т.е. не удовлетворяющей требованиям повышенной чистоты.

В связи с этим возникает необходимость разработки, изучения и реализации новых методов обогащенности кварцевого концентрата на финишных этапах технологий получения особо чистого кварца. Одним из перспективных методов обогащенности кварца является плазмохимический метод, основанный на нагреве мелкодисперсных (с размерами 0.1...0.4 мм) кварцевых частиц в стационарной плазменной струе, генерируемой электродуговым

или индукционным плазматроном. При быстром динамическом нагреве частиц в плазменной струе до температур, меньших температур плавления кварца в результате действия различных физико-химических механизмов (плазмохимическая десорбция, термобарическое разрушение частиц, испарение легкоплавких примесей, интенсификация диффузионных процессов вывода ГЖВ и др.), происходит удаление из твердофазных частиц различных минеральных примесей и ГЖВ.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ

Эксперименты по плазмохимической обработке кварцевой крупки проведены на серийно выпускаемой технологической плазменной установке «Зульцер-Метко» с максимальной электрической мощностью  $P_{эл} = 30$  кВт со стандартным плазматроном F-4MB.

Плазматрон F-4MB относится к типу плазматронов постоянного тока с самоустанавливающейся длиной дуги, стабилизируемой вращением плазмообразующего газа. Внутренний диаметр сопла плазматрона 6 мм. При рабочем значении массового расхода плазмообразующего газа (Ar)  $G_{пл} = 1.5$  г/с электрическая мощность варьировалась в пределах от 4.5 до 30 кВт при изменении тока от 130 до 750 А (при напряжении на электродах  $\approx 37$  В), что обеспечивало возможность вариации значений температуры плазмы на выходе из сопла плазматрона в диапазоне 6...18 кК. Расход обрабатываемой кварцевой крупки регулируется специальным порошковым питателем (дозатором) и во всех экспериментах поддерживался постоянным  $G_{кв} = 0.2$  г/с. Подача обрабатываемой кварцевой крупки транспортирующим газом в плазменную струю осуществляется непосредственно за срезом сопла плазматрона через два симметрично расположенных инжектора (диаметр канала инжектора 1.5 мм) подачи крупки в направлении перпендикулярном оси струи. Кварцевая крупка нагревалась в сформированном таким образом плазменно-дисперсном потоке и далее поступала в емкость (эксикатор) с дистиллированной водой, расположенной на расстоянии 0.4 м от сопла плазматрона.

### 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАГРЕВА КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

Строгое описание гидродинамики и теплообмена потока мелкодисперсных частиц кварца в плазменной струе электродугового плазмотрона должно быть проведено в рамках модели многоскоростной, многожидкостной гидродинамики гетерогенных систем [1], которая является громоздкой и сложной даже для численного решения. При условиях, реализованных в данных экспериментах ( $G_{\text{кв}} / G_{\text{пл}} \ll 1$ ), осуществляется режим течения газодисперсной смеси с малой объемной концентрацией частиц твердой фазы. В таких ситуациях можно считать [1], что, во-первых, наличие частиц в потоке не влияет на газодинамику несущего потока газа (плазмы) и, во-вторых, движение и теплообмен твердых частиц в потоке могут быть рассмотрены без учета взаимодействия их между собой. В рамках таких допущений математическая модель гидродинамики и тепломассообмена потока дисперсных частиц кварца в потоке плазмы включала в себя:

— систему уравнений, определяющих газодинамические параметры плазменной струи, истекающей из плазмотрона в газовую среду с заданными параметрами;

— систему уравнений движения и нагрева одиночной частицы в плазменной струе с известными газодинамическими параметрами.

Расчет газодинамических параметров затопленной дозвуковой турбулентной плазменной струи, истекающей из круглого цилиндрического сопла плазмотрона, в условиях постоянства статического давления во всей области течения, проводился в рамках квазиодномерного приближения на основе модели, сформулированной в работах [2, 3]. Осевая скорость плазменной струи в начальном сечении (на выходе из сопла) рассчитывалась через основные характеристики плазмотрона с использованием эмпирических данных о параметрах плазмы, генерируемой плазмотроном.

Уравнение движения твердой частицы в потоке плазмы записано в виде:

$$\frac{d\vec{V}_h}{dt} = \vec{F}_s,$$

где  $\vec{V}_h$  — вектор скорости частицы;  $t$  — текущее время;  $\vec{F}_s$  — удельная (массовая) сила, обусловленная вязким сопротивлением [4]:

$$\vec{F}_s = \frac{\vec{V} - \vec{V}_h}{\tau_0} \psi(\text{Re}_h),$$

где  $\tau_0 = \rho_h d^2 / 18\mu$ ;  $\psi(\text{Re}_h) = 1 + 0.15 \text{Re}_h^{0.687}$ ;  $\text{Re}_h = \rho d |\vec{V} - \vec{V}_h| / \mu$  — локальные значения числа Рейнольдса.

Анализ динамики нагрева частиц проведен на основании решения одномерного нестационарного уравнения теплопроводности внутри сферической частицы при отсутствии плавления и испарения в условиях конвективного теплообмена с несущим потоком плазмы. Коэффициент теплоотдачи рассчитывался по формуле [4]  $\alpha = (\lambda/d) (2 + 0.6 \text{Re}_h^{0.5} \text{Pr}^{1/3})$ . Все

теплофизические параметры плазмы определялись с использованием программы расчета термодинамических параметров «Тетга».

Численное решение полученной системы уравнений совместно с уравнениями для расчета полей скоростей и температур плазменной струи позволило определить динамику движения и нагрева частиц. Приведенные ниже расчетные данные соответствуют случаю истечения плазмы из сопла дугового плазмотрона «Зульцер-Метко» с расходом плазмообразующего газа  $G_{\text{пл}} = 1.5$  г/с при вариации электрической мощности  $P_{\text{эл}}$  в диапазоне, реализованном в экспериментальных исследованиях.

Нагрев частиц с размерами 0.1...0.3 мм происходит практически однородно во всем объеме. Для частиц с  $d > 0.3$  мм имеет место пространственно-временная неоднородность в распределении температур. Частицы нагреваются до максимальных значений температуры поверхности  $T_m$  в области струи, ограниченной срезом плазмотрона (местом ввода частиц) и сечением с осевой координатой  $\approx 40...50$  мм. Нагрев в областях струи за этим сечением незначителен из-за резкого охлаждения расширяющейся плазменной струи. Эффективное время нагрева частиц  $t_m$  (время нагрева до максимальной температуры  $T_m$ ) зависит в основном от диаметра частиц  $d$ , и для частиц с  $d = 0.1...0.4$  мм составляет величину 1...2 мс. Значение средней скорости нагрева частицы в плазменной струе  $T_m / t_m$  зависит как от мощности плазмотрона, так и от размера частиц и находится в диапазоне  $\sim 2 \cdot 10^5...10^6$  К/с.

Величина  $T_m$  зависит как от диаметра частиц  $d$ , так и от электрической мощности. Частицы с размерами  $d = 0.1...0.4$  мм в плазменной струе нагреваются до температур  $T_m = 800...1800$  К при электрической мощности плазмотрона  $P_{\text{эл}} = 7...18$  кВт. Здесь важно отметить, что именно в этом температурном интервале могут иметь место процессы преобразования исходного кварцевого сырья ( $\alpha$ -кварц) в другие модификации (при  $T \approx 850$  К в  $\beta$ -кварц, при  $T \approx 1150$  К в тридимит и при  $T \approx 1750$  К в кристобалит), отличающиеся структурой и теплофизическими свойствами (в частности, коэффициентами объемного расширения).

При мощностях меньших 5 кВт температура нагрева основной массы частиц ниже 900 К. При мощностях  $P_{\text{эл}} > 20$  кВт температура нагрева частиц с размерами  $d = 0.1...0.2$  мм достигает значений, превышающих температуру плавления кварца, что указывает на необходимость ограничения мощности плазмотрона при осуществлении процесса плазмохимической обогатимости кварцевых частиц с дисперсностью 0.1...0.4 мм.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для экспериментального изучения эффективности плазмохимической обогатимости использована кварцевая крупка дисперсностью 0.1...0.4 мм, полученная специальной переработкой (дробление, грохочение и истирание на кварцевых дисках) природного кварца Чулбонского и Кузнечихинского месторождений. О количественном составе примесей в полученной кварцевой крупке и далее в крупке, прошедшей плазмохимическую обработку, судили, как принято, по концентрациям ( $C_{i0}$  и  $C_{in}$  соответственно) в них различных металлов, экспериментально определяемым в специализированной лаборатории ОАО «Стеквар» (г. Санкт-Петербург) с использованием хорошо апробированных и высокоточных методов. Величины концентраций основных примесных металлов в исходной кварцевой крупке для обоих месторождений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации примесей  $C_{i0}$  в исходных кварцевых концентратах и индивидуальные коэффициенты обогатимости  $k_i$  при обработке в плазменной струе с  $P_{эл} = 7$  кВт

Примесный элемент	Концентрат Кузнечихинского месторождения		Концентрат Чулбонского месторождения	
	$C_{i0}$ , ppm	$k_i$	$C_{i0}$ , ppm	$k_i$
Fe	7.5	5	27.2	4.7
Al	52	5.2	44	2.34
Ca	10	50	33.2	8.7
Mg	1.5	1.76	7.6	1.65
Ti	2	3.33	0.4	1.3
Mn	0.3	3.7	0.4	1.2
Na	33	1.43	7.8	1.1
K	21	1.1	5.3	1.23
Cu	0.08	0.4	0.07	0.57
$\sum C_i, k_{\Sigma}$	128	2.24	126.5	2.6

Как видно, исходные суммарные концентрации для обоих случаев приблизительно одинаковы и составляют величину  $\approx 127$  ppm, т.е. сами являются концентратами промежуточной чистоты. Плазмохимической переработке подвергались порции (по 150 г) этих концентратов при фиксированных значениях массовых расходов плазмообразующего и транспортирующего газов и заданной электрической мощности плазмотрона  $P_{эл}$ , которая варьировалась в диапазоне 5...28 кВт. Для каждого энергопотребного режима продукты переработки, собранные в эксикаторе, подвергались химическому анализу для определения  $C_{in}$  и коэффициента светопропускания. По величинам концентраций  $C_{i0}$  и  $C_{in}$  определены индивидуальные  $k_i = C_{i0}/C_{in}$  и полные  $k_{\Sigma} = \sum C_{i0}/\sum C_{in}$  коэффициенты обогатимости. На рис. 1 приведены графики зависимостей  $k_{\Sigma}$  от  $P_{эл}$  при переработке кварцевых концентратов Чулбонского и Кузнечихинского месторождений.

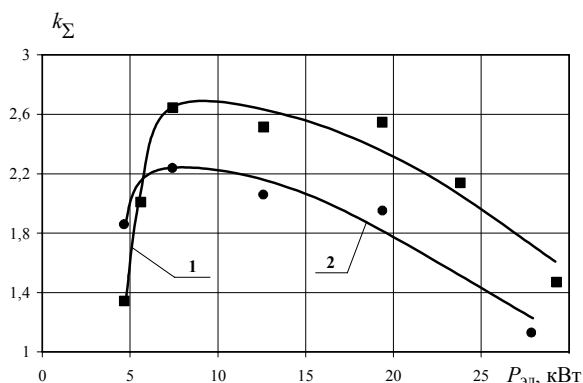


Рис. 1. Экспериментальные зависимости полного коэффициента обогатимости  $k_{\Sigma}$  от электрической мощности плазмотрона  $P_{эл}$  «Зульцер-Метко»: 1 — кварцевая крупка Чулбонского месторождения; 2 — кварцевая крупка Кузнечихинского месторождения

Из полученных результатов можно сделать важный вывод о наличии минимального (порогового) значения тепловой мощности плазменной струи (а следовательно, пороговой мощности плазмотрона  $P_{эл,п}$  при фиксированном расходе плазмообразующего газа), начиная с которого наблюдается эффект плазмохимической обогатимости кварцевой крупки. Значение  $P_{эл,п}$  для кварцевых частиц как Чулбонского, так и Кузнечихинского месторождений крупностью 0.1...0.4 мм приблизительно равно 5...6 кВт. При  $P_{эл}$  меньших  $P_{эл,п}$  наблюдалось резкое снижение величин как полного коэффициента обогатимости, так и эффективности обогатимости по всем регистрируемым примесям. Величина полного коэффициента обогатимости  $k_{\Sigma}$  достигает максимальных значений при  $P_{эл} = 7...11$  кВт. Дальнейшее увеличение мощности приводит к снижению полного коэффициента обогатимости кварца, что наиболее заметно при  $P_{эл} > 20$  кВт.

В условиях фиксированного расхода плазмообразующего газа ( $Ar$ )  $G_{пл} = 1.5$  г/с и фиксированного расхода кварцевой крупки ( $G_{кв} = 0.2$  г/с) с увеличением  $P_{эл}$  возрастает температура плазмы на выходе из плазмотрона, что обеспечивает рост темпа нагрева и значений максимальных температур частиц. Поскольку с уровнем тепловой мощности плазменной струи однозначно связана температура нагрева частиц, то факт существования пороговой мощности плазмотрона  $P_{эл,п}$  свидетельствует о наличии порогового уровня температуры нагрева  $T_{m,п} = 700...800$  К (см. разд. 3), при превышении которого, в условиях высокоскоростного динамического нагрева кварцевых частиц в плазменной струе, будет эффективно происходить вывод ГЖВ и металлосодержащих примесей. В соответствии с данными расчетов (см. разд. 3) оптимальный диапазон температуры нагрева частиц кварца с дисперсностью 0.1...0.4 мм, т.е. когда полный коэффициент обогатимости максимален, составляет  $T_{m,opt} = 1000...1400$  К. С учетом сказанного выше о тем-

пературах перехода кварца в различные модификации можно утверждать, что обогатимость кварца в плазменной струе эффективна, когда  $\alpha$ -кварц переходит в  $\beta$ -кварц и возможно (при  $T \approx 1150$  К) в тридимит. Перегрев до кристобалитных модификаций (при  $T \approx 1750$  К) приводит к снижению полного коэффициента обогатимости кварца.

Об эффективности обогатимости кварца по различным веществам можно судить по индивидуальным коэффициентам обогатимости, представленным в табл. 1 для оптимального энергопотребного режима ( $P_{эл} = 7$  кВт). Видно, что наибольшие значения  $k_i$  имеют место для Са, Fe, Al. Отметим достаточно высокий уровень коэффициента плазмохимической обогатимости по Al, вывод которого (особенно при относительно малых концентрациях) традиционными физико-химическими методами затруднен. Плазмохимический метод характеризуется низкими значениями  $k_i$  по Na и K. При больших концентрациях Na и K в исходном концентрате (для кварца Кузнечихинского месторождения) низкие значения  $k_i$  по этим элементам в основном и сдерживают снижение общей концентрации примесей до требуемого уровня значений  $\sum C_{ип} < 20$  ppm.

Также экспериментально определен один из важнейших параметров качества чистого кварца — коэффициент светопропускания, величина которого связана с наличием внутренних микрокаверн (вакуолей), заполненных ГЖВ. Установлено, что плазмохимическое воздействие обеспечивает повышение среднего (по всей массе пробы) коэффициента светопропускания на 10...15%. Этот результат свидетельствует о том, что в процессе динамического нагрева имеет место термобарическое разрушение кварцевых частиц, приводящее к вскрытию вакуолей с ГЖВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, обратим внимание на результаты сравнения эффективности обогатимости кварцевого концентрата Чулбонского месторождения плазмохимическим методом и методом с использованием многостадийной технологии глубокого обогащения ФГУП «Центркварц», включающей магнитную и электромагнитную сепарации, гравитационное обогащение, химтравление и ультразвуковую обработку. Полные коэффициенты обогатимости практически одинаковы:  $k_{\Sigma} = 2.71$  — для технологии ФГУП «Центркварц» и  $k_{\Sigma} = 2.64$  — при плазмохимической обработке в оптимальном энергопотребном режиме. Индивидуальные коэффициенты обогатимости  $k_i$  по таким веществам, как Al, Mg, Ti и K у плазмохимического метода выше. Удаление Na, Li и Mn в обоих методах осуществляется приблизительно с одинаковой эффективностью. Плазмохимический метод незначительно уступает технологии ФГУП «Центркварц» лишь по эффективности вывода Fe, Са, Си, что связано с наличием данных металлов (продукты эрозии электродов) в плазменной струе электродугового плазмотрона. Отметим, что плазмохимический метод обеспечивает более высо-

кий коэффициент светопропускания. В целом результаты сравнения данных по обогатимости кварцевого сырья Чулбонского месторождения показывают, что существует реальная возможность замены технологии многостадийной обогатимости одностадийной плазмохимической технологией. Метод плазмохимической обогатимости требует проведения комплекса экспериментально-теоретических исследований, а также разработки соответствующего технологического оборудования. Важно минимизировать количество продуктов эрозии электродов плазмотрона, поступающих в плазменную струю и загрязняющих (в первую очередь медью) обрабатываемую кварцевую крупку. Решение этой задачи связано с применением безэлектродных (индукционных) плазмотронов. На данный момент можно утверждать, что на плазменных технологических установках средней мощности (до 30 кВт), выпускаемых серийно, можно проводить финишную доочистку кварцевого концентрата, полученного по традиционным технологиям измельчения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (Грант № 05-08-01269) и Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1570.2003.8.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГЖВ — газожидкостные включения;  
 $P_{эл}$  — электрическая мощность плазмотрона, кВт;  
 $G_{пл}, G_{кв}$  — соответственно массовый расход плазмообразующего и кварцевой крупки, г/с;  
 $\vec{V}_h, \vec{V}$  — соответственно вектор локальной скорости частицы и потока плазмы, м/с;  
 $\rho_h, \rho$  — плотность частицы и локальная плотность потока плазмы, кг/м<sup>3</sup>;  
 $d$  — эквивалентный диаметр частицы;  
 $\mu, \lambda$  — динамическая вязкость (Па·с) и коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К)) плазмы;  
 $Pr$  — число Прандтля для плазмы;  
 $T_m$  — максимальное значение температуры поверхности частицы, К;  
 $T_{m п}, T_{m opt}$  — соответственно пороговая и оптимальная температура нагрева частицы, К;  
 $t_m$  — время нагрева до максимальной температуры  $T_m$ ;  
 $C_{i0}$  и  $C_{ип}$  — соответственно концентрация различных металлов в исходном и обработанном концентрате, ppm;  
 $k_i, k_{\Sigma}$  — соответственно индивидуальный и полный коэффициент обогатимости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. I. М.: Наука, 1987. 468 с.
2. Сивиркин В.Ф., Рогачев Н.М. Исследование турбулентной плазменной струи // ТВТ. 1947. Т. 12. № 1. С. 128—136.
3. Сивиркин В.Ф., Рогачев Н.М. Теоретическое и экспериментальное исследование турбулентной плазменной струи // ИФЖ. 1969. Т. 17. № 3. С. 437—446.
4. Волков Э.П., Зайчик Л.И., Першуков В.А. Моделирование горения твердого топлива. М.: Наука, 1994. 320 с.